

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física

# Propriedades ópticas dos nitretos GaN, InGaN e AlGaN na estrutura cúbica

Odille Cué Noriega



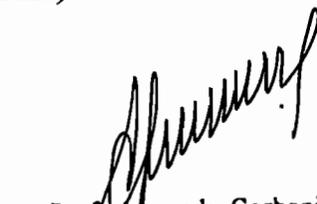
Orientadora: Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro

Tese de doutorado apresentada ao  
Instituto de Física da Universidade  
de São Paulo para obtenção do título  
de Doutor em Ciências.



**Banca Examinadora:**

Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro (Instituto de Física da USP)  
Prof. Dr. Valdir Bindilati (Instituto de Física da USP)  
Profa. Dra. Maria Aparecida Soler (Universidade de Brasília)  
Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira (Universidade Estadual de São Paulo)  
Prof. Dr. Edílson Silveira (Universidade Federal de Paraná)



Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação

São Paulo  
2005

SBI-IFUSP



305M810T4340

*Para mi octogenaria abuelita, con todo mi amor.*

## Agradecimentos

Gostaria de prestar meu especial agradecimento póstumo ao meu orientador Prof. Dr. José Roberto Leite, por ter me acolhido no grupo do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) e me conduzido nas minhas atividades de pesquisa até o dia de seu falecimento. Quando ele estava entre nós com frequência nossas idéias divergiam, houve momentos de tensão, e, lógico é que também tivemos outros de entendimento e harmonia. Mas o mais importante de tudo foi que, no final, a integral foi positiva: ele soube ensinar-me, e não somente Física, deu-me lições de vida, que concorreram para o meu amadurecimento pessoal, desfazendo alguns conceitos ideais que tinha e dando-me noções mais claras do mundo real. No final, quando tudo aconteceu, senti que havia perdido um membro da minha própria família. Gostaria que ele houvesse visto, como desejava, este trabalho finalmente convergir tendo eu, de alguma forma, “convergido” também (contra as suas previsões), e por isto também lhe sou grata.

Gostaria de agradecer também:

À professora Luisa Maria Ribeiro Scolfaro por ter assumido a responsabilidade do término deste trabalho, mesmo atravessando momentos pessoais difíceis.

Ao professor da UNICAMP Eliermes Arraes Meneses pelos conhecimentos e ensinamentos transmitidos durante todo este tempo, por ter sido o mediador nos momentos difíceis e pela revisão detalhada do manuscrito da tese.

Ao professor da UNICAMP, Fernando Cerdeira, pelas frutíferas discussões e sugestões, vitais para a conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Jaime Freitas, do Naval Research Laboratory, Washington, EUA, pelos conhecimentos que me transmitiu sobre óptica, fotoluminescência e pela amizade.

A todos os professores e pós-doutores do LMNS que, direta ou indiretamente, colaboraram para o meu trabalho, ensinando-me e esclarecendo minhas dúvidas.

Ao Rafael por toda a sua ajuda incondicional, apoio e preocupação com o término desta tese.

À Sara por seu suporte e assistência constantes, sempre tão positiva.

Ao Celso, pelas gentilezas, revisão do português e pela amizade.

À Enza, Guilherme e família pela amizade e carinho.

Aos demais colegas do LNMS pela hospitalidade e simpatia, em especial à Lara, ao Sandro (obrigada pelas sugestões dadas) e ao Mike.

Ao Paulinho, Geraldo e Márcia pela preocupação, apoio técnico e disposição para solucionar problemas.

À Mônica por toda a ajuda realizada e amabilidade, sempre tão pronta para dar auxílio.

A todos os meus amigos pela paciência e constância, em especial à Márcia e ao João por terem suportado as minhas desapareições e me ajudado nos momentos difíceis.

À minha querida família, pelo amor, compreensão, incentivo e apoio incondicionais.

To my love, for everything, no words!!!

Ao LNMS e coordenadores da rede Cooperativa de Nanodispositivos Semicondutores e Materiais Nanoestruturados do CNPq, pela ajuda financeira para participar e apresentar trabalho no International Workshop on Nitride Semiconductors-2002 (IWN-2002), Achen, Alemanha.

Ao grupo da Universidade de Paderborn, Alemanha, pelo fornecimento das amostras estudadas nesta tese, bem como pela colaboração científica.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro.

Ao Brasil, pela oportunidade de estudo e infinita hospitalidade, para o qual estarei sempre em débito.

# Sumário

Agradecimentos.....	1
Sumário .....	3
Resumo.....	5
Abstract .....	6
Lista de figuras .....	7
Lista de tabelas .....	11
1. Introdução geral.....	12
2.1 Fotoluminescência.....	18
2.1.1 Introdução.....	18
2.1.2 Dinâmica da fotoluminescência .....	18
2.2 Fotoluminescência de excitação.....	20
2.2.1 Introdução (absorção e luminescência).....	20
2.2.2 Dinâmica da fotoluminescência de excitação .....	23
2.3 Fotorefletância.....	25
2.3.1 Introdução.....	25
2.3.2 Dinâmica da fotorefletância .....	26
2.3.3 Forma de linha dos espectros de fotorefletância.....	29
2.3.4 Análise da forma de linha dos espectros de fotorefletância.....	29
2.4 Arranjos experimentais para as medidas de PL, PLE e PR.....	30
2.4.1 Arranjo para a fotoluminescência .....	30
2.4.2 Arranjo para a fotoluminescência de excitação.....	32
2.4.3 Arranjo para a fotorefletância .....	33
3. Propriedades ópticas do GaN e GaN:C cúbico .....	36
3.1 Introdução.....	36
3.2 Crescimento das amostras cúbicas por MBE .....	40
3.3 Escolha do substrato (fase cúbica) .....	41
3.4 Resultados experimentais.....	41
3.4.1 c-GaN .....	41
3.4.2 c-GaN:C .....	54
3.5 Conclusões .....	64
4. c-In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N .....	66
4.1 Introdução.....	66
4.2 Crescimento do c-InGaN e descrição das amostras estudadas.....	67
4.3 Resultados experimentais.....	68
4.4 Conclusões .....	81
5. c-Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N .....	83
5.1 Introdução.....	83
5.2 Crescimento do c-AlGaN e descrição das amostras estudadas.....	84
5.3 Método <b>k·p</b> - Teoria da massa efetiva.....	85
5.4 Resultados experimentais.....	86
5.5 Cálculo do espectro de fotoluminescência .....	95
5.5.1 Teoria .....	95
5.5.2 Exemplos de comparação.....	96
5.6 Conclusões .....	99

6. Conclusões .....	101
Lista de publicações .....	102
Anexo das publicações .....	103
Bibliografia.....	104

## Resumo

Esta tese pode ser dividida em três partes que estudam aspectos diferentes das propriedades óticas de sistemas de nitretos do grupo-III na fase cúbica, especificamente GaN, InGaN e AlGaN. As amostras foram crescidas pela técnica de epitaxia de feixes moleculares assistida por plasma sobre substratos de GaAs (001). As técnicas de caracterização ótica de fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE), espectroscopia Raman e fotorefletância (PR) foram usadas para investigar estes três materiais. A técnica de Difração de raios X foi empregada em alguns dos estudos para correlacionar as propriedades óticas com as estruturais.

O primeiro material estudado foi o c-GaN. Os espectros de PR mostram um sinal que interpretamos como uma transição banda a banda, a partir do qual é determinada a dependência com a temperatura do *gap* principal do c-GaN. Os resultados nos permitem estimar a energia de ligação do complexo formado por um éxciton ligado a um aceitador neutro. Além disso, a partir dos nossos resultados de PL e PLE são obtidos valores quantitativos para a energia do limiar de absorção e o parâmetro de alargamento. Também é observado um segundo limiar de absorção devido às inclusões da fase hexagonal. O estudo do c-GaN dopado com carbono mostrou como funciona o mecanismo de incorporação deste elemento. O carbono inicialmente entra nas vacâncias de N produzindo uma melhora significativa na qualidade cristalina do material. No entanto, para concentrações maiores, este começa a entrar nos interstícios e formar complexos de carbono, com a conseqüente perda na qualidade cristalina do material. O segundo sistema estudado foi o de heteroestruturas duplas de c-GaN/InGaN/GaN. Os resultados de PL mostram que à temperatura ambiente todas as amostras emitem entre 2,3 e 2,4 eV, independentemente da composição do InGaN. Medidas de raios X revelam uma fase rica em índio com  $x=0,56$ , a qual ocorre também em todas as amostras. Experimentos de fotoluminescência ressonante de excitação indicam que a fotoluminescência provém de estruturas tipo pontos quânticos na fase rica em índio. O estudo final envolveu múltiplos poços quânticos de AlGaN/GaN. Os espectros de PL e PR mostram características que podem ser claramente identificadas como forte recombinação radiativa acontecendo nas regiões dos poços de GaN. As energias de confinamento de portadores, medidas nos poços quânticos, estão em concordância com os resultados calculados usando o método  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  a partir de um modelo de Kane de oito bandas assumindo interfaces ideais entre as barreiras e o poço.

## Abstract

This thesis can be divided into three parts that study different aspects of optical properties in the cubic group III-nitride semiconductor system, specifically GaN, InGaN, and AlGaN. The samples were grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on (001) GaAs substrates. The optical techniques of photoluminescence (PL), photoluminescence excitation spectroscopy (PLE), Raman spectroscopy, and photoreflectance (PR) were used to investigate the different materials. X-ray diffraction was employed in some of the studies to correlate the optical and structural properties.

The first material studied was c-GaN. PR spectra show a feature that we interpret as a band-to-band transition. From this spectral feature the temperature dependence of the main c-GaN gap is determined. The results allow us to estimate the binding energy of the complex formed by an exciton bound to a neutral acceptor. Moreover, from our PL and PLE results, quantitative values for the absorption-edge energy and lifetime broadening are obtained. A secondary absorption-edge due to hexagonal inclusions is also observed. The carbon doped c-GaN study gave us some insight into the carbon incorporation mechanism. Carbon initially enters into N vacancies producing a marked improvement in the crystalline properties of the material. At higher concentrations, however, it begins to enter interstitially and form carbon complexes, with the consequence of a decrease in crystalline quality.

The second system studied consisted of c-GaN/InGaN/GaN double heterostructures. PL results show that the room temperature emission of all samples is between 2.3 and 2.4 eV regardless of InGaN composition. X-ray diffraction measurements reveal an In-rich phase with  $x=0.56$ , also in all the samples. Resonant excitation experiments indicate that the photoluminescence stems from quantum-dot-like structures of the In-rich phase.

The final study involved AlGaIn/GaN multiple quantum wells. PL and PR spectra display features that can be clearly ascribed to strong radiative recombination taking place in the GaN quantum well regions. The measured carrier confinement energies in the quantum wells are in good agreement with results of calculations carried out using an eight-band  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  Kane model assuming ideal sharp barrier/well interfaces.

# Lista de figuras

<b>Fig. 2.1-</b> Representação esquemática dos processos de absorção, termalização e recombinação radiativa presentes em experimentos de fotoluminescência de amostras semicondutoras. Os níveis D (doador) e A (aceitador) decorrem de impurezas no cristal. ....	20
<b>Fig. 2.2 -</b> Esquema da atenuação de um feixe de luz de intensidade $I_0$ ao atravessar uma amostra de espessura $t$ . A intensidade da luz que atravessa a amostra, $I_t$ , é dada por $I_t = I_0 e^{-\alpha t}$ , onde $\alpha$ é o coeficiente de absorção da amostra .....	21
<b>Fig. 2.3 -</b> Fotoluminescência (a) <i>versus</i> absorção (b). ....	22
<b>Fig. 2.4 -</b> Diagrama representativo dos fenômenos envolvidos na PLE. ....	24
<b>Fig. 2.5 -</b> Representação esquemática da estrutura de bandas de um material semiconductor na presença de estados de superfície. As esferas preta e vazia representam, respectivamente, um elétron e um buraco. Sem iluminação (linha contínua), os portadores migram para regiões separadas na amostra, enquanto que, com iluminação (linhas tracejadas), portadores foto gerados compensam o campo elétrico resultante dessa separação, modificando a curvatura das bandas de energia. ....	28
<b>Fig. 2.6 -</b> Esquema da montagem da técnica de fotoluminescência utilizada na aquisição dos espectros no presente trabalho. ....	31
<b>Fig. 2.7 -</b> Esquema da montagem da técnica de PLE utilizada na aquisição dos espectros no presente trabalho. ....	32
<b>Fig. 2.8 -</b> Esquema da montagem da técnica de fotorefletância utilizada na aquisição dos espectros no presente trabalho. ....	33
<b>Fig. 3.1-</b> Espectro de fotorefletância das três amostras à temperatura ambiente. Os círculos representam os dados experimentais e as linhas sólidas são os resultados do ajuste dos dados experimentais da maneira explicada no texto. ....	43
<b>Fig. 3.2 -</b> Espectros de fotorefletância da amostra #1 para várias temperaturas. Os círculos representam os dados experimentais e as linhas sólidas são o resultado do ajuste dos dados da maneira explicada no texto. ....	44
<b>Fig. 3.3 -</b> Energia crítica da transição óptica observada no c-GaN para a amostra #1, em função da temperatura. Esta relação foi obtida a partir do ajuste dos dados obtidos por PR para cada temperatura. Os círculos representam as energias críticas, enquanto a curva é o resultado do ajuste destas energias com a Eq.(3.1). .....	45
<b>Fig. 3.4 -</b> Espectros de fotoluminescência da amostra #1 (c-GaN), variando a temperatura entre 5 e 300 K. ....	48
<b>Fig. 3.5 -</b> Espectros de PL e PLE da amostra #4 (c-GaN/GaAs) em baixa temperatura (10K). As setas indicam a localização das energias das transições listadas na Tabela III .....	50

- Fig. 3.6 - Espectro de fotoreletância da amostra #4 (c-GaN/GaAs) à temperatura ambiente. Os círculos representam os dados experimentais, enquanto que a linha sólida é o ajuste do limiar de absorção principal com a forma de linha da terceira derivada. . . . . 52**
- Fig. 3.7 - Espectros Raman do c-GaN:C/GaAs para diferentes concentrações de carbono (expressas nas mesmas unidades da Tabela IV). . . . . 56**
- Fig. 3.8 - Espectros de PL das amostras de c-GaN dopadas com C para diferentes concentrações. Os detalhes das amostras são dados na Tabela IV. . . . . 58**
- Fig. 3.9 - Espectros de PLE do c-GaN:C/GaAs para três concentrações diferentes de carbono. . . . . 60**
- Fig. 3.10 - Espectros Raman de três amostras de c-GaN. As curvas (a) e (c) correspondem a amostras dopadas com C, crescidas com uma potência do feixe de elétrons de 70 W e 200 W, respectivamente. A curva (b) representa o espectro de uma amostra dopada com As. As linhas verticais marcam os picos que surgem a partir das inclusões hexagonais em (a), e da vibração ressonante proveniente do átomo de C na rede do GaN, em (c). As setas denotam as estruturas provenientes dos defeitos comuns às amostras dopadas com C e As. .. . . . 63**
- Fig. 4.1 - Esquema da estrutura geral das amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  estudadas. . . . . 70**
- Fig. 4.2 - RSM dos reflexos assimétricos de Bragg (-1-1 3) da amostra #1. As curvas representam contornos de iso-intensidade do máximo de cada pico e de sua metade: barreira de GaN, camada de InGaN(1) e fase rica em índio InGaN(2). Os pontos indicam as posições calculadas para as reflexões de Bragg do GaN e do InN relaxado e pseudomórfico. Os tracejados representam linhas de relaxação das camadas de InGaN para uma dada composição. . . . . 71**
- Fig. 4.3 - Espectros de PL das quatro amostras estudadas, à temperatura ambiente. As setas marcam a posição do máximo de emissão. O conteúdo de In e a energia do *gap* das camadas de InGaN(1) são indicados por linhas verticais. O valor esperado do *gap* de energia da fase rica em In tensionada, InGaN(2), é sinalizado pela linha tracejada. . . . . 73**
- Fig. 4.4 - Os círculos cheios indicam os valores experimentais do pico principal de energia nos espectros de PL (eixo vertical da esquerda) versus o conteúdo de In nas camadas de  $\text{c-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , a 300K. A linha pontilhada é apenas um guia. Os círculos vazios denotam a posição do sinal de PL de camadas de  $\text{c-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de 300 nm de espessura, obtidos a partir da Ref. 126. As linhas contínuas representam as energias de PL calculadas, assumindo uma emissão proveniente de caixas quânticas de  $\text{c-In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{N}$  de aresta L. O lado direito da escala do gráfico mostra a energia de localização dos pontos quânticos de  $\text{c-In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{N}$ . . . . . 75**
- Fig. 4.5 - Espectros de PL à temperatura ambiente da amostra #1 ( $x = 0,33$ ) antes e depois do *annealing* às temperaturas de 650, 700 e 750°C por 10h. A emissão ao redor de 2,3 eV vem da fase rica em In tipo *QD*. O pico em 3,2 eV é a luminescência do *buffer* de c-GaN. . . . . 78**
- Fig. 4.6 - RSM das reflexões assimétricas de Bragg (-1-1 3) da amostra #1,  $x = 0,33$ , antes e depois de *annealing* a 700°C por 10h. As curvas representam contornos de iso-intensidade do máximo de cada pico e de sua metade. . . . . 80**

Fig. 4.7 - Espectro de Raman da amostra #1 antes do tratamento térmico e após tratamento a 600°C/11h e 1000°C/2h. As setas indicam as frequências dos fônons dos modos TO e LO do c-GaN e dos modos LO da camada de c-InGaN ( $x = 0,33$ ) e da fase rica em In ( $x = 0,56$ ), valores estes nominais. ....	82
Fig. 5.1 - Esquema da estrutura geral das amostras de MQWs de $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ estudadas. ....	87
Fig. 5.2 - Espectros de PL a 4K para as amostra #1, #2 e #3. A linha vertical tracejada indica a transição referente ao <i>gap</i> do <i>bulk</i> do c-GaN a 3,30 eV (a 4 K). As setas indicam as transições referentes aos poços quânticos em cada amostra. ....	89
Fig. 5.3 - Espectros de PL a 300 K para as amostras #1, #2 e #3. A linha vertical tracejada indica a transição referente ao <i>gap</i> do <i>bulk</i> do c-GaN a 3,25 eV (a 300 K). As setas indicam as transições referentes aos poços quânticos em cada amostra. ....	89
Fig. 5.4 - Espectros de PL da amostra #1 sob diferentes potências de excitação a 2 K. Pode-se perceber que a posição do pico (marcada pela linha vertical tracejada) não sofre deslocamento.....	90
Fig. 5.5 - Espectros de PL da amostra #2 em diferentes potências de excitação a 2K. Pode-se perceber que a posição do pico (marcada pela linha vertical tracejada) não sofre deslocamento. ....	91
Fig. 5.6 - Espectro de PL a 4,5 K e correspondente curva de oscilações de Fabry-Perot para a amostra #1 (vide texto). ....	92
Fig. 5.7 - Espectro de PL a 300 K e correspondente curva de oscilações de Fabry- Perot para a amostra #1 (vide texto). ....	93
Fig. 5.8 - Espectro de PL da amostra #1 variando a temperatura de 1,73 a 300 K. As linhas verticais tracejadas indicam as transições referentes ao <i>gap</i> do <i>bulk</i> do c-GaN a 3,25 eV (300 K) e a 3,30 eV (4 K). ....	94
Fig. 5.9 - Espectros de PR da amostra #1 e do c-GaN <i>bulk</i> à temperatura de 300 K e correspondentes ajustes teóricos (vide texto). As linhas verticais tracejadas indicam as transições a 300K obtidas a partir dos ajustes referentes às absorções dos QWs de c-GaN a 3,40 eV e do c-GaN <i>bulk</i> a 3,25 eV. ....	95
Fig. 5.10 - Variação com a temperatura da energia dos picos de PL dos QWs obtida experimentalmente (quadrados sólidos) e via cálculos <i>ab initio</i> (linha sólida negra). Mostra-se também a variação do <i>gap</i> de c-GaN <i>bulk</i> obtida experimentalmente a partir de medidas de PR (círculos sólidos) e pela fórmula de Varshni (linha tracejada) .....	96
Fig. 5.11 - Espectro de PL a 15K para a amostra #4. A linha vertical tracejada indica a transição referente ao <i>gap</i> do <i>bulk</i> do c-GaN a 3,30 eV (a 15 K). As linhas sólidas representam as transições referentes ao cálculo teórico para cada QW. ....	99
Fig. 5.12 - Espectro de PL a 2K para a amostra #2. Os picos indicados por setas correspondem às transições calculadas para os QWs <i>strained</i> e <i>unstrained</i> . A linha vertical tracejada indica a transição referente ao <i>gap</i> do <i>bulk</i> do c-GaN em 3,30 eV. ....	100

**Fig. 5.13 - Espectros experimental (linha oscura) e teórico (linha clara) de PL para a amostra #1 a 2K. O pico indicado por uma seta representa a transição do *QW unstrained*. A linha vertical tracejada indica a transição referente ao *gap* do *bulk* do c-GaN em  $3,30 \text{ eV}^{103}$ . ..... 101**

# Lista de tabelas

<b>Tabela I. Características das amostras de c-GaN. Sendo <math>d</math> a espessura do filme e <math>p</math> a concentração de buracos a temperatura ambiente (300K).....</b>	<b>42</b>
<b>Tabela II. Valores das energias do ponto crítico e do parâmetro de alargamento (obtidos a partir do ajuste dos espectros de PR da maneira explicada no texto) para as nossas amostras. Temperatura de medida: 300K. ....</b>	<b>44</b>
<b>Tabela III. Pontos críticos de energia observados e parâmetros de alargamento <math>\Gamma</math>, encontrados, para a amostra #4, por diferentes técnicas ópticas. Na última coluna se dá a causa correspondente. ....</b>	<b>51</b>
<b>Tabela IV. Listagem das amostras utilizadas (a não dopada e as dopadas) com suas espessuras, ordenadas de acordo com suas concentrações de carbono [C] .....</b>	<b>55</b>
<b>Tabela V. Estrutura das amostras estudadas com a respectiva composição <math>x</math>. ....</b>	<b>68</b>
<b>Tabela VI. Fluxo de In usado no crescimento por MBE das heteroestruturas estudadas e conteúdo de In correspondente a cada fase: <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(1)</math> e <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(2)</math>, medido por <i>HRXD</i>. A unidade de <math>J_{\text{In}}</math> é <i>átomos.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup></i> e a de <math>\text{FWHM}_{q_z}</math>, <math>\text{Å}^{-1}</math>. ....</b>	<b>70</b>
<b>Tabela VII. Estrutura das amostras estudadas, apresentando a composição da barreira de <math>\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math> e as características dos poços quânticos de GaN crescidos (quantidade e espessura). ....</b>	<b>86</b>

# Capítulo 1

## 1. Introdução geral

“Nitreto de gálio (GaN) é um composto extremamente estável”. Esta frase foi publicada por Johnson *et al.*, quem primeiro sintetizou o composto em 1928<sup>1</sup>. Com estas palavras se deu início às pesquisas dos nitretos semicondutores do grupo-III.

A família dos nitretos do grupo-III, leia-se nitreto de gálio (GaN), nitreto de alumínio (AlN) e nitreto de índio (InN), tem ganho nos últimos anos considerável interesse pelo fato de formar a base de um promissor sistema de semicondutores com um vasto potencial de aplicação em dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos. Com estes três materiais é possível formar um sistema contínuo de ligas de semicondutores de *gap* direto as quais abrangem a região de energia entre 0,9 eV (InN) passando por 3,4 eV (GaN) até 6,2 eV (AlN), à temperatura ambiente. Como estes materiais emitem nesta região de energia, eles podem ser utilizados na fabricação de dispositivos que são opticamente ativos desde a região do infravermelho até o ultravioleta. Isto é de grande importância, já que as regiões azul e ultravioleta eram inacessíveis no passado com os bem familiares sistemas semicondutores das famílias dos arsenetos e fosfetos.

Dispositivos ópticos desenvolvidos a partir dos nitretos são por isso ímpares, já que eles têm a capacidade, em princípio, de emitir e detectar as três cores primárias da luz: vermelha, verde e azul. Em união às suas ligas ternárias e aos já estabelecidos sistemas dos arsenetos e dos fosfetos, todos estes materiais em seu conjunto podem ser utilizados para criar telas de intensa luminosidade que emitem em todo o espectro visível. Estes compostos também desempenharão um papel fundamental no campo do armazenamento óptico de dados usando *LDs* (*laser diodes*) os quais estão sendo estendidos para comprimentos de onda cada vez menores (*LDs* baseados em GaN oferecem uma capacidade de densidade da armazenagem de no mínimo quatro vezes maior que os tradicionais, já que a densidade de armazenamento aumenta quadraticamente com o decréscimo do comprimento de onda<sup>2</sup>). O GaN também está sendo usado na fabricação de *LEDs* (*light emitting diodes*). O primeiro destes diodos foi desenvolvido por J. I. Pankove em 1971<sup>3</sup>. O tempo de vida útil dos atuais *LEDs* baseados nos nitretos é hoje da ordem de 10000 horas. Para os *LEDs* que emitem luz branca o tempo de vida dos mesmos está principalmente limitado pela cobertura de

polímero que contém estes e não pelo material semicondutor em si próprio<sup>4</sup>. Trabalhos futuros nesta área se concentrarão no melhoramento da eficiência óptica dos dispositivos.

Mas foi somente nas últimas duas décadas que a qualidade dos nitretos semicondutores foi realmente melhorada com o advento e popularidade das técnicas de crescimento de filmes finos como *MBE* (*Molecular Beam Epitaxy*) e *MOCVD* (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*).

Os nitretos do grupo-III cristalizam no equilíbrio na estrutura wurtzita (também chamada de  $\alpha$ )<sup>5</sup>, cuja estrutura cristalina é hexagonal, mas também é possível obter estes compostos na configuração metaestável da blenda de zinco (ou  $\beta$ ), cuja estrutura é cúbica. Geralmente são encontradas pequenas diferenças entre ambas fases, por exemplo, Grosse e Neugebauer<sup>6</sup> calcularam que a entalpia de formação por cátion da estrutura hexagonal é somente 11 meV menor do que a cúbica. Como essas fases somente diferem na seqüência de empilhamento (*stacking*) dos átomos de nitrogênio e do metal (Al, Ga ou In), é possível a coexistência de ambas nas camadas epitaxiais. Isto será mostrado mais adiante nos nossos espectros de fotoluminescência dos compostos cúbicos. Já que a configuração termodinamicamente estável destes compostos é a hexagonal, enquanto a cúbica é metaestável, os principais esforços em pesquisa e a maior parte dos dispositivos obtidos até agora concentraram-se na estrutura hexagonal.

Nas décadas de sessenta e setenta, muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de melhorar a qualidade dos nitretos hexagonais, em especial a do GaN. Pesquisadores encontraram muitos obstáculos e não foram capazes de produzir um material de alta qualidade. Entre as principais dificuldades estavam a alta concentração residual de elétrons, a impossibilidade de obter materiais dopados tipo p e a falta de um adequado substrato (que não causasse um *mismatch* elevado entre os parâmetros de rede substrato-filme e que tivesse um coeficiente de expansão térmica próximo ao do filme). Este problema e suas conseqüências existem ainda hoje, de modo que continua a busca de substratos ideais para o crescimento dos nitretos.

É muito importante comentar uma característica inerente aos nitretos hexagonais: sua estrutura é mais susceptível à ocorrência de polarizações espontâneas e campos piezoelétricos<sup>7,8</sup>, que influem nas propriedades físicas. Estes campos e polarizações têm que ser levados em conta na fabricação de dispositivos, já que alteram a forma das bordas (*edges*) das bandas de energia e a distribuição de portadores dentro de heteroestruturas baseadas nestes materiais, o que pode influir na recombinação

radiativa em dispositivos de emissão de luz, assim como também nas propriedades elétricas de transistores.

Resumindo brevemente o caminho do desenvolvimento destes materiais hexagonais, podemos citar que, na década de 80, Yoshida *et al.*<sup>9</sup>, Amano *et al.*<sup>10</sup> e Nakamura *et al.*<sup>11</sup> cresceram os primeiros filmes de GaN com boa qualidade cristalina, usando camadas *buffer* de AlN<sup>9,10</sup> e GaN<sup>11</sup>, crescidas a baixa temperatura, em substratos de safira (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esses novos filmes apresentavam baixas concentrações de portadores residuais, alta mobilidade e forte emissão de fotoluminescência. Em 1989 foram obtidas por Amano *et al.*<sup>12</sup> as primeiras estruturas dopadas tipo p, utilizando Mg como impureza aceitadora, usando a técnica de MOCVD. As camadas obtidas apresentaram alta resistividade. Em 1992 Nakamura *et al.*<sup>13</sup> repetiram a mesma experiência de Amano, mas depois de crescido o filme, este foi tratado termicamente em atmosfera de nitrogênio a 600 °C, obtendo um material com baixa resistividade. No final de 1992 Nakamura *et al.*<sup>14</sup> obtiveram as primeiras amostras com boa qualidade cristalina de InGaN, crescidas sobre uma camada *buffer* de GaN. No ano seguinte, fabricaram o primeiro LED de InGaN/GaN<sup>15</sup> e cresceram os primeiros InGaN-MQW (*Multi Quantum Well*)<sup>16</sup>, obtendo forte emissão de luz proveniente das transições de energia do poço. A obtenção desses filmes de InGaN foi de vital importância pelo fato de que eles podem emitir luz pela recombinação de elétrons e buracos injetados, o que os torna ideais na fabricação da camada ativa dos LEDs e lasers. Seguindo o resumo cronológico dos desenvolvimentos nesta área, em 1994 foi obtido o primeiro LED de InGaN/AlGaIn-DH (*Double Heterostructure*) emitindo no azul, por Nakamura *et al.*<sup>17</sup> e em 1995 os mesmos pesquisadores obtiveram os primeiros LEDs de InGaN-SQW (*Single Quantum Well*)<sup>18</sup>, emitindo na região verde-azul do espectro. Novamente em 1996, Nakamura *et al.*<sup>19</sup> apresentaram para a comunidade a primeira emissão de laser pulsado na região ultravioleta à temperatura ambiente. Dois anos depois, Mukai *et al.*<sup>20,21</sup> desenvolveram LEDs que emitem em comprimentos de onda âmbar a ultravioleta. A partir desta data, tem-se fabricado lasers que emitem continuamente à temperatura ambiente, com tempos de vida aproximados de 10000 horas; lasers mono-modo que emitem no ultravioleta com potência de 5mW e com tempos de vida útil de aproximadamente 3000 horas à temperatura ambiente; LEDs que emitem na região verde-azul com eficiência quântica superior a 10%, etc.

Já vimos que, como a fase estável dos nitretos do grupo-III é a hexagonal, a maior parte dos esforços em pesquisa básica e aplicações tem sido direcionada ao estudo

desta estrutura. Entretanto, nas últimas décadas pesquisadores também tiveram sucesso sintetizando as configurações metaestáveis (cúbicas) destes materiais utilizando as técnicas de *MBE*, *MOCVD*, *MOVPE* (*Molecular Organic Vapor-Phase Epitaxy*), e *HVPE* (*Hydride Vapor-Phase Epitaxy*). Atualmente é bem conhecida a fase cúbica para três compostos: c-GaN, c-AlN e c-InN. No entanto, o entendimento e estudo dos nitretos cúbicos do grupo-III ainda estão na sua infância se compararmos aos 70 anos de história da sua “homóloga” família hexagonal.

O c-GaN foi sintetizado pela primeira vez por Mizuta *et al.* em 1986<sup>22</sup>, o c-AlN por Ponce *et al.*<sup>23</sup> e o c-InN por Strite *et al.* em 1993<sup>24</sup>. Estes compostos têm sido crescidos sobre diferentes substratos cúbicos tais como: GaAs, Si, MgO, GaP, SiC e 3C-SiC/Si. Em contraste com a fase hexagonal, onde estes três compostos são semicondutores de *gap* direto, o c-GaN e o c-InN são semicondutores de *gaps* diretos mas o c-AlN mostra um comportamento tipo *gap* indireto. Os valores de energia dos *gaps* destes materiais são menores que os da família hexagonal. Como o cristal cúbico tem uma maior simetria cristalográfica, espera-se que estes materiais mostrem diferentes propriedades ópticas e eletrônicas (*band gap*, níveis de impurezas e velocidade de arraste dos elétrons).

Existe um especial interesse no desenvolvimento destes compostos baseado nas possíveis vantagens físicas e tecnológicas que estes possuem em relação aos seus “homólogos” hexagonais. Citando algumas destas, supõe-se que os materiais cúbicos apresentam uma menor energia de ativação e de formação de dopantes e uma maior mobilidade de elétrons e buracos. Outra vantagem muito importante é que as camadas cúbicas crescidas epitaxialmente permitem por elas próprias a obtenção de cavidades clivadas, fato este muito importante na implementação de *lasers*. Uma outra vantagem crucial é que quando estes materiais são crescidos na direção (001), devido à simetria cúbica, é possível eliminar a presença dos fenômenos de polarização espontânea e efeitos piezoelétricos que influenciam nas propriedades ópticas e elétricas no material hexagonal, como já foi explicado anteriormente.

Os nitretos cúbicos do grupo-III são uma classe nobre de compostos cuja pesquisa e investigação são básicas na ciência dos materiais. Embora estes materiais sejam promissores para aplicações em optoeletrônica por todas as características mencionadas, ainda não foram produzidos dispositivos com essa estrutura similares aos desenvolvidos por Nakamura *et al.*<sup>17,19</sup>, envolvendo camadas epitaxiais com um excelente controle de composição e dopagem. Existem poucos trabalhos na literatura

relacionados a aplicações dos nitretos cúbicos em optoeletrônica. Em particular, Yang *et al.*<sup>25</sup> cresceram a primeira junção *p-n*, com tensão limiar de 6 V e emitindo no comprimento de onda 430 nm. No ano seguinte, As *et al.*<sup>26</sup> relataram o crescimento de uma junção *p-n* pela técnica de RF-MBE e emitindo em 387 nm, com tensão limiar de 1,1 V e corrente de fuga para *reverse bias* de 5 V para 2,5 mA aplicados. Recentemente foi relatada a fabricação de *LEDs* baseados em c-GaN crescido sobre substratos de SiC/Si por MBE e o primeiro *LED* desenvolvido a partir de uma heteroestrutura dupla c-InGaN/GaN (*DH*) crescida sobre substratos de GaAs (001) por MOCVD<sup>27,28</sup>.

Um problema crucial a resolver para a obtenção de dispositivos de qualidade comparáveis aos obtidos com a fase hexagonal está diretamente relacionado com a qualidade cristalina do material cúbico crescido. Para conseguir aplicações optoeletrônicas com os nitretos cúbicos do grupo-III é imprescindível obter as ligas  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ,  $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ , suas heteroestruturas e as dopagens tipo *n* e *p* de boa qualidade. Como comentado, poucos trabalhos têm sido feitos sobre estes assuntos<sup>24,29,30,31,32,33,34</sup>. Em relação ao estudo de dopagem nestes materiais, somente o c-GaN tem sido investigado na sua dopagem *n* com Si<sup>35,36</sup> e na tipo *p* com Mg<sup>37,38,39</sup>.

Crescer as camadas de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  é uma tarefa muito complicada, já que, além do problema já explicado da metaestabilidade da fase cúbica em si, somam-se uma forte flutuação espacial do conteúdo de In<sup>32</sup> e uma grande variação do coeficiente de *sticking* do In com a temperatura, fato este que complica muito mais o crescimento epitaxial<sup>33</sup>. As ligas cúbicas de  $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$  parecem não sofrer os problemas de separação de fase apresentados nas ligas de In, mas apresentam uma grande afinidade do Al com o O, o que pode causar uma forte dopagem residual tipo *n*.

Uma vez obtidas as ligas desejadas, um parâmetro crucial para a qualidade das mesmas é a homogeneidade. Na maioria dos casos, ligas com grandes flutuações na composição têm sido consideradas inadequadas para aplicações tecnológicas. Mas, no caso específico do InGaN, investigações recentes mostraram que tais flutuações na composição de In poderiam ser realmente benéficas e melhorar significativamente a eficiência da luminescência<sup>40</sup>. Para uma futura aplicação controlada deste fenômeno é de suma importância entender os mecanismos principais que geram tais flutuações e determinar aproximadamente suas formas e dimensões.

O crescimento e o estudo das estruturas de poços quânticos a partir destes materiais até pouco tempo atrás não existia. Uma parte deste trabalho tratará também sobre essas estruturas.

Por tudo que foi explicado anteriormente é obvia a necessidade de aprofundar o estudo do crescimento e caracterização dos nitretos cúbicos, das suas ligas ternárias e das correspondentes heteroestruturas para assim se poder conhecer as propriedades estruturais, termodinâmicas, elétricas e ópticas destes materiais. Com isto estaremos convergindo para a obtenção de dispositivos baseados nos nitretos cúbicos do grupo-III. É por isto que o nosso trabalho se concentrará no estudo do c-GaN, das ligas cúbicas ternárias  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  e  $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$  e dos poços quânticos baseados nestas estruturas (como já se comentou anteriormente).

Este trabalho está dividido da seguinte maneira:

No capítulo II é feita uma breve descrição das técnicas de fotoluminescência (*PL, PhotoLuminescence*), fotoluminescência de excitação (*PLE, PhotoLuminescence-Excitation*) e fotorefletância (*PR, PhotoReflectance*) empregadas neste trabalho, assim como de alguns detalhes técnicos preparatórios indispensáveis para implementar as experiências. No capítulo III se estudará o GaN na sua fase cúbica e sua dopagem com carbono. No capítulo IV trataremos a liga de c-InGaN e os pontos quânticos auto-formados que acontecem no processo de crescimento deste material, enquanto que no capítulo V estudaremos o c-AlGaN e poços quânticos relacionados com este. Finalmente, no capítulo VI, são apresentadas as conclusões do trabalho, enfocando as perspectivas futuras de pesquisa na área.

Gostaríamos de acrescentar que este trabalho se insere no esforço da equipe do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do IF-USP no sentido de crescer, estudar e determinar as propriedades básicas e aplicar em dispositivos baseados nos nitretos do grupo-III na estrutura cúbica. Este esforço, que deu origem a contribuições pioneiras na área, como veremos neste trabalho, desenvolve-se em colaboração com a equipe do Laboratório de Optoeletrônica da Universidade de Paderborn (a qual forneceu toda a caracterização estrutural feita por raios X nas amostras estudadas), e com o grupo teórico de óptica da Universidade de Friedrich-Schiller em Jena, ambas instituições de pesquisa da Alemanha.

# Capítulo 2

## 2. Técnicas Experimentais

### 2.1 Fotoluminescência

#### 2.1.1 Introdução

A espectroscopia de luminescência ou fotoluminescência (PL) é uma técnica muito sensível na detecção de transições eletrônicas em semicondutores e isolantes, sejam estas intrínsecas ou provenientes de impurezas e defeitos. Esta técnica, a qual detalharemos no próximo item, em síntese se baseia na obtenção da luminescência do material<sup>41</sup> por excitação deste com fótons, para o qual geralmente se usa um *laser* como fonte de excitação.

O PL detecta transições ópticas entre os níveis eletrônicos excitados e o estado eletrônico de mais baixa energia<sup>42</sup>, que corresponde ao estado fundamental. Se houver uma multiplicidade de estados excitados, em geral somente transições provenientes do estado de mais baixa energia podem ser observadas a baixas temperaturas, já que ocorrem os processos de relaxação não radiativos (ver próximo item, 2.1.2)<sup>1</sup>. A PL é muito importante, já que a mesma tem a habilidade de diferenciar as espécies envolvidas nos diferentes processos de recombinação e pode proporcionar informações simultâneas sobre diversos centros de recombinação na estrutura cristalina<sup>43</sup>. Portanto a PL é capaz de proporcionar uma grande variedade de informações sobre processos eletrônicos em semicondutores.

#### 2.1.2 Dinâmica da fotoluminescência

Basicamente a técnica de fotoluminescência, aplicada a amostras semicondutoras, consiste na criação de pares elétron-buraco através da incidência de luz (com energia superior ao *gap* do material estudado), seguida da detecção da radiação emitida no processo de recombinação do par foto-gerado. Um material semiconductor puro (não dopado), à temperatura (idealizada) do zero absoluto, é um meio isolante. Nessa condição, todos os estados da banda de valência estão ocupados por elétrons e a

---

<sup>1</sup> Exceto, por exemplo, no caso de estruturas do tipo pontos quânticos (*Quantum Dots, QDs*), em que podem ser observados não somente o estado fundamental, como também estados excitados<sup>44</sup>.

banda de condução possui todos os seus estados disponíveis. A existência da região de estados proibidos, denominada *gap*, impede que os elétrons da banda de valência possam, por exemplo, ser acelerados por um campo elétrico externo. Se, no entanto, incidir-se luz sobre a amostra, com fótons de energia  $h\nu$  maior que o *gap*, então um elétron pode acessar os estados de energia da banda de condução, vencendo a região proibida. A ocupação de um elétron num estado da banda de condução implica na criação de um estado disponível (para elétrons) na banda de valência, que antes estava totalmente preenchido. Na prática, esse estado disponível para elétrons na banda de valência é tratado como um estado ocupado por um buraco, e se diz que a absorção do fóton criou um par elétron-buraco. Nesta configuração, o material semiconductor encontra-se excitado, já que tanto o elétron na banda de condução quanto o buraco na banda de valência possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental do sistema (vide Figura 2.1). O comportamento inicial dos portadores recém criados envolve o processo denominado termalização, que é a relaxação do elétron para o fundo da banda de condução e a do buraco para o topo da banda de valência, através da emissão de fônons (transições não radiativas). Em seguida, a recombinação radiativa do par elétron-buraco tende a ocorrer a partir dos mínimos de energia das duas bandas, e então um fóton de energia correspondente ao valor do *gap* é emitido. Na realidade, a interação coulombiana entre o elétron e o buraco (que possuem cargas opostas) cria um estado ligado, denominado éxciton (X), cuja energia de recombinação é um pouco menor que a energia do *gap* do material. Portanto, em condições de baixa temperatura e potência de excitação moderada, o sinal luminoso (luminescência) detectado em um experimento de fotoluminescência, é exatamente a emissão de fótons provenientes da recombinação excitônica do par elétron-buraco.

A Figura 2.1 ilustra o processo de absorção da radiação para a criação do par elétron-buraco, seguido da relaxação, que conduz os portadores para o fundo das bandas, e por fim a recombinação radiativa que provoca a emissão dos fótons que são detectados no experimento<sup>44</sup>. Os níveis D e A, na região proibida, representam eventuais impurezas doadoras (D) ou aceitadoras (A) no cristal. A presença desses níveis cria novas vias de recombinação radiativa: transição da banda de condução para o nível aceitador (e,A); transição do nível doador para a banda de valência (D,h) e a transição entre os níveis doador e aceitador (D,A). A interação coulombiana entre o par elétron-buraco pode ser alterada pela presença dos níveis de impurezas. Esta alteração envolve a formação de um estado complexo, denominado éxciton ligado ( $X_L$ ).

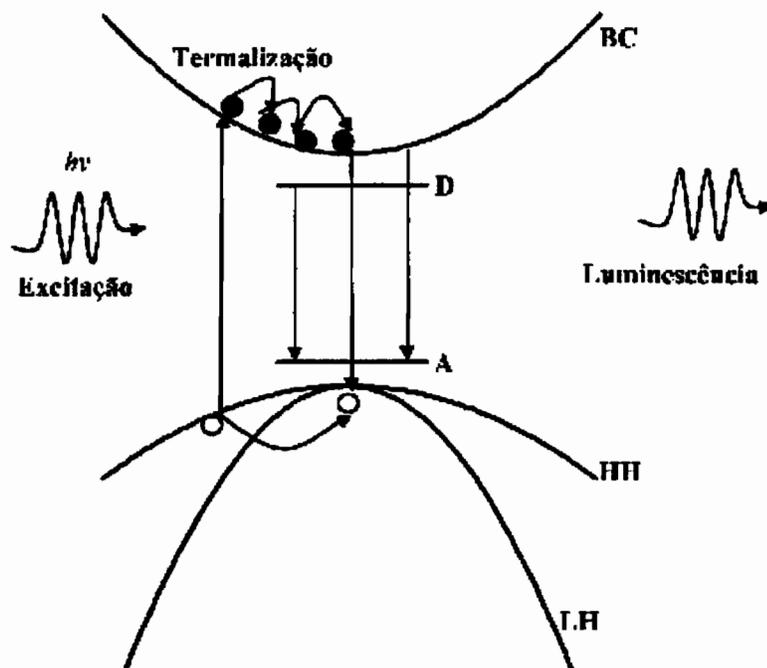


Fig. 2.1- Representação esquemática dos processos de absorção, termalização e recombinação radiativa presentes em experimentos de fotoluminescência de amostras semicondutoras. Os níveis D (doador) e A (aceitador) decorrem de impurezas no cristal.

Entre as principais vantagens da técnica estão:

- A medida de *PL* é um processo não destrutivo, e necessita-se apenas de uma pequena quantidade de material para sua realização;
- A técnica permite a investigação de propriedades de portadores minoritários, sendo assim capaz de fornecer resultados complementares a medidas elétricas;
- Não se necessita de nenhum tipo de preparação especial das amostras;
- É possível a detecção qualitativa de impurezas, mesmo em baixas densidades.

As limitações da *PL*, no entanto, residem principalmente em dois pontos:

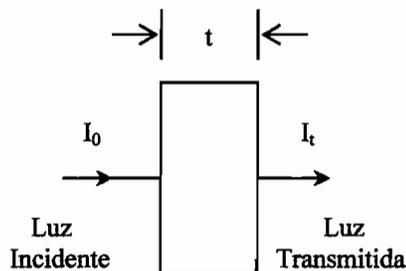
- As informações se restringem a processos de recombinação radiativos;
- Não é possível uma investigação direta da densidade de dopantes ou impurezas.

## 2.2 Fotoluminescência de excitação

### 2.2.1 Introdução (absorção e luminescência)

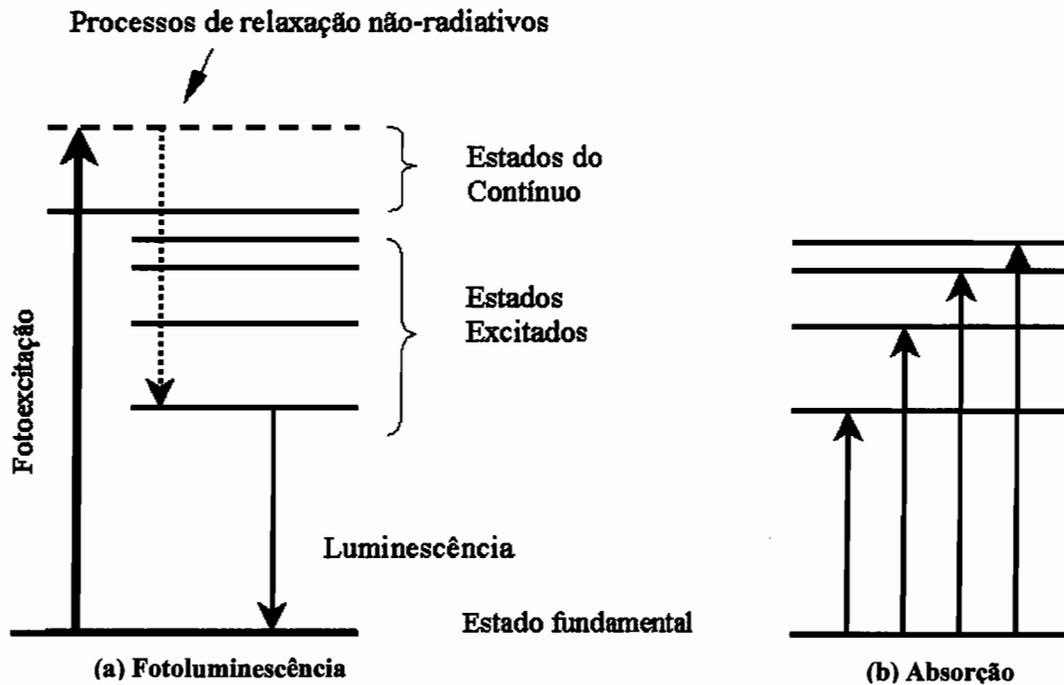
Absorção e fotoluminescência parecem ser, à primeira vista, processos simétricos. Na absorção, um elétron do nível “i” é promovido ao nível “f” com a absorção de um fóton, e os fótons não absorvidos são detectados pelo sistema de medida. Desta forma, a absorção é capaz de detectar transições ópticas entre o estado

fundamental e os estados excitados, sendo esta uma medida absoluta, já que o coeficiente de absorção  $\alpha$  determinado pela variação de intensidade da luz transmitida  $I_t$  é proporcional à concentração de centros de absorção:  $I_t = I_0 e^{-\alpha t}$ , onde  $I_0$  é a luz incidente e “t” a espessura da amostra (ver Figura 2.2).



**Fig. 2.2 - Esquema da atenuação de um feixe de luz de intensidade  $I_0$  ao atravessar uma amostra de espessura  $t$ . A intensidade da luz que atravessa a amostra,  $I_t$ , é dada por  $I_t = I_0 e^{-\alpha t}$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção da amostra.**

Por outro lado, na PL, a amostra é excitada com uma energia  $h\nu$  maior ou igual ao *gap* de energia do material  $E_g$ , isto é  $h\nu \geq E_g$ , e ocorre o processo de emissão que envolve a transição de um estado inicial “i” para o estado final “f”, com  $E_i > E_f$ . Os fótons que são emitidos com energia  $E_i - E_f$  podem então ser observados. Entretanto, em geral a energia desses fótons é menor do que a energia do fóton absorvido,  $h\nu$ . A diferença em energia  $h\nu - (E_i - E_f)$  é perdida através de processos de relaxação não radiativos: emissão de fônons, captura por centros profundos, efeito Auger, etc. Está claro, portanto, que a PL e a absorção não são processos simétricos. Na luminescência, em vez de se ter 100% de eficiência, como acontece no caso da absorção (onde um fóton absorvido cria um par elétron-buraco), a emissão radiativa espontânea não é somente o único mecanismo, já que os processos de relaxação não radiativos também estão envolvidos e competem. A Figura 2.3 sintetiza graficamente e de uma maneira simples as diferenças básicas entre absorção e luminescência.<sup>45</sup>



**Fig. 2.3 - Fotoluminescência (a) versus absorção (b).**

Mas, mesmo sendo a absorção uma medida absoluta da densidade de estados na banda de condução e na banda de valência, freqüentemente o espectro de absorção é mais difícil de se medir do que a correspondente PL, já que num experimento óptico de absorção é necessário medir a atenuação do feixe de luz que passa através da amostra de espessura “t”. Para se conseguir fazer isto, primeiramente o substrato no qual a amostra foi crescida precisa ser transparente em toda a faixa de comprimentos de onda envolvidos no processo. Em segundo lugar, a amostra deve ter uma espessura determinada, a qual possibilite simultaneamente uma suficiente absorção e posterior transmissão detectável pelo sistema de medição. Por outro lado, em certos casos, há interesse em se averiguar a existência de defeitos. Uma vez que o coeficiente de absorção é proporcional à densidade (volumétrica) de centros de absorção, a detecção de defeitos pela técnica de absorção se torna difícil quando a densidade destes é baixa.

Em todos esses casos em que a técnica de absorção não pode ser aplicada ou seu sinal não é suficientemente intenso, costuma-se empregar uma outra técnica, denominada fotoluminescência de excitação, a qual descreveremos no próximo item.

### 2.2.2 Dinâmica da fotoluminescência de excitação

A espectroscopia de excitação, ou fotoluminescência de excitação (PLE) em síntese, é a medida da variação da intensidade de uma determinada linha de luminescência em função do comprimento de onda da fonte de luz de excitação.

A PLE<sup>45</sup> é uma técnica que se assemelha e relaciona com a PL. Antes de efetuá-la, primeiramente faz-se uma medida de PL e observam-se as diferentes transições que a amostra apresenta. Depois fixa-se o espectrômetro no comprimento de onda correspondente a uma destas linhas (a que seja de interesse estudar) e a energia de excitação  $h\nu$  é variada (sempre numa faixa de valores de energia maiores do que a da linha estudada). Como resultado desta excitação, os diferentes níveis excitados do material  $|2\rangle, |3\rangle, |4\rangle, \dots$  etc., são populados em determinadas razões (*rates*)  $g_2, g_3, g_4, \dots$  etc. respectivamente. Estas razões são proporcionais aos coeficientes de absorção  $\alpha(E_2), \alpha(E_3), \alpha(E_4), \dots$ , etc. correspondentes a eles. Uma vez populados, os níveis excitados relaxam radiativamente ou não radiativamente para níveis de mais baixa energia. Em particular, uma fração destas populações cai para o estado de energia que se está estudando através da emissão de fótons. Então, quando o sistema espectrômetro-detector está posicionado nessa linha de emissão, este detecta “o rastro” dessa absorção. Conforme o espectrômetro faz a varredura do espectro, são detectadas as sucessivas bandas de absorção correspondentes às diversas transições sucessivas.

Para explicar mais detalhadamente o que acontece num experimento de PLE, vamos considerar o sistema de 5 níveis (sendo  $E_i$  as correspondentes energias dos níveis  $i = 1, 2, \dots, 5$ ) mostrado na Figura 2.4:

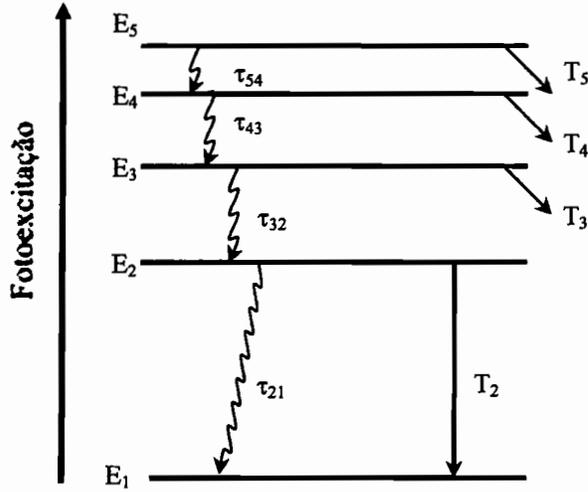


Fig. 2.4 - Diagrama representativo dos fenômenos envolvidos na PLE.

O sistema é excitado inicialmente com uma energia maior do que  $E_2 - E_1$ . Consideremos que se deseja estudar, por exemplo, a transição entre os níveis  $|2\rangle$  e  $|1\rangle$  por PLE. Fixa-se então o espectrômetro no comprimento de onda correspondente à diferença em energia  $E_2 - E_1$ . O sinal de luminescência nesta energia ( $E_2 - E_1$ ) é proporcional à concentração de portadores no estado 2:  $n_2$ . Os parâmetros  $\tau_{ij}$  e  $T_i$  são constantes de tempo (tempos de decaimento) que caracterizam respectivamente caminhos não radiativos entre os níveis intersub-bandas e caminhos radiativos devido a todos os mecanismos que esvaziam o nível  $|i\rangle$ . Uma vez populados os estados excitados, ocorre relaxação radiativa ou não radiativa para níveis inferiores. Em particular, uma fração destas populações termina no estado  $|2\rangle$ . O estado  $|2\rangle$  terá as seguintes concentrações de portadores  $n_2$  relacionadas com as diferentes razões de população de cada um dos níveis em relação ao nível  $|2\rangle$ :  $g_2, g_3, g_4, g_5$ , e com os tempos de decaimento  $\tau_{ij}$  e  $T_i$ :  $n_2 = \frac{g_2}{(T_2^{-1} + \tau_{21}^{-1})}$ , para uma energia de excitação igual a

$E_2 - E_1$ ,  $n_2 = \frac{g_3}{(T_2^{-1} + \tau_{21}^{-1})(1 + \tau_{32}T_3^{-1})}$ , para uma energia de excitação igual a  $E_3 - E_1$ , e:

$$n_2 = \frac{g_4}{(T_2^{-1} + \tau_{21}^{-1})(1 + \tau_{32}T_3^{-1})(1 + \tau_{43}T_4^{-1})} \quad \text{e} \quad n_2 = \frac{g_5}{(T_2^{-1} + \tau_{21}^{-1})(1 + \tau_{32}T_3^{-1})(1 + \tau_{43}T_4^{-1})(1 + \tau_{54}T_5^{-1})},$$

para energias de excitação iguais a  $E_4 - E_1$  e  $E_5 - E_1$ , respectivamente. O modelo acima descreve em linhas gerais a dinâmica da PLE.

Notemos que, como o sinal de fotoluminescência na energia  $E_2 - E_1$  é proporcional a  $n_2$ , sua amplitude é governada por dois fatores competitivos:

- Os coeficientes de absorção da luz de excitação de energia  $E_2 - E_1$ , determinados pelos coeficientes  $g_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 5$ ).

- As ordens relativas de grandeza dos parâmetros  $\tau_{ij}$  e  $T_i$ .

Na situação limite onde todos os  $\tau_{ij}$  são muito menores do que os  $T_i$ , o espectro de PLE dá informação equivalente à provida pela técnica de absorção.

A PLE oferece, com uma maior sensibilidade, informações sobre as estruturas do espectro de absorção (e sem os problemas relacionados com o *etching* para remover o substrato e com a espessura da amostra). Além disto, a PLE é uma técnica seletiva, já que permite determinar, num espectro complicado de PL, de que estrutura da amostra provém um determinado sinal, o que permite desvendar a origem física do sinal de PL. Mas é importante sempre lembrar que a espectroscopia de excitação, como já foi explicado anteriormente, envolve os processos de relaxação interbanda, pelo que às vezes existem disparidades e incongruências entre o espectro de PLE e o espectro de absorção pura. É por isto que a PLE não é uma medida absoluta da absorção da amostra, sendo classificada às vezes como uma “pseudoabsorção”.

## 2.3 Fotorefletância

### 2.3.1 Introdução

A espectroscopia de modulação é uma técnica óptica poderosa e muito versátil para se obter valiosas informações sobre uma grande variedade de sistemas semicondutores<sup>46</sup>. O método desta espectroscopia consiste em se obter a derivada (variação) do espectro óptico (refletância ou transmitância) de um determinado material, modificando algum parâmetro nas condições de medida<sup>46</sup>. Esta técnica óptica se baseia em um princípio físico muito geral e conhecido: em vez de medir a refletância ou transmitância óptica absoluta, mede-se a derivada (variação) desta com respeito a um determinado parâmetro. Isto pode ser facilmente obtido variando-se alguma propriedade da amostra ou do sistema de medida de modo periódico, e medindo-se depois a correspondente variação normalizada na refletância ou transmitância. A resposta espectral da amostra pode ser modificada diretamente aplicando uma perturbação periódica, como por exemplo: um campo elétrico (eletromodulação), um pulso de calor

(termomodulação), *stress* (piezomodulação), etc. Este procedimento é chamado de “modulação externa”<sup>47</sup>. A mudança também pode ser feita no próprio sistema de medida: podem ser modulados o comprimento de onda<sup>48</sup> ou as condições de polarização<sup>49</sup>, e a refletância (transmitância) da amostra também pode ser comparada com uma amostra de referência<sup>48</sup>. Este último tipo de variação é chamado de “modulação interna”.

A variação periódica nas condições de medida origina linhas espectrais diferenciais agudas (*sharp*) na região das transições interbandas e intersub-bandas, enfatizando características espectrais relevantes e suprimindo os efeitos desinteressantes do *background*. Um fato muito importante nesta espectroscopia é a capacidade de se obter um ajuste da forma de linha da transição. Como os sinais espectrais modulados são obtidos em função da energia do fóton, é possível a partir das formas de linha se extrair valores precisos de parâmetros importantes tais como a energia e largura (*broadening*) das funções das transições interbandas e intersub-bandas. Esta técnica é tão eficaz que mesmo a 300K é possível se detectar sinais que por meio de outras técnicas não se conseguiria. A espectroscopia de modulação pode ser empregada também para investigar os efeitos de perturbações estáticas, tais como campos elétricos e magnéticos, pressão hidrostática, tensões (*stress/strain*, externo ou interno), temperatura e composição.

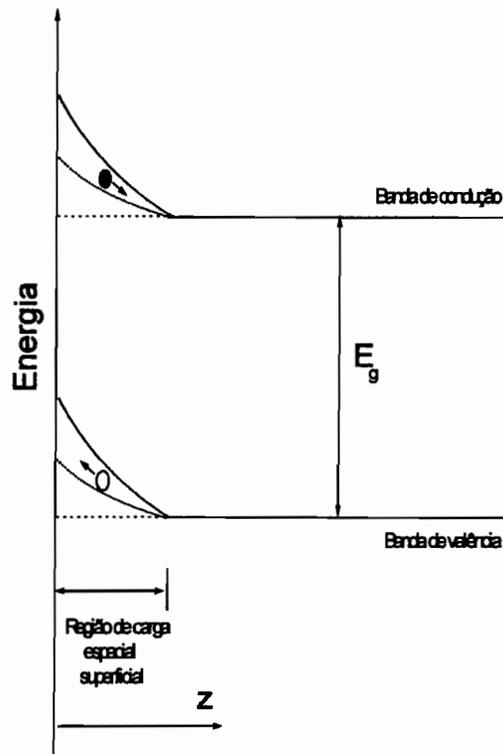
Uma forma particularmente útil da espectroscopia de modulação é a eletromodulação, a qual é sensível a campos elétricos superficiais ou interfaciais, e pode ser realizada sem a necessidade de haver contatos elétricos, facilitando-se com isto a montagem do sistema. Em condições apropriadas, o espectro pode exibir na região de energia acima do sinal de absorção do material umas oscilações nomeadas de Franz-Keldysh<sup>50</sup>, as quais são uma medida direta do campo elétrico interno produzido na amostra. A técnica mais amplamente usada de eletromodulação é a fotorefletância (PR), que é precisamente uma das técnicas que usaremos neste trabalho. Os detalhes sobre esta técnica serão explicados a seguir.

### 2.3.2 Dinâmica da fotorefletância

Como já foi explicado, na fotorefletância, a propriedade da amostra que é alterada é seu campo elétrico interno. Para se conseguir fazer isto é aplicado um segundo feixe de luz na superfície da amostra, que causa a formação de pares elétron-buraco adicionais nesta região. Os pares assim formados irão se separar compensando o

campo interno da amostra, como será explicado mais adiante. A alteração do campo elétrico superficial da amostra causa uma mudança na constante dielétrica do material a qual acarreta numa modificação de sua fotoreletância. O gráfico obtido pela variação relativa da refletância com a energia dos fótons de luz refletida é o espectro de PR.

Como acontece esta separação de portadores e a compensação do campo interno na superfície do cristal? Que fenômenos estão envolvidos? Os fenômenos físicos que aparecem no processo de modulação da refletância num cristal são fundamentalmente superficiais. Nas estruturas semicondutoras existem, na superfície ou nas interfaces do material, ligações não compensadas (*dangling bonds*), as quais interagem fortemente com os átomos e moléculas do ambiente. Esta interação com o meio provoca o aparecimento de estados de superfície localizados em energia dentro da região do *gap* do material, podendo ser eles do tipo doador ou aceitador de elétrons. A presença destes estados de superfície influencia a estrutura de bandas do cristal semiconductor. Como isto acontece? Por exemplo, se tomarmos o caso de uma amostra com dopagem tipo *n* (como já foi dito, haverá certo número de estados de superfície na mesma), a presença destes estados faz com que o nível de Fermi da superfície seja mais baixo que o nível de Fermi do cristal semiconductor. Nestas circunstâncias ocorre um processo de difusão de portadores de carga. Os elétrons do interior do material próximos à superfície fluem para esta, a fim de preencherem os estados de superfície disponíveis, até ser alcançado o equilíbrio termodinâmico. Nesta situação de equilíbrio o nível de Fermi da superfície fica igual ao nível de Fermi do *bulk*. Este fenômeno é denominado *pinning* do nível de Fermi de superfície<sup>51</sup> e acontece aproximadamente no meio do *gap* de energia do material. Como consequência da difusão de portadores, é gerada uma área de densidade de carga negativa na superfície do material e uma outra região de cargas livres próxima à superfície, com densidade de carga espacial positiva. Estas regiões de cargas opostas formam um dipolo elétrico, dando origem à formação de uma camada de depleção superficial no interior do material semiconductor, originando um campo eletrostático. Este campo eletrostático interno é inerente à amostra e produz uma distorção dos níveis da estrutura de bandas, com a consequente formação de uma barreira de potencial na superfície.



**Fig. 2.5 - Representação esquemática da estrutura de bandas de um material semiconductor na presença de estados de superfície. As esferas preta e vazia representam, respectivamente, um elétron e um buraco. Sem iluminação (linha contínua), os portadores migram para regiões separadas na amostra, enquanto que, com iluminação (linhas tracejadas), portadores fotogerados compensam o campo elétrico resultante dessa separação, modificando a curvatura das bandas de energia.**

Seguindo o raciocínio, quando o material com este campo interno é iluminado por fótons de energia maior que o *gap*, os fótons incidentes excitam elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-buraco, o qual se separa devido ao campo elétrico interno da amostra. Este novo par gerado se recombina com as cargas de superfície ou interfaciais, atenuando o campo interno da amostra. Esta atenuação poderia ser interpretada como se estivesse atuando sobre o campo interno gerado no semiconductor um campo externo em direção contrária, que o anula. O resultado deste fenômeno é que as bandas de energia do semiconductor tendem à condição de bandas planas, já que a barreira de potencial gerada na superfície pela camada de depleção diminui. Graficamente e de uma forma simples, a Figura 2.5 mostra o processo. Este aplanamento das bandas provoca uma alteração dos índices ópticos do

material e de sua constante dielétrica. A PR usa este mecanismo de modificação do campo elétrico pelos pares fotogerados para modulá-lo.

### 2.3.3 Forma de linha dos espectros de fotorefletância.

As variações diferenciais na refletividade da amostra podem ser relacionadas de uma maneira muito simples com a perturbação da função dielétrica complexa do material<sup>47</sup>, conforme abaixo:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_1 + \beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_2 \quad (2.1)$$

onde R é a refletividade do material,  $\Delta \varepsilon_1$  e  $\Delta \varepsilon_2$  são as variações na função dielétrica complexa devidas à perturbação ( $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ), e  $\alpha$  e  $\beta$  são os coeficientes de Seraphin, os quais estão relacionados com a função dielétrica não perturbada. Os coeficientes de Seraphin são expressos por:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{\delta R}{\delta \varepsilon_1} \quad (2.2)$$

$$\beta = \frac{1}{R} \frac{\delta R}{\delta \varepsilon_2} \quad (2.3)$$

Próximo do *gap* fundamental dos materiais *bulk*,  $\beta \approx 0$ , portanto  $\frac{\Delta R}{R} \approx \alpha \Delta \varepsilon_1$  é o único termo significativo em  $\frac{\Delta R}{R}$ . Mas, nas estruturas de multicamadas, os efeitos de interferência são importantes, de modo que os coeficientes de Seraphin são modificados e tanto  $\Delta \varepsilon_1$  quanto  $\Delta \varepsilon_2$  devem ser considerados na Eq.(2.1). A forma funcional exata das grandezas  $\Delta \varepsilon_1$  e  $\Delta \varepsilon_2$  pode ser calculada para uma determinada perturbação sempre que a função dielétrica e o ponto crítico sejam conhecidos.

Um ponto importante na forma de linha do sinal da PR está relacionado, como pode ser visto na Eq.(2.1), com sua fase, pois a refletividade modulada pode ser uma mistura de  $\Delta \varepsilon_1$  e  $\Delta \varepsilon_2$ . Portanto, a fase da espectroscopia de modulação representa a fração de  $\Delta \varepsilon_1$  e  $\Delta \varepsilon_2$  que constitui a forma de linha observada.

### 2.3.4 Análise da forma de linha dos espectros de fotorefletância

Historicamente, a análise da forma de linha faz parte da espectroscopia de modulação. O ajuste das formas de linhas é um ponto crucial nesta espectroscopia, já que o mesmo fornece valiosa informação sobre a energia do *gap* dos materiais estudados, bem como a largura de suas transições.

A forma de linha dos espectros depende da natureza da função dielétrica e da maneira que esta é modulada. Ajustar linhas complicadas pode ser evitado em determinadas condições. Para linhas isoladas, há um procedimento simples para aproximar a energia do *gap* do material, desenvolvido por Aspnes<sup>52</sup>: em espectros de PR, em geral, para modulações do campo interno moderado, a Eq.(2.1) pode ser escrita como:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-n}], \quad (2.4)$$

a qual descreve de uma maneira geral a forma de linha da ressonância complexa. Nesta expressão,  $C$  e  $\theta$  são os fatores de amplitude e de fase, os quais variam lentamente com a energia  $E$ , e  $n \geq 2$ .  $E_g$  é a energia do *gap* e  $\Gamma$  a largura de linha da transição (*linewidth*). Os fatores de amplitude e de fase determinam a amplitude e a assimetria da forma de linha, respectivamente.

O fator de amplitude somente escala a forma de linha após uma escolha prévia dos valores dos parâmetros  $\theta$ ,  $n$ ,  $E_g$ , e  $\Gamma$ . A fase  $\theta$  é um fator dominante na determinação da forma de linha, embora seja qual for o valor de  $\theta$ , a energia do *gap* sempre estará entre os dois extremos da transição e a separação de energia entre estes dois extremos é quase constante. Para estados confinados é usado  $n=2$  (*First Derivative Functional Form, FDF*) e para as transições banda a banda  $n=5/2$  (*Third Derivative Functional Form, TDF*).

## 2.4 Arranjos experimentais para as medidas de PL, PLE e PR

### 2.4.1 Arranjo para a fotoluminescência

A Figura 2.6 apresenta o arranjo usado na maior parte das medidas de fotoluminescência desta tese. A amostra é posicionada no interior de um criostato óptico da marca JANIS. As temperaturas abaixo de 4K são obtidas através do bombeamento do banho de He líquido (LHe) no qual a amostra está mergulhada. Medidas em temperaturas mais elevadas são realizadas com um fluxo de He gasoso. O sistema de controle de temperatura permite um ajuste de temperatura estável entre 2 e 300K. A fonte de excitação usada foi um laser de He-Cd refrigerado a ar, que emite luz com comprimento de onda de 325 nm. Na frente do *laser* colocou-se um filtro *bandpass* da linha de emissão do mesmo e filtros de densidade neutra, mediante os quais controlou-se a potência de excitação na amostra. O feixe do *laser* foi desviado por espelhos ( $S_1$ ,

S<sub>2</sub>) e focalizado perpendicularmente sobre a amostra por uma lente. A luminescência foi coletada por uma lente L<sub>2</sub> e focalizada por outra lente L<sub>1</sub> sobre a fenda de entrada de um espectrômetro da marca SPEX de 0,5 m de comprimento com grade de difração de 1200 linhas/mm. Na frente do espectrômetro foi colocado um filtro *shortwave cutoff* de 340 nm para evitar a entrada da linha do *laser* (325 nm) eventualmente espalhada pelo vidro do criostato ou pela amostra. Este filtro bloqueia comprimentos de onda menores que 340nm não permitindo que a luz espalhada do *laser* de He-Cd atinja o detector, causando uma saturação do sinal no amplificador *lock-in*. A captação e detecção do sinal na saída do espectrômetro foi feita por uma fotomultiplicadora de GaAs refrigerada a água. O sinal foi então filtrado e amplificado por um sistema de detecção síncrono, composto por um *lock-in* e um *chopper*. O registro do espectro de intensidade luminosa em função da energia, bem como o controle da movimentação da grade de difração do espectrômetro durante a medida, foram realizados por um microcomputador convencional.

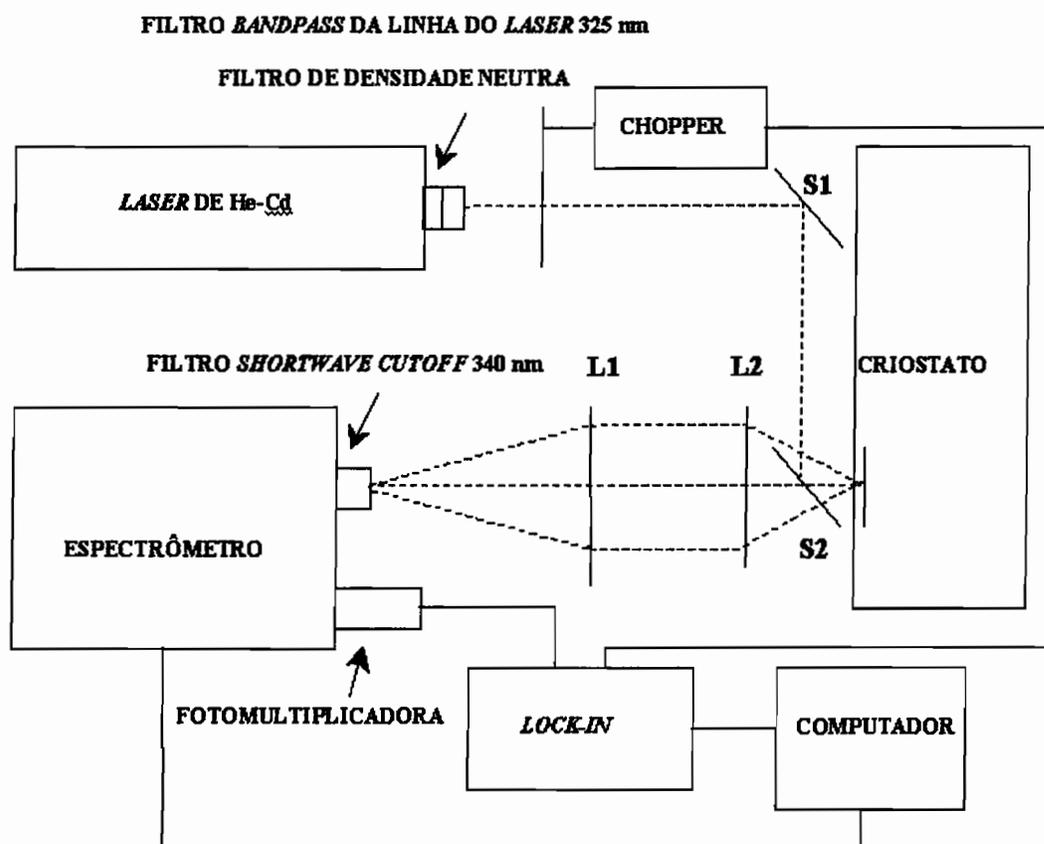
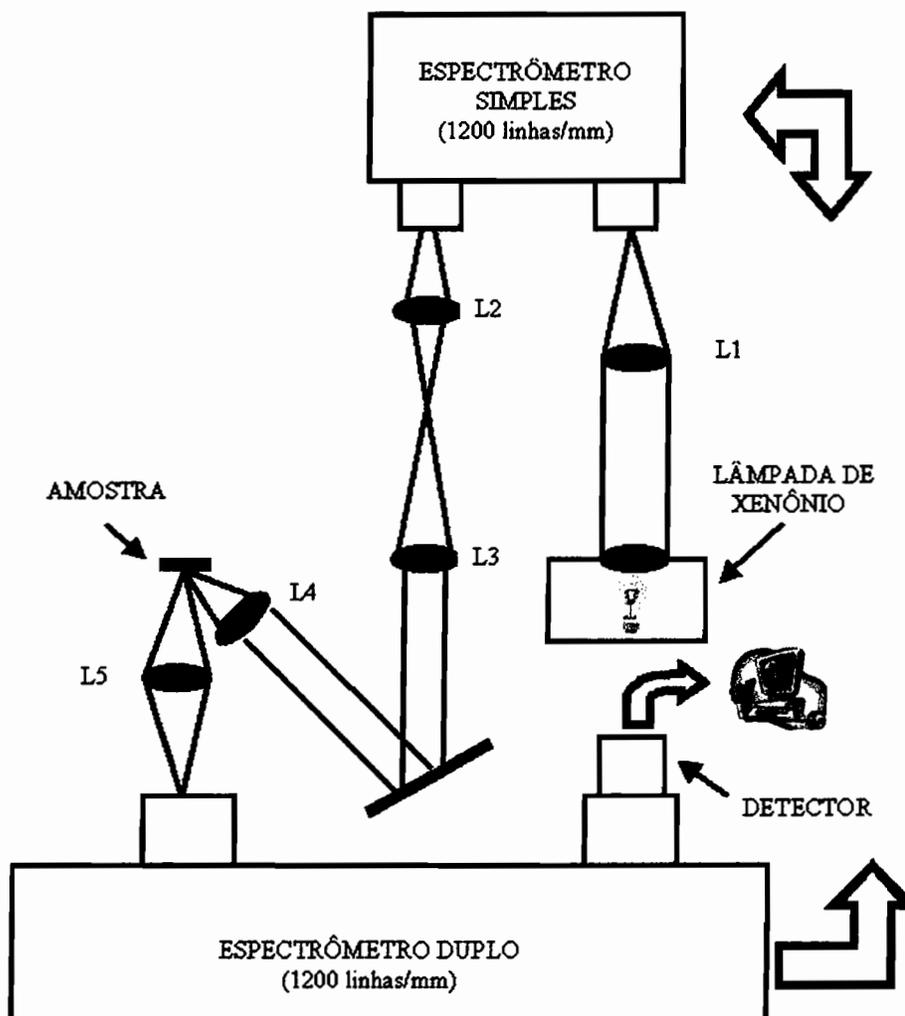


Fig. 2.6 - Esquema da montagem da técnica de fotoluminescência utilizada na aquisição dos espectros no presente trabalho.

## 2.4.2 Arranjo para a fotoluminescência de excitação

A Figura 2.7 apresenta o arranjo utilizado em todas as medidas de PLE (e nas de PL relacionadas com a PLE) desta tese. Como fonte de excitação usou-se uma lâmpada de Xe (fonte de luz de frequência variável) acoplada a um monocromador simples de 1m de comprimento e grade de 1200 linhas/mm. A lâmpada possui potência máxima de 1000 W e intervalo de emissão entre 300 e 1000 nm. Lentes de quartzo foram empregadas para focalizar o feixe. Os espectros de PLE foram obtidos a partir de um monocromador duplo de 0,9 m de comprimento e grade de 1200 linhas/mm e um detector 31034C de GaInAs cujo intervalo de detecção é de 300 a 900 nm. Um programa de computador controla os espectrômetros simples, duplo e grava o sinal obtido no detector. Outra facilidade incorporada ao equipamento foi um criostato de dedo frio que permite fazer medidas no intervalo de temperatura compreendido entre 7 e 300 K.

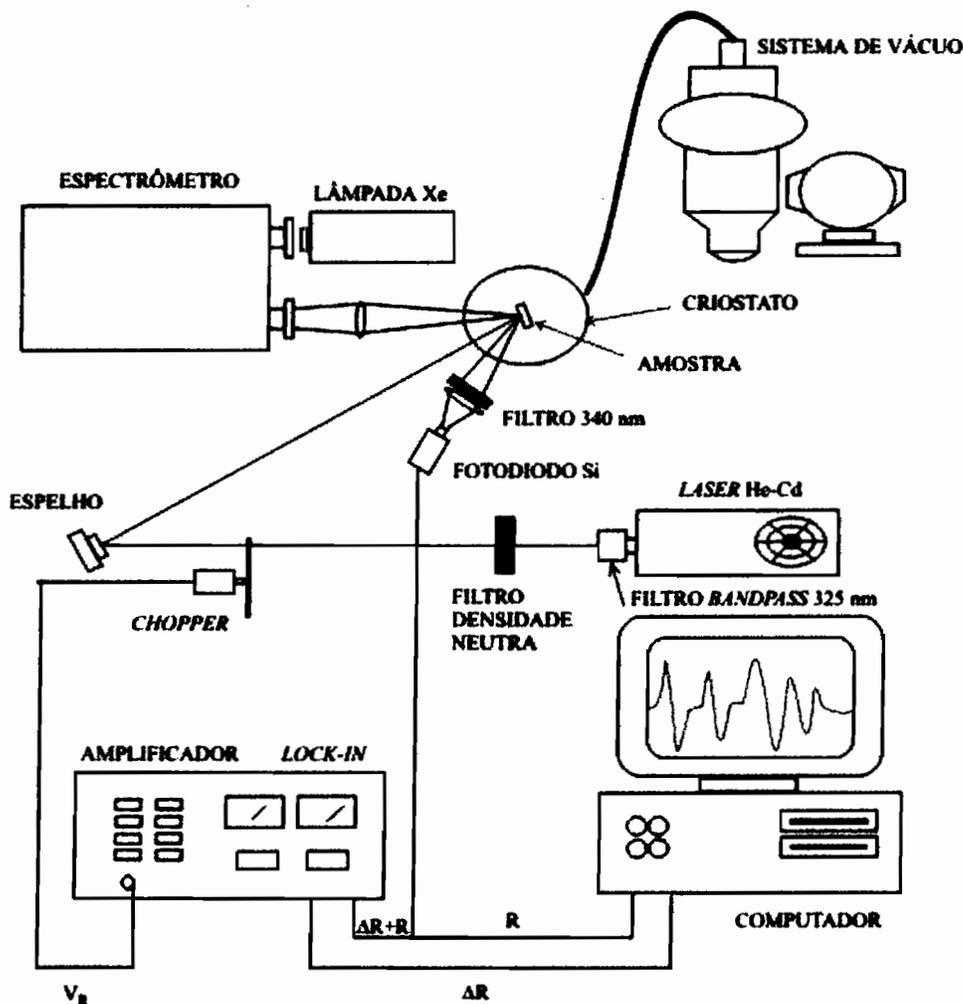


**Fig. 2.7 - Esquema da montagem da técnica de PLE utilizada na aquisição dos espectros no presente trabalho.**

### 2.4.3 Arranjo para a fotorefletância

A montagem experimental empregada para a aquisição dos espectros de PR obtidos neste estudo (vide Figura 2.8) é dividida em três subsistemas:

- Sistema de excitação,
- Sistema de detecção,
- Sistema de acondicionamento das amostras.



**Fig. 2.8 - Esquema da montagem da técnica de fotorefletância utilizada na aquisição dos espectros no presente trabalho.**

O sistema de excitação consiste em duas fontes luminosas que interagem simultaneamente com a amostra, produzindo o processo de foto-modulação. O primeiro

destes feixes é o de prova, com o qual se ilumina a amostra ininterruptamente. Este feixe é gerado por uma lâmpada de Xe de 1000W de potência, refrigerada a ar. A luz emitida pela lâmpada de Xe é focalizada na fenda de entrada de um espectrômetro de 0,50 m com rede de difração de 1200 linhas/mm (*grating*). Esta rede separa os comprimentos de onda da luz da lâmpada, fornecendo na saída do monocromador uma fonte de luz monocromática de baixa potência, de aproximadamente alguns  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . O feixe é então focalizado por meio de duas lentes sobre a superfície da amostra a ser caracterizada. A área da amostra iluminada pelo feixe de prova é aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$ . O segundo feixe é denominado modulador, no nosso caso, é um *laser* de He-Cd, que emite a 325 nm, o qual é direcionado na amostra através de um espelho de inclinação regulável, fazendo-o coincidir com o feixe de prova. O feixe modulador ilumina a amostra por pulsos produzindo perturbações periódicas na refletância do material. Para se obter isto, antes de incidir na amostra, a luz do *laser* é modulada por um *chopper*. A frequência de rotação do *chopper* é a própria frequência de modulação, como já foi dito. Assim, após incidir e ser refletido pela amostra, o feixe de prova traz toda a informação resultante da interação dos feixes com a amostra, sendo coletado e analisado pelo sistema de detecção.

O sistema de detecção é a parte da montagem que tem por objetivo a aquisição e tratamento dos sinais da refletância e da variação da mesma. A luz refletida sobre a superfície da amostra, é focalizada por meio de uma lente no detector, um fotodiodo de Si que opera em modo fotovoltaico. Um filtro *shortwave cutoff* 340 nm, colocado diante do detector, bloqueia o feixe do laser espalhado. O fotodiodo fornece uma tensão contínua para o sinal da refletância, o qual carrega uma tensão alternada da ordem de  $10^{-5} \text{ V}$ , devido às mudanças periódicas da refletância. O sinal contínuo do transdutor é enviado simultaneamente ao computador, através de um conversor analógico digital e ao amplificador *lock-in*. O amplificador filtra a componente contínua do sinal e amplifica a componente alternada. Mas para isto é necessário um sinal de referência o qual é fornecido pela frequência de rotação do *chopper*. Este sinal de referência é importante, pois ele fornece ao *lock-in* a informação da frequência exata do sinal de interesse. O processo de amplificação do sinal alternado segue o seguinte roteiro: após a filtragem da componente contínua, ela é amplificada por um amplificador diferencial de corrente alternada (AC) acoplado de alto ganho; em seguida ela é multiplicada pelo sinal de referência. Esta multiplicação será feita por dois detectores de fase e fará mudar cada componente da frequência do sinal de entrada pela frequência de referência. As

componentes da frequência de cada detector de fase serão atenuadas por um filtro para baixas frequências com um passo de banda estreito sintonizado na frequência do sinal de referência. Após este processo é realizada uma segunda amplificação obtendo-se no final um sinal da ordem de 1 V, o que representa um ganho da ordem de  $10^6$ . Este sinal é enviado em codificação ASCII ao computador, o qual controla o processo de aquisição. O programa acoplado ao sistema fornece os espectros da refletância e fotorefletância.

Por último, o sistema de acondicionamento da amostra provê as condições para mantê-la a uma temperatura constante nas realizações das medidas. Foi usado o mesmo sistema de vácuo e criogenia descrito anteriormente na seção 2.1.3.

# Capítulo 3

## 3. Propriedades ópticas do GaN e GaN:C cúbico

### 3.1 Introdução

Como já foi explicado anteriormente, a fase cúbica do GaN, quando crescida na direção (001), é livre de polarizações espontâneas e de campos piezoelétricos produzidos por deformações (*strain*). Como consequência disto, não existe neste material a separação espacial entre as funções de onda do elétron e do buraco induzidas por tais efeitos. Este fato deve conduzir a uma maior eficiência óptica em poços quânticos baseados em c-GaN. Com o intuito de fabricar dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos de alto desempenho utilizando este material, camadas epitaxiais de c-GaN de alta qualidade cristalina devem ser crescidas sobre substratos apropriados. Estudos comparativos das propriedades físicas das camadas de c-GaN crescidas sobre diferentes materiais são importantes para encontrar os substratos mais apropriados para a fabricação de dispositivos. A integração dos filmes de c-GaN com outros dispositivos eletrônicos seria mais fácil se eles fossem depositados sobre substratos semicondutores mais tradicionais. Um destes substratos mais convencionais seria o GaAs. De fato, os poucos dispositivos produzidos até o momento com o material cúbico foram depositados neste substrato<sup>53</sup>, o qual também foi empregado no crescimento das nossas amostras cúbicas.

Além disto, para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados nos nitretos do grupo-III, é de crucial importância a obtenção de dopagem controlada tipo *n* e tipo *p*. Nos nitretos hexagonais, os dopantes tradicionais são Si, para a dopagem tipo *n*, e Mg para a tipo *p*. O sucesso do uso destes dopantes é constatado pelo excelente desempenho dos *LEDs* e *LDs* fabricados e comercializados com estes materiais (a maior parte deles crescidos na fase hexagonal pela técnica de *MOCVD*). No entanto, apesar desse êxito, a condutividade de buracos no GaN:Mg continua não sendo suficientemente alta se a compararmos, por exemplo, com o bem conhecido GaAs:C ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  de concentração de portadores e  $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  de mobilidade a temperatura ambiente)<sup>54</sup>. De fato, o Mg apresenta várias desvantagens que limitam a eficiência da dopagem no GaN. Os baixos valores de concentração de buracos são principalmente determinados pela alta energia de ionização do aceitador Mg ( $\sim 230 \text{ meV}$ <sup>55</sup>). Devido a

isto, somente cerca de 1% dos átomos do elemento incorporado são eletricamente ativos à temperatura ambiente. Esse problema é ainda acentuado pela tendência de autocompensação do Mg<sup>56,57</sup>. Além disso, para que esta pequena porcentagem de átomos do aceitador eletricamente ativo proporcione condutividade, é necessário, após o crescimento, irradiar o material ou fazer tratamento térmico no mesmo, com a finalidade de ativar o Mg aceitador, já que é compensado pelo hidrogênio durante o crescimento por *MOCVD*. Este processo tem sido reconhecido como o passo fundamental para converter o GaN:Mg altamente resistivo em um material condutor tipo *p*. Por outro lado, o Mg é um tanto volátil (evapora a ~250°C) e apresenta uma alta pressão de vapor, o que provoca um severo efeito de memória durante o crescimento por *MOCVD*, obtendo-se como consequência, um amplo perfil de dopagem. A grande concentração de defeitos e impurezas (ionizadas e neutras) originados com a dopagem com Mg, em adição aos intrínsecos, faz com que a mobilidade dos buracos diminua drasticamente, limitando assim a condutividade final. Como resultado, a condutividade tipo *p* em GaN:Mg leva a contatos altamente resistivos, sendo o fator limitante em muitos dispositivos. As concentrações típicas de buracos à temperatura ambiente relatadas<sup>58</sup> situam-se entre  $1,8 \times 10^{17}$  e  $1,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , com mobilidades de 24 e 7,5  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  respectivamente. Ambos estes valores são baixos, especialmente as mobilidades. No entanto, são adequados para aplicações em *LEDs* e, no limiar, suficientes para *LDs*. Entretanto, não são suficientes para aplicação em dispositivos bipolares eletrônicos e em microeletrônica em geral, em que são fatores críticos.

No caso dos nitretos na estrutura cúbica, a dopagem tipo *n* com Si produziu também excelentes resultados<sup>35,36</sup>, atingindo-se níveis de portadores de  $10^{18}$ - $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Entretanto, para a dopagem tipo *p* o uso de Mg revelou-se um problema ainda maior do que na fase hexagonal do GaN. Há fenômenos de compensação que limitam a dopagem de portadores a níveis muito baixos para uso em dispositivos. A razão vem das condições do crescimento dos filmes. Usualmente, as estruturas hexagonais crescidas, por exemplo, por *MOCVD*, são feitas em condições ricas em nitrogênio com a consequente criação de vacâncias de Ga. O Mg ao ocupar estas vacâncias, produz níveis aceitadores rasos, conferindo assim um caráter tipo *p*. Porém, no caso da estrutura cúbica metaestável, a sua estabilização requer crescer o filme em condições ligeiramente ricas em Ga<sup>59</sup>. Neste caso o Mg, além de entrar preferencialmente no lugar do Ga produzindo um nível aceitador raso, ocupa também as vacâncias de nitrogênio presentes em níveis significativamente altos na amostra produzindo assim um nível

doador profundo que age como armadilha para os buracos gerados. D. J. As *et al.* estudaram a incorporação e propriedades ópticas de Mg em filmes de c-GaN crescidos pela técnica de MBE<sup>38</sup>. Em contraste com as amostras crescidas por MOCVD, não se requer um tratamento de ativação pós-crescimento para os filmes de GaN crescidos por *plasma assisted MBE*. A razão disto é que esta técnica emprega um plasma de nitrogênio como fonte ativa desse elemento, livre de hidrogênio. Além disso, as amostras de c-GaN/GaAs obtidas por esse grupo são levemente intrínsecas tipo *p*, de modo que não há a necessidade de primeiramente sobre-compensar os elétrons residuais para se crescer material tipo *p*. Os autores obtiveram em seus filmes concentrações limite de dopagem de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . No entanto, apesar de obter valores de concentração razoáveis, as mobilidades foram muito baixas. As razões para estas mobilidades serem tão baixas, além das anteriormente mencionadas para o h-GaN, são as seguintes: para o crescimento da fase metaestável c-GaN por MBE, é necessária uma temperatura de 720°C. Além disso, é necessária uma condição de crescimento ligeiramente rica em Ga. Ambas essas condições são desfavoráveis para a introdução do Mg como dopante, já que seu ponto de ebulição é baixo (250°C) e condições ricas em Ga produzem vacâncias de N, as quais acabam sendo ocupadas pelo Mg. Com isso, torna-se necessário crescer a uma temperatura baixa e em condições ligeiramente ricas em N, o que prejudica a qualidade cristalina e reduz a mobilidade.

Por todas as razões dadas anteriormente, é evidente que o Mg não é uma boa alternativa para dopar o c-GaN, fazendo-se necessária a busca de dopantes aceitadores alternativos. Devido ao sucesso obtido na dopagem tipo *p* com C no GaAs e à sua similaridade com o N em eletronegatividade e raio atômico, esse elemento foi o escolhido pelos grupos de Paderborn e LNMS para produzir a dopagem tipo *p* de nossas amostras.

Fazendo uma breve síntese da aplicação do C como dopante no material hexagonal, o mesmo apresenta um comportamento anfotérico e é por esta causa que atualmente o h-GaN:C é usado para produzir materiais altamente resistivos. Já no c-GaN, o elemento C se comporta principalmente como aceitador quando substitui o N<sup>60,61</sup>. Um trabalho anterior feito por Abernathy *et al.*<sup>62</sup> em c-GaN, relata dopagem tipo *p* usando C, em amostras crescidas por *MOMBE* sobre GaAs. Entretanto, devido ao emprego de tetracloreto de carbono (CCl<sub>4</sub>) como fonte de C, o qual é extremamente volátil, a redução pronunciada na razão da temperatura de crescimento não permitiu a incorporação de maiores concentrações do dopante, sendo que a máxima concentração

de buracos atingida foi de  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Para o crescimento de nossas amostras dopadas com C foi usado um *plasma assisted MBE*, e, como fonte de dopante, empregou-se um filamento de grafite. Os resultados obtidos por D. J. As *et al.*<sup>63,64,65</sup> demonstraram a aplicabilidade do C como aceitador alternativo para a dopagem tipo *p*, na fase cúbica do GaN. Eles obtiveram máxima concentração Hall de  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  com uma mobilidade surpreendente de  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , à temperatura ambiente. Outro resultado muito importante obtido pelos autores foi que o C efetivamente introduz um aceitador raso no c-GaN, sendo a sua energia de ligação ( $\sim 215 \text{ meV}$ )  $15 \text{ meV}$  menor do que para o aceitador Mg ( $\sim 230 \text{ meV}$ )<sup>55</sup> no c-GaN, o que também foi encontrado por cálculos de primeiros princípios, os quais revelaram que o C no lugar do N gera um nível aceitador raso<sup>61</sup> e tem baixa energia de formação<sup>66</sup>.

Podemos resumir então que o emprego de C como dopante aceitador no c-GaN, se comparado com o Mg, apresenta várias vantagens: é muito menos volátil e seu coeficiente de *sticking* é praticamente a unidade, de modo que pode ser crescido a temperaturas altas sem maiores problemas. Como consequência da sua pouca volatilidade, não é propenso a causar o efeito de memória acima explicado que o Mg produz. Uma outra característica muito importante é que a energia de ionização do aceitador C é menor que a energia de ativação do Mg no c-GaN. Por último é de extrema importância ressaltar o fato de que o c-GaN:C aparenta ser uma opção potencialmente boa para a construção de dispositivos em microeletrônica devido à surpreendente alta mobilidade que seus filmes apresentam, da ordem de  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>63</sup>, enquanto que para o h-GaN:Mg é de  $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , o que está de acordo com cálculos teóricos, fato intimamente ligado às diferentes estruturas cristalinas que ambos compostos possuem.

Em suma, os excelentes níveis de dopagem tipo *p* revelados em amostras de c-GaN dopadas com C, mostram que este elemento é um dopante alternativo ao Mg para ser usado nos nitretos cúbicos<sup>63,64,65</sup>.

Assim, um estudo da qualidade cristalina e propriedades ópticas dos filmes de c-GaN depositados sobre substratos de GaAs, e o entendimento de como as impurezas dopantes (no nosso caso o C) se incorporam dentro da rede do c-GaN constituem-se um passo essencial no caminho da obtenção de dispositivos úteis usando o c-GaN. O estudo destas amostras crescidas sobre GaAs e a evolução da qualidade cristalina das mesmas será o tema discutido nos próximos itens.

### 3.2 Crescimento das amostras cúbicas por MBE

As amostras de GaN cúbico foram crescidas pela técnica MBE, a qual é um processo de crescimento epitaxial envolvendo a reação de feixes de átomos ou moléculas em condições de ultra-alto vácuo. Durante o crescimento por MBE, são aquecidas as fontes dos materiais usados para a obtenção do material desejado, produzindo feixes de átomos ou moléculas, os quais são direcionados ao substrato aquecido onde o filme é crescido. Como o nome da técnica sugere, os feixes de átomos ou moléculas se encontram em regime de fluxo molecular, não hidrodinâmico, podendo estes ser considerados como fontes unidirecionais, não interatuantes. Isto permite que o controle das espécies reagentes seja mantido durante o crescimento. Além disto, para o crescimento da família dos nitretos, se requer o desenvolvimento de uma fonte de nitrogênio apropriada, já que o nitrogênio molecular ( $N_2$ ) não reage quimicamente sobre o Ga devido à grande energia de ligação N-N que este apresenta (9,5 eV). Para isto, no crescimento das nossas amostras foi usada uma fonte de plasma molecular de  $N_2$  ativada por radio-freqüência (RF).

Detalhando o crescimento de nossas estruturas, as mesmas foram crescidas sobre substratos de GaAs (001) por um sistema de MBE Riber-32, equipado com fontes elementares de Ga, In, Al, As, Mg e Si<sup>59</sup>. Para o nitrogênio, foi usada uma fonte Oxford *Applied Research* CARS 25 RF de plasma ativado. A pressão de *background* na câmara de crescimento esteve entre  $2.10^{-6}$  mbar e  $5.10^{-5}$  mbar. Antes de começar a nucleação do c-GaN, primeiro foi crescida uma camada *buffer* de GaAs a  $600^\circ\text{C}$ <sup>67,68</sup>, observando-se a reconstrução (2x4) o que assegura as condições de As estabilizadas. A nucleação do c-GaN foi iniciada à mesma temperatura do substrato usando uma razão de fluxo N/Ga aproximadamente de 4. Depois da deposição de 10-20 monocamadas, a etapa de nucleação foi interrompida e a temperatura do substrato foi aumentada para  $680^\circ\text{C}$  -  $740^\circ\text{C}$ . A superfície estática do GaN (001) exhibe uma clara reconstrução (2x2) durante este período. O processo de crescimento foi monitorado continuamente por difração de elétrons refletidos de alta energia (*RHEED*) e por sistemas de gravação das imagens do *RHEED*. Maiores detalhes sobre o crescimento podem ser encontrados na referência 59.

A dopagem com carbono foi obtida evaporando uma barra de grafite com um feixe de elétrons, ajustando a potência do mesmo entre 0 e 400 W. O fluxo de carbono foi calibrado crescendo c-GaAs dopado com carbono da mesma maneira e assumindo o

mesmo coeficiente de *sticking* para o GaAs e o GaN. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências 64 e 65.

Embora o crescimento seja predominantemente de material cúbico, como já foi comentado anteriormente na introdução principal, é observado que um resíduo da fase hexagonal está sempre presente nos filmes<sup>69</sup> o que também será discutido proximamente.

### 3.3 Escolha do substrato (fase cúbica)

Uma característica comum nas referências publicadas sobre o crescimento do material cúbico é o uso de um substrato com a mesma estrutura. Isto é necessário já que a estrutura cristalina termodinamicamente estável para o GaN é a hexagonal e portanto a homoepitaxia sobre GaN depositado naturalmente é excluída. Infelizmente, não há disponíveis no mercado substratos que combinem apropriadamente com a rede do material cúbico. O c-GaN tem sido depositado sobre diferentes substratos cúbicos: GaAs (001)<sup>59,70, 71,72,73,74,75,76</sup>, Si (001)<sup>77,78,79</sup>, 3C-SiC ( $\beta$ -SiC) (001)<sup>35,80,81,82,83,84,85</sup>, GaP<sup>86,87</sup> e MgO<sup>88</sup>. Todos estes substratos compartilham a desvantagem comum de apresentar um grande *mismatch* de rede com os nitretos.

Como já foi dito, o substrato usado no crescimento de nossas amostras cúbicas foi o GaAs (001). O mesmo não é muito estável a elevadas temperaturas e usualmente requer uma sobrepressão de As para evitar a sua degradação a temperaturas acima de 500-600°C. O *mismatch* da sua rede com o c-GaN é aproximadamente de 19%. Mas, como explicado anteriormente, a inexistência de um substrato adequado para homoepitaxia traz como consequência que a qualidade cristalina do material crescido sempre esteja comprometida. Isto logicamente repercute nas propriedades ópticas e elétricas do material obtido.

## 3.4 Resultados experimentais

### 3.4.1 c-GaN

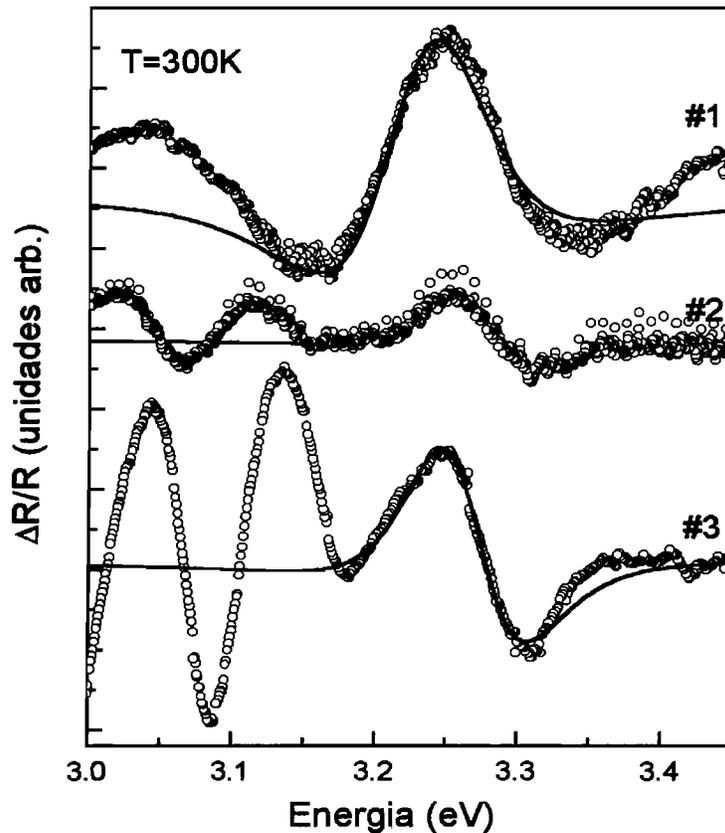
Para estudar a evolução na qualidade do material cúbico crescido sobre GaAs (001) foram analisadas, mediante as técnicas ópticas descritas no capítulo anterior, várias amostras cúbicas de GaN intrínsecas e outras dopadas com diferentes concentrações de carbono. Nesta seção nos concentraremos nas primeiras<sup>89</sup>.

**Tabela I. Características das amostras de c-GaN. Sendo  $d$  a espessura do filme e  $p$  a concentração de buracos a temperatura ambiente (300K).**

Amostra	$d$ (nm)	$p$ ( $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )
#1	300	3,38
#2	300	55,4
#3	250	45,7
#4	300	100

Primeiramente foram estudadas três amostras de c-GaN/GaAs (#1, #2 e #3) pela técnica de fotorefletância (PR). Esta técnica já foi empregada por outros autores para investigar as propriedades ópticas de camadas epitaxiais de c-GaN, mas crescidas sobre os substratos de  $\text{MgO}^{90}$  and  $\text{SiC/Si}^{91,92,93}$ . A Tabela I mostra a espessura de cada uma destas três amostras e as concentrações Hall de portadores tipo  $p$  das mesmas a  $300\text{K}^{94}$ .

A Figura 3.1 mostra o espectro de PR de cada amostra à temperatura ambiente (300K). Os círculos representam os dados experimentais, enquanto as linhas sólidas representam os ajustes obtidos usando as formas de linha da terceira derivada ( $n=2,5$ ) da função dielétrica não perturbada de Aspnes, Eq.(2.4)<sup>52,95</sup>. Para os ajustes das mesmas somente foi usada em cada caso uma única transição banda a banda para cada amostra.

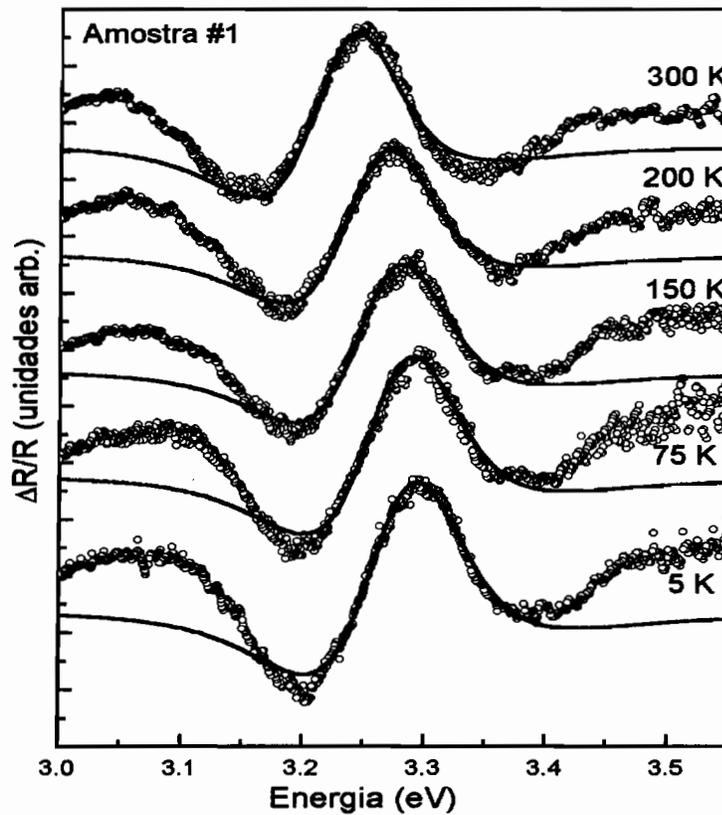


**Fig. 3.1-** Espectro de fotorefletância das três amostras à temperatura ambiente. Os círculos representam os dados experimentais e as linhas sólidas são os resultados do ajuste dos dados experimentais da maneira explicada no texto.

A tabela a seguir mostra os resultados da energia do *gap* e o parâmetro de alargamento de linha  $\Gamma$  (*broadening parameter*) obtidos para as três amostras a 300K. Os valores de  $E_g$  encontrados a partir dos ajustes estão em concordância entre si e também com os valores para as camadas de GaN crescidas sobre substratos de  $MgO^{90}$  e  $SiC/Si^{91}$  encontrados na literatura. Em contraste com este resultado, os parâmetros de alargamento  $\Gamma$ , obtidos a partir de nossos espectros de PR, são maiores do que aqueles achados pelos autores da referência 90. O fato da largura de linha ser tão grande nos impede de resolver a principal transição ( $E_0$ ) da transição do  $E_0 + \Delta_0$ . Provavelmente, a razão para este parâmetro de alargamento ser tão grande é a quebra de degenerescência (*splitting*) do topo da banda de valência como consequência do *strain* existente no material. Esta suposição feita será explicada e discutida mais em detalhes em breve.

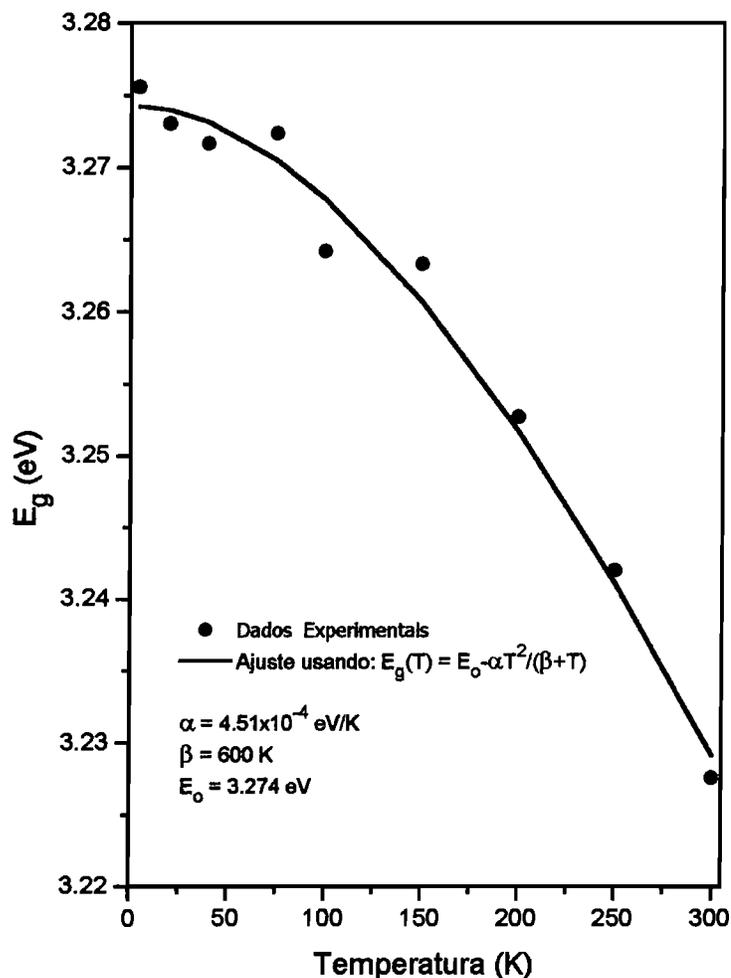
**Tabela II. Valores das energias do ponto crítico e do parâmetro de alargamento (obtidos a partir do ajuste dos espectros de PR da maneira explicada no texto) para as nossas amostras. Temperatura de medida: 300K.**

Amostra	$E_g$ (eV)	$\Gamma$ (eV)
#1 (c-GaN/GaAs)	3,23	0,10
#2 (c-GaN/GaAs)	3,27	0,07
#3 (c-GaN/GaAs)	3,27	0,07



**Fig. 3.2 - Espectros de fotorefletância da amostra #1 para várias temperaturas. Os círculos representam os dados experimentais e as linhas sólidas são os resultados do ajuste dos dados da maneira explicada no texto.**

Tentando entender melhor o comportamento do parâmetro  $\Gamma$  e com a idéia de achar a dependência da temperatura com o *gap* do material, a amostra #1 foi medida por PR começando em 5K até a temperatura ambiente. A Figura 3.2 mostra os espectros da mesma. Novamente os círculos representam os dados experimentais e as linhas sólidas os ajustes obtidos usando a expressão de Aspnes<sup>52</sup>, a partir dos quais foram achados os valores de  $E_g$  e  $\Gamma$  para cada temperatura.



**Fig. 3.3 - Energia crítica da transição óptica observada no c-GaN para a amostra #1, em função da temperatura. Esta relação foi obtida a partir do ajuste dos dados obtidos por PR para cada temperatura. Os círculos representam as energias críticas, enquanto a curva é o resultado do ajuste destas energias com a Eq.(3.1).**

A dependência com a temperatura da transição óptica obtida por PR é mostrada na Figura 3.3. Os círculos denotam os valores (em eV), obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais, e a linha sólida o ajuste feito com a fórmula de Varshni's<sup>96</sup> para a variação do *gap* do material com a temperatura:

$$E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (\beta + T) \quad (3.1)$$

Do ajuste são obtidos os valores de  $E_g(0) = (3,274 \pm 0,001) \text{ eV}$  e  $\alpha = (4,5 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ eV/K}^2$ , tomando-se  $\beta = 600 \text{ K}$ , conforme a referência 90. Estes valores estão em concordância com os obtidos para o c-GaN sobre substratos de MgO [ $E_g(0) = 3,276 \text{ eV}$  e  $\alpha = (6,697) \times 10^{-4} \text{ eV/K}^2$ ]<sup>90</sup>.

Vamos explicar agora o comportamento do parâmetro de largura de linha  $\Gamma$  com a temperatura. É de se esperar um natural alargamento de linha com a temperatura. No entanto, mesmo à temperatura ambiente este não deveria ser muito grande. Nos espectros de PR do material cúbico, crescido sobre MgO, e publicados por Ramirez-Flores *et al.*<sup>90</sup>, os valores de  $\Gamma$  variam entre 10 meV a 5 K a 20 meV a 300K. Em nossos espectros, este parâmetro é independente da temperatura e, além disso, tem um valor de aproximadamente 100 meV. Podemos interpretar o que acontece em nosso caso, como sendo consequência do *strain* residual resultante do *mismatch* de rede entre o substrato GaAs e o c-GaN, presente em nossas amostras. Tal *strain* biaxial provocaria, sem dúvida alguma, a quebra de degenerescência das bandas de valência do buraco pesado e do buraco leve do c-GaN. De fato, transições ópticas relacionadas com esta quebra de degenerescência têm sido observadas em filmes de c-GaN com *strain* homogêneo<sup>92</sup>. Então, por que não observamos tais transições? Acreditamos que isso se deva ao fato de que em nossas amostras o *strain* é inhomogêneo, devido à alta densidade de deslocamentos existentes ( $\sim 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>). Tais deslocamentos se formam espontaneamente durante o processo de crescimento do filme, como forma que o cristal encontra para reduzir a tensão produzida pelo elevado *mismatch* entre as redes do substrato e o material. De modo que a existência do *strain* inhomogêneo faz com que obtenhamos uma única transição principal por PR, a qual fica centrada em um valor médio entre o valor do material com e sem *strain*.

Com o objetivo de investigar a magnitude do efeito que o *strain* biaxial produz sobre os limiares de banda do c-GaN, alguns cálculos teóricos foram feitos por nosso grupo<sup>97</sup> e usando como comparação a referência 98.

O *strain* biaxial pode ser decomposto em dois termos: o termo hidrostático e o uniaxial. A componente uniaxial do tensor de *strain* pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\varepsilon = -\frac{2}{3}D_u \varepsilon_{||} (1 + 2C_{12}/C_{11}), \quad (3.2)$$

onde  $-\frac{2}{3}D_u$  é o potencial de deformação (*shear*),  $C_{11}$  e  $C_{12}$  são as constantes elásticas e  $\varepsilon_{||}$  é o *mismatch* da rede o qual é dado por:  $\varepsilon_{||} = (a - a^0)/a^0$ , onde  $a$  e  $a^0$  denotam os parâmetros da rede *strained* e relaxada do c-GaN, respectivamente. A componente hidrostática do tensor de *strain*,  $\varepsilon_{hyd}$ , a qual, no caso que estamos estudando (*tensile*

*strain*) é responsável pela diminuição da energia do *gap* da banda, pode ser escrita como:

$$\varepsilon_{hyd} = \varepsilon_{hyd}^c + \varepsilon_{hyd}^v = 2\varepsilon_{//} (a_c + a_v)(1 - 2C_{12}/C_{11}), \quad (3.3)$$

sendo  $a_c$  e  $a_v$  os potenciais de deformação hidrostáticos das bandas de condução e valência, respectivamente. Para os parâmetros necessários nas expressões anteriores foram adotados os valores conhecidos para o GaN<sup>99</sup>. Usando estes valores, calculamos um *splitting* de 100 meV para um *strain* residual de aproximadamente 1%. Um *strain* inhomogêneo desta ordem (leia-se uma distribuição contínua de *strain* com este valor médio) poderia produzir uma única transição com uma largura de linha de aproximadamente 100 meV, sendo que esta largura de linha não depende da variação da temperatura, já que esta depende muito mais da distribuição de *strain* do que do tempo de vida entre os estados eletrônicos inicial e final, envolvidos na transição óptica estudada.

Posteriormente, foram realizadas medidas de PL das amostras para comparar os resultados com aqueles obtidos por PR. Espectros de PL variando a temperatura sobre filmes de c-GaN preparados similarmente já foram publicados na literatura científica<sup>100,101</sup>. Alguns dos resultados de PL obtidos para a primeira amostra são mostrados na Figura 3.4. As medidas foram feitas variando a temperatura entre 5K e 300K. Estes resultados mostram uma grande similaridade com aqueles reportados nas referências 100 e 101. Em consonância com estes resultados prévios, classificamos os dois picos de maior energia no espectro, à temperatura de 5K, como transições envolvendo éxcitons ligados a um aceitador neutro ( $X, A^0$ ) em 3,261 eV e à recombinação radiativa entre os elétrons na banda de condução e o aceitador neutro ( $e, A^0$ ) em 3,167 eV, respectivamente. A primeira das linhas mencionada ocorre para uma energia do fóton 14 meV menor do que a correspondente linha de PR, a 3,275 eV. Esta diferença de 14 meV entre o éxciton livre e o ligado é um valor razoável para a energia de ligação do complexo éxciton ligado ao aceitador neutro, quando comparado ao valor de 13 meV calculado usando a regra de Haynes [ $E_{lig}(X, A^0) = 0,1E_a(A^0)$ ]<sup>102</sup> e o valor bem estabelecido de 130 meV para a energia de ligação do aceitador<sup>26</sup>.

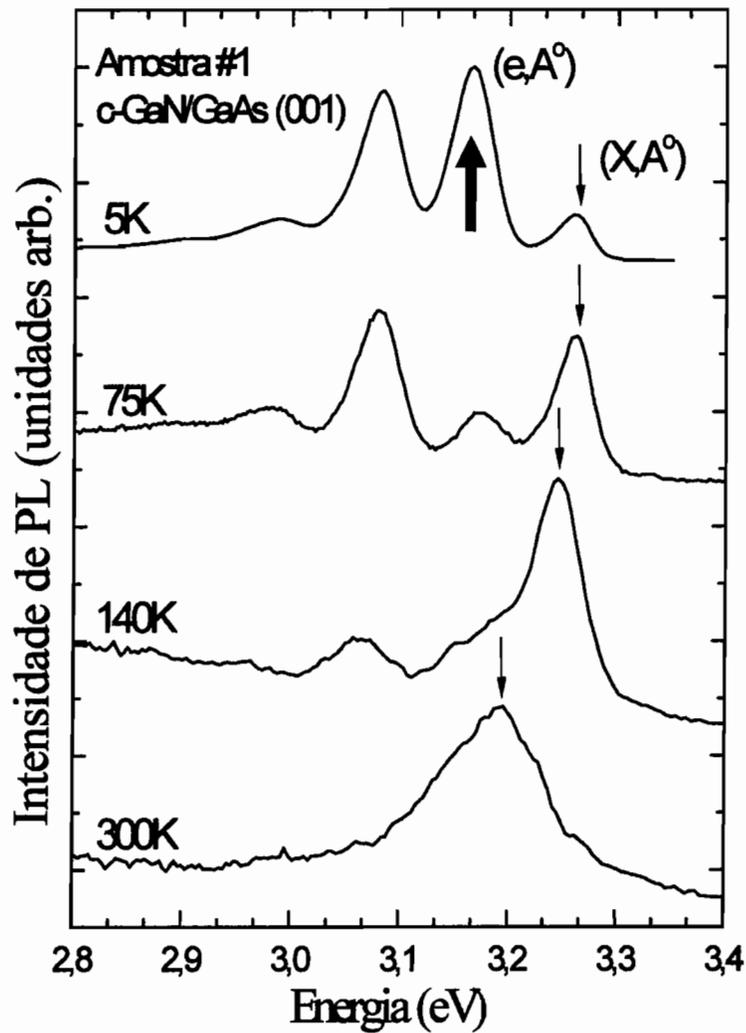


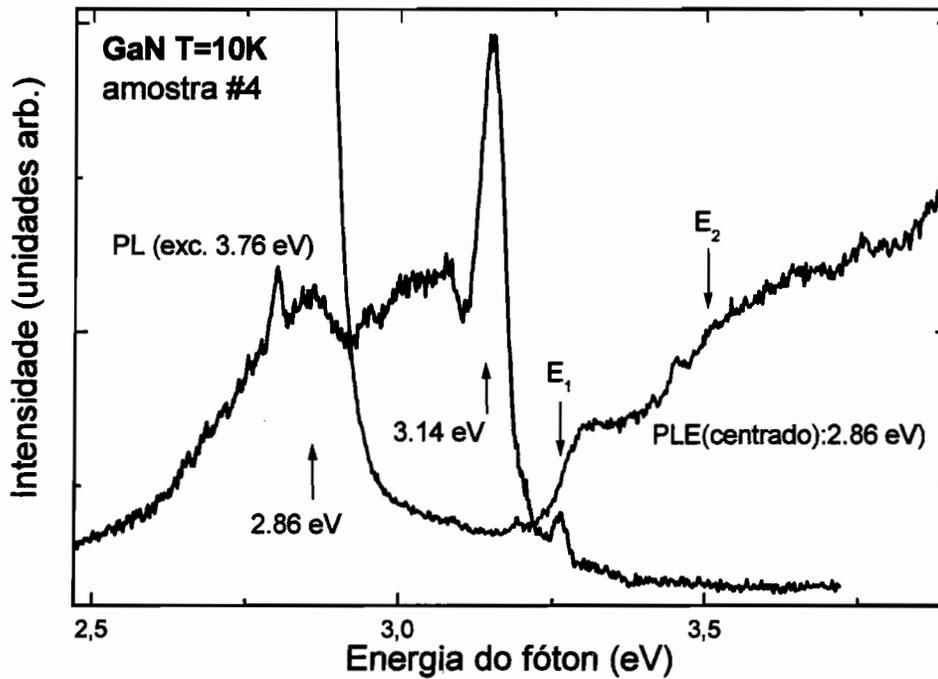
Fig. 3.4 - Espectros de fotoluminescência da amostra #1 (c-GaN), variando a temperatura entre 5 e 300 K.

É bom ressaltar que apesar do material estudado apresentar somente 1% de *strain* comparado com os 19% do *mismatch*, mesmo assim a qualidade da estrutura cristalina não é suficientemente boa para se poder diferenciar e separar, nos espectros de PR obtidos, a absorção correspondente ao HH e ao LH, após a quebra da degenerescência na banda de valência do material. Da mesma maneira, embora tenha sido obtido por PR um sinal evidente de absorção, o mesmo não aconteceu nos espectros de PLE, nos quais não foi possível observar alguma absorção evidente. Poder-se-ia pensar que isto é contraditório, mas tem sua lógica, já que no espectro de PLE o que é observado é a absorção direta, sendo que por PR é observada a terceira derivada

da absorção, de modo que a técnica de PR é muito mais sensível do que a PLE nestas situações.

A partir do estudo destas três amostras podemos concluir até aqui que os espectros de PR nos levaram a achar o valor de energia do ponto crítico da transição principal, assim como a sua dependência com a temperatura. Estes resultados se mostraram consistentes com os achados por outros autores, em camadas de c-GaN depositadas sobre substratos de MgO<sup>90</sup> e SiC/Si<sup>91</sup>. Em contraste com os resultados anteriores, foi encontrado um valor de  $\Gamma$  para a transição principal invariável com a temperatura e muito maior do que o encontrado nas referências citadas. Esta diferença não é uma surpresa se levamos em consideração que o *mismatch* da rede entre o c-GaN e o substrato GaAs é de 19% em nosso caso e somente de 7% no caso da referência 90 e que a espessura de nossas amostras é muito menor. Como já foi explicado, atribuímos o parâmetro de largura observado em nossas amostras à presença do *strain* inhomogêneo residual nelas presente, o qual estimamos que seja aproximadamente de 1%. Finalmente, a comparação entre as técnicas de PR e PL nos levou diretamente à diferença de 14 meV, valor que atribuímos à energia de ligação do complexo do éxciton ligado ao aceitador neutro.

Para continuar o estudo da evolução na qualidade do material cúbico crescido sobre GaAs (001), foi crescida uma nova amostra de c-GaN/GaAs que denominaremos de #4 (ver Tabela I). Esta amostra também foi estudada com as técnicas ópticas utilizadas anteriormente (PL, PR e PLE)<sup>103</sup>. Os espectros de PL e PLE da mesma a 10K são mostrados na Figura 3.5. O espectro de PL neste caso foi realizado excitando a amostra na energia de 3,76 eV, com uma lâmpada de arco de Xe de baixa intensidade. O resultado assim obtido é similar aos citados por outros autores, mas que usaram um *laser* como fonte de excitação<sup>100</sup>. O espectro de PL é caracterizado por duas estruturas estreitas bem definidas. A primeira delas ocorre a 3,15eV e a identificamos como a transição entre o doador e o aceitador. A segunda é atribuída à transição do éxciton ligado ao aceitador neutro e a mesma se situa em 3,26 eV. As estruturas localizadas no espectro de PL, para energias menores do que as duas antes mencionadas são candidatas diretas a serem usadas na hora de centralizar o analisador do espectrômetro, para realizar o experimento de PLE.



**Fig. 3.5 - Espectros de PL e PLE da amostra #4 (c-GaN/GaAs) em baixa temperatura (10K). As setas indicam a localização das energias das transições listadas na Tabela III.**

Usando a técnica de PLE, foram obtidos pela primeira vez sinais evidentes de absorção em c-GaN/GaAs. Os melhores resultados foram achados quando o monocromador foi posicionado para leitura no pico de PL observado em 2,86 eV. Neste caso a excitação da amostra foi variada entre 3,89 eV e 2,89 eV (este último valor próximo à energia do fóton onde o espectrômetro foi posicionado para a leitura: 2,86 eV). Um destes espectros de PLE é o mostrado na figura 3.5, o qual “reproduz” o espectro de absorção e sua forma se assemelha a duas funções degrau, localizadas em diferentes energias. Esta forma de linha é característica de uma singularidade  $M_0$ , devida à absorção do éxciton, a qual é larga o suficiente para se fundir com o contínuo<sup>104</sup>, sendo esta a razão da mesma não ser tão estreita como esperado. Ajustando este espectro com duas funções degrau largas obtemos os valores de energia do fóton para dois limiares de absorção, assim como os correspondentes parâmetros de alargamento (*Full Width at Half-Maximum, FWHM*). Todos os resultados anteriormente mencionados são mostrados na Tabela III. As setas desenhadas na figura 3.5 indicam a localização destes dois pontos críticos de absorção, designados como  $E_1$  e  $E_2$ ,

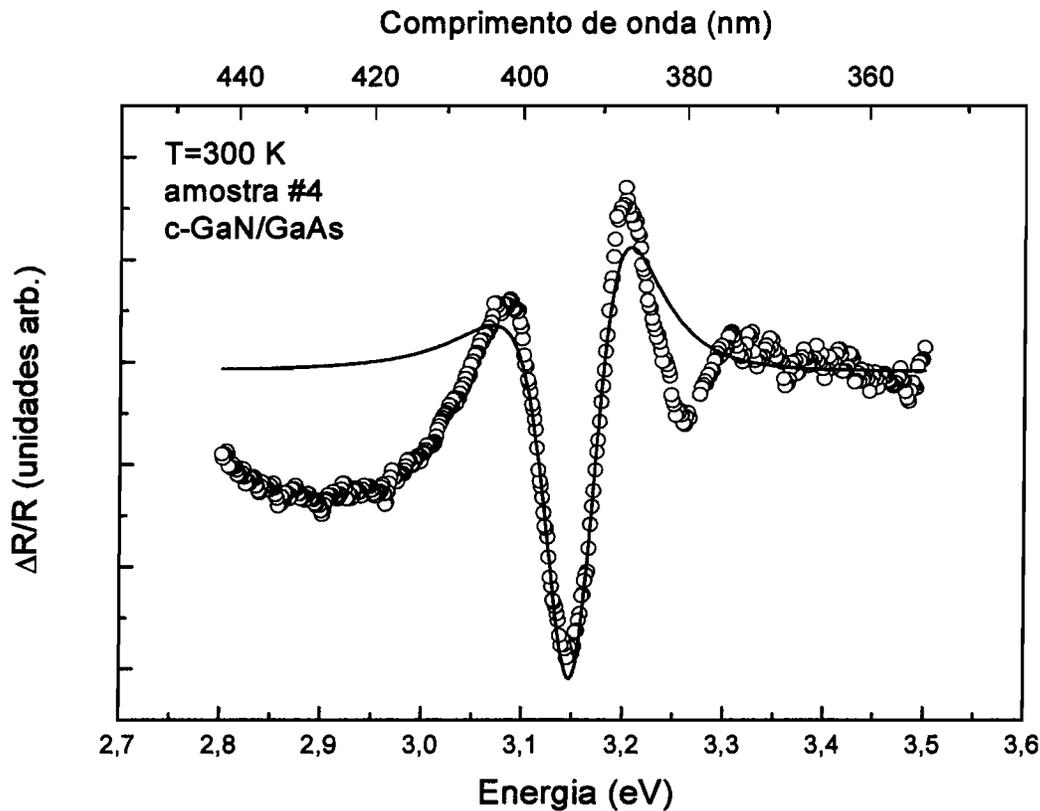
respectivamente, em ordem crescente de energia. Consideramos o primeiro ponto crítico  $E_1$ , localizado em 3,267 eV, como sendo o limiar de absorção do GaN cúbico. Esta energia de absorção do fóton está somente a  $\approx 6$  meV acima do valor obtido no espectro de PL para o éxciton ligado (ver Tabela III) Este valor está em ligeira oposição com a diferença de 14 meV, já achada e explicada previamente, entre o éxciton livre e o ligado<sup>100</sup>, o qual resultaria da comparação entre a absorção e a fotoluminescência, respectivamente. O nosso resultado pode ser considerado razoável e coerente, já que a largura da singularidade de 50 meV, obtida a partir do ajuste da função de linha, excede por um fator de três este valor de 14 meV (ver Tabela III). O fato de a largura ser tão grande atribui-se às imperfeições da amostra. Este ponto de vista é reforçado quando se compara os resultados obtidos acima com aqueles obtidos usando a técnica de PR, os quais serão discutidos em breve. O segundo limiar de absorção  $E_2$  já mencionado, achado em 3,5 eV, é atribuído a inclusões da fase hexagonal na amostra, cuja energia de absorção se situa ao redor deste valor, o qual está em boa concordância com o citado na literatura por outros autores para o h-GaN<sup>105</sup>.

**Tabela III. Pontos críticos de energia observados e parâmetros de alargamento  $\Gamma$ , encontrados, para a amostra #4, por diferentes técnicas ópticas. Na última coluna se dá a causa correspondente.**

Técnica	$E_1(\Gamma_1)$ (eV)	$E_2(\Gamma_2)$ (eV)	Designação
PL (10 K)	3,261 (0,03)	–	Éxciton ligado c-GaN
PLE (10 K)	3,267 (0,05)	3,5 (0,2)	Limiares absorção c- e h-GaN
PR (300 K)	3,16 (0,06)	–	Limiar absorção c-GaN

Como já foi dito, a amostra #4 também foi analisada por fotorefletância. O espectro de PR da mesma, à temperatura ambiente, é mostrado na Figura 3.6. O resultado obtido mostra uma linha estreita, a qual apresenta a típica forma de linha da terceira derivada descrita por Aspnes<sup>52</sup>. O ajuste desta transição para o tipo de singularidade descrita acima (limiar de absorção da banda misturado com a absorção larga do éxciton) é mostrado com uma linha contínua na própria figura. Os valores da energia do limiar de absorção e do parâmetro de alargamento dessa transição, que resultam do ajuste, são listados também na Tabela III. A energia do ponto crítico  $E_1$  obtida por esta técnica foi de 3,16 eV. Se compararmos este valor com o obtido por PLE de 3,26 eV, o resultado fornecido pela PR está deslocado aproximadamente 100 meV

para valores de energia menores. Este deslocamento é esperado e pode ser explicado facilmente pela diferença entre as temperaturas em que ambos experimentos foram feitos.



**Fig. 3.6 - Espectro de fotorefletância da amostra #4 (c-GaN/GaAs) à temperatura ambiente. Os círculos representam os dados experimentais, enquanto que a linha sólida é o ajuste do limiar de absorção principal com a forma de linha da terceira derivada.**

Outras duas características são observadas no espectro de PR da Figura 3.6. A primeira delas é uma banda larga abaixo do limiar de absorção, a qual pode ser atribuída a defeitos estruturais. Tal sinal aparece em espectros similares de filmes finos de InGaAs<sup>106</sup>. A segunda característica é a presença de oscilações localizadas acima do limiar de absorção, as quais poderiam ser explicadas como oscilações de Franz-Keldysh produzidas pelo campo elétrico intrínseco da amostra<sup>106,107</sup>. Para concluir a análise da experiência de PR devemos comentar que a FWHM do éxciton principal, à temperatura ambiente, é somente 20% maior do que a 5K. Isto concorda com o fato de que esse alargamento da linha é dominado pelas imperfeições da amostra.

Voltando à PLE, um outro fato merece comentários adicionais e este está relacionado com o sinal que atribuímos à fase hexagonal do GaN, mencionado anteriormente. Se compararmos os sinais oriundos às fases cúbica e hexagonal, podemos observar que os mesmos são similares em intensidade. Isto poderia levar à interpretação simples de que já que a absorção de ambas fases aparenta ser igual, então as duas fases deveriam estar presentes na amostra em quantidades semelhantes. Isto, na realidade, não é verdade devido ao fato de não existir no espectro de PL nenhum sinal que possamos atribuir ao h-GaN (observar na fig. 3.5 o gráfico de PL na região ao redor de 3,5 eV). Estudos prévios de PL em amostras preparadas similarmente não conseguiram encontrar tal emissão<sup>100</sup>. Tentando explicar isto, vamos nos basear no fato das intensidades apresentadas nos espectros de PL serem baixas acima do *gap* do c-GaN. Os autores da referência 100 estimaram que a fração da amostra que está ocupada pelas inclusões hexagonais é menor do que 0,1%, pelo que esperamos que também aconteça o mesmo com as nossas amostras. Mas, se este for o caso, como explicar então a forte contribuição que esta fase minoritária dá para o espectro de PLE? Primeiramente, não se deve esquecer que embora a forma do espectro de PLE “reproduza” a forma de linha do espectro de absorção, as intensidades dos diferentes sinais não representam precisamente as intensidades reais absolutas de absorção. O que estes sinais na realidade refletem é o efeito que uma determinada absorção tem sobre a eficiência na recombinação de um dado sinal de PL, no qual o espectrômetro foi centralizado para a análise (a dinâmica deste processo já foi detalhada no item 2.2.2. em que se faz referência à técnica de PLE). Em nosso caso, isto significa que a absorção devida às inclusões da fase hexagonal aumenta grandemente o processo de recombinação que leva ao sinal de 2,86 eV, no espectro de PL. É possível especular também, que o sinal que se observa para valores de energia menores do que o *gap* do c-GaN (~2,86 eV), tanto no espectro de PL como a banda larga no espectro de PR, é produzido pelos defeitos ligados ao *strain* que apresenta o material. Sendo o caso, poderíamos acrescentar à nossa explicação uma outra razão pela qual o espectro de PLE apresenta uma extrema suscetibilidade a estas inclusões hexagonais. A razão seria que estas inclusões estão correlacionadas espacialmente a estes defeitos, isto é, que estas se encontram precisamente localizadas próximas a estes. Tais defeitos poderiam se situar na interface GaAs/c-GaN ou através do volume do filme como *stacking faults*. O fato das inclusões estarem próximas aos defeitos faz com que a função de onda dos elétrons da fase

hexagonal se misture com as das impurezas fazendo com que as inclusões hexagonais se tornem dominantes nos processos ópticos.

Apesar da razão responsável pelo efeito observado no espectro de PLE, esta técnica se mostra um método poderoso para detectar mesmo pequenas quantidades destas inclusões hexagonais sendo, portanto, uma excelente ferramenta a usar para monitorar a qualidade da amostra.

Juntando a análise feita para esta quarta amostra com a realizada anteriormente para as três primeiras (#1, #2, #3), podemos concluir que a amostra #4 parece apresentar melhor qualidade cristalina, evidenciando-se isto pelo fato de haver-se obtido um sinal de absorção evidente, na experiência de PLE. Por outro lado, é possível, a partir de tudo o analisado anteriormente, chegar-se a algumas conclusões gerais sobre as características das nossas camadas de c-GaN/GaAs. A primeira é que os nossos filmes são compostos principalmente pela fase cúbica, apresentando algumas inclusões do material hexagonal. A segunda que os mesmos se caracterizam por apresentar *strain* residual e distorções, os quais dominam o parâmetro de alargamento  $\Gamma$ , associado com a transição excitônica principal no *gap* direto.

Mas, mesmo na amostra #4 que apresentou melhor qualidade cristalina, não foi possível, no seu espectro de fotoreletância, separar o sinal de absorção que provém do éxciton do que provém do contínuo, como consequência das imperfeições cristalinas que a mesma apresenta. Assim, foi necessário continuar a análise do material cúbico. Com esse objetivo estudamos novas amostras, agora dopadas com diferentes concentrações de carbono. Com isto procuramos duas coisas: ver o que acontece com a qualidade cristalina do material cúbico e estudar a dopagem tipo *p* com a impureza carbono neste material.

### 3.4.2 c-GaN:C

Continuando a análise do material cúbico, como já foi dito, cresceram-se novas amostras, mas estas agora foram dopadas com diferentes concentrações de carbono. A relação das mesmas e as suas características encontram-se na Tabela IV, também incluímos a amostra #4, não dopada, já estudada na secção anterior. Estas amostras foram estudadas por PL, PLE e espectroscopia Raman<sup>108</sup>.

**Tabela IV. Listagem das amostras utilizadas (a não dopada e as dopadas) com suas espessuras, ordenadas de acordo com suas concentrações de carbono [C].**

Amostra	Espessura (nm)	[C] (Watts)	[C] (cm <sup>-3</sup> )
# 4	330	0	0
548	1030	70	2x10 <sup>17</sup>
550	1035	90	2,5x10 <sup>17</sup>
585(#5)	1121	150	4x10 <sup>17</sup>
535	728	200	8x10 <sup>17</sup>
843	676	280	3x10 <sup>18</sup>
569	677	350	1,5x10 <sup>19</sup>
572 (#6)	647	400	2x10 <sup>20</sup>

A Figura 3.7 mostra os espectros Raman para amostras de c-GaN com diferentes concentrações de carbono, a 10K. Todos os espectros estão caracterizados por dois picos estreitos, originados pelos fônons TO (554 cm<sup>-1</sup>) e LO (742 cm<sup>-1</sup>) do c-GaN (originalmente observados por Tabata *et al.*<sup>109</sup>) e por uma banda larga contínua entre estas duas linhas. Uma linha discreta (designada como E<sub>2</sub>) aparece na própria figura em alguns espectros e é devida ao *scattering* de um fônon pelas inclusões da fase hexagonal que o material cúbico apresenta.

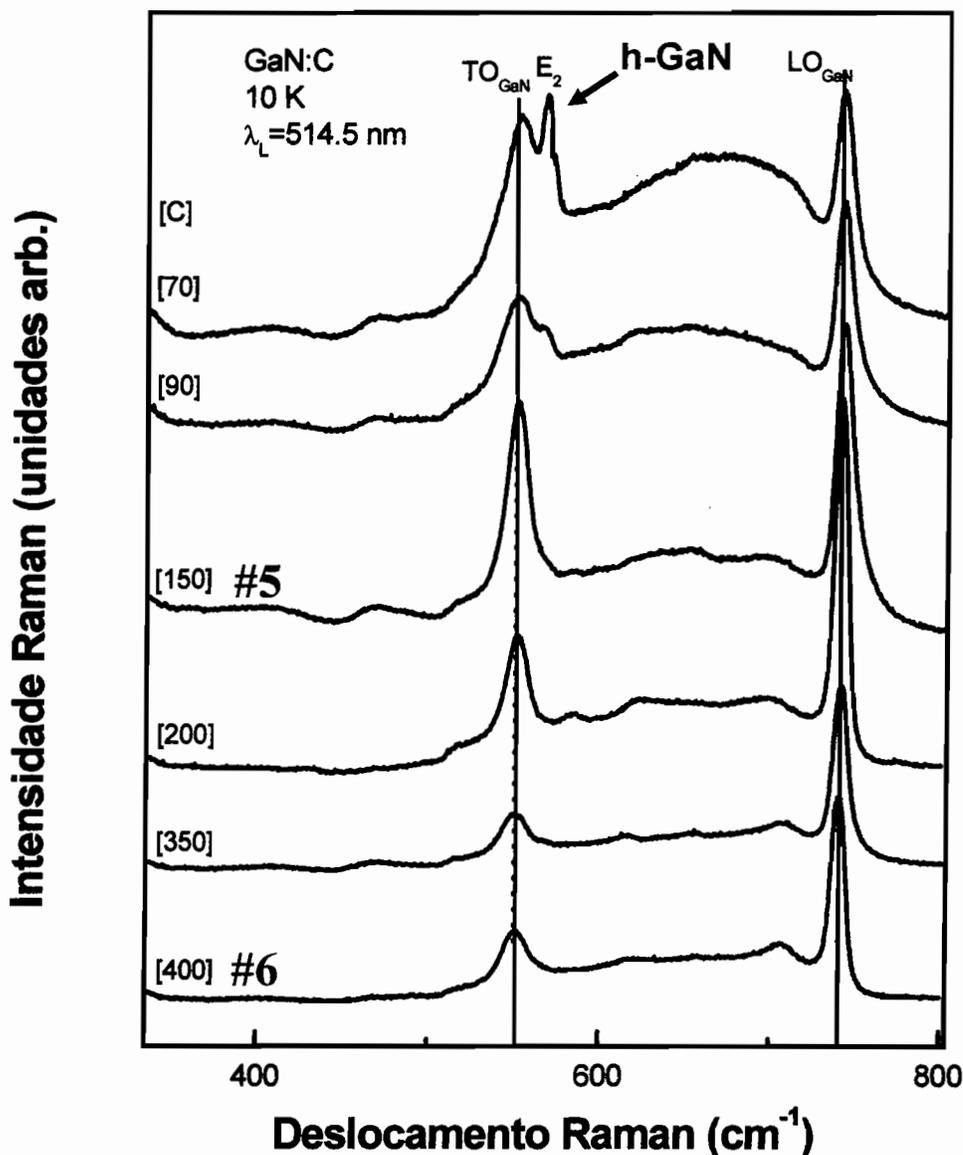


Fig. 3.7 - Espectros Raman do c-GaN:C/GaAs para diferentes concentrações de carbono (expressas nas mesmas unidades da Tabela IV).

A banda larga contínua antes mencionada é também observada em outros espectros Raman de compostos da família, como é o caso das ligas de AlGaIn. Esta banda é atribuída ao *scattering* da densidade de fônons de estados ativados pela desordem devida a defeitos, deslocações e outras imperfeições cristalinas. Estes estados ativados quebram a regra de conservação de  $k$  dando como resultado o aparecimento de sinais na região proibida entre os dois picos permitidos, mesmo para os  $k$  proibidos pela regra. Os espectros da figura 3.7 mostram claramente uma marcada diminuição na intensidade relativa desta banda larga com o aumento da concentração de carbono e também do sinal  $\text{E}_2$ , devido às inclusões hexagonais, o que parece indicar que a

desordem diminui com esse aumento. Isto somente pode ser explicado como um melhoramento na qualidade cristalina, já que a presença de um átomo estranho de carbono (C) na rede do GaN poderia, em princípio, aumentar a desordem. Com a idéia de entender o que pode estar acontecendo, vamos primeiro apontar que o GaN cúbico, quando não intencionalmente dopado, cresce com uma grande concentração de vacâncias N<sup>59</sup>. Tais vacâncias produzem distorções na rede cristalina ao redor dos sítios onde estas se encontram. Estas distorções na rede poderiam ser responsáveis pela quebra na periodicidade, a qual origina a banda larga contínua nos espectros Raman. Se os átomos de carbono ocupassem espacialmente os lugares destas vacâncias, as distorções cristalinas desapareceriam devido à similaridade que apresentam o carbono e o nitrogênio em seus raios atômicos. Assim, para as concentrações onde a fortuita substituição de átomos de N pelos de C não constitui uma fonte importante de desordem (aproximadamente menos do que 1%), a inclusão de C dá como resultado um melhoramento da qualidade cristalina do material. Esta melhora faz com que a estrutura que se observa no espectro Raman, relacionada com os defeitos, decresça em intensidade. Medidas estruturais feitas por raios X confirmam esta nossa explicação<sup>108</sup>. Sendo assim, o comportamento da Figura 3.7 nos mostra uma forte indicação sobre os sítios ocupados pelos átomos do dopante C. Em continuidade, analisaremos outras experiências ópticas realizadas em nossas amostras para argumentar melhor esta nossa suposição sobre o comportamento do C no c-GaN.

Medidas de PL foram feitas nas nossas amostras listadas na Tabela IV. Os espectros de quatro destas amostras são mostrados na Figura 3.8. Podemos observar duas características importantes. A primeira delas são os picos finos que estão localizados em 3,15 eV e em 3,08 eV. Ao pico em 3,15 eV atribui-se a transição doador-aceitador ( $D_0-A_0$ ), a qual também ocorre em todas as amostras de c-GaN não intencionalmente dopadas<sup>100</sup> ou dopadas tipo  $n^{65}$ . Esta transição  $D_0-A_0$ , que se dá em 3,15 eV<sup>65,100</sup>, se deve ao fato de que em todas estas amostras há sempre uma concentração residual de portadores aceitadores, a qual é devida à grande densidade de deslocamentos ( $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) presente em nossos filmes. No entanto, como estamos colocando uma outra impureza aceitadora (C) em nossas amostras, observamos uma nova linha nos espectros que aparece para energias menores, exatamente em 3,08 eV. Esta linha corresponde a uma transição similar  $D_0-A_0$ , mas agora envolvendo um novo nível aceitador relacionado diretamente com o C. Este sinal está presente tanto nos nossos espectros de PL como também nos espectros da referência 65.

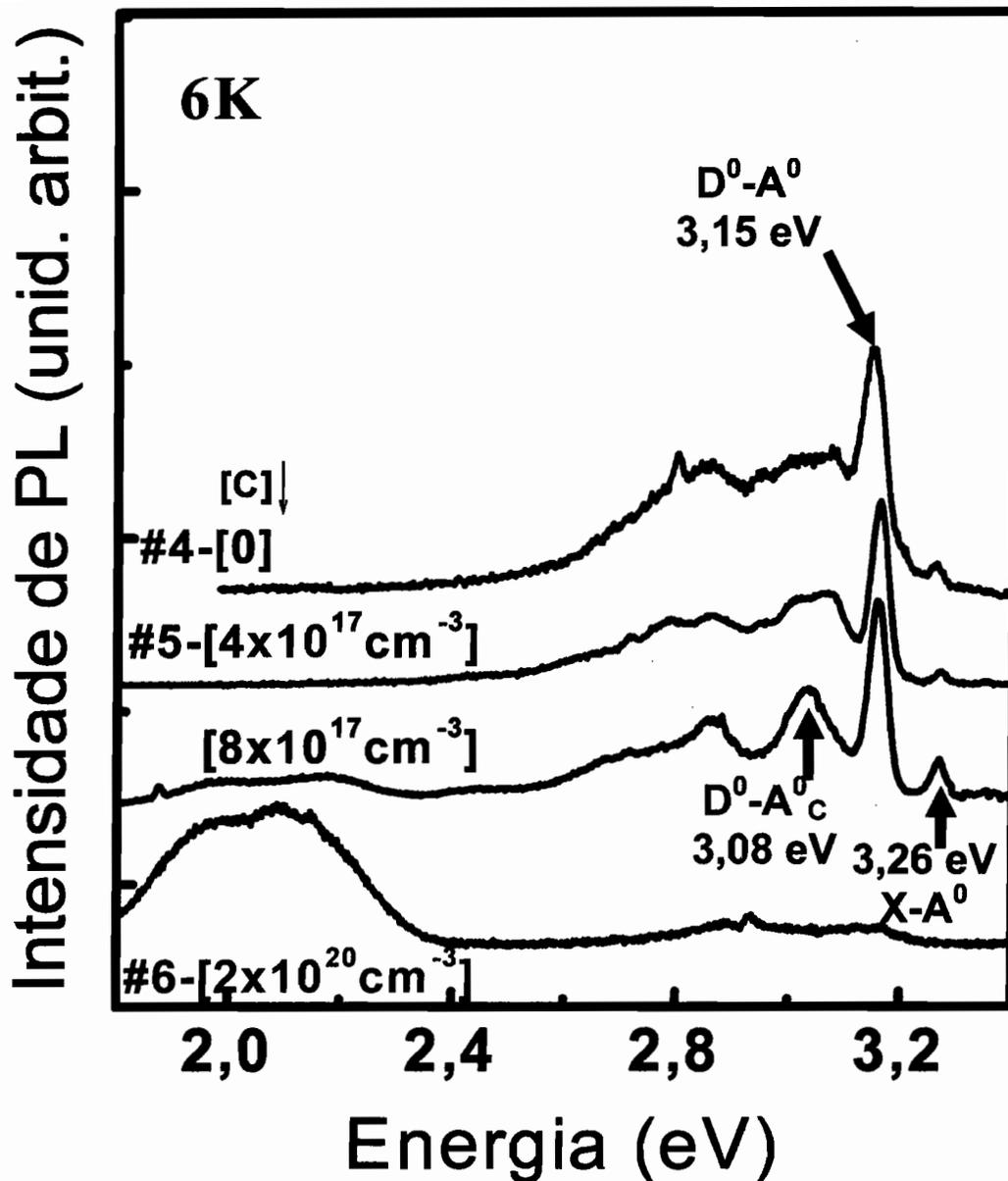


Fig. 3.8 - Espectros de PL das amostras de c-GaN dopadas com C para diferentes concentrações. Os detalhes das amostras são dados na Tabela IV.

A segunda característica que se observa nos espectros de PL da Figura 3.8, mas somente naquelas que foram crescidas com as maiores potências do feixe de elétrons usado para evaporar o C é uma banda localizada ao redor de 2,1 eV, a qual cresce em intensidade à medida que a concentração de carbono aumenta para cada amostra, dominando finalmente o espectro da amostra com a maior dopagem. Esta linha é atribuída pelo autor da referência 65 à formação de um complexo formado por um átomo de C ocupando um sítio de N e por um segundo átomo de C numa posição intersticial (*compensating dicarbon split-interstitial center*). O aumento em intensidade

desta banda coincide com a diminuição nas intensidades das linhas correspondentes às transições  $D_0-A_0$  mencionadas anteriormente (a linha 3,15 eV devida às deslocções associadas com os doadores e a 3,08 eV ao carbono com os doadores), desaparecendo completamente para a amostra de maior dopagem (#6), o que pode ser observado na Figura 3.8. É importante destacar que isto é consistente com a redução das distorções da rede provocadas pelas vacâncias de N. Como supusemos que estas distorções são responsáveis pelos níveis doadores envolvidos na transição 3,15 eV, o fato destas irem desaparecendo resultara na diminuição observada na intensidade da mesma. Esta interpretação está em concordância com os resultados de Raman antes discutidos.

Para continuar com nossa análise, foram selecionadas três amostras representativas dentre as estudadas, relacionadas na Tabela IV: a #4 (não dopada), a #5 (moderadamente dopada) e a #6 (fortemente dopada). Como já se comentou, primeiramente todas as amostras foram analisadas por PL, obtendo-se para cada uma delas os picos de emissão, o que é essencial para a realização de medidas de PLE. Os espectros obtidos por esta técnica foram realizados posicionando o espectrômetro, usado como analisador, nos picos de PL que se encontram bem abaixo do limiar de absorção do material cúbico. Estes espectros são mostrados na Figura 3.9.

As medidas de PLE foram feitas ao redor da região do limiar de absorção de nossos filmes. Para as amostras dopadas (a #5 e a #6) o monocromador posicionou-se na banda do complexo de carbono, em 2,1 eV. Para a amostra não dopada (#4), foi posicionado em 2,86 eV, como já foi explicado anteriormente. Os espectros de PLE obtidos “reproduzem” os espectros de absorção. O limiar de absorção desta última amostra já foi detalhado. No entanto, podemos resumir muito rapidamente que a forma de linha da amostra #4 assemelha-se a uma singularidade  $M_0$  com um éxciton, mas larga o suficiente para se mesclar com o contínuo<sup>103</sup> (ver Figuras 3.5 e 3.9). Do ajuste desta forma de linha característica obtivemos os valores para  $E_g$  de 3,26 eV e  $\Gamma$  de 50 meV<sup>103</sup>. O limiar de absorção da amostra moderadamente dopada (#5) se mostra na curva do meio, da Figura 3.9. O perfil de absorção desta amostra tem o éxciton bem distinguido do contínuo. Este perfil é ajustado com sucesso usando a combinação de uma Gaussiana (a qual caracteriza a absorção do éxciton) com uma função degrau larga (a qual caracteriza a forma de linha da absorção do contínuo). Do ajuste é obtida a linha do éxciton ( $E_{exc} = 3,289$  eV,  $\Gamma = 23$  meV) separada do limiar de absorção do contínuo por 32 meV. Embora esta separação exceda a energia de ligação estimada para o éxciton livre de 26 meV, para o c-GaN<sup>100</sup>, o procedimento mostra que nesta amostra a linha

excitônica é bem resolvida do limiar de absorção do contínuo. Para a amostra que apresenta a máxima concentração de carbono (#6), esta evidente separação entre o éxciton e o contínuo diminui, embora seja ainda melhor resolvida do que na amostra #4 não dopada (comparar, na Figura 3.9, a curva referente à amostra #6 com as das outras duas amostras).

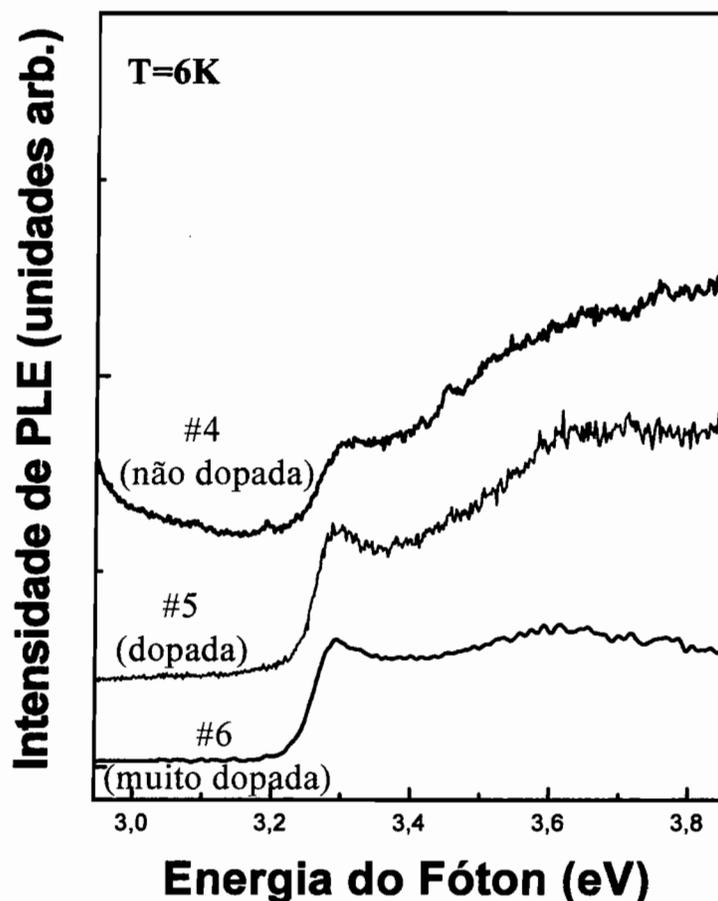
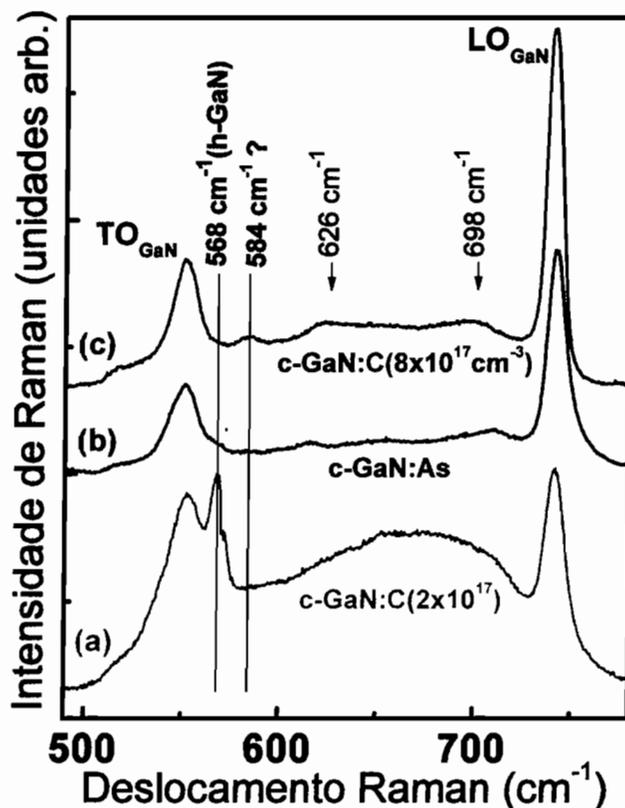


Fig. 3.9 - Espectros de PLE do c-GaN:C/GaAs para três concentrações diferentes de carbono.

Cálculos *ab-initio* auto-consistentes de estrutura eletrônica também foram feitos, estes mostraram que a energia de formação quando o carbono substitui o N no c-GaN é muito menor do que quando substitui o Ga ou mesmo quando é incorporado intersticialmente<sup>61,66,110</sup>.

Para corroborar os resultados obtidos a partir dos cálculos teóricos e a nossa interpretação de que o C entra nas vacâncias de N melhorando assim a qualidade cristalina do material, um fato significativo seria a observação no espectro Raman de um sinal associado a uma vibração localizada do átomo de carbono. De fato, uma

impureza de massa muito menor do que as massas dos átomos *host* da rede poderia gerar uma vibração localizada, *i.e.*, uma vibração de frequência na região proibida das vibrações de rede do c-GaN e cuja amplitude fosse grande no sítio do C e diminuísse rapidamente com a distância. Estes modos são muito difíceis de se observar, a menos que sua frequência ocorra em um ponto onde a densidade de estados das vibrações do cristal puro seja muito pequena. Até o momento, todas as tentativas para se encontrar evidências diretas de tais modos não deram resultados positivos<sup>111,112</sup>. No entanto, acreditamos que vários dos espectros Raman de algumas de nossas amostras de c-GaN:C evidenciam a sua existência. Observando a fig. 3.7, vemos um sinal em  $584\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de duas amostras de melhor qualidade cristalina (amostras #5 e 535), que podemos atribuir a essa origem. Com o objetivo de verificar que esta linha de fato corresponde a uma vibração ressonante de C na rede do c-GaN, comparamos na Figura 3.10 alguns espectros que comprovam nossa interpretação.



**Fig. 3.10 - Espectros Raman de três amostras de c-GaN. As curvas (a) e (c) correspondem a amostras dopadas com C, crescidas com uma potência do feixe de elétrons de 70 W e 200 W, respectivamente. A curva (b) representa o espectro de uma amostra dopada com As. As linhas verticais marcam os picos que surgem a partir das inclusões hexagonais em (a), e da vibração ressonante proveniente do átomo de C na rede do GaN, em (c). As setas denotam as estruturas provenientes dos defeitos comuns às amostras dopadas com C e As.**

Na figura acima são mostrados os espectros Raman de três amostras, duas delas dopadas com C e crescidas com potência do feixe de elétrons de 70 W (a) e 200 W (c). A terceira amostra (b) é dopada com As. Os espectros são mostrados na região entre os modos TO e LO do GaN, região em que o espectro da amostra dopada com menor concentração de C (a) exibe um pico em  $568\text{ cm}^{-1}$  devido às inclusões hexagonais, e uma banda larga contínua de  $\sim 600$  a  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ , que, como já dito, resulta da baixa qualidade cristalina. No entanto, verificamos que nos espectros (b) e (c) (que correspondem, respectivamente, a amostras dopadas com As e C, este em maior dosagem), essa banda se converte quase num platô, o que significa melhora na qualidade cristalina. Quando comparamos essas duas curvas, notamos uma série de características comuns entre  $626$  e  $698\text{ cm}^{-1}$ , bem como, unicamente na amostra dopada com C, a existência de um pico em  $584\text{ cm}^{-1}$ . Este pico não pode ser identificado nem às inclusões hexagonais, presentes na curva (a), nem aos defeitos relacionados com o C, já que este não aparece no espectro da amostra dopada com As (b). Porém achamos que este sinal parece estar diretamente ligado à presença de C. Outra evidência disso é o desaparecimento desse sinal quando a concentração é grande o suficiente para a formação de complexos. Deste modo parece razoável assumir que esse pico surge de uma vibração do átomo de C substituindo um átomo de N, dentro de uma “gaiola” (*cage*) de átomos de Ga. Algo similar é visto nos espectros Raman de amostras de GaAs dopadas com C, no qual o C também substitui o elemento V: nesse caso, é bem conhecido que o C predominantemente substitui o As, onde um sinal em  $582,4\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a uma vibração localizada dos átomos de C ocupando os sítios dos átomos de As na rede do *host* GaAs<sup>113,114,115</sup>. No caso do C no GaAs, o modo observado aparece numa frequência bem acima do maior valor possível permitido para as vibrações da rede *host* ( $296\text{ cm}^{-1}$ ). Em nosso caso, o pico observado em  $584\text{ cm}^{-1}$  não é uma evidência tão direta assim já que este está localizado na região das vibrações permitidas do GaN. A pequena diferença que existe entre as massas do carbono e do nitrogênio e o fato de que a impureza refaz parcialmente as ligações químicas  $sp^3$  com os primeiros átomos vizinhos de gálio implica que a observação dos modos vibracionais seja mais difícil. É de se esperar que quando o carbono substitui o nitrogênio no GaN este induz modos vibracionais na região dos fônons *host*, provavelmente como ressonância, contrariamente ao que ocorre em GaAs, onde é muito mais fácil observar o modo de vibração localizado (*Local Vibration Mode, LVM*) induzido pela impureza carbono quando substitui o As. No entanto, lembrando que para determinar as vibrações da rede

são precisamente as forças dos primeiros vizinhos as mais importantes envolvidas, é razoável esperar que este pico possa aparecer ao redor da mesma frequência em ambos materiais (GaN:C e GaAs:C), já que em ambos casos este resultaria de vibrações de C na “gaiola” (*cage*) do Ga.

Para justificar nossa interpretação para esse modo, que aparece em alguns de nossos espectros de c-GaN:C ( $584\text{ cm}^{-1}$ ), foram realizados cálculos teóricos para investigar as frequências dos modos vibracionais do carbono substituindo o N no c-GaN, como segue: primeiramente foram utilizados o método do *VFF* (*Valence-Force-Field*) e a aproximação de carga efetiva para a interação coloumbiana de longo alcance para a determinação das curvas de dispersão e da densidade de estados dos fônons do c-GaN. Considerou-se na hamiltoniana *VFF* as interações entre os primeiros e segundos vizinhos mais próximos e as constantes de força *bond-stretching* e *bond-bending*<sup>116</sup>. Posteriormente a técnica da função de Green foi usada para tratar a perturbação introduzida pela impureza de carbono. A parte relevante da densidade de estados local introduzida pelo carbono foi calculada a partir da matriz da função de Green que cobre a região do defeito, compreendendo o átomo central de carbono, seus quatro primeiros vizinhos (Ga) e seus doze segundos vizinhos (N), na simetria  $T_d$ <sup>117,118</sup>. Os autovalores e autovetores da matriz da função de Green do cristal perturbado foram calculados em função das constantes de força da ligação do C com seus primeiros vizinhos. Encontrou-se que a banda vibracional observada no espectro Raman em  $584\text{ cm}^{-1}$  é reproduzida como um modo ressonante, com simetria  $T_2$ , quando as constantes de elasticidade são reduzidas de 20% em relação às da ligação N–Ga. Tal resultado é consistente com o fato de que, embora o C refaça ligações  $sp^3$  com os átomos de Ga vizinhos, a resultante perda de um elétron torna essas ligações mais fracas. Esperar-se-ia que ligações mais fracas levassem a uma vibração associada ao C de frequência inferior à do modo TO do *bulk*, em  $555\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, o efeito competitivo da menor massa atômica coloca a banda vibracional do C acima do modo TO do *bulk* de c-GaN como um modo ressonante. Ao situar-se no *gap* entre os modos TO e LO, numa região onde a densidade de estados vibracionais é baixa, tal frequência seria de detecção mais fácil.

Para resumir podemos dizer que foi demonstrado que o pico situado em  $584\text{ cm}^{-1}$  é na verdade um modo vibracional ressonante tri-degenerado de C quando substitui N no c-GaN. Este resultado foi obtido a partir da comparação entre espectros Raman de amostras dopadas com diferentes concentrações de C e apoiando os mesmos com cálculos teóricos usando o método *VFF* com sucesso.

### 3.5 Conclusões

As técnicas de PL, PLE e PR foram usadas com êxito para investigar nossas amostras de c-GaN intrínsecas. Achemos o valor de energia do ponto crítico da transição principal, assim como a sua dependência com a temperatura. Verificamos que nossos resultados se mostraram consistentes com os achados por outros autores, em camadas de c-GaN depositadas sobre substratos de MgO<sup>90</sup> e SiC/Si<sup>91</sup>. Foi encontrado um valor de  $\Gamma$  para a transição principal invariável com a temperatura e muito maior do que o encontrado nas referências citadas, o que atribuímos à presença de distorções e *strain* inhomogêneo residual, que apresentam nossas amostras, o qual estimamos que seja aproximadamente de 1%. A comparação entre as técnicas de PR e PL nos levou diretamente à diferença de 14 meV, valor que atribuímos à energia de ligação do complexo do éxciton ligado ao aceitador neutro. Comprovamos também que nossas camadas de c-GaN/GaAs são compostas principalmente pela fase cúbica, apresentando algumas inclusões do material hexagonal.

A partir da análise das amostras cúbicas de GaN:C por PL, PLE e espectroscopia Raman obtivemos que a qualidade cristalina das amostras dopadas com C resulta ser melhor do que a da amostra não intencionalmente dopada. Este comportamento também ocorre mesmo para as amostras crescidas com as maiores potências do feixe de elétrons usado para evaporar a grafite. Estes resultados aparentam ser, sem dúvida alguma, uma consistente verificação da forma na qual as impurezas de C são incorporadas na rede do c-GaN durante o crescimento por *plasma assisted MBE*: os átomos do elemento C entram preferencialmente nos sítios das vacâncias de N melhorando assim a qualidade cristalina do material em geral. Por um outro lado foi possível introduzir dopagem tipo “p” controlada, da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , neste material.

Neste ponto, devemos uma vez mais lembrar a importância do estudo do material cúbico, já que embora sempre esteja presente a dificuldade na obtenção de material de alta qualidade, que impede este possa ser empregado com sucesso para a construção de dispositivos optoeletrônicos, *LEDs*, *lasers*, etc. (casos em que o h-GaN sempre será muito melhor). No entanto, este parece ter um futuro promissor para o emprego em dispositivos de microeletrônica (devido à alta mobilidade que este apresenta) e também como substrato no crescimento de materiais ferroelétricos (por exemplo, PbTiO<sub>3</sub>), cuja estrutura é cúbica, de modo que seria muito conveniente crescê-los sobre um material também cúbico. A chave para o sucesso na aplicação do material

cúbico no crescimento destes óxidos é a obtenção de c-GaN com razoável qualidade cristalina, o que daria vantagem a este material em relação ao h-GaN. Todos os resultados obtidos neste capítulo evidenciam progressos no caminho da obtenção de melhor qualidade cristalina do c-GaN, na dopagem tipo *p* e no objetivo final: a aplicação com sucesso deste material em dispositivos.

É importante salientar que o emprego de técnicas ópticas foi suficiente para a obtenção de todas as informações e conclusões deste trabalho, o que evidencia a importância das mesmas para a análise de GaN e para estudar as propriedades vibracionais do carbono como impureza, as quais nos permitem a identificação das estruturas microscópicas da mesma e dos seus complexos. Também é bom ressaltar que pela primeira vez a técnica de PLE foi usada para analisar o material cúbico e que a mesma mostrou-se ser muito eficaz para monitorar a qualidade cristalina, já que por meio dela foi possível investigar as inclusões e os defeitos relacionados com o *strain* no c-GaN.

# Capítulo 4

## 4. c-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N

### 4.1 Introdução

Atualmente, os dispositivos emissores de luz que existem no mercado (*LDs* e *LEDs*) são baseados na fase hexagonal do grupo dos nitretos. A maior parte destes apresenta como característica comum uma camada de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N como zona ativa<sup>41</sup>. Embora esses dispositivos sejam produzidos comercialmente, o mecanismo de como ocorre a geração de luz é ainda hoje um assunto em discussão. A controvérsia se deve ao fato de que a luminescência obtida a partir dos *QWs* de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N é observada para energias significativamente menores que a do gap da própria liga, medida por absorção (*redshift*). Esse *redshift* tem sido explicado como sendo devido a éxcitons localizados em regiões ricas em índio, sugerindo-se que são formados pontos quânticos (*QDs*) dentro da própria liga da matriz<sup>119,120</sup>. Outra explicação para tal fenômeno é a de que tais deslocamentos se originem a partir de estados *band tail* em *strained QWs* de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, os quais são induzidos por campos piezoelétricos e polarizações espontâneas<sup>121</sup>. Entretanto, na fase cúbica a situação é diferente: dado que a simetria dessa fase é maior, essas polarizações não existem, e, além do mais, pela simetria das ligações na mesma, quando esta é crescida na direção (100) o efeito piezoelétrico se cancela. Em vista disso, Chichibu *et al.*<sup>122</sup> estudaram *QWs* de c-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N com o objetivo de esclarecer o mecanismo exato de geração de luz nos dispositivos optoeletrônicos que usam In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N como fase ativa, já que desta forma se elimina a modulação devida aos campos induzidos por *strain* e por polarizações espontâneas.

A presença de fases ricas em In, nas camadas de InGaN, as quais originam-se a partir de efeitos de separação de fase já era conhecida<sup>32,123,124,125</sup>. Em um trabalho posterior realizado por V. Lemos *et al.*<sup>126</sup> foi observado inequivocamente pela primeira vez o papel de *QDs* (formados por zonas ricas em índio nas camadas de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N) nos processos de emissão de luz, em experimentos de ressonância de espalhamento Raman. Em um trabalho publicado recentemente por Cheong *et al.*<sup>127</sup>, os autores também atribuíram a forte emissão das amostras formadas por *QWs* de InGaN/GaN à recombinação dos éxcitons da região dos *QDs*.

Em suma, apesar de alguns autores atribuírem o *redshift* das emissões dos *QWs* de h-InGaN a éxcitons localizados em *QDs* de índio, esse efeito pode ser devido aos campos citados (polarizações espontâneas e campos piezoelétricos). Entretanto, já que no material cúbico crescido na direção (001) esses campos são desprezíveis ou não existem, é mais plausível que o confinamento de portadores nos *QDs* seja a razão do *redshift*. Para tanto, é importante estudar o mecanismo exato de geração de luz nos *QDs* na fase cúbica de InGaN e os detalhes da formação, estrutura, dimensão e propriedades dos mesmos, com a finalidade de encontrar melhores condições de desempenho dos dispositivos e ampliação da faixa de emissão para comprimentos de onda maiores.

## 4.2 Crescimento do c-InGaN e descrição das amostras estudadas.

As amostras que estudamos foram crescidas sobre substratos de GaAs (001) por um sistema de *MBE Riber-32*, equipado com células de *Knudsen* que proporcionam fluxos de In e Ga na forma elementar. Para o nitrogênio, foi usada uma fonte *Oxford Applied Research CARS 25 RF* de plasma ativado. Durante o crescimento, o processo foi monitorado continuamente por difração de elétrons refletidos de alta energia (*RHEED*). Maiores detalhes sobre o crescimento podem ser encontrados na referência<sup>128</sup>.

A estrutura das amostras tem em comum uma camada *buffer* de GaN de 300 nm depositada no substrato de GaAs, à temperatura de 720 °C, sobre a qual cresceu-se uma camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de 30 nm; para finalizar a estrutura, depositou-se uma camada de GaN de 30 nm. Essas duas últimas camadas foram crescidas à temperatura de 600 °C. A razão de crescimento foi de 60 nm/h e o fluxo de In foi variado entre  $0,5 \times 10^{13}$  e  $6 \times 10^{13}$  átomos. $\text{s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ . O esquema mostrado na Figura 4.1 mostra um desenho geral das mesmas.

Para evitar inclusões da fase hexagonal em nosso material, as camadas foram crescidas controlando cuidadosamente as condições estequiométricas. Posteriormente ao crescimento das amostras, verificou-se, através de medidas de PL com excitação por laser de  $\text{Ar}^+$  emitindo a 361 nm (3,43 eV), não haver nenhum sinal de luminescência acima do *gap* do c-GaN, região em que a fase hexagonal luminesce (*gap* em 3,4 eV). Esse resultado concorda com a análise feita por difração de raios X de alta resolução (*High Resolution X-Ray Diffraction, HRXRD*), a qual mostrou que a concentração de inclusões hexagonais está abaixo do limite de detecção do método ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  concentração de inclusões hexagonais no volume)<sup>128</sup>.

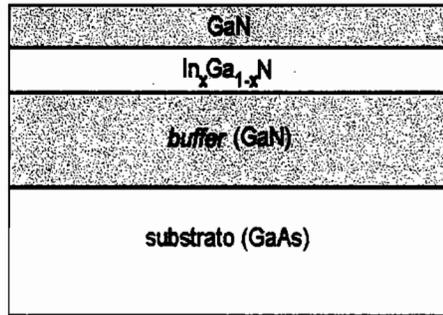


Fig. 4.1 - Esquema da estrutura geral das amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  estudadas.

### 4.3 Resultados experimentais

Apresentaremos nesta seção os resultados obtidos no estudo de quatro heteroestruturas de c-GaN/InGaN/GaN (*Double Heterostructure, DH*). A Tabela V abaixo apresenta as mesmas com a respectiva composição de In da liga:

Tabela V. Estrutura das amostras estudadas com a respectiva composição  $x$ .

Amostra	$x$ ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ )
#1 (436)	$0,33 \pm 10^{-3}$
#2 (438)	$0,27 \pm 10^{-3}$
#3 (530)	$0,14 \pm 10^{-3}$
#4 (528)	$0,09 \pm 10^{-3}$

Primeiramente as quatro amostras foram analisadas estruturalmente pela técnica de HRXD. A Figura 4.2 mostra a distribuição de intensidade de raios X no espaço recíproco (*Reciprocal Space Map, RSM*) das reflexões assimétricas (-1-1 3) de Bragg para a amostra #1. Na figura observa-se três máximos de intensidade: um proveniente das camadas de c-GaN, um outro da camada de InGaN(1), com concentração  $x = 0,33$  de In e um último sendo uma reflexão mais fraca que atribuímos a uma fase rica de InGaN(2), com  $x = 0,56$ , a qual forma-se no processo de crescimento. Para facilitar a análise, incluímos também na figura as posições das reflexões de Bragg calculadas para c-GaN, c-InN e c-InN pseudomórfico ao c-GaN (por este encontrar-se completamente tensionado sobre o GaN). As linhas tracejadas correspondem ao InGaN parcialmente relaxado para uma dada composição de In. Frente a essas informações, a análise dos resultados nos leva a concluir que: a camada do InGaN(1) é parcialmente relaxada com relação ao GaN (já que a reflexão da mesma está deslocada na direção do GaN) e a fase

rica do material, o InGaN(2), tem o mesmo parâmetro de rede no *in-plane* do que o GaN, o que mostra que esta segunda fase está totalmente tensionada, de modo que é pseudomórfica ao GaN.

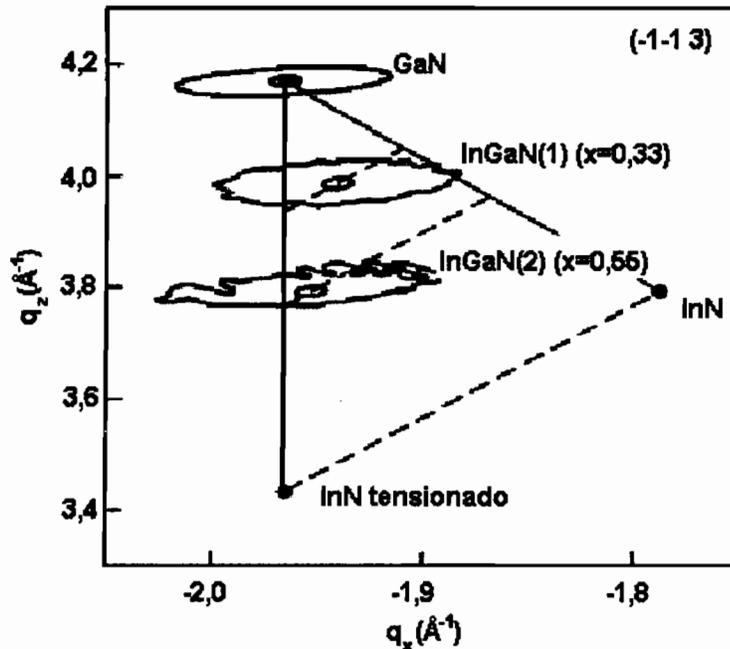


Fig. 4.2 - RSM dos reflexos assimétricos de Bragg (-1-1 3) da amostra #1. As curvas representam contornos de iso-intensidade do máximo de cada pico e de sua metade: barreira de GaN, camada de InGaN(1) e fase rica em índio InGaN(2). Os pontos indicam as posições calculadas para as reflexões de Bragg do GaN e do InN relaxado e pseudomórfico. Os tracejados representam linhas de relaxação das camadas de InGaN para uma dada composição.

As outras três heteroestruturas estudadas (amostras #2, #3 e #4) foram crescidas nas mesmas condições da primeira, mas com diferentes fluxos de In. Os RSMs mostraram características similares às da amostra #1: a) um máximo devido às camadas de c-GaN; b) um máximo ligado ao c-InGaN(1) parcialmente relaxado com a reflexão deslocada em relação ao c-GaN, sendo que cada um deles apresenta a concentração específica para cada amostra [#2 ( $x = 0,27$ ), #3 ( $x = 0,14$ ) e #4 ( $x = 0,09$ )]; c) e, por último, outra reflexão mais fraca devida à segunda fase do c-InGaN, completamente *strained* com relação ao c-GaN, na mesma posição relativa do espaço recíproco da amostra #1. Este último fato significa que as quatro amostras apresentam uma segunda fase de InGaN rica em In com aproximadamente a mesma composição ( $x = 0,55$ ) para todas elas. A Tabela VI indica o conteúdo de In em cada amostra, para ambas fases, obtido a partir dos espectros de RSM, e o fluxo desse elemento durante o crescimento.

Analisando os dados da tabela podemos verificar que o aumento do fluxo de In é acompanhado pelo aumento do conteúdo desse elemento na camada de InGaN(1), enquanto que sua concentração na fase rica, InGaN(2), se mantém praticamente invariável.

**Tabela VI. Fluxo de In usado no crescimento por MBE das heteroestruturas estudadas e conteúdo de In correspondente a cada fase:  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(1)$  e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(2)$ , medido por HRXD. A unidade de  $J_{\text{In}}$  é  $\text{átomos}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  e a de  $\text{FWHM}_{q_z}$   $\text{Å}^{-1}$ .**

Amostra	$J_{\text{In}}$	$x[\text{InGaN}(1)]$	$x[\text{InGaN}(2)]$	$\text{FWHM}_{q_z}$
#1	$6 \times 10^{13}$	$0,33 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	$0,046 \pm 0,005$
#2	$3 \times 10^{13}$	$0,27 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$	$0,036 \pm 0,005$
#3	$1 \times 10^{13}$	$0,14 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,01$	$0,066 \pm 0,005$
#4	$0,5 \times 10^{13}$	$0,09 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,01$	$0,066 \pm 0,005$

As amostras também foram estudadas por PL. Visto que o *gap* do c-InGaN é inferior ao do c-GaN, a excitação foi feita com a energia de 2,96 eV, inferior à deste último, com a finalidade de evitar um mascaramento causado pela luminescência do c-GaN.

A Figura 4.3 mostra os espectros de PL das quatro amostras estudadas à temperatura ambiente. Chama a atenção que o pico principal de luminescência localiza-se entre 2,3 e 2,4 eV, e que este quase não se movimenta nos quatro espectros, havendo apenas ligeiro deslocamento para energias maiores (*blueshift*) de aproximadamente 100 meV com a diminuição do conteúdo de In na camada de InGaN(1).

As posições dos picos nos espectros foram comparadas com os valores calculados pela expressão (4.1) abaixo, que relaciona o *gap* da liga com sua composição. Para isto, usou-se valores do *gap* de c-GaN ( $E_g = 3,215$  eV) medido por refletividade e elipsometria, e apesar das controversas<sup>129</sup> para o valor do *gap* do c-InN, assumiu-se um valor de 1,8 eV para este. A curva de  $E_g$  em relação a  $x$  foi ajustada com um parâmetro de *bowing*,  $b=1,4$  eV<sup>130</sup>.

$$E_g(x) = (1-x) \cdot E_g(\text{GaN}) + x \cdot E_g(\text{InN}) - 1,4\text{eV} \cdot x \cdot (1-x) \quad (4.1)$$

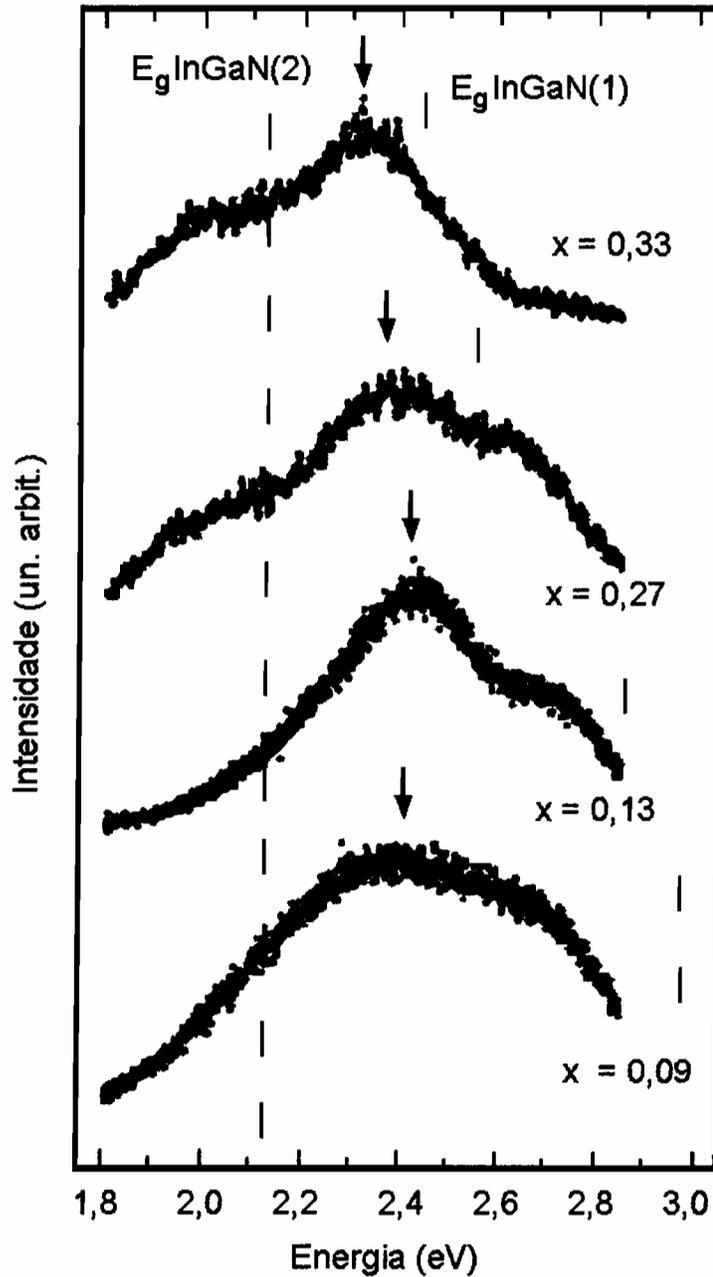


Fig. 4.3 - Espectros de PL das quatro amostras estudadas, à temperatura ambiente. As setas marcam a posição do máximo de emissão. O conteúdo de In e a energia do *gap* das camadas de InGaN(1) são indicados por linhas verticais. O valor esperado do *gap* de energia da fase rica em In tensionada, InGaN(2), é sinalizado pela linha tracejada.

Como resultado, verifica-se que as posições dos picos de PL estão substancialmente deslocados para energias menores (*redshift*), se comparados com o *gap* de energia do InGaN(1), obtido a partir da expressão acima (denotados na figura por linhas verticais). De forma similar, constata-se que esses picos se localizam bem acima do *gap* da fase rica em índio, InGaN(2), mesmo com o acréscimo de um termo correspondente ao *strain*. Partindo da equação (4.1), obtemos o valor de energia de transição de 2,09 eV, que é o *gap* para camadas de c-InGaN relaxadas. Mas, como as

medidas de *HRXD* nos levaram a concluir que o InGaN(2) é pseudomórfico ao GaN, devemos somar ao *gap* o efeito que a compressão biaxial produz sobre os níveis de energia. Considerando que a variação  $\Delta E_g$  da energia do *gap* devida ao *strain* biaxial “*in-plane*”  $\varepsilon_{//}$  é dada por:

$$\Delta E_g = 2a \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \cdot \varepsilon_{//} - b \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \cdot \varepsilon_{//}, \quad (4.2)$$

o valor de  $\Delta E_g$  obtido é de 40 meV para uma deformação  $\varepsilon_{//} = 0,05$ <sup>131</sup>. Nesta expressão,  $a$  e  $b$  são as constantes de deformação do potencial ( $a_{GaN} = -6,4 eV$ ,  $a_{InN} = -5 eV$ ,  $b_{GaN} = -2,67 eV$ ,  $b_{InN} = -1,2 eV$ ) e  $c_{11}$  e  $c_{12}$  as constantes elásticas ( $c_{11}(GaN) = 296 GPa$ ,  $c_{11}(InN) = 184 GPa$ ,  $c_{12}(GaN) = 296 GPa$ ,  $c_{12}(InN) = 116 GPa$ <sup>132,133,134</sup>). Os valores de  $a$ ,  $b$ ,  $c_{11}$  e  $c_{12}$  para o c-InGaN(2) foram obtidos por interpolação linear entre os valores do c-GaN e do c-InN, respectivamente. O resultado obtido para  $\Delta E_g$ , quando somado à energia do *gap* de c-InGaN(2) relaxado ( $E_g = 2,09 eV$ ) dá um total de 2,13 eV para a fase c-InGaN(2) *strained*, o qual está indicado na Figura 4.3 pela linha tracejada. Mesmo levando em consideração o efeito que a compressão biaxial produz sobre os níveis de energia, o resultado obtido é 100 meV inferior ao dos máximos de emissão da linha de luminescência dominante na figura.

Também, para descartar uma possível luminescência do *buffer* de c-GaN de 300 nm foi feita a PL do mesmo excitando-o com uma energia de 2,96 eV, menor que o *gap* do c-GaN. O resultado foi a ausência de qualquer emissão ao redor de 2,4 eV, onde localiza-se a luminescência principal dos espectros de nossas amostras.<sup>135</sup>

Em suma, não é possível atribuir os máximos de emissão dos espectros nem às transições de energia do *gap* do c-InGaN(1) nem às do c-InGaN(2) *strained*. Em vista disso, interpretamos esse resultado assumindo que a luminescência observada ao redor de 2,3 – 2,4 eV se deve à recombinação radiativa dos elétrons localizados em *QDs strained* na fase rica em In, os quais estão embebidos no c-InGaN(1). Como nos nitretos cúbicos do grupo-III não existem polarizações espontâneas ou campos piezoelétricos induzidos (quando crescidos na direção (100)), acreditamos que a diferença entre o *gap* do c-InGaN(2) *strained* e as energias dos picos de luminescência é igual à energia de confinamento ou localização dos elétrons ( $E_{loc}$ ). Esse fato é sustentado por medidas de micro Raman feitas por Lemos *et al.*<sup>126</sup> em camadas de c-InGaN de 300 nm de espessura, as quais revelaram claras evidências da segregação de In formando *QDs*.

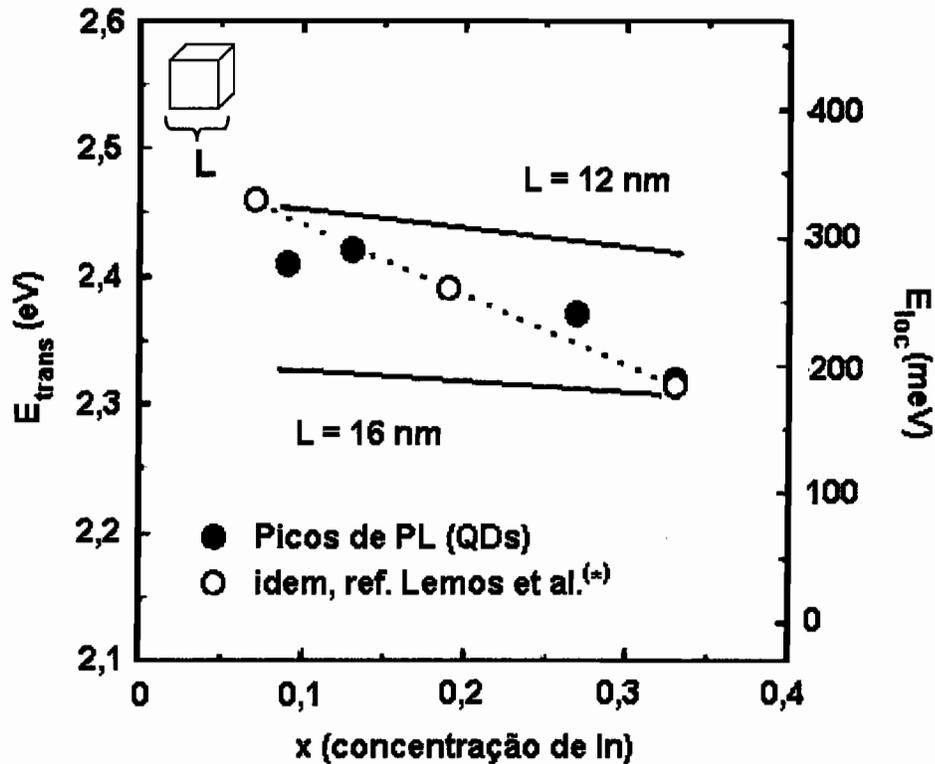


Fig. 4.4 - Os círculos cheios indicam os valores experimentais do pico principal de energia nos espectros de PL (eixo vertical da esquerda) versus o conteúdo de In nas camadas de  $c\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , a 300K. A linha pontilhada é apenas um guia. Os círculos vazios denotam a posição do sinal de PL de camadas de  $c\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de 300 nm de espessura, obtidos a partir da \*Ref. 126. As linhas contínuas representam as energias de PL calculadas, assumindo uma emissão proveniente de caixas quânticas de  $c\text{-In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{N}$  de aresta L. O lado direito da escala do gráfico mostra a energia de localização dos pontos quânticos de  $c\text{-In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{N}$ .

A Figura 4.4 acima mostra em círculos cheios os valores de  $E_{loc}$  (eixo vertical da direita) versus o conteúdo de In na camada de  $c\text{-InGaN}(1)$  obtidos ao subtrair das energias do pico principal de luminescência o valor do *gap* do  $c\text{-InGaN}(2)$  strained (observe-se a escala direita da figura e os pontos experimentais no gráfico que marcam as emissões para cada amostra). Para efeito de comparação, apresenta-se em círculos vazios os valores das transições extraídos da referência 126 para camadas de  $c\text{-InGaN}$  de 300 nm. Os resultados mostram uma evidente diminuição da  $E_{loc}$  com o aumento do conteúdo de In na camada de  $c\text{-InGaN}(1)$ . Para explicar esta variação devemos considerar dois fatores: a) redução da energia de localização devida à diminuição do potencial de confinamento  $V_0$ , o qual é igual à diferença entre as energias do *gap* das duas fases de  $c\text{-InGaN}$  presentes no material ( $V_0 = E_{gap[\text{InGaN}(1)]} - E_{gap[\text{InGaN}(2)]}$ ); e b) variação do tamanho dos *QDs*.

Para saber o quanto o primeiro fator influencia o valor da energia de localização usou-se um modelo simples de cálculo de energia de transição entre estados fundamentais, assumindo um confinamento quântico 3D em forma de um cubo de aresta  $L$ . As duas linhas contínuas da Figura 4.4 mostram as energias da transição calculadas para  $L=12$  e  $16$  nm com a variação do conteúdo de In na fase c-InGaN(1). Observando-se as linhas calculadas para ambos valores de  $L$  encontramos somente uma pequena redução nas energias de localização quando o potencial de confinamento  $V_0$  diminui de  $770$  meV para a amostra  $x=0,09$  para  $330$  meV para a de  $x=0,33$ . Esta pequena variação observada na figura não justifica os valores de  $E_{loc}$  achados por nós experimentalmente, de modo que o primeiro fator não explica o fenômeno. A variação observada nos picos de luminescência deve, portanto, estar relacionada com a diminuição do tamanho dos cubos quânticos num fator de  $1,4$  (igual à razão entre  $16$  e  $12$  nm, vide Figura 4.4). Esta hipótese foi corroborada experimentalmente pelos resultados obtidos por *HRXRD*, os quais mostram uma diminuição da *FWHM* na direção  $q_z$  das reflexões de Bragg de InGaN(2) com o aumento do conteúdo de In na fase InGaN(1), (vide Tabela VI). Uma vez que o *half width* das reflexões de Bragg em cristais tipo mosaico é proporcional ao inverso do tamanho do cristal, aplicando isto a nossos cubos quânticos obtemos uma variação aproximada do tamanho do cubo de  $1,5$ . Este valor coincide aproximadamente com o encontrado a partir da combinação do modelo simples de cálculo de energia de transição entre estados fundamentais (assumindo o confinamento quântico 3D em um cubo de aresta  $L$ ) com os resultados obtidos por PL (vide Figura 4.4).

Concentraremos-nos agora nos possíveis mecanismos que podem estar atuando na formação da fase rica no processo de crescimento do c-InGaN. Existem dois modelos teóricos principais usados para explicar os processos que levam à formação de estruturas ricas em In, tipo *QD*, nas camadas de c-InGaN. O modelo original focaliza-se na ocorrência da separação de fase no *bulk*, chamada também de decomposição espinodal<sup>136</sup>. Cálculos teóricos de diagramas de fase de c-InGaN *bulk*<sup>137,138,139</sup> revelaram um grande *gap* de miscibilidade à temperatura de crescimento epitaxial de c-InGaN, o que significa que precisar-se-ia de muita energia para manter a liga. Porém, é questionável se a hipótese do equilíbrio termodinâmico é válida para os crescimentos por MBE e MOCVD. Mesmo sendo termodinamicamente possível a ocorrência da decomposição espinodal neste material, à temperatura de crescimento, a mesma é improvável devido à relativamente baixa auto-difusão no *bulk* que apresenta o átomo de

In no c-InGaN, criando desta forma uma significativa barreira cinética para a segregação do In no *bulk*.

O segundo modelo teórico proposto, chamado de modulação lateral da composição induzida na superfície (*surface-induced Lateral Composition Modulation, LCM*)<sup>140,141</sup>, parece ser mais aplicável em nosso caso, especialmente considerando evidências obtidas recentemente por STM (*Scanning Tunnelling Microscopy*) em estudos realizados em superfícies de h-InGaN (0001)<sup>142</sup>. Essa modulação tem sua origem nas variações do *strain* superficial, as quais surgem a partir de uma instabilidade na morfologia de superfície num sistema tensionado<sup>140,141</sup>. Tais variações fazem com que ad-átomos de determinado elemento segreguem-se na superfície, formando assim as mencionadas regiões ricas, o que ajuda a diminuir o *strain* superficial. Os autores da referência 142 observaram a formação espontânea de inhomogeneidades nanométricas da composição de In em superfícies de h-InGaN (0001) e supuseram que a formação espontânea dos aglomerados nanométricos de In é causada pelo *strain* na superfície da camada. Uma vez que a mobilidade do átomo de In adsorvido na superfície é grande, é possível assumir que haja segregação formando aglomerados ricos de In durante o crescimento de uma monocamada. Desta forma, à medida que o crescimento progride, estes aglomerados ficam imersos no volume do material<sup>142</sup>, formando-se as ditas flutuações da composição de In no *bulk*.

Para esclarecer o processo de formação da fase rica em In tipo *QDs* e elucidar qual destes dois possíveis mecanismos melhor se aplica, nossas amostras foram submetidas a uma seqüência de tratamentos térmicos (*annealing*) sucessivos, entre e após os quais efetuou-se medidas de caracterização óptica e estrutural. Os tratamentos foram feitos durante 10 h, com temperaturas variando entre 450 e 1000°C em degraus de 50°C. Para evitar a difusão de As pelo substrato de GaAs durante o processo de *annealing*, a parte anterior deste foi coberta com uma camada de GaN.

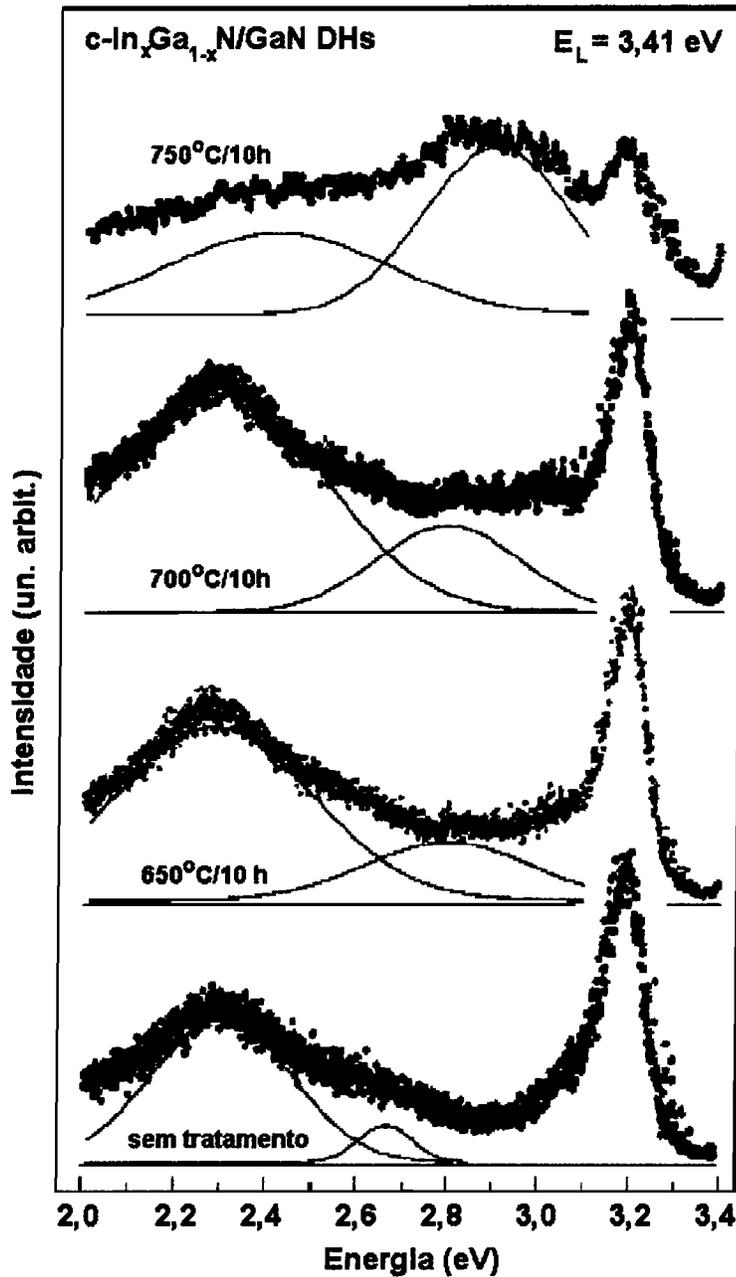


Fig. 4.5 - Espectros de PL à temperatura ambiente da amostra #1 ( $x = 0,33$ ) antes e depois do *annealing* às temperaturas de 650, 700 e 750°C por 10h. A emissão ao redor de 2,3 eV vem da fase rica em In tipo *QD*. O pico em 3,2 eV é a luminescência do *buffer* de c-GaN.

A Figura 4.5 mostra alguns dos espectros de PL da amostra #1 ( $x = 0,33$ ) antes e depois dos tratamentos térmicos. Todos os espectros foram normalizados pelo máximo de intensidade do pico do c-GaN em 3,2 eV. Lembrando que a luminescência dominante ao redor de 2,3 eV em nossas amostras não tratadas termicamente foi identificada como sendo uma emissão proveniente dos *QDs*, que se formam na fase rica em In<sup>128</sup>, observamos que esta emissão também é encontrada nos espectros das mesmas amostras

após o processo de *annealing*, destacando que nem a forma do pico nem a energia do mesmo são afetadas pelo processo de aquecimento, mesmo para temperaturas superiores à do crescimento da camada (600°C) [vide na Figura 4.5 as curvas de 650°C/10h e 700°C/10h]. Porém, assim que o degrau de 700°C/10h é superado, um segundo pico de PL aparece ao redor de 2,8 eV, como se vê na própria figura no espectro de 750°C/10h. Esta nova linha que surge a 2,8 eV domina os espectros de todas as amostras a partir do *annealing* de 750°C, enquanto a luminescência característica a 2,3 eV se alarga e sua intensidade se reduz significativamente, o que indica uma mudança estrutural nas amostras a partir de certa temperatura. Assumindo que a emissão ao redor de 2,8 eV vem de uma camada homogênea de c-InGaN, podemos usar a expressão da dependência do *gap* de energia *versus* o conteúdo de In (Eq.4.1) para estimar a composição da mesma, obtendo-se  $x=0,2$ . Esta redução de  $x$  sugere a ocorrência de difusão de In nas camadas a partir de uma certa temperatura. Antes de explicarmos a possível causa dessa diminuição do conteúdo de In e o que pode estar acontecendo no material apresentaremos o estudo estrutural feito por *HRXRD* nas mesmas amostras depois de tratadas termicamente.

A Figura 4.6 a seguir mostra o *RSM* das reflexões (-1 -1 3) assimétricas de Bragg para uma das quatro amostras *DH* de c-InGaN/GaN ( $x=0,33$ ) antes e depois do tratamento térmico. Como já foi discutido, as medidas de *HRXRD* feitas para nossas amostras não tratadas revelaram duas reflexões principais, uma forte que vem do c-InGaN(1) (correspondendo a  $x=0,33$ ) e uma mais fraca atribuída à fase mais rica  $x=0,56$  (a qual resultou ser a mesma para as quatro amostras estudadas)<sup>128</sup>. Podemos ver no *RSM* da amostra que foi tratada por 10 h a 700°C que as reflexões de Bragg permanecem praticamente invariáveis em posição e intensidade. O mesmo observa-se nos *RSMs* da própria amostra para outras temperaturas e para as três amostras restantes, exceto nos tratamentos térmicos feitos para degraus de temperaturas maiores que 750°C, nos quais a intensidade do pico de Bragg da fase rica em In ficou abaixo do limite de detecção do equipamento. Estes resultados são de grande importância, já que revelam que a composição e a estrutura dos *QDs* é estável mesmo para temperaturas de *annealing* superiores à temperatura de crescimento, e ao mesmo tempo coincidem com o resultado obtido por PL, segundo o qual a partir de uma certa temperatura de *annealing* tais fases ricas sofrem uma transformação.

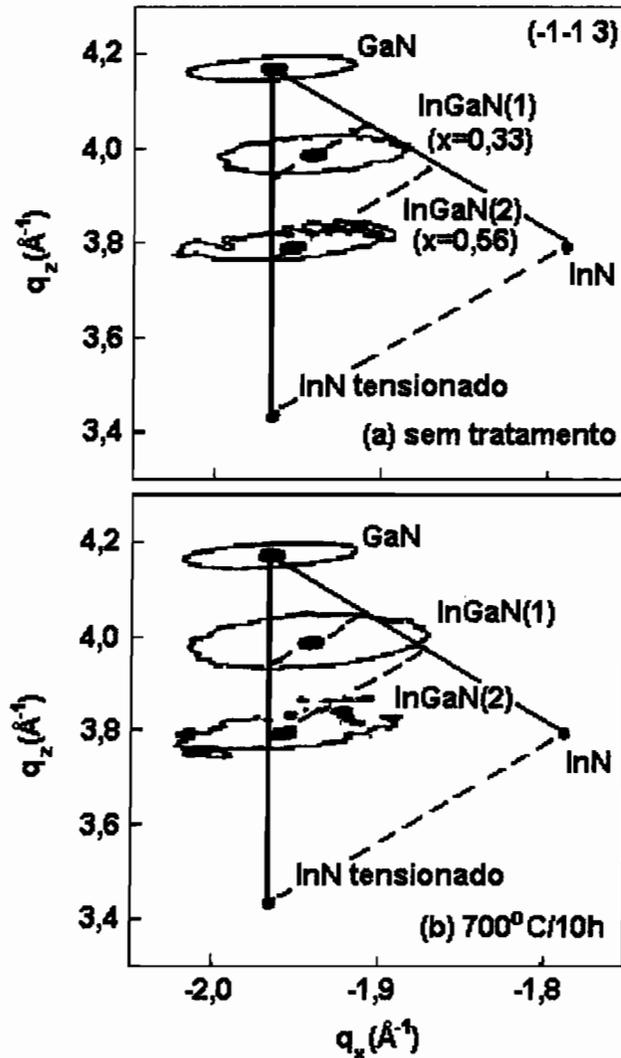


Fig. 4.6 - RSM das reflexões assimétricas de Bragg (-1-1 3) da amostra #1,  $x = 0,33$ , antes e depois de *annealing* a 700°C por 10h. As curvas representam contornos de iso-intensidade do máximo de cada pico e de sua metade.

Para apoiar os resultados obtidos por PL e HRXRD nas amostras após tratamento térmico, foram realizadas medidas de espalhamento Raman. A Figura 4.7 mostra os espectros de micro Raman para a própria amostra de c-InGaN/GaN DH #1 ( $x=0,33$ ) sem *annealing* e para a mesma depois de 11 h a 600°C e de 2 h a 1000°C. Os espectros foram obtidos em geometria *backscattering* usando como fonte de excitação um *laser* com energia 2,41 eV. As frequências dos fônons, indicadas por setas, foram determinadas assumindo as linhas Raman como Lorentzianas. Os fônons do c-GaN TO ( $555 \text{ cm}^{-1}$ ) e LO ( $741 \text{ cm}^{-1}$ ), são claramente identificados nos três espectros<sup>109</sup>. Os outros picos presentes no espectro da amostra não tratada (espectro de baixo na Figura 4.5, que corresponde à amostra *as grown*, isto é, sem o tratamento térmico) correspondem aos fônons LO da camada de c-InGaN(1) e da fase rica c-InGaN(2). Considerando um estudo anterior de nosso grupo<sup>123</sup> realizado por Tabata *et al.* no qual encontra-se um

comportamento linear entre as frequências dos fônons e o conteúdo de In, podemos achar por interpolação nessa curva a composição específica da liga para as frequências dos fônons presentes em nossos espectros. Tal interpolação deu como resultado  $x=0,36$  para a camada de c-InGaN(1), e  $x=0,58$  para a fase rica em In, ambos em boa concordância com os valores obtidos por *HRXRD* (vide Figura 4.7). A banda larga que se estende entre aproximadamente  $575$  e  $725\text{ cm}^{-1}$  e mascara parcialmente as linhas dos fônons LO das duas fases do c-InGaN pode ser causada pela densidade de estados de fônons existente, a qual é ativada por defeitos na camada<sup>143</sup>. Além disto, observamos no espectro central da figura que o tratamento térmico feito a  $600^{\circ}\text{C}/10\text{h}$  não traz mudanças nos valores das frequências dos fônons LO da camada nem da sua fase rica, somente as intensidades dos picos estão ligeiramente diminuídas, fato este que deve estar relacionado com o *onset* de difusão dos átomos de In da fase rica para a camada de c-InGaN.

Vemos ainda na Figura 4.7 que o espectro de micro Raman da própria amostra após *annealing* a  $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$  aparece totalmente modificado. Comprovamos, após analisar os espectros de todas as amostras, que à medida que a temperatura de *annealing* aumenta, a intensidade do pico de Raman devido à fase rica em In ( $x=0,58$ ) diminui, o que interpretamos como sendo devido à difusão de In dos aglomerados ricos no elemento para a camada de c-InGaN. No espectro da amostra tratada a  $1000^{\circ}\text{C}$ , o pico de Raman localizado em  $710\text{ cm}^{-1}$ , o qual está associado com a camada de c-InGaN(1) ( $x=0,36$ ), mostra um pronunciado deslocamento para valores de  $x$  menores com o aumento da temperatura de *annealing*. O fato de se observar uma redução do conteúdo de In nas camadas de fase c-InGaN(1), de  $x=0,33$  para  $x=0,2$  também pode estar evidenciando uma difusão adicional de átomos de In para a barreira entre o c-GaN e as camadas de c-InGaN.

Após analisar por PL (Figura 4.5), *HRXRD* (Figura 4.6) e espalhamento Raman (Figura 4.7) as amostras tratadas termicamente, constatamos evidências claras da ocorrência de difusão nas mesmas a partir de uma certa temperatura, seja da fase rica para as camadas de c-InGaN(1) ou destas para a barreira de c-GaN.

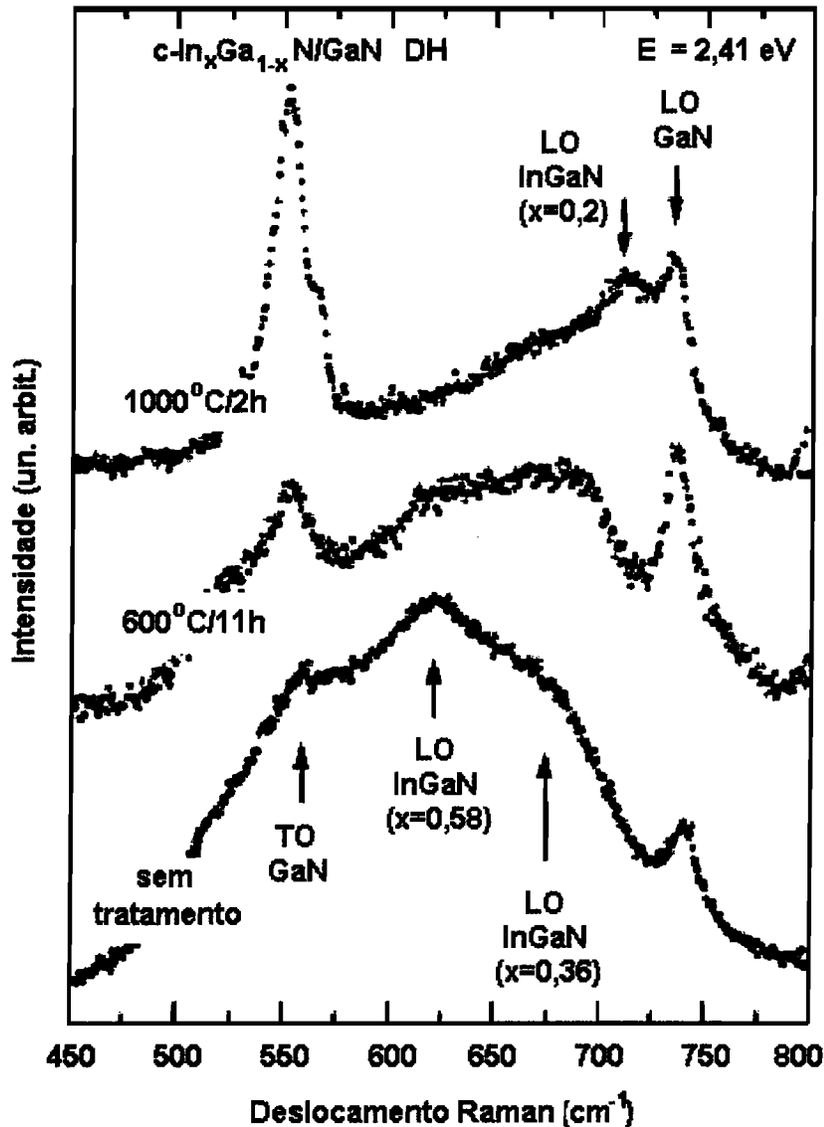


Fig. 4.7 - Espectro de Raman da amostra #1 antes do tratamento térmico e após tratamento a 600°C/11h e 1000°C/2h. As setas indicam as frequências dos fônons dos modos TO e LO do c-GaN e dos modos LO da camada de c-InGaN ( $x = 0,33$ ) e da fase rica em In ( $x = 0,56$ ), valores estes nominais.

A respeito do processo de difusão em si, embora não seja conhecido o coeficiente de difusão *bulk* do In no c-InGaN, esse parâmetro foi medido em h-InGaN e é igual a  $1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a 900°C, tendo uma energia de ativação de 3,4 eV para a difusão do *adatom* de  $\text{In}^{144}$ . Esse pequeno valor do coeficiente de difusão no *bulk* resulta numa barreira cinética para os átomos de In. Extrapolando o coeficiente do In à temperatura de crescimento do c-InGaN (600°C), obtemos um comprimento de difusão menor do que 0,1 Å, o que sugere a impossibilidade de uma difusão aparente durante o processo de crescimento, em acordo com nossa verificação experimental. Entretanto, para 750°C e após 10h de *annealing*, encontramos (usando o mesmo raciocínio) um coeficiente de difusão linear de 100 Å, e, portanto, nesse caso, assim como bem acima

dessa temperatura, este simples cálculo revela que o átomo de In difunde-se consideravelmente bem, o que também concorda com nossos resultados experimentais.

Resumindo, o comportamento observado pode ser explicado por uma auto difusão dos aglomerados ricos em In para a camada de c-InGaN circunvizinha, assim como também por uma difusão adicional dos átomos de In para a barreira de c-GaN. Isto explica a luminescência ao redor de 2,8 eV que encontramos no espectro de PL da amostra tratada a 750°C por 10 h (vide Figura 4.5), a qual pode estar relacionada com a emissão do *gap* de uma camada regenerada de conteúdo de In  $x=0,2$ . Isto é confirmado por medidas de micro-Raman da amostra tratada a 1000°C por 2h (Figura 4.7), a qual exibiu somente um pico de fônons associado a c-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, a partir do qual se obtém que  $x=0,2$ .

Uma vez que os aglomerados de In aparentemente desaparecem para temperaturas superiores a 750°C, é muito provável que não ocorra decomposição espinodal, ou o que seria equivalente: não há fortes razões para acreditar na existência da segregação sob o ponto de vista termodinâmico. Desse modo, dos dois mecanismos teóricos propostos, nossos resultados e análises indicam que o segundo é o mais provável<sup>145</sup>.

## 4.4 Conclusões

Em suma, parecem existir evidências suficientes que os *QDs* auto-organizados nas camadas de InGaN são responsáveis por um canal de emissão de luz importante nos dispositivos optoeletrônicos baseados nos nitretos.

O fato da emissão de nossas amostras ser observada para energias menores do que o *gap* da liga do material e de que a alta eficiência na recombinação dos portadores contrasta com a quantidade de defeitos presente no material, nos leva a concluir que o processo de emissão em nosso material é comandado por efeitos de localização de portadores.

Face ao discutido acima, podemos dizer que tanto as medidas de PL como as de Raman e *HRXRD* sugerem que a fase rica em In das camadas de c-InGaN é termodinamicamente estável até aproximadamente 700°C, sendo que para temperaturas superiores a 750°C fica evidente a existência de uma difusão de In da fase rica para as camadas de c-InGaN, e destas para as barreiras de c-GaN. Nossos resultados suportam a suposição de que a formação das estruturas ricas em In tipo *QD* durante o crescimento

do c-InGaN pode ser devida à segregação superficial ao invés da separação espinodal no *bulk*.

Mostramos que as propriedades do c-InGaN estão mais definidas pela nanoestrutura do que pela composição *bulk* do mesmo. A luminescência para valores menores do que o *gap* da liga surge pela presença de pontos quânticos, cuja composição não muda com o nível de incorporação do índio. O InGaN atua como um sistema de captura de portadores altamente sofisticado: portadores de carga formados por excitação elétrica ou foto-excitação são capturados por pontos quânticos de InGaN antes de que eles possam recombinar em deslocamentos que normalmente existem no material, mesmo no de melhor qualidade. Uma vez que estes são capturados, sua recombinação se dá na forma radiativa, emitindo fótons. Como consequência, não é a perfeição na estrutura das camadas de InGaN que guiará o caminho para desenvolver dispositivos com desempenho superior, baseados em InGaN. Muito pelo contrário, é precisamente na impossibilidade de obter um material perfeito que está a chance do futuro desenvolvimento de dispositivos eficientes baseados em InGaN.

# Capítulo 5

## 5. c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N

### 5.1 Introdução

Ligas semicondutoras com variação de composição têm atraído considerável interesse devido às suas aplicações em dispositivos microeletrônicos, optoeletrônicos e fotovoltaicos. Neste capítulo vamos estudar especificamente a liga de c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, a qual exhibe propriedades físicas interessantes tais como alta condutividade térmica, largo *offset* para confinamento de portadores tanto na banda de condução como na de valência, grandes valores de *gap*, etc.

É bem conhecido que na liga ternária c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N há miscibilidade não somente entre as substâncias como também entre os *gaps*<sup>146,147,148,149</sup>. Foi mostrado que em um sistema de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N onde haja bom casamento de parâmetros de rede, a temperatura crítica de miscibilidade do *gap* é o bastante baixa<sup>150</sup>, de modo que espera-se ter aproximadamente uma solução sólida real em condições normais. Deste modo, quando se cresce o c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, em princípio é possível variar o *gap* do material de 3,16 eV<sup>89</sup> a 6,02 eV<sup>151</sup>, valores estes dos *gaps* do c-GaN e do c-AlN, respectivamente, a 300 K. Devido a isto, poços quânticos de c-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN são sistemas promissores para aplicações em diodos emissores de luz e diodos *lasers* por operarem em comprimentos de onda curtos na região do UV. Além disto, é importante ressaltar que os citados *offsets* largos nos *QWs* originam transições intrabandas na região do infravermelho, de vital importância para o emprego em telecomunicações.

Atualmente, modernos dispositivos são vendidos no mercado operando nas regiões espectrais verde, azul e ultravioleta<sup>41</sup>, assim como transistores de alta mobilidade eletrônica (*High Electron Mobility Transistors* – *HEMTs*) e de heterojunções bipolares (*Heterojunction Bipolar Transistors*– *HBTs*), ambos operando em alta voltagem e de alto poder de operação na faixa de microondas<sup>121</sup>. Todos esses dispositivos possuem como característica estrutural comum camadas de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ou estruturas *MQW* (*Multiple Quantum Wells*) de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN. Além disto, para aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos avançados, a obtenção de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N é de crucial importância, já que camadas *cladding* contendo Al usadas para confinamento óptico são imprescindíveis. As camadas de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N não só melhoram o

confinamento de portadores como também diminuem a rugosidade na superfície do filme.

Como já foi dito, até o momento todas as aplicações em dispositivos têm sido feitas com o material hexagonal. No entanto, as estruturas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  hexagonal mostram uma forte polarização espontânea orientada ao longo do eixo hexagonal “c”, assim como fortes polarizações piezoelétricas provocadas pelo *strain*. Tais polarizações induzem campos elétricos que, em poços quânticos, causam um forte efeito Stark de confinamento quântico (*Quantum Confined Stark Effect, QCSE*), o qual deteriora severamente a eficiência na emissão devido à separação espacial das funções de onda de elétrons e buracos<sup>152</sup>. Como foi comentado, reduz-se esses efeitos indesejáveis usando a modificação cúbica metaestável do  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e do GaN sempre quando o crescimento é feito na direção (001)<sup>153</sup>. Em vista disso, estudamos as propriedades ópticas de diversas heteroestruturas *MQW* de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  variando o número de poços e barreiras e respectivas larguras, bem como a composição da liga  $x$ . Para isto usamos basicamente as técnicas ópticas anteriormente descritas e usadas em nossas análises do c-GaN, do c-GaN dopado com C e do c-InGaN.

## 5.2 Crescimento do c-AlGaN e descrição das amostras estudadas.

As nossas estruturas foram crescidas sobre substratos de GaAs (001) por um sistema de *MBE Riber-32*, equipado com células de *Knudsen* que proporcionam fluxos de Al e Ga em forma elementar. Para o nitrogênio, foi usada uma fonte *Oxford Applied Research CARS 25 RF* de plasma ativado. As camadas foram depositadas sobre o substrato à temperatura de 720 °C. Durante o crescimento, o processo foi monitorado continuamente por difração de elétrons refletidos de alta energia (*RHEED*) e por sistemas de gravação das imagens do *RHEED*. Maiores detalhes sobre o crescimento podem ser encontrados na referência<sup>59</sup>.

As estruturas das amostras crescidas têm em comum as seguintes características: uma camada *buffer* de GaN de 300 nm depositada em substrato de GaAs, sobre a qual cresceu-se uma camada de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  livre de tensões de 350 nm (espessura em que a camada já se encontra relaxada); logo em seguida, depositou-se as camadas de *QWs* de GaN com barreiras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de igual teor de Al (mesmo  $x$ ); e, para finalizar, uma camada *cladding* de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de 50 nm. Experimentos de *HRXRD* revelaram a qualidade cristalina e a composição das amostras<sup>154</sup>. O esquema a seguir mostra um desenho geral das mesmas.

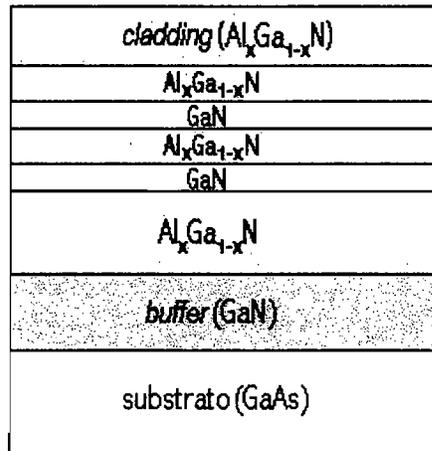


Fig. 5.1 - Esquema da estrutura geral das amostras de *MQWs* de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  estudadas.

### 5.3 Método $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ - Teoria da massa efetiva

Os níveis de energia de confinamento foram calculados pelo grupo teórico do LNMS. Utilizando o método  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  foi usado um modelo de Kane de oito bandas<sup>155</sup> generalizado para tratar diferentes materiais. Esse modelo leva em consideração buracos pesados, leves e *split-off*, assim como os elétrons de condução. Os *MQWs* foram tratados como super-redes. Os parâmetros de massa efetiva utilizados nos cálculos foram obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios<sup>97</sup>, onde os valores para o  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  foram linearmente interpolados entre o GaN ( $x = 0$ ) e o AlN ( $x = 1$ ). Assumiu-se interfaces de  $c\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  ideais no *MQW*. A relação para o *offset* entre a banda de valência e a de condução foi assumida como 60:40. Para a largura da barreira foi tomado um valor de 200 Å, de forma que os poços estejam isolados. A descrição formal do método aplicado pode ser encontrada na referência 131.

## 5.4 Resultados experimentais

Inicialmente, apresentamos na Tabela VII abaixo um resumo das características das amostras que analisamos:

**Tabela VII. Estrutura das amostras estudadas, apresentando a composição da barreira de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e as características dos poços quânticos de GaN crescidos (quantidade e espessura).**

Amostra	Composição da barreira	Características dos $QW$ ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ )
#1 (635)	$\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$	5 $QWs$ largura: 2,5 nm
#2 (637)	$\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{N}$	5 $QWs$ largura: 5,0 nm
#3 (650)	$\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$	20 $QWs$ largura: 5,0 nm
#4 (655)	$\text{Al}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{N}$	3 $QWs$ larguras: 2,5/5,0/7,5 nm

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram os gráficos de PL das amostras #1, #2 e #3 às temperaturas de 4K e 300 K, respectivamente. Uma característica dominante observada em todos os espectros é a emissão devida ao confinamento de portadores nas estruturas dos  $MQWs$  de GaN com barreiras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Os valores para o  $gap$  do c-GaN *bulk* a 4 K e a 300 K encontrados a partir de ajustes dos espectros de fotorefletância para uma amostra típica de c-GaN foram de 3,30 eV e 3,25 eV, respectivamente (vide Figura 5.10). Podemos constatar que as transições referentes aos poços de c-GaN situam-se em uma região de energia superior à do  $gap$  do c-GaN (*bulk*), como era de se esperar, devido ao confinamento imposto pelas barreiras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

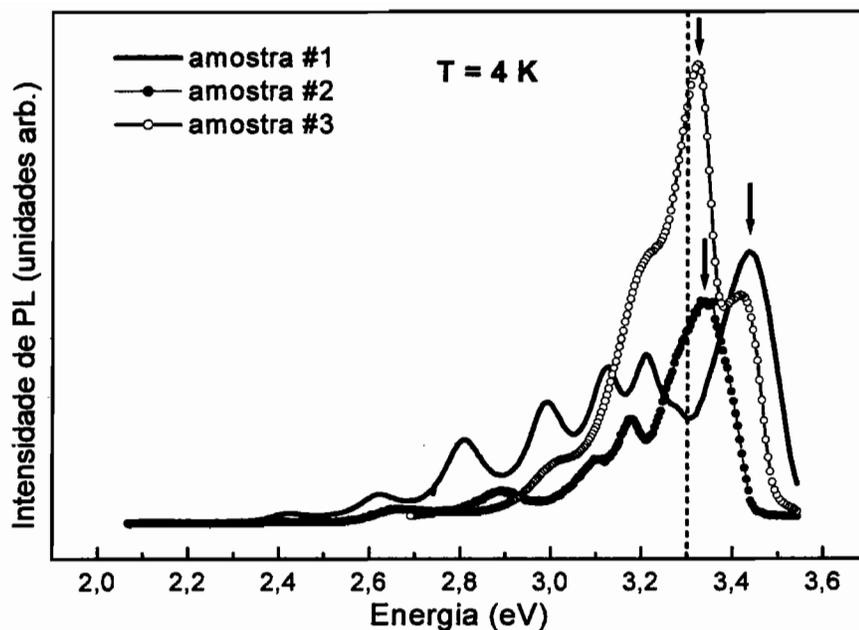


Fig. 5.2 - Espectros de PL a 4K para as amostras #1, #2 e #3. A linha vertical tracejada indica a transição referente ao *gap* do *bulk* do c-GaN a 3,30 eV (a 4 K). As setas indicam as transições referentes aos poços quânticos em cada amostra.

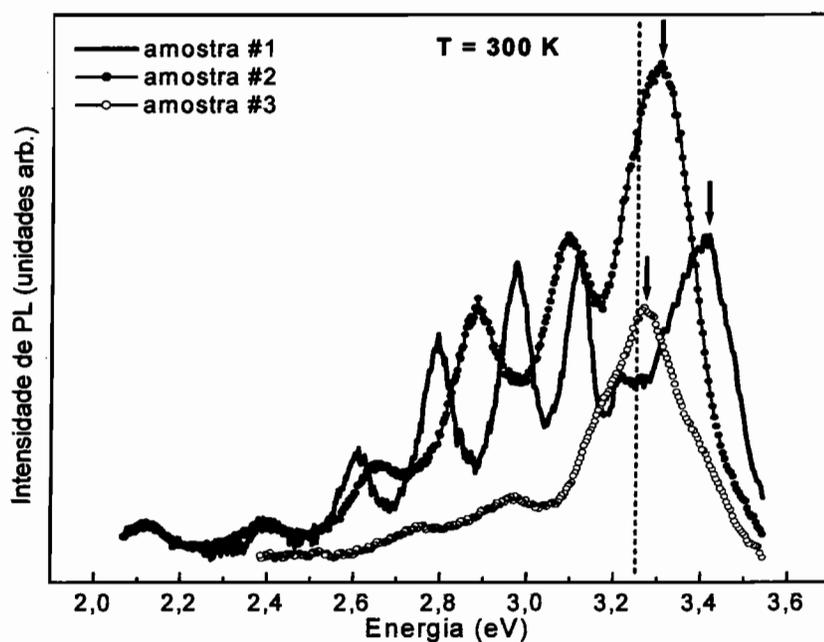
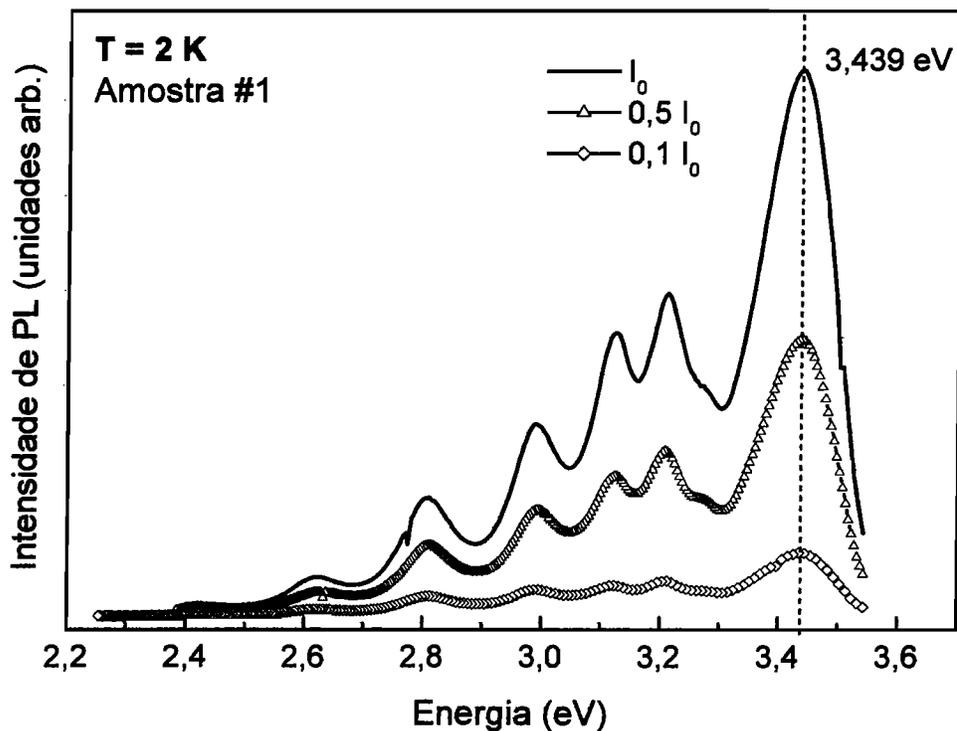
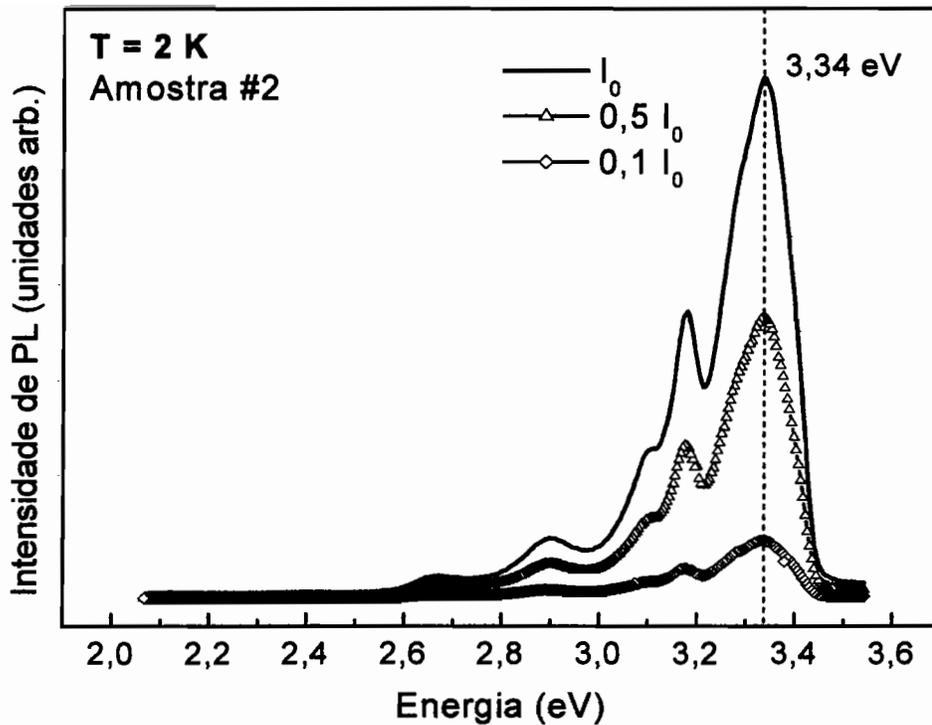


Fig. 5.3 - Espectros de PL a 300 K para as amostras #1, #2 e #3. A linha vertical tracejada indica a transição referente ao *gap* do *bulk* do c-GaN a 3,25 eV (a 300 K). As setas indicam as transições referentes aos poços quânticos em cada amostra.

Com o objetivo de comprovar que as transições anteriores são realmente devidas a recombinações dentro de poços quânticos, fizemos medidas de fotorefletância variando a potência de excitação à temperatura de 2K. As Figuras 5.4 e 5.5 a seguir mostram que as posições dos picos de PL para as amostras #1 e #2 são insensíveis à potência do *laser*, e suas intensidades aumentam proporcionalmente a esta. Este é precisamente o comportamento esperado para combinações radiativas intrínsecas que envolvem portadores confinados em poços quânticos, em que, à medida que aumenta a intensidade do *laser*, aumenta a população dentro dos níveis de energia confinados no poço, de modo que a emissão ( $E_n = E_g^{GaN(bulk)} + E_n^{elec} + E_n^{bur}$ ) torna-se cada vez mais intensa com o aumento da potência, sem mudar sua energia.



**Fig. 5.4 -** Espectros de PL da amostra #1 sob diferentes potências de excitação a 2 K. Pode-se perceber que a posição do pico (marcada pela linha vertical tracejada) não sofre deslocamento.



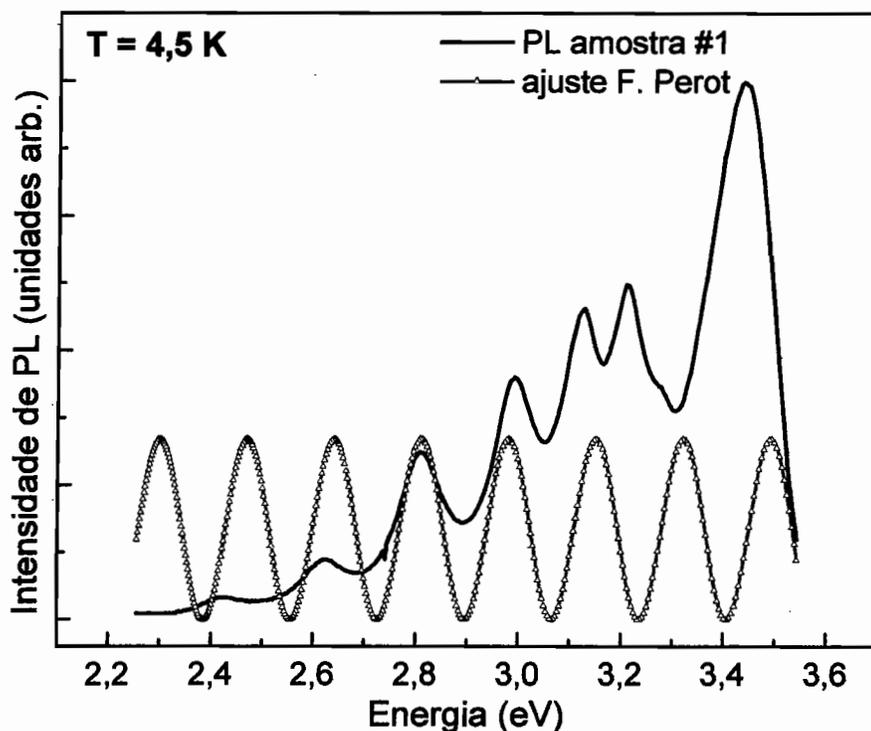
**Fig. 5.5 - Espectros de PL da amostra #2 em diferentes potências de excitação a 2K. Pode-se perceber que a posição do pico (marcada pela linha vertical tracejada) não sofre deslocamento.**

Outra característica comum aos gráficos das Figuras 5.2 e 5.3 é a presença de oscilações localizadas para valores de energia menores do que o *gap* do material, que se explica como oscilações de Fabry-Perot produzidas pela interferência da luz emitida pela amostra entre as camadas. Para demonstrar isso, ajustamos essas oscilações com a expressão<sup>156</sup>:

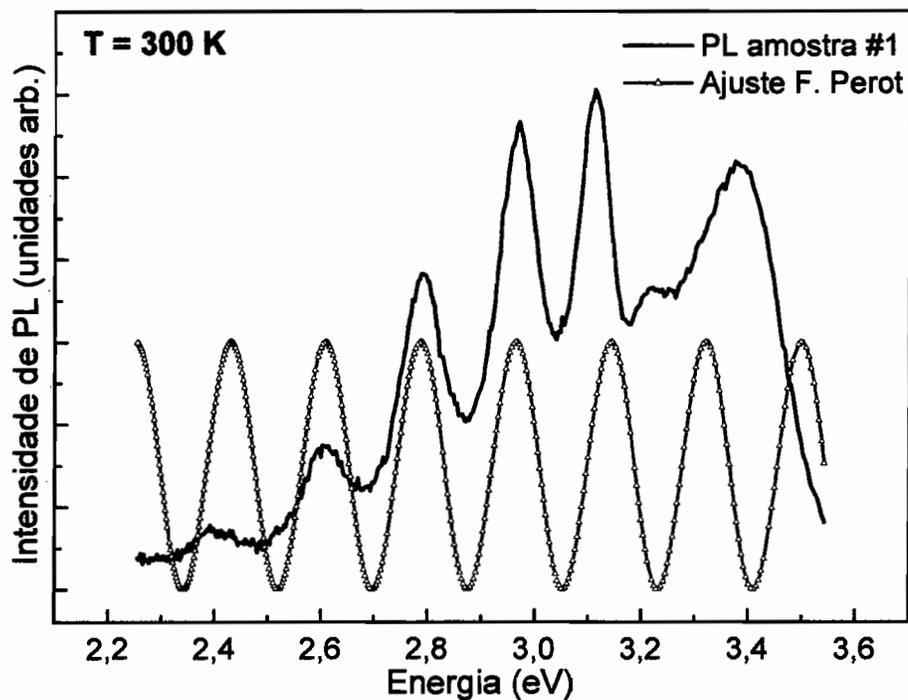
$$I_R(\lambda) = A \left[ 1 - \cos \left( \frac{4\pi n_{ref}(\lambda) h}{\lambda} \right) \right] \quad (5.1)$$

onde  $I_R(\lambda)$  é a intensidade da luz refletida,  $n_{ref}(\lambda)$  é o índice de refração do material que depende do comprimento de onda  $\lambda$ ,  $h$  é a espessura das camadas e  $A$  é uma constante. O ajuste foi feito sem se considerar a variação das oscilações de Fabry Perot com o índice de refração que se torna mais pronunciada para baixas energias, resultando em oscilações de período maior que fogem ao ajuste feito. Os resultados para a amostra #1 são mostrados para 4,5 e 300 K nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente.

Além das oscilações, outra característica também é observada nos espectros de PL, a qual corresponde às emissões de energia imediatamente abaixo da emissão principal do material. Essas emissões são atribuídas, como explicado no capítulo anterior, aos defeitos estruturais ligados ao *strain* que o c-GaN apresenta quando crescido, e as mesmas acabam se misturando às oscilações de Fabry Perot, comprometendo, nesta região de energia, o casamento entre o espectro de PL e o ajuste teórico.



**Fig. 5.6 - Espectro de PL a 4,5 K e correspondente curva de oscilações de Fabry-Perot para a amostra #1 (vide texto).**



**Fig. 5.7 - Espectro de PL a 300 K e correspondente curva de oscilações de Fabry- Perot para a amostra #1 (vide texto).**

Agora analisaremos com mais detalhes a amostra #1, a qual compreende cinco *QWs* idênticos de GaN de 2,5 nm de largura separados por barreiras de  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$  com largura de 5 nm. A Figura 5.8 mostra os espectros de PL variando a temperatura entre 1,73 K e 300 K. O pico principal observado em cada espectro se localiza acima do *gap* do c-GaN *bulk* (este denotado na figura por linhas tracejadas, correspondendo às temperaturas de 4 e 300 K). Como já explicamos anteriormente, estas fortes emissões radiativas ocorrem nas regiões dos *QWs* de c-GaN. Além disto, para todas as temperaturas, os espectros de PL também mostram oscilações devidas à interferência de Fabry-Perot que ocorre nos filmes, as quais dominam nas energias abaixo de 3,2 eV.

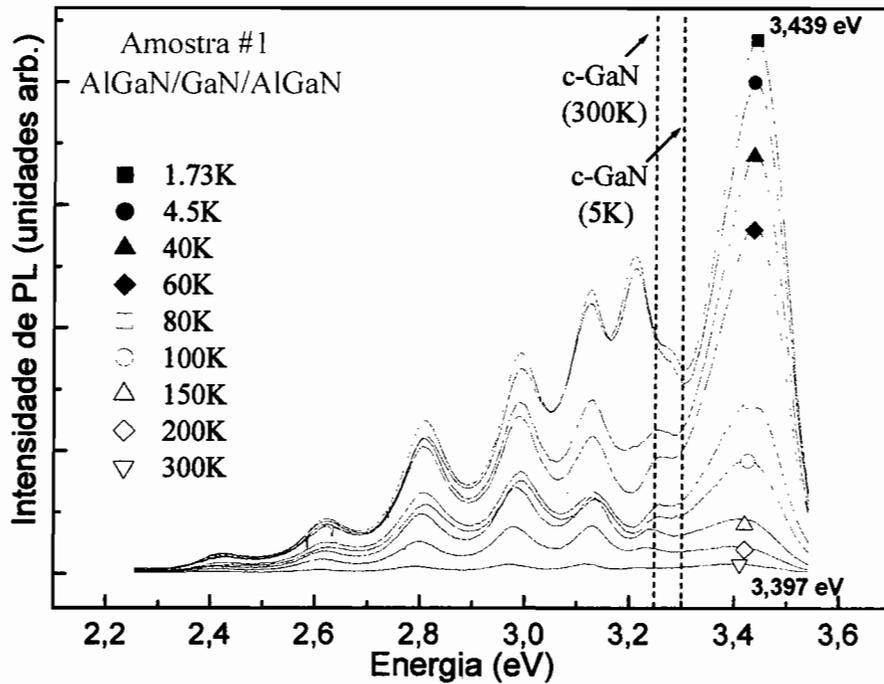


Fig. 5.8 - Espectro de PL da amostra #1 variando a temperatura de 1,73 a 300 K. As linhas verticais tracejadas indicam as transições referentes ao *gap* do *bulk* do c-GaN a 3,25 eV (300 K) e a 3,30 eV (4 K).

Também foram realizadas medidas de fotorefletância para a amostra #1 à temperatura ambiente. Na Figura 5.9 comparamos espectros de PR dessa amostra e de c-GaN *bulk* típico, a essa temperatura. No espectro da amostra #1 identificamos uma absorção para energias superiores à do *gap* do c-GaN *bulk*, que atribuímos à transição ocorrida nos *QWs* de c-GaN, em 3,40 eV (energia comparável com a obtida por PL de 3,397 eV a 300K). Este valor foi obtido pelo ajuste teórico da curva experimental com o modelo de Aspnes<sup>52</sup> da primeira derivada da função dielétrica não perturbada, *FDFDF* (*First Derivative Functional Form*) já comentado no item 2.3.4. O ajuste está representado na figura por uma linha sólida negra. Escolhemos em particular a *FDFDF* em virtude de ser a mais apropriada para descrever transições localizadas espacialmente, tais como confinamento em *QWs* ou transições excitônicas. Com respeito ao espectro de c-GaN *bulk*, vemos uma clara absorção a qual atribuímos ao *gap* do material. Neste caso, escolhemos a terceira derivada da função dielétrica não perturbada do modelo de Aspnes (*TDFDF*, *Third Derivative Functional Form*) para o ajuste da curva, já que é a forma mais apropriada para aplicar em transições banda-banda (vide item 2.3.4). Do ajuste obtivemos o valor de 3,25 eV para a transição do *gap* do c-GaN *bulk*. Uma vez que tal valor é inferior ao da transição dos *QWs* de 3,40 eV, comprovamos a existência de confinamento de portadores nos *QWs*.

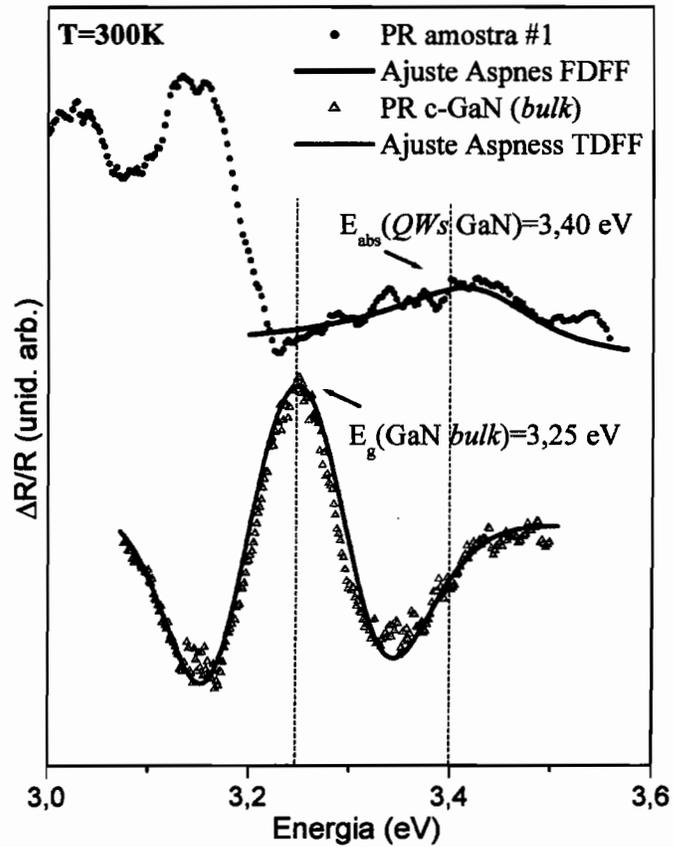
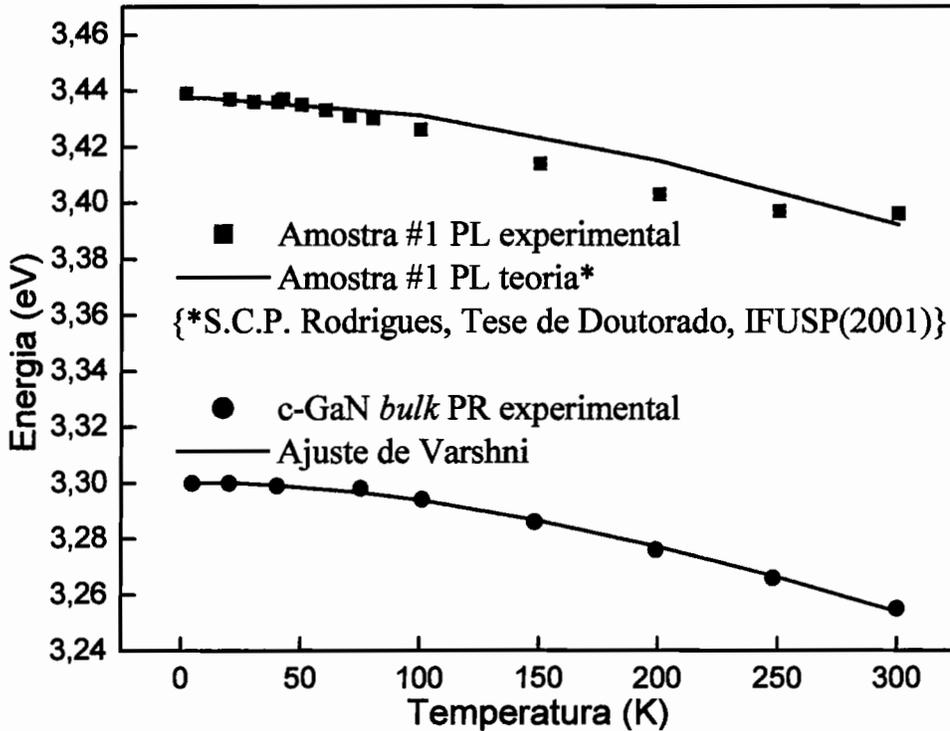


Fig. 5.9 - Espectros de PR da amostra #1 e do c-GaN *bulk* à temperatura de 300 K e correspondentes ajustes teóricos (vide texto). As linhas verticais tracejadas indicam as transições a 300K obtidas a partir dos ajustes referentes às absorções dos QWs de c-GaN a 3,40 eV e do c-GaN *bulk* a 3,25 eV.

Para interpretar corretamente os dados de PL e PR, cálculos  $k.p$ <sup>131</sup> de estrutura eletrônica nos *QWs* foram realizados encontrando que a transição de menor energia entre o elétron e o *HH* ocorre em *QWs* isolados, sem a formação de mini-bandas. Os valores de 3,437 eV e 3,392 eV foram obtidos para tal transição a 1,7 e 300 K, respectivamente. Os quais estão em boa concordância com os resultados de PL mostrados na Figura 5.8 de 3,439 eV e 3,397 eV. As energias de confinamento obtidas para o elétron (129 meV) e para o *HH* (30 meV), quando somadas, obtêm-se o valor de 159 meV para a energia de confinamento dos portadores no *QW*, o qual é similar ao de 150 meV obtido a partir dos resultados da figura anterior (3,40eV-3,25eV = 0,15 eV).



**Fig. 5.10** - Variação com a temperatura da energia dos picos de PL dos QWs obtida experimentalmente (quadrados sólidos) e via cálculos *ab initio* (linha sólida negra). Mostra-se também a variação do *gap* de c-GaN *bulk* obtida experimentalmente a partir de medidas de PR (círculos sólidos) e pela fórmula de Varshni (linha tracejada).

Na Figura 5.10 mostramos a variação com a temperatura da energia dos picos de PL dos *QWs* (mostrados na Figura 5.8). Os valores experimentais são representados por quadrados sólidos e os obtidos por cálculos *k.p.*, detalhados anteriormente, por uma linha sólida. Como se observa, os valores calculados se ajustam bem aos valores experimentais. Na mesma figura mostra-se a variação da energia do *gap* de c-GaN *bulk*, obtida experimentalmente a partir de medidas de PR, representada por círculos sólidos e os valores calculados pela fórmula de Varshni (Eq.3.1), representados por uma linha tracejada. Novamente neste caso verificamos uma concordância entre valores medidos e calculados. Comparando as curvas observamos um constante *off-set* entre o *gap* de energia do c-GaN *bulk* e a transição do *QW* para cada temperatura. Isto é um indicativo de que os coeficientes de expansão do c-GaN e do AlGaIn são praticamente iguais, mesmo para elevados teores de Al ( $x=0,25$  para a amostra #1).

## 5.5 Cálculo do espectro de fotoluminescência

### 5.5.1 Teoria

Alguns dos espectros de fotoluminescência obtidos experimentalmente foram comparados com o previsto teoricamente por S. C. P. Rodrigues *et al.*<sup>157</sup>. Para obter-se o espectro de fotoluminescência é necessário primeiramente obter os estados de elétrons e buracos a partir da Hamiltoniana  $8 \times 8$  de Kane para o cálculo da estrutura de bandas. Incluem-se então os termos extras referentes à diferença de materiais que os poços apresentam. Visto que as citadas previsões teóricas foram feitas somente para os espectros experimentais a baixa temperatura, a variação do *gap* com a temperatura não foi considerada, apenas sendo incluída a contribuição induzida pela parte hidrostática da tensão, a qual provoca um deslocamento de energia. Como no caso que estudamos, consideramos um sistema de *strain* biaxialmente compressivo, a componente hidrostática da tensão aumenta a energia do *gap*.

Num experimento de fotoluminescência os pares elétron-buraco são excitados opticamente. Os pares excitados relaxam em torno de distribuições de quase-equilíbrio térmico. Os que são termalizados recombinaem radiativamente para produzir a emissão. A intensidade da luminescência é dada de forma geral pela seguinte expressão:

$$I(\omega) = \frac{2\hbar\omega^3}{c} \frac{e^2}{m_0 c^2} \sum_{if} f_{if} N_i (1 - N_f) \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{if}}{(E_i - E_f - \hbar\omega)^2 + \gamma_{if}^2} \quad (5.2)$$

onde,

$$f_{ij} = \frac{2 |\langle i | p_x | f \rangle|^2}{m_0 (E_i - E_f)} \quad (5.3)$$

é a força do oscilador da transição de dipolo ótica entre o estado inicial  $|i\rangle$  e o estado final  $|f\rangle$  sob luz polarizada na direção  $x$ ;  $E_i$  e  $E_f$ , são os estados de energia inicial e final, respectivamente;  $N_i$  e  $N_f$ , as probabilidades de ocupação desses estados, e  $\gamma_{if}$  é o alargamento da transição devido ao tempo médio finito. No caso que tratamos, os estados inicial e final são os auto-estados de energia confinados dentro do poço quântico.

Os estados da banda de condução e valência (buracos pesados, leves e de *split-off*) serão indexados por  $n_e$  e  $n_q$  ( $q = hh, lh$  e *so*) para buracos, respectivamente. As

bandas são bidegeneradas em toda a extensão da zona de Brillouin devido aos estados de *spin*  $\sigma_e$  para elétrons e  $\sigma_q$  ( $q = hh, lh$  e  $so$ ) para buracos que assumem os valores “*spin up*” e “*spin down*”. Então, os estados iniciais na Eq.(5.2) são  $|n_e \uparrow \vec{k}\rangle, |n_e \downarrow \vec{k}\rangle$  e os finais são  $|n_{hh} \uparrow \vec{k}\rangle, |n_{hh} \downarrow \vec{k}\rangle, |n_{lh} \uparrow \vec{k}\rangle, |n_{lh} \downarrow \vec{k}\rangle, |n_{so} \uparrow \vec{k}\rangle, |n_{so} \downarrow \vec{k}\rangle$ . As energias do estado inicial,  $E_{n_e}$  e final,  $E_{n_h}$  independem de  $\sigma_e$  e  $\sigma_q$ .

Nesse sistema de poços quânticos, as probabilidades de ocupação  $N_i$  e  $N_f$  são funções da temperatura, dadas pela função de distribuição de Fermi:

$$N_{n_e \vec{k}} = \frac{1}{e^{[E_{n_e}(\vec{k}) - E_f]/kT} + 1} \quad (5.4)$$

e para buracos:

$$[1 - N_{n_h \vec{k}}] = \frac{1}{e^{[E_f - E_{n_h}(\vec{k})]/kT} + 1}, \quad (5.5)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann.

## 5.5.2 Exemplos de comparação

Para fazer a comparação dos experimentos com a teoria começamos analisando o espectro de PL a 15 K da amostra #4, a qual se compõe de três poços de  $Al_{0,48}Ga_{0,52}N/GaN/Al_{0,48}Ga_{0,52}N$  isolados com larguras 2,5 nm, 5,0 nm e 7,5 nm. O espectro de PL de um sistema deste tipo, com três *QWs* de larguras diferentes, deve exibir três picos provenientes do confinamento de portadores em cada *QW*. É bem sabido que, quanto menor a largura do *QW*, maior o confinamento dos portadores, produzindo o deslocamento dos níveis para cima, o que implica em emissões radiativas com energias maiores. Deste modo, espera-se que em nossa amostra a emissão proveniente do poço de largura menor (2,5 nm) seja a de maior energia e assim sucessivamente com as outras duas.

A Figura 5.11 mostra o espectro de PL da amostra #4, onde a linha tracejada indica o valor do *gap* do c-GaN (*bulk*) para esta temperatura. Os picos localizados em 3,49 e 3,35 eV são bem resolvidos no espectro e os identificamos como transições provenientes do *QW* de 2,5 nm e 7,5 nm, respectivamente. A emissão proveniente do *QW* de 5,0 nm não é muito bem definida. Após o ajuste do espectro com múltiplas gaussianas, atribuímos-lhe a energia de 3.41 eV. Supomos que esta emissão esteja misturada. As emissões com energia abaixo do c-GaN *bulk* são devidas a defeitos

estruturais acrescentados a oscilações de Fabry Perot, igualmente ao caso das amostras #1, #2 e #3.

É bom ressaltar que não foi possível detectar as emissões provenientes da liga com o nosso equipamento de PL, já que precisamos usar um filtro que corta o espectro acima de 3,64 eV para evitar que entre no espectrômetro a linha do *laser*, o qual emite a 3,84 eV, de modo que qualquer transição existente acima daquele valor é inatingível.

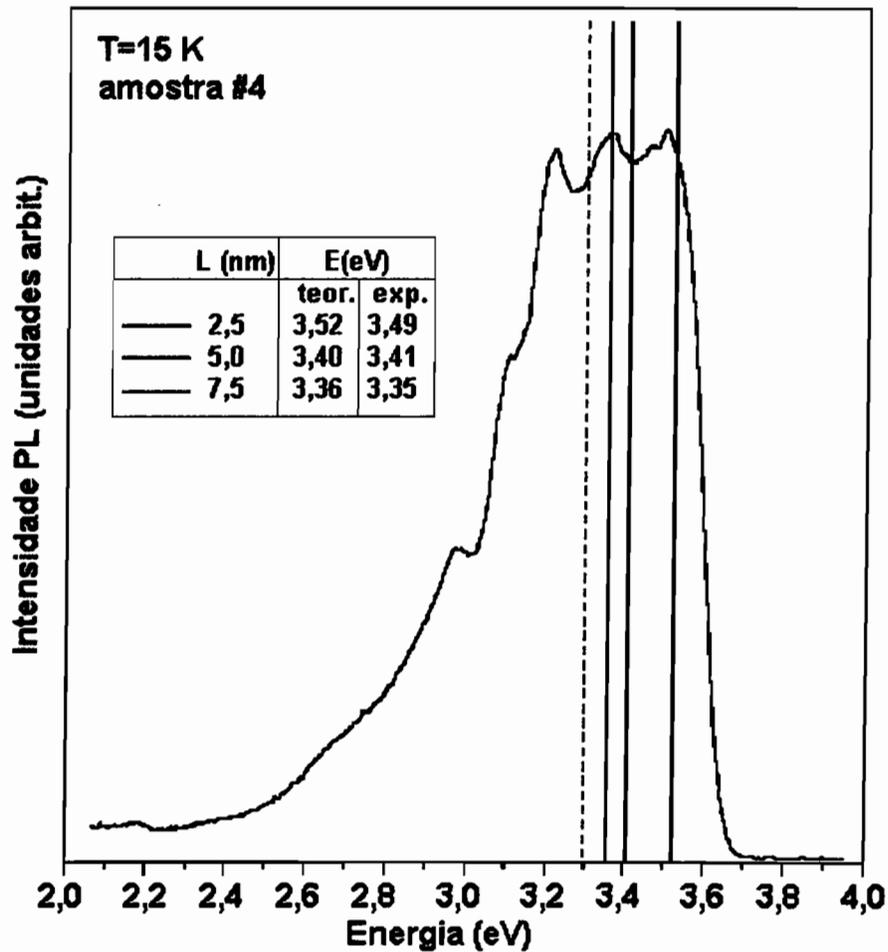


Fig. 5.11 - Espectro de PL a 15K para a amostra #4. A linha vertical tracejada indica a transição referente ao *gap* do *bulk* do c-GaN a 15 K. As linhas sólidas representam as transições referentes ao cálculo teórico para cada *QW*.

Os cálculos teóricos deram como resultado a posição e intensidade das emissões dos três *QWs*, as quais são indicadas na Figura 5.11 por linhas sólidas. Os valores obtidos foram de 3,52 eV para o poço de largura 2,5 nm (linha cinza clara), 3,40 eV para o de 5,0 nm (linha cinza escura) e de 3,36 eV para o que tem 7,5nm (linha negra). Os valores experimentais obtidos estão em concordância com os calculados.

Continuando a comparação dos resultados experimentais com os calculados, mostraremos em seguida o espectro da amostra #2, que consiste de cinco *QWs* de  $\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{N}$  de largura 5,0 nm. Devido ao fato de serem idênticos,

os picos de luminescência provenientes do confinamento de portadores devem coincidir em energia. A Figura 5.12 mostra o espectro de PL da amostra #2 a 2K, onde a linha tracejada indica o valor do *gap* do c-GaN (*bulk*) a essa temperatura. Observamos que o pico correspondente à transição radiativa nos poços é largo. Isto se deve ao fato de que as emissões dos cinco *QWs* na prática não coincidem exatamente, já que os poços não são perfeitamente iguais, resultando no alargamento do pico. A transição observada em 3,4 eV é devida às inclusões hexagonais que se formam no material cúbico durante o crescimento do c-GaN.

O cálculo teórico, neste caso, visou determinar as energias de transição com e sem *strain*. Como se pode observar na Figura 5.12, o valor obtido sem *strain* (3,334 eV) é o que se ajusta melhor ao valor experimental. Deste resultado podemos inferir que *QWs* da amostra #2 são livres de tensões (*unstrained*).

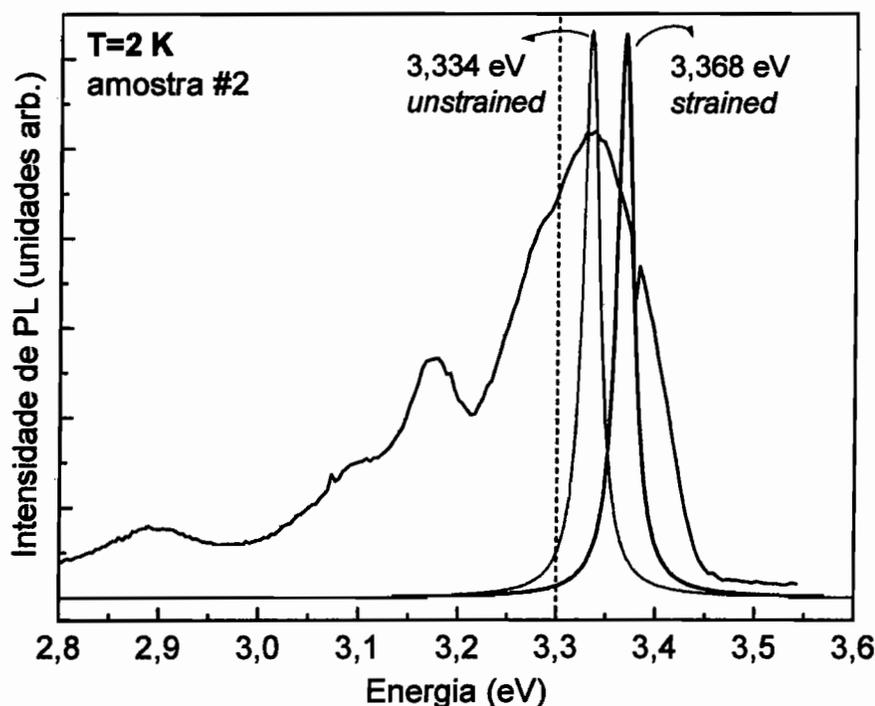
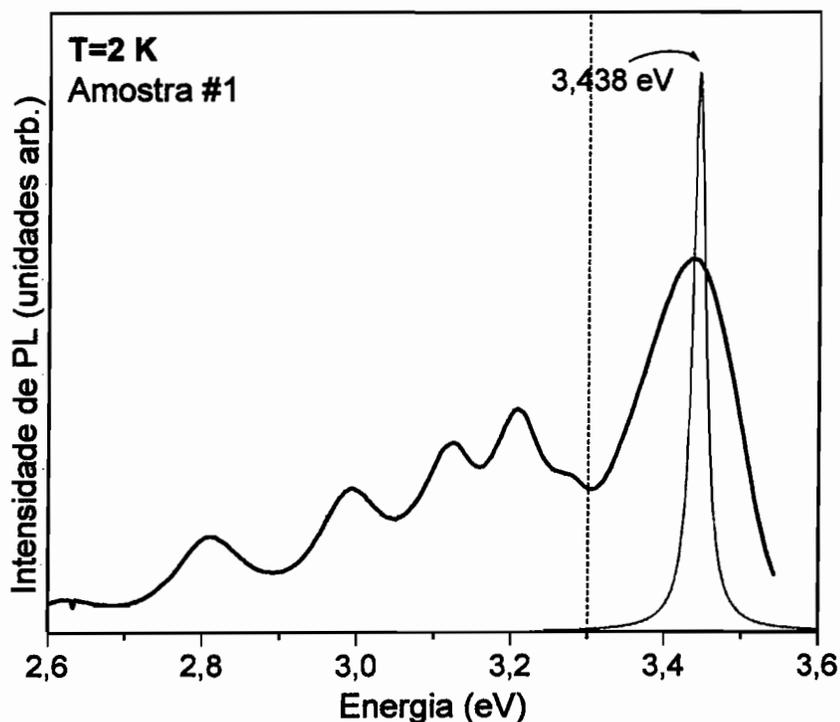


Fig. 5.12 - Espectro de PL a 2K para a amostra #2. Os picos indicados por setas correspondem às transições calculadas para os *QWs strained* e *unstrained*. A linha vertical tracejada indica a transição referente ao *gap* do *bulk* do c-GaN em 3,30 eV.

O último exemplo que mostraremos comparando a experiência com as previsões teóricas é o observado na Figura 5.13. A mesma exibe o espectro de PL da amostra #1 a 2K, a qual se compõe de cinco *QWs* isolados de  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ , todos

com 5,0 nm de largura. Como no caso da amostra #2, espera-se apenas um único pico de emissão. Entretanto, pelas mesmas razões comentadas anteriormente para a amostra #2, a emissão que obtivemos também é larga.

O cálculo teórico feito para este caso, em que se considerou ausência de *strain*, deu como resultado o valor de 3,438 eV para a transição do *QW*, o qual se ajusta bem ao pico experimental. Disto inferimos que também nesta amostra os poços não estão tensionados.



**Fig. 5.13 - Espectros experimental (linha escura) e teórico (linha clara) de PL para a amostra #1 a 2K. O pico indicado por uma seta representa a transição do *QW unstrained*. A linha vertical tracejada indica a transição referente ao *gap* do *bulk* do c-GaN em 3,30 eV<sup>103</sup>.**

## 5.6 Conclusões

Neste capítulo, utilizando as técnicas ópticas de PL e PR, estudamos a fase cúbica de *MQWs* de GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, crescida em substratos de GaAs (001). Analisando diversas amostras diferindo entre si pelo número e largura dos *QWs* e pela composição da barreira, notamos, como característica geral, que as emissões dominantes observadas nos espectros de PL são devidas às transições entre níveis de energia de confinamento de portadores nos *QWs*. Verificamos também que a intensidade dessas emissões

aumenta com a quantidade de poços existentes na amostra. Além disto, a partir da comparação dos dados de PR obtidos para as camadas relaxadas de c-GaN *bulk* e para os *MQWs* de GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (ambos crescidos sobre o mesmo substrato), encontramos o valor de 150 meV para a energia de confinamento dos portadores nos *QWs*. Este resultado experimental está em boa concordância com o calculado a partir do método **k.p**, assumindo interfaces ideais entre o c-GaN e o c-AlGaN. Também comparamos alguns espectros de PL obtidos a baixas temperaturas com cálculos teóricos feitos por nosso grupo, concluindo não haver tensões nas amostras, o que, somado aos outros resultados acima, revela-nos uma boa qualidade das estruturas cúbicas de *MQWs* estudadas.

Finalizando, mostramos também a possibilidade de se variar a faixa de energia de luminescência dos *QWs* de c-GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N entre 3,25 eV e 3,4 eV a partir das variações seletivas do teor de Al nas barreiras e da largura dos *QWs*.

As técnicas de PL e PR demonstraram ser uma vez mais ferramentas poderosas para estudar transições ópticas na série dos *MQWs* cúbicos crescidos sobre substratos de GaAs (001).

Os resultados apresentados neste capítulo são de grande importância para se projetar e construir dispositivos optoeletrônicos operando na região de comprimentos de onda curta (UV).



## 6. Conclusões

Resumindo brevemente os resultados obtidos referentes ao c-GaN, achamos o valor de energia do ponto crítico da transição principal, assim como a sua dependência com a temperatura. Encontrou-se um valor de  $\Gamma$  para a transição principal invariável com a temperatura e muito maior do que o encontrado nas referências citadas, o que atribuímos à presença de distorções e *strain* inhomogêneo residual. Depois da análise das amostras cúbicas de GaN:C obteve-se que a qualidade cristalina das amostras dopadas com C resulta ser melhor do que a da amostra não intencionalmente dopada. Este resultado aparenta ser uma consistente verificação de como as impurezas de C entram preferencialmente nos sítios das vacâncias de N melhorando assim a qualidade cristalina durante o crescimento por *plasma assisted MBE*. A técnica de PLE foi usada pela primeira vez para analisar o material cúbico, mostrando-se muito eficaz para monitorar a qualidade cristalina.

Mostramos que as camadas epitaxiais de c-InGaN apresentam um comportamento peculiar, cujas propriedades são mais definidas pela nanoestrutura do que pela composição do mesmo. Concluímos que a luminescência para valores de energia menores do que o *gap* da liga advém de pontos quânticos, cuja composição não muda com o nível de incorporação do índio. O c-InGaN atua como um sistema de captura de portadores altamente sofisticado: uma vez que estes são capturados, sua recombinação se dá na forma radiativa, emitindo fótons.

Do estudo dos *MQWs* de GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N cúbicos se obteve que as emissões dominantes observadas nos espectros de PL são devidas às transições entre níveis de energia de confinamento de portadores nos *QWs*. Verificamos também que a intensidade dessas emissões aumenta com a quantidade de poços existentes na amostra. A partir da comparação dos dados de PR entre camadas relaxadas de c-GaN *bulk* e *MQWs* cúbicos de GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, encontramos o valor de 150 meV para a energia de confinamento dos portadores nos *QWs*, concordando com o valor calculado a partir do método **k.p.**

Concluindo este trabalho, gostaríamos de ressaltar a importância do estudo do material cúbico, por ser este uma opção promissora a ser empregada em dispositivos de microeletrônica, como substrato no crescimento de materiais ferroelétricos (os quais apresentam estrutura cúbica), em dispositivos optoeletrônicos operando na região de comprimentos de onda curta (UV), etc.

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew, *J. Phys. Chem.* **36**, 2561 (1932).
- <sup>2</sup> H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76**, 1363 (1994).
- <sup>3</sup> J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *RCA Review* **32**, 283 (1971).
- <sup>4</sup> S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren, *J. Appl. Phys.* **86**, 1 (1999).
- <sup>5</sup> P. Lawaetz, *Phys. Rev. B* **5**, 4039 (1972).
- <sup>6</sup> Frank Grosse, and Jörg Neugebauer, *Phys. Rev. B* **63**, 085207 (2001).
- <sup>7</sup> F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997).
- <sup>8</sup> J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Oxford University Press) 1985.
- <sup>9</sup> S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 427 (1983).
- <sup>10</sup> H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- <sup>11</sup> S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- <sup>12</sup> H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- <sup>13</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).
- <sup>14</sup> S. Nakamura, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1457 (1992).
- <sup>15</sup> S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L8 (1993).
- <sup>16</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and S. I. Nagahama, *J. Appl. Phys.* **74**, 3911 (1993).
- <sup>17</sup> S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- <sup>18</sup> S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. I. Nagahama, T. Yamada, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1332 (1995).
- <sup>19</sup> S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- <sup>20</sup> T. Mukai, H. Narimatsu, and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L479 (1998).
- <sup>21</sup> T. Mukai, D. Morita, and S. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 778 (1998).

- 
- <sup>22</sup> M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L945 (1986).
- <sup>23</sup> F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders, and J. W. Steeds, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 337 (1996).
- <sup>24</sup> S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi, and H. Morkoç, *J. Cryst. Growth* **127**, 204 (1993).
- <sup>25</sup> H. 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).
- <sup>26</sup> D. J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbers, J. Mimkes, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 13 (2000).
- <sup>27</sup> H. Gómez-Cuatzin, J. Tardy, P. Rojo-Romeo, A. Philippe, C. Bru-Chevalier, A. Souifi, G. Guillot, E. Martinez-Guerrero, G. Feuillet, B. Baudin, P. Aboughé-Nzé, and Y. Monteil, *phys. stat. sol. A* **176**, 131 (1999).
- <sup>28</sup> Y. Taniyasu, K. Suzuki, D. H. Lim, A. W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, and K. Takahashi, *phys. stat. sol. A* **180**, 241 (2000).
- <sup>29</sup> C. R. Abernathy, J. D. Mackenzie, S. R. Bharatan, K. S. Jones, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **66** (13), 1632 (1995).
- <sup>30</sup> B. Yang, O. Brandt, B. Jenichen, J. R. Müllhäuser, and K. H. Ploog, *J. Appl. Phys.* **82** (4), 1918 (1997).
- <sup>31</sup> J. R. Müllhäuser, B. Jenichen, M. Wassermeier, O. Brandt, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **71** (7), 909 (1997).
- <sup>32</sup> 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).
- <sup>33</sup> T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Holst, and A. Hoffmann, *phys. stat. sol. (b)*, **216**, 259 (1999).
- <sup>34</sup> J. B. Li, H. Yang, L. X. Zheng, D. P. Xu, and Y. T. Wang, *MRS Symp. Proc. Vol.* **537**, G3.25 (1999).
- <sup>35</sup> J. G. Kim, A. C. Frenkel, H. Liu, and R. M. Park, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 91 (1994).
- <sup>36</sup> D. J. As, A. Richter, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbers, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt, and B. K. Meyer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **5S1**, W3.81 (2000).
- <sup>37</sup> M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene, and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2498 (1999).

- 
- <sup>38</sup> D. J. As, T. Simonsmeier, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, W. Kriegseis, W. Burkhardt, and B. K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **73** (13), 1835 (1998).
- <sup>39</sup> D. J. As, *phys. stat. sol. (b)*, **210**, 445 (1998).
- <sup>40</sup> S. Nakamura, *Science* **281**, 956 (1998).
- <sup>41</sup> S. Nakamura, and G. Fasol, *The blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- <sup>42</sup> M. A. Herman, D. Bimberg, and J. Christen, *J. Appl. Phys.* **70**, R1 (1991).
- <sup>43</sup> S. Perkowitz, *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1993.
- <sup>44</sup> M. J. da Silva, *Crescimento e caracterização de pontos quânticos de InAs auto-formados*, Dissertação de Mestrado, IFUSP (1999).
- <sup>45</sup> E. C. Lightowers, em: *Growth and Characterization of Semiconductors*, 135, Institute of Physics Publishing (1990).
- <sup>46</sup> F. H. Pollak, em: *Group III Nitride Semiconductor Compounds*, Ed. B. Gil, Clarendon Press, Oxford (ISBN 0-19-850159), ref. [1-9] 1998.
- <sup>47</sup> F. H. Pollak, em: *Group III Nitride Semiconductor Compounds*, Ed. B. Gil, Clarendon Press, Oxford (ISBN 0-19-850159), ref. [1-7] 1998.
- <sup>48</sup> F. H. Pollak, em: *Group III Nitride Semiconductor Compounds*, Ed. B. Gil, Clarendon Press, Oxford (ISBN 0-19-850159), ref. [1-3] 1998.
- <sup>49</sup> F. H. Pollak, em: *Group III Nitride Semiconductor Compounds*, Ed. B. Gil, Clarendon Press, Oxford (ISBN 0-19-850159), ref. [8,9] 1998.
- <sup>50</sup> F. H. Pollak, em: *Group III Nitride Semiconductor Compounds*, Ed. B. Gil, Clarendon Press, Oxford (ISBN 0-19-850159), ref. [1-6] 1998.
- <sup>51</sup> F. H. Pollak, and C. Brooklyn, *J. Vac. Sci. and Technol. B* **11**(4), 1710 (1993).
- <sup>52</sup> D. E. Aspnes, *Surf. Sci.* **37**, 418 (1993).
- <sup>53</sup> S. Nakamura, *Semic. Sci. Technol.* **14**, R27 (1999).
- <sup>54</sup> R. Zhang, S. F. Yoon, K. H. Tan, Z. Z. Sun, and Q. F. Huang, *J. Crystal Growth* **243**(1), 41 (2002).
- <sup>55</sup> W. Gotz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, and R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 667 (1996).

- 
- <sup>56</sup> S. Fisher, C. Wetzel, E. E. Haller, and B. K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **67**, 1298 (1995).
- <sup>57</sup> U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Kölher, and M. Maier, Phys. Rev. B **62**, 10867 (2000).
- <sup>58</sup> I. P. Smorchkova, E. Haus, B. Heying, P. Kozodoy, P. Fini, J. P. Ibbetson, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, Appl. Phys. Lett. **76**(6), 718 (2000).
- <sup>59</sup> D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, Phys. Rev. B **54** (12), R8381 (1996).
- <sup>60</sup> J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, Festkörperprobleme **35**, 25 (1995).
- <sup>61</sup> M. Marques, L. E. Ramos, L. M. R. Scolfaro, L. K. Teles, and J. R. Leite, Proc. 25<sup>th</sup> Int. Conf. Phys. Semicond. (ICPS) (Osaka, Japan) (2000).
- <sup>62</sup> C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, S. J. Pearton, and W. S. Hobson, Appl. Phys. Lett. **66**, 1969 (1996).
- <sup>63</sup> D. J. As, U. Köhler, M. Lübbbers, J. Mimkes, and K. Lischka, phys. stat. sol. (a) **188**, (2), 699 (2001).
- <sup>64</sup> D. J. As, and U. Köhler, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8923 (2001).
- <sup>65</sup> D. J. As, Defect Diffus., Forum **87**, 206 (2002).
- <sup>66</sup> L.E. Ramos, J. Furthmueller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **66**, 075209 (2002).
- <sup>67</sup> F. A. Ponce, in: *Group III nitride semiconductor compounds* ed. by B. Gil, Oxford Science Publications, 122 (1998).
- <sup>68</sup> O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki, L. Däweritz, and K. H. Ploog, Phys. Rev. B **52** (4), R2253 (1995).
- <sup>69</sup> C. R. Abernathy, in: *GaN and related materials*, ed. by S. J. Pearton, *Optoelectronics properties of semiconductors and superlattices*, Vol.2, 11, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1997).
- <sup>70</sup> H. Yang, O. Brandt, and K. Ploog, phys. stat. sol. (b), **194**, 109 (1996).
- <sup>71</sup> S. E. Hooper, C. T. Foxon, T. X. Cheng, L. C. Jenkins, D. E. Lacklison, J. W. Orton, T. Bestwick, A. Kean, M. Dawson, and G. Duggan, J. Crystal Growth **155**, 157 (1995).
- <sup>72</sup> H. Okumura, S. Misawa, and S. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **59** (9), 1059 (1991).
- <sup>73</sup> H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, and S. Yoshida, J. Crystal Growth **178**, 113 (1997).

- 
- <sup>74</sup> S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1924 (1991).
- <sup>75</sup> M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **62** (26), 3479 (1993).
- <sup>76</sup> C. H. Hong, K. Wang, and D. Pavlides, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.* **141**, 107 (1994).
- <sup>77</sup> T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **71** (10), 4933 (1992).
- <sup>78</sup> Z. Sitar, M. J. Paiseley, B. Yan, and R. F. Davis, *MRS Symp. Proc.* **162**, 2089 (1999).
- <sup>79</sup> K. Ploog, O. Brandt, H. Yang, B. Yang, and A. Trampert, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** (4), 2229 (1998).
- <sup>80</sup> H. Liu, A. C. Frenkel, J. G. Kim, and R. M. Park, *J. Appl. Phys.* **74** (10), 6124 (1993).
- <sup>81</sup> M. J. Paiseley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, *J. Vac. Sci. and Technol. A* **7**, 701 (1989).
- <sup>82</sup> H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, and S. Yoshida, *J. Crystal Growth* **189/190**, 390 (1998).
- <sup>83</sup> B. Daudin, G. Feuillet, J. Hübner, Y. Samson, F. Widmann, A. Philippe, C. Bru-Chevalier, G. Guillot, E. Bustarret, G. Bentoumi, and A. Deneuve, *J. Appl. Phys.* **84** (4), 2295 (1998).
- <sup>84</sup> J. Wu, H. Yaguchi, H. Nagasawa, Y. Yamagushi, K. Onabe, Y. Shiriki, and R. Ito, *J. Crystal Growth* **189/190**, 420 (1998).
- <sup>85</sup> Y. Hiroshima, and M. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** part 2, No. 6A, L630 (1998).
- <sup>86</sup> T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, and D. E. Lacklison, *Appl. Phys. Lett.* **66** (12), 1509 (1995).
- <sup>87</sup> J. W. Orton, D. E. Lacklison, N. Baba-ali, C. T. Foxon, T. S. Cheng, S. V. Novikov, D. F. C. Johnson, S. E. Hooper, L. C. Jenkins, L. J. Challis, and T. L. Tansley, *J. Electron. Mater.* **24**, 263 (1995).
- <sup>88</sup> R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73** (1), 189 (1993).
- <sup>89</sup> **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, and K. Lischka, *J. Crystal Growth* **252**, 208 (2003).

- 
- <sup>90</sup> G. Ramirez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martinez, R. C. Powel, and J. E. Greene, *Phys. Rev. B* **50**, 8433 (1994).
- <sup>91</sup> A. Philippe, C. Bru-Chevalier, M. Vernay, G. Guillot, J. Hubner, B. Daudin, and G. Feuillet, *Mater. Sci. Eng. B* **59**, 168 (1999).
- <sup>92</sup> A. Philippe, C. Bru-Chevalier, H. Gomez-Cuatzin, G. Guillot, E. Martinez-Guerrero, G. Feuillet, B. Daudin, P. Aboughé-Nzé, and Y. Monteil, *Phys. Stat. Sol. B* **216**, 247 (1999).
- <sup>93</sup> F.H. Pollak, in: B. Gil (Ed.), *Group III Nitride Semiconductor Compounds*, Claredon, Oxford, p.158 (1998).
- <sup>94</sup> J.R.L. Fernandez, V.A. Chitta, E. Abramof, A. Ferreira da Silva, J.R. Leite, A. Tabata, D.J. As, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **5S1**, W3.40 (2000).
- <sup>95</sup> R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 291 (2000).
- <sup>96</sup> Y.P. Varshni, *Physica (Utrecht)* **34**, 149 (1967).
- <sup>97</sup> S. C. P. Rodrigues, G. M. Sipahi, L. M. R. Scolfaro, **O. C. Noriega**, J. R. Leite, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Phys. Stat. Sol. A* **190**, 121 (2002).
- <sup>98</sup> T. P. Pearsal, *Strained-Layer Superlattices: Physics, Semiconductors and Semimetals*, Vol. **32**, Academic Press, NY, (1990).
- <sup>99</sup> S. C. P. Rodrigues, G. M. Sipahi, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, *Physica B* **302–303**, 106 (2001).
- <sup>100</sup> D. J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schottker, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1311 (1997).
- <sup>101</sup> U. Köhler, D. J. As, B. Schottker, T. Frey, K. Lischka, J. Scheiner, S. Shokhovets, and R. Goldhahn, *J. Appl. Phys.* **85**, 404 (1999).
- <sup>102</sup> J.R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 361 (1960).
- <sup>103</sup> 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, *Solid State Commun.* **125**, 205 (2003).
- <sup>104</sup> D. E. Aspnes, em: *Handbook on Semiconductors*, T. S. Moss (Ed.), North Holland, Amsterdam, 109 (1980).
- <sup>105</sup> Z. X. Liu, K. P. Korona, K. Syassen, J. Kuhl, K. Pakula, J. M. Baranowski, I. Gregory, and S. Poroski, *Solid State Commun.* **108**, 433 (1998).

- 
- <sup>106</sup> C. Vazquez-Lopez, E. Ribeiro, F. Cerdeira, P. Motisuke, A. Sacilotti, and A. P. Roth, *J. Appl. Phys.* **69**, 7836 (1991).
- <sup>107</sup> F. Cerdeira, *Braz. J. Phys.* **23**, 3 (1993).
- <sup>108</sup> 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. Kölher, S. Potthast, and D. G. Pacheco-Salazar, *Phys. Rev. B* **68**, 155204 (2003).
- <sup>109</sup> 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).
- <sup>110</sup> C. H. Seager, A.F. Wright, J. Yu, and W. Götz, *J. Appl. Phys.* **92**, 6553 (2002).
- <sup>111</sup> H. Siegle, A. Kaschner, A. Hoffmann, I. Broser, C. Thomsen, S. Einfeldt, and D. Hommel, *Phys. Rev. B* **58**, 13 619 (1998).
- <sup>112</sup> G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **61**, 5353 (2000).
- <sup>113</sup> R. C. Newman, F. Thompson, M. Hyliands, and R. F. Peast, *Solid State Commun.* **10**, 505 (1972).
- <sup>114</sup> W. M. Theis, K. K. Bajaj, C. W. Litton, and W. G. Spitzer, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 70 (1982).
- <sup>115</sup> L. M. R. Scolfaro, R. Pintanel, V. M. S. Gomes, J. R. Leite, and A. S. Chaves, *Phys. Rev. B* **34**, 7135 (1986).
- <sup>116</sup> A. 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).
- <sup>117</sup> R. M. Feenstra, R. J. Hauenstein, and T. C. McGill, *Phys. Rev. B* **28**, 5793 (1983).
- <sup>118</sup> J. R. Leite, E. C. F. da Silva, and A. Dal Pino Jr., *Mater. Sci. Fórum* **38–41**, 263 (1989).
- <sup>119</sup> K. P. O'Donnell, R. W. Martin, and P. G. Middleton, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 237 (1999).
- <sup>120</sup> R. W. Martin, P. G. Middleton, K. P. O'Donnell, and W. Van der Stricht, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 263 (1999).
- <sup>121</sup> O. Ambacher, *J. Phys. D* **31**, 2653 (1998).
- <sup>122</sup> S. 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, E. Hu, U. K. Mishra, L. A. Coldren, S. P. DenBaars, K. Wada, T. Sota, and S. Nakamura, *Mater. Sci. Eng., B* **59**, 298 (1999).

- 
- <sup>123</sup> 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).
- <sup>124</sup> L. Bellaiche, T. Mattila, L. W. Wang, S. H. Wei, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1842 (1999).
- <sup>125</sup> I. Ho, and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996).
- <sup>126</sup> 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).
- <sup>127</sup> M. G. Cheong, C. Liu, H. W. Choi, B. K. Lee, E. K. Suh, and H. J. Lee, *J. Appl. Phys.* **93** (8), 4691 (2003).
- <sup>128</sup> 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).
- <sup>129</sup> J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, *phys. stat. sol. (c)* **0**, No.7, 412 (2003).
- <sup>130</sup> R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 291 (2000).
- <sup>131</sup> S. C. P. Rodrigues, Estrutura de bandas de Heteroestruturas Semicondutoras Dopadas Tipo-p, Tese de Doutorado, IFUSP-SP (2001).
- <sup>132</sup> C. G. Van de Walle, and J. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2577 (1997).
- <sup>133</sup> S. H. Park, and S. L. Chuang, *J. Appl. Phys.* **87**, 353 (2000).
- <sup>134</sup> K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
- <sup>135</sup> 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**, 1090-1093 (2002).
- <sup>136</sup> M. Ferhat, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **65**, 075213/1 (2002).
- <sup>137</sup> L-Hsiu Ho, and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996).
- <sup>138</sup> T. Saito, and Y. Arakawa, *Phys. Rev. B* **60**, 1701 (1999).
- <sup>139</sup> L. K. Teles, J. Furthmüller, L.M.R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000).
- <sup>140</sup> F. Léonard, and R. C. Desai, *Phys. Rev. B* **57**, 4805 (1998), e suas referências.
- <sup>141</sup> D. J. Srolovitz, *Acta Metall.* **37**, 621 (1989).

- 
- <sup>142</sup> H. Chan, R. M. Feenstra, J. E. Northrup, T. Zywietz, J. Neugebauer, and D. W. Greve, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1902 (2000).
- <sup>143</sup> Y. 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).
- <sup>144</sup> C. C. Chuo, C. M. Lee, and J. I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 314 (2001).
- <sup>145</sup> O. Husberg, A. Khartchenko, D. J. As, K. Lischka, E. Silveira, O. C. Noriega, J. R. L. Fernandez, and J. R. Leite, *phys. stat. sol. (c)* **0**, No.1, 293-297 (2002).
- <sup>146</sup> I. Ho, and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996); *J. Cryst. Growth* **178**, 1 (1997).
- <sup>147</sup> M. van Schilfgaarde, A. Sher, and A. -B. Chen, *J. Cryst. Growth* **178**, 8 (1997).
- <sup>148</sup> T. Matsuoka, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 105 (1997).
- <sup>149</sup> V. A. Elyukhin, and S. A. Nikishin, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 917 (1996).
- <sup>150</sup> E. A. Albanesi, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **48**, 17841 (1993).
- <sup>151</sup> S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, and R. A. Abram, *Semicond. Sci. Technol.* **14** (1), 23 (1999).
- <sup>152</sup> F. Bernardini, and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **57**, R9427 (1998).
- <sup>153</sup> J. A. Majewski, G. Zandler and P. Vogl, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, A90 (1998).
- <sup>154</sup> T. Frey, D. J. As, M. Bartels, A. Pawlis, K. Lischka, A. Tabata, J. R. L. Fernandez, M. T. O. Silva, J. R. Leite, C. Haug, and R. Brenn, *J. Appl. Phys.* **89**, 2631 (2001).
- <sup>155</sup> R. Enderlein, G. M. Sipahi, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, *Phys. Status Solidi (b)* **203**, 623 (1998).
- <sup>156</sup> C. Fabry, and A. Perot, *Ann. Chim. Phys. (7)* **16**, 115 (1989).
- <sup>157</sup> S. C. P. Rodrigues, L. M. R. Scolfaro, G. M. Sipahi, O. C. Noriega, and J. R. Leite, *Phys. Status Solidi (b)* **234**, 906 (2002).