

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Propriedades elétricas e vibracionais de nitretos cúbicos do grupo III

José Rafael León Fernández

Orientador: Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta

Banca Examinadora:


Profa. Dra. Inés Pereyra de Alvarez (Escola Politécnica da USP)

Prof. Dr. Marcos Henrique Degani (Universidade São Francisco)

Prof. Dr. Valdir Bindilatti (Instituto de Física da USP)

Prof. Dr. José Cláudio Galzerani (Universidade Federal de São Carlos)

Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta (Universidade São Francisco)



SBI-IFUSP




305M810T3621

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

São Paulo

-2001-



Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3621
ex. 1

537.6226

F363 P

D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Fernandéz, José Rafael León

Propriedades Elétricas e Vibracionais de
Nitretos Cúbicos do Grupo III. São Paulo 2001.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta
(Universidade São Francisco)

Área de Concentração: Transp. Elétr. e Propr.
Elétr. de Superfícies: Interf. e Películas.

Unitermos: 1. Transporte; 2. Raman; 3. Efeito Hall;
4. Nitretos Cúbicos.

USP/IF/SBI-073/2001

Para Odille

Além da conversa das mulheres, são os sonhos que seguram
o mundo na sua órbita. Mas são também os sonhos que lhe
fazem uma coroa de luas, por isso o céu é o resplendor que
há dentro da cabeça dos homens, se não é a cabeça dos
homens o próprio e único céu....

Memorial do Convento
José Saramago

Agradecimentos

A todos os professores que contribuíram à minha formação durante o período do doutorado e em particular:

Ao professor Valmir Antonio Chitta pela orientação da tese, discussão e correção do trabalho.

Ao professor José Roberto Leite pela orientação, discussões e sugestões, que foram de vital importância para a culminação da tese. Também meu agradecimento pela contribuição a minha formação como doutor.

Aos professores Antonio Ferreira da Silva, Eduardo Abramof, Yuri Pusep e Valder N. Freire pela discussão do trabalho.

Ao Dr. Marcionilo Teles de Oliveira pela colaboração nas medidas Raman e pelas discussões sobre os espectros obtidos.

Aos professores Klaus Lischka e Donat J. As da universidade de Paderborn pelas amostras e dados experimentais fornecidas para a realização da tese.

Ao professor José Carlos Galzerani pela possibilidade de utilização do Laboratório do departamento de Física da UFSCar onde as medidas de espectroscopia Raman foram feitas.

Aos professores Eliermes Meneses e Guilherme M. Sipahi pela amizade.

A Enza Matteis e Sara Cristina Pinto Rodrigues pela ajuda dada em todos os momentos e pela amizade.

Ao professor Isaac Hernández Calderon pela ajuda dada para participar no evento NANO 2000 no CINVESTAV, Mexico, onde foram apresentados vários trabalhos relacionados com a tese.

A todos aqueles professores e colegas do instituto de física com quem trabalhei.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização da tese e à Pós-Graduação da USP pelo apoio financeiro dado para participar nos eventos científicos.

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	iii
1 Estrutura cristalina dos nitretos	1
1.1 Estrutura cristalina dos nitretos hexagonais (tipo wurtzita)	1
1.2 Estrutura cristalina dos nitretos cúbicos (tipo <i>zinc-blende</i>)	2
1.3 Parâmetros principais dos nitretos hexagonais e cúbicos	2
2 Composto binário c-InN	5
2.1 Introdução	5
2.2 Revisão bibliográfica sobre InN cúbico	5
2.3 Crescimento de c-InN	6
2.4 Outras caracterizações da camada de c-InN	7
2.5 Propriedades elétricas	8
2.6 Cálculo da mobilidade e correção das curvas	9
2.7 Caráter supercondutor	13
2.8 Conclusões	15
3 Compostos binários GaN e GaN:Si cúbicos	17
3.1 GaN cúbico (c-GaN)	17
3.1.1 Introdução	17
3.1.2 Referências do GaN cúbico	17
3.1.3 Crescimento de c-GaN	18
3.1.4 Propriedades elétricas da amostra GN395	20
3.1.5 Propriedades elétricas das amostras GN15 e GNB96	23
3.1.6 Ajuste das curvas de mobilidade das amostras de c-GaN	26
3.1.7 Comentários e conclusões	26

3.2	GaN dopado com silício	27
3.2.1	Introdução	27
3.2.2	Referências do GaN cúbico dopado com Si e Mg	28
3.2.3	Crescimento e Dopagem	29
3.2.4	Caracterizações preliminares das amostras	29
3.2.5	Condutividade das amostras de c-GaN:Si	31
3.2.6	Propriedades elétricas das amostras tipo- <i>p</i>	32
3.2.7	Propriedades elétricas das amostras tipo- <i>n</i>	40
3.3	Transição metal isolante	43
3.3.1	Introdução	43
3.3.2	Modelo de Mott	44
3.3.3	Modelo GDA	45
3.3.4	Modelo Lorentz-Lorenz e modelo do potencial químico	47
3.3.5	Resultados e conclusões	48
4	Ligas de AlGaN	55
4.1	Introdução	55
4.2	Artigos que estudam as propriedades elétricas das amostras de c-AlGaN	55
4.3	Crescimento	56
4.4	Outras caracterizações	57
4.5	Propriedades elétricas	57
4.6	Conclusões	57
5	Espectroscopia Raman em nitretos cúbicos do grupo III	60
5.1	Introdução	60
5.2	Estudos recentes de amostras de GaN e AlGaN pela técnica Raman	61
5.2.1	Acoplamento fônon LO-plasmon	61
5.2.2	Defeitos	61
5.3	Arranjo experimental	62
5.4	Configurações de espalhamento	63
5.5	Modos acoplados fônon LO-plasmon (dependentes da densidade de carga)	65
5.6	Mecanismos de espalhamento	67
5.6.1	Flutuação da densidade de carga (CDF (<i>charge density fluctuations</i>))	68
5.6.2	Potencial de deformação e interação elétrico-óptica	69
5.7	Densidade de estados dos fônons (DOS (<i>density of states</i>))	70
5.8	Cálculo do espectro Raman	72
5.9	Espectros Raman	73

5.9.1	Espectros Raman do c-GaN	73
5.10	Discussão dos resultados e conclusões	77
5.10.1	Espectros Raman do c-AlGaN	78
6	Conclusões e perspectivas	84
Apêndice A - Hall		86
A.1	Efeito Hall	86
A.2	Configuração Van der Pauw	88
Apêndice B- Mecanismos de espalhamento da mobilidade		92
B.1	Espalhamento por impurezas ionizadas	92
B.2	Espalhamento por fônons ópticos-polares	95
B.2.1	Conservação da energia	96
B.3	Condução devido às barreiras entre grãos	100
B.4	Deslocações	101
B.5	Neutralização de carga	104
B.5.1	Amostra com condutividade tipo- <i>n</i> , doador dominante	104
B.5.2	Amostra com condutividade tipo- <i>p</i> , aceitador dominante	106
B.6	Modelo de duas camadas ou modelo das duas bandas	107
Bibliografia		110
Lista de Figuras		122
Lista de Tabelas		126
Lista de Publicações do autor		128
I.1	Artigos relacionados com a tese	128
I.2	Outros artigos	129
Separatas dos artigos publicados e submetidos		130

Resumo

Esta tese está dirigida ao estudo das propriedades elétricas e ópticas das camadas cúbicas de InN, GaN (intrínseco), GaN:Si (tipo-*p*), GaN:Si (tipo-*n*) e AlGaN. Por meio da técnica de efeito Hall e utilizando a configuração de Van der Pauw foram obtidas as curvas de resistividade, concentração e mobilidade em função da temperatura das camadas e através destas curvas é determinada a energia de ativação dos aceitadores e doadores. Também através das mesmas curvas são estudados os principais mecanismos que predominam no espalhamento dos portadores. Em alguns casos um comportamento anômalo foi observado (curvas de concentração e mobilidade do InN e GaN:Si (tipo-*p*)) e os resultados foram corrigidos utilizando-se o modelo de duas camadas e/ou modelo de duas bandas. Para o material c-InN medimos sua resistividade, concentração e mobilidade na região de baixas temperaturas para investigar um possível caráter supercondutor da amostra. Abordaremos também nesta tese o estudo teórico e experimental sobre a transição metal-semicondutor nos nitretos.

Para o estudo das propriedades ópticas das camadas foi utilizada a técnica de caracterização Raman. Por meio desta técnica e utilizando a configuração de retro-espalhamento foram caracterizadas as camadas cúbicas de GaN (intrínseco), GaN:Si (tipo-*p*), GaN:Si (tipo-*n*) e AlGaN. Dos espectros, foram obtidas as posições dos picos pertencentes aos fônons transversal-ópticos (TO) e longitudinal-ópticos (LO). Verificou-se o caráter cúbico das camadas e estudou-se a origem da banda que aparece entre as posições dos modos TO e LO do material.

Abstract

The thesis is devoted to the study of electrical and optical properties of cubic InN, GaN (undoped), GaN:Si (type-p), GaN:Si (type-n) and AlGaN epitaxial films. For the study of the electrical properties were measured the resistivity, concentration and mobility curves as a function of the temperature by means of Hall effect and Van der Pauw configuration technique. From these curves were obtained the activation energy of donor and acceptors levels and were studied the main dominant mechanisms for the electron scattering. In some cases an anomalous behavior of the curves was observed and was corrected using the two layer model. For the study of the superconductivity character of the cubic InN sample was measured its resistivity, concentration and mobility in the low temperature region. The thesis is also devoted to the theoretical and experimental studies of the metal-non-metal transitions in the nitrides.

The optical studies of the GaN (undoped), GaN:Si (type-p), GaN:Si (type-n) and AlGaN films were done by means of Raman characterization according to a backscattering configuration. From the spectra were obtained the position of the TO and LO phonon peaks, was verified the cubic character of the films and was studied the behavior of the band found between the TO and LO phonon peaks.

Introdução

Somente há alguns anos é que foram obtidos os primeiros diodos emissores de luz (*LEDs*) comerciais operando na região do verde-azul-UV do espectro, a base de nitretos do grupo III (GaN, AlN, InN) e de suas ligas (AlGaN, InGaN) [1]. Recentemente, diodos lasers (LDs) operando na região do azul-violeta, com tempo de vida aceitável (~ 10000 h), foram produzidos [2]. O meio ativo destes dispositivos é a liga InGaN. Desde então, ocorreu um grande avanço no desenvolvimento dos nitretos binários do grupo III e de suas ligas, principalmente por sua capacidade de emitir em toda a região do visível e também na região do ultravioleta. Os nitretos podem emitir no azul, que é uma das três cores básicas utilizadas para reproduzir o espectro visível, sendo estes materiais ideais para o desenvolvimento de *displays* planos e fontes de luz de baixo consumo, com luminosidade igual à das lâmpadas incandescentes. A outra região importante no espectro de emissão destes materiais é o ultravioleta, para a qual existe a possibilidade do desenvolvimento de uma nova geração de sistemas ópticos que podem armazenar grandes quantidade de dados. Para se ter uma idéia, podemos mencionar que os sistemas de CD atuais, que utilizam *lasers* de AlGaAs, podem armazenar até 0,65 gigabytes e os DVD que utilizam *lasers* de AlInGaP podem armazenar 4,7 gigabytes, o que é muito menor que os sistemas baseados em nitretos que poderão armazenar 15 gigabytes. Devido a enorme importância atual dos nitretos do grupo III vários artigos de revisão sobre o crescimento, caracterização e aplicação em dispositivos destes materiais tem sido publicados recentemente [2–16].

Este trabalho está direcionado ao estudo da fase cúbica (*zinc-blende*) dos nitretos (fase meta-estável), mas antes de começar a discutir a importância desta fase, iremos resumir o atual estágio dos nitretos na fase hexagonal (*wurtzita*) que é a fase estável do material. A maior parte dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos até agora desenvolvidos com base nos nitretos utilizam o material na fase hexagonal, porém como veremos a seguir a fase cúbica emerge como uma opção vantajosa para as mesmas aplicações.

As primeiras produções de nitretos datam dos anos 70, quando filmes de GaN foram crescidos sobre substrato de safira através da técnica HVPE (*halide vapor phase epitaxy*) [17]. Os filmes não apresentavam boa qualidade cristalina, com grande quantidade de elétrons residuais (10^{18} cm^{-3} a 10^{20} cm^{-3}) e era praticamente impossível dopá-los

tipo-*p*. Devido a essas dificuldades não foi possível o desenvolvimento de dispositivos. Na década de 80 Yoshida e colaboradores [18], Amano e colaboradores [19] e Nakamura e colaboradores [20] cresceram os primeiros filmes de GaN com boa qualidade cristalina, usando camadas *buffer* de AlN [18,19] e GaN [20] crescidas a baixa temperatura. Esses novos filmes apresentavam baixas concentrações de portadores residuais, alta mobilidade e forte emissão de fotoluminescência. Em 1989 Amano e colaboradores [21] obtiveram as primeiras camadas dopadas tipo-*p* com baixa resistividade, utilizando o magnésio como impureza aceitadora. A camada foi crescida através da técnica MOCVD (*metalorganic chemical vapor deposition*) e depois de crescida foi irradiada com um feixe de elétrons de baixa energia. Em 1992 Nakamura e colaboradores [22] repetiram o mesmo experimento de Amano, mas depois de crescido o filme, este foi tratado termicamente em um ambiente de nitrogênio a 600 °C, obtendo baixa resistividade. A seguir Nakamura e colaboradores [23] trataram o filme termicamente numa atmosfera de NH_3 em uma temperatura superior a 600 °C, obtendo de novo um filme com alta resistividade. Esses dois experimentos demonstraram que o hidrogênio formava complexos neutros nas amostras tipo-*p*, tornando-as altamente resistivas. A presença do hidrogênio na amostra passivava a ação aceitadora do magnésio, fenômeno conhecido desde 1983 quando Pankove e colaboradores [24] mostraram que aceitadores rasos em silício são passivados por hidrogênio atômico.

No final de 1992 Nakamura e colaboradores [25] obtiveram as primeiras amostras de InGa_{1-x}N, crescidas sobre uma camada *buffer* de GaN, com boa qualidade cristalina e em 1993 fizeram o primeiro *LED* de InGa_{1-x}N/GaN [26] e cresceram os primeiros InGa_{1-x}N-MQW (*multi-quantum-well*) [27], obtendo forte emissão de luz proveniente dos níveis de energia do poço. O substrato utilizado para o crescimento destas estruturas foi safira(0001) ($\alpha - Al_2O_3(0001)$). Esses filmes são de vital importância devido ao fato de que eles podem emitir luz pela recombinação de elétrons e buracos injetados, isto torna-os ideais para a camada ativa dos *LEDs* e *lasers*, uma vez que não acontece o mesmo com os filmes de GaN. Em 1994 Nakamura e colaboradores desenvolveram o primeiro *LED* azul de InGa_{1-x}N/AlGa_{1-y}N-DH (*double heterostructure*) [28] e em 1995 os primeiros *LEDs* de InGa_{1-x}N-SQW (*single quantum well*) [29], que emitem na região verde-azul. No ano de 1996 Nakamura e colaboradores [30] demonstraram a primeira emissão do *laser* pulsado na região ultravioleta a temperatura ambiente. Em seguida, em 1998 Mukai e colaboradores desenvolveram *LEDs* que podem emitir no comprimento de onda âmbar-ultravioleta [31,32]. A partir desta data tem-se fabricado *lasers* que podem emitir continuamente a temperatura ambiente, com tempos de vida da ordem de 10000 horas; *lasers* mono-modos que emitem no ultravioleta com potência de 5 *mW* e com tempos de vida de aproximadamente 3000 horas a temperatura ambiente; e *LEDs* que emitem na região verde-azul com efi-

ciência quântica superior a 10%. Também desenvolveu-se substratos ELOG (*epitaxially laterally overgrown GaN*) [33], que permitem diminuir consideravelmente o número de deslocamentos nas camadas. Estes substratos consistem em crescer sobre o substrato de safira(0001) uma camada fina de SiO_2 . Esta camada é atacada para formar janelas, as quais estão separadas umas das outras por faixas de SiO_2 . As janelas são feitas removendo todo o material até chegar ao substrato de safira. Quando é crescida a camada de GaN sobre esta máscara, primeiramente começa o crescimento sobre o substrato de safira, dentro das janelas, e à medida que a espessura da camada aumenta, começa a ocorrer um crescimento lateral sobre as faixas de SiO_2 até se formar uma só camada quando se encontram as camadas vizinhas que estão crescendo lateralmente.

Até aqui foi feito um resumo das aplicações dos nitretos crescidos na fase hexagonal. Agora nos dedicaremos à fase cúbica. Os nitretos crescidos na fase cúbica têm algumas vantagens em relação aos crescidos na fase wurtzita. Eles apresentam as seguintes características: são mais fáceis de dopar, clivar e de fazer contatos elétricos, possuem maior mobilidade de elétrons e de buracos e podem ser crescidos em substratos de GaAs e Si. Além disso quando crescido na direção (001) é possível eliminar a influência do campo piezoelétrico, devido à simetria cúbica do material. Todas estas vantagens fazem os nitretos ideais para o desenvolvimento de *LEDs*, *lasers*, fotodetectores, transistores de alta potência, circuitos de comutação de alta velocidade, etc. Até agora todas estas vantagens não têm sido exploradas, devido à dificuldade de crescê-los sem a presença da fase hexagonal e com aceitável qualidade cristalina. Nos últimos anos, pode-se encontrar uma considerável quantidade de artigos sobre os nitretos cúbicos, crescidos sobre substratos de GaAs(001), Si(001) [34, 35] e SiC [36–38].

O GaN cúbico crescido sobre GaAs(001) é obtido por diferentes técnicas como RF-MBE (*radio-frequency molecular beam epitaxy*) [39–44], LP-MOVPE (*low pressure metalorganic vapor phase epitaxy*) [45, 46] e MOCVD (*metalorganic chemical vapor deposition epitaxy*) [47–49]. Esse material tem sido caracterizado através da técnica de raio-X, na configuração de varredura (θ - 2θ), obtendo-se o pico do GaN cúbico na posição $\theta=40^\circ$ e com FWHM (*largura máxima de pico à meia altura*) no intervalo de 4,5 a 39 minuto de arco. Uma das amostras de melhor qualidade cristalina reportada na literatura e caracterizada por raios-X, foi crescida por Kimura e colaboradores [39]. Eles cresceram GaN cúbico por RF-MBE, a altas temperaturas ($T = 870^\circ C$) sobre substrato de GaAs(001) e utilizaram como camada *buffer* $Al_{0,17}Ga_{0,83}N$. Esse GaN cúbico apresenta uma $FWHM = 4,5$ arco de minuto e em seu mapa do espaço recíproco não é encontrado nenhum pico relacionado com a fase hexagonal.

Outros dois trabalhos presentes na literatura, nos quais se obtém camadas de GaN cúbico com boa qualidade cristalina são de Onabe e colaboradores [45] e Wu e colabo-

radores [46]. Em ambos artigos as camadas foram caracterizadas pela técnica de fotoluminescência. No primeiro foram obtidos dois picos intensos em 3,26 eV, relacionado com a emissão excitônica, e 3,14 eV, o qual está relacionado com a emissão devido à recombinação do par doador-aceitador. O pico em 3,26 eV tem uma $FWHM = 13 \text{ meV}$, na temperatura de 5,3 K e uma $FWHM = 51 \text{ meV}$ a $T = 300 \text{ K}$. No segundo artigo foram obtidos também dois picos intensos em 3,274 eV e 3,178 eV a $T = 6 \text{ K}$, os quais tem origem similar aos picos reportados no artigo anterior. O pico em 3,274 eV tem uma $FWHM = 15 \text{ meV}$ a $T = 6 \text{ K}$ e 73 meV a $T = 300 \text{ K}$. Ambos artigos reportam somente a presença da fase cúbica nas amostras e uma emissão quase nula perto dos 2 eV, o que comprova a qualidade cristalina destas, pois essa emissão, está relacionada com defeitos na amostra. Este pico perto dos 2 eV, se caracteriza por ter uma largura grande e sua intensidade aumenta com o incremento da temperatura.

O crescimento e a caracterização das camadas de AlGaIn cúbico tem sido apresentados por diferentes autores. Um exemplo disto é o artigo de Xu e colaboradores [50], no qual se reporta o crescimento de AlGaIn cúbico sobre o substrato de GaAs(001) pela técnica de crescimento MOVPE. Também podemos citar os artigos de Okumura e colaboradores [51,52], Koizumi e colaboradores [53] e Harima e colaboradores [54], nos quais se reporta o crescimento dos filmes sobre camadas *buffer* de SiC, utilizando diferentes variantes da técnica de crescimento MBE. As amostras crescidas por Okumura e colaboradores foram caracterizadas por catodoluminescência e elipsometria, o que permitiu comprovar a linearidade entre a energia da transição com a concentração de alumínio, para qualquer valor da concentração. Este resultado contradiz a teoria, a qual prediz um *gap* indireto para altas concentrações de alumínio. Outro resultado é o de Harima e colaboradores, onde se reportam dois modos transversal-óptico (TO) e um modo longitudinal-óptico (LO) dos fônons, medido pela técnica Raman.

Por último vamos comentar os avanços obtidos no crescimento e caracterização do InN e InGaIn. Do InN cúbico têm-se poucos relatos do crescimento devido à complexidade de crescer estes materiais. A primeira observação da fase cúbica de InN foi reportada em 1993 por Strite e colaboradores [55]. Neste artigo se reporta o crescimento de InN sobre o substrato de GaAs(001) utilizando a técnica de crescimento MBE. A camada obtida foi caracterizada pela técnica de microscopia de transmissão, obtendo que na camada coexistem a fase hexagonal e cúbica. Também foi observado uma grande quantidade de defeitos do tipo *stacking faults* ao longo do plano {111}. No mesmo artigo os autores medem pela primeira vez o parâmetro de rede do InN cúbico ($a = 0,498 \text{ nm}$) e reportam que os defeitos do tipo *stacking faults* ajudam a relaxar as tensões provenientes da diferença dos parâmetros de rede entre o substrato e a camada de InN. Estes defeitos também são fontes de nucleação para a fase hexagonal. Este resultado, o qual foi primeiramente

reportado por Lei e Moustakas [56], é muito importante no crescimento das camadas de GaN:Si, como veremos no capítulo 3 desta tese. Outros artigos importantes sobre o InN cúbico pertencem a Yamamoto e colaboradores [57] e Lima e colaboradores [58]. No primeiro foi crescida a camada de InN sobre o substrato de GaAs(111)B e foi estudado por raios-X como variava a quantidade da fase hexagonal e cúbica em função da espessura da camada. É de destacar que neste artigo não se tentou determinar nenhum parâmetro fundamental da camada InN cúbica. No artigo de Lima, resultado de uma colaboração entre nosso laboratório e a equipe da universidade de Paderborn na Alemanha, foi crescida uma camada de InN cúbico, pela técnica RF-MBE, sobre uma camada buffer de InAs, que foi crescida sobre o substrato GaAs(001). Esta camada, de InN cúbico, foi caracterizada pela técnica de raios-X, obtendo-se um parâmetro de rede similar ao reportado por Strite e colaboradores e também foi caracterizada por TEM (*transmission electron microscopy*), concluindo-se que os *stacking faults* se encontram orientados ao longo do plano {111}.

A liga de InGaN é, até o momento, o mais importante de todos os nitretos, devido à sua utilização como camada ativa dos *LEDs* e *lasers*. Este material é muito difícil de crescer, devido à separação de fase, inclusão da fase hexagonal e *stacking faults*. Ele tem sido crescido pela técnica RF-MBE [59, 60] e MOVPE [61, 62], sobre substratos de GaAs(001). No artigo de Holst e colaboradores [60] mostram-se picos obtidos por fotoluminescência com FWHM da ordem de 200 *meV* a 450 *meV*, para concentrações de índio entre 3% e 31%. No mesmo artigo se justifica que a luminescência e o ganho óptico são devidos aos portadores localizados, que são confinados pelas flutuações de índio nas amostras. Outro trabalho importante é o de Lemos e colaboradores [59], no qual se expõe a separação de fase e os seus resultados de fotoluminescência são explicados pela formação não intencional de pontos quânticos na amostra.

Este avanço no crescimento dos nitretos cúbicos possibilitou o desenvolvimento dos primeiros *LEDs*, formados por uma simples junção *p – n*, à base de GaN e *LEDs* de GaN/InGaN-DH. Também foi possível obter emissão estimulada das heteroestruturas simples e duplas à base de GaN/AlGaIn cúbico [63–66]. Em 1997 Nakadaira e Tanaka [63] demonstraram pela primeira vez a emissão estimulada no material cúbico. Eles cresceram por LP-MOVPE a heteroestrutura de GaN/ $Al_{0,11}Ga_{0,89}N$ e depois esta foi clivada para se obter uma cavidade ressonante. Essa cavidade foi bombeada por um *laser* e, perpendicularmente ao bombeio, foi obtida a emissão estimulada de comprimento de onda de 387 *nm* proveniente da heteroestrutura, para potência limiar de bombeio da ordem de 2,4 *MW/cm²*. No ano seguinte os mesmos autores reportaram a emissão estimulada em $Al_{0,34}Ga_{0,66}N/GaN/Al_{0,11}Ga_{0,89}N$ -DH [64], que pode emitir no comprimento de onda de 386 *nm* e com potência limiar de bombeio da ordem de 1,0 *MW/cm²*, que é muito

menor que a obtida no primeiro artigo.

Até agora existem poucos resultados a respeito da emissão em *LEDs* crescida na fase cúbica. Em 1999 Yang e colaboradores [67] cresceram a primeira junção $p-n$, GaN-tipo- n /GaN:Mg, com tensão limiar de 6 Volts e emitindo no comprimento de onda de 430 nm. No ano seguinte foi publicado o artigo de As e colaboradores [68], no qual se reportava o crescimento de uma junção $p-n$ de GaN dopado com silício (GaN:Si) e GaN dopado com magnésio (GaN:Mg), crescida pela técnica RF-MBE. Essa junção se caracterizava por emitir no comprimento de onda de 387 nm, com tensão limiar da ordem de 1,1 Volts e corrente de fuga, em tensão inversa, de 2,5 mA para -5 Volts aplicados. Também foi publicado no mesmo ano um trabalho com os primeiros GaN/ $In_{0,7}Ga_{0,3}N$ /GaN-DH [69] que podem emitir no comprimento de onda de 430 nm e 470 nm.

Relativamente aos outros materiais semicondutores, os nitretos se desenvolveram rapidamente na construção de dispositivos, mas existem ainda poucos esforços para o entendimento das propriedades básicas destes. Até agora não são compreendidos os mecanismos que fazem com que os materiais à base de InGaN hexagonal, para baixas quantidade de índio, tenham uma eficiência quântica maior do que o GaN hexagonal. Não foi explicado como é possível obter alta eficiência quântica e tempos de vida tão grandes dos *lasers* baseados em heteroestruturas de InGaN, os quais tem grandes quantidades de deslocções. Não é explicado corretamente o papel das deslocções nas propriedades de transporte das amostras e se elas são eletricamente ativas. Não se conhece ainda qual é a influência do campo piezoelétrico, nos nitretos hexagonais, na recombinação dos portadores. Não foi completamente explicado se a emissão de luz proveniente do InGaN cúbico ou hexagonal é devido à formação de estados localizados constituídos por flutuações do potencial ou pela formação espontânea de pontos quânticos durante o crescimento do filme ou, ambas as causas. Não se têm resultados experimentais dos parâmetros básicos dos nitretos cúbicos, como massa efetiva dos elétrons e buracos, energia do *gap*, constante dielétrica, constante elástica, etc. Além disto, não é conhecido quase nada das propriedades das heteroestruturas do material cúbico e quase não existem resultados na literatura do crescimento destas. Estudar alguns desses problemas foi a razão principal que nos motivou a direcionar nosso trabalho e esta tese para investigar as propriedades elétricas, vibracionais e ópticas dos nitretos cúbicos.

Este trabalho se insere dentro de uma colaboração internacional que o nosso laboratório mantém com o grupo de optoeletrônica da universidade de Paderborn, dirigido pelo professor Klaus Lischka. O projeto científico desta colaboração se refere ao estudo das propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas de nitretos cúbicos do grupo III e de suas ligas. Dentro deste contexto estudamos as propriedades elétricas, vibracionais e ópticas das amostras c-InN, c-GaN, c-GaN:Si e c- $Al_yGa_{1-y}N$. Es-

tas amostras foram crescidas, pela técnica MBE em substratos de GaAs(001), pelo grupo de Paderborn e por estudantes de nosso laboratório trabalhando no grupo do professor Lischka.

A tese está enfocada principalmente ao estudo das propriedades elétricas e ópticas das camadas cúbicas de InN, GaN (intrínseco), GaN:Si (tipo-*p*), GaN:Si (tipo-*n*) e Al-GaN. Para o estudo das camadas foram utilizadas as técnicas de efeito Hall (utilizando a configuração de Van der Pauw) e Raman. A tese está composta por seis capítulos e dois apêndices. A seguir descrevemos brevemente como está composto cada capítulo.

No capítulo 1 mostramos a estrutura cristalina dos nitretos hexagonais e cúbicos e tabelamos os principais parâmetros dos materiais AlN, GaN e InN.

No capítulo 2 citamos os artigos que estudam as camadas cúbicas de InN (c-InN) e detalhamos como foi crescida e caracterizada nossa amostra de c-InN. Também estudamos o caráter supercondutor da amostra e comparamos nosso resultado com os obtidos na literatura.

No capítulo 3 resumimos os artigos publicados na literatura sobre as caracterizações elétricas das camadas c-GaN, c-GaN:Si e c-GaN:Mg. Detalhamos como foram crescidas nossas amostras de c-GaN e c-GaN:Si e mostramos as curvas de resistividade, concentração e mobilidade obtidas utilizando a técnica de efeito Hall. Por último determinamos teoricamente a concentração crítica de portadores, necessária para obter a transição metal semiconductor nos materiais InN, GaN:Si e AlN e no caso do c-GaN:Si comparamos nosso resultado teórico com o resultado experimental.

No capítulo 4 detalhamos como foram crescidas as amostras de $Al_yGa_{1-y}N$ em função da concentração da liga (*y*) e mostramos suas caracterizações elétricas por meio da técnica Hall.

No capítulo 5 resumimos os trabalhos publicados na literatura sobre o estudo da interação fônon LO-plasmon e efeito das deslocções nos espectros Raman. Caracterizamos por meio da técnica Raman nossas amostras de c-GaN, c-GaN:Si e $Al_yGa_{1-y}N$ e comparamos nossos resultados aos obtidos na literatura.

No capítulo 6 recompilamos as conclusões principais obtidas ao longo da tese.

Capítulo 1

Estrutura cristalina dos nitretos

1.1 Estrutura cristalina dos nitretos hexagonais (tipo wurtzita)

Os nitretos podem ser crescidos na fase hexagonal ou cúbica. A fase hexagonal é estável e sua estrutura cristalina caracteriza-se por ser do tipo wurtzita. Esta estrutura cristalina consiste em duas redes hexagonais compactas deslocadas uma da outra, ao longo do eixo c , por uma distancia de $3/8$ [7]. Nesta estrutura cada átomo de gálio está rodeado por quatro átomos de nitrogênio e estão ligados formando uma ligação do tipo tetraédrico. Na figura 1.1 mostramos a estrutura cristalina do GaN hexagonal (wurtzita) ao longo das direções $[0001]$ e $[000\bar{1}]$.

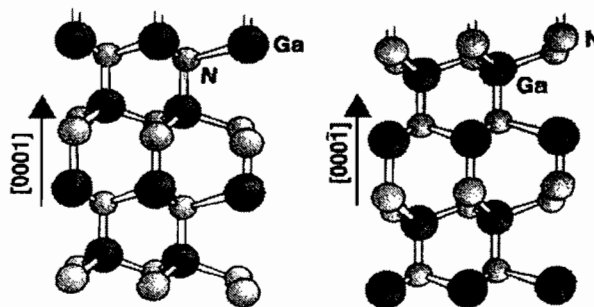


Figura 1.1: Estrutura cristalina do GaN hexagonal (wurtzita) para as direções $[0001]$ e $[000\bar{1}]$.

1.2 Estrutura cristalina dos nitretos cúbicos (tipo *zinc-blende*)

Os nitretos cúbicos têm a estrutura cristalina do tipo *zinc-blende* (figura 1.2) que consiste em duas redes cúbicas de face centrada, as quais estão deslocadas uma da outra de $1/4$ da diagonal. Nesta estrutura (*zinc-blende*) cada átomo de gálio está ligado a quatro átomos de nitrogênio, os quais encontram-se nos vértices de um tetraedro.

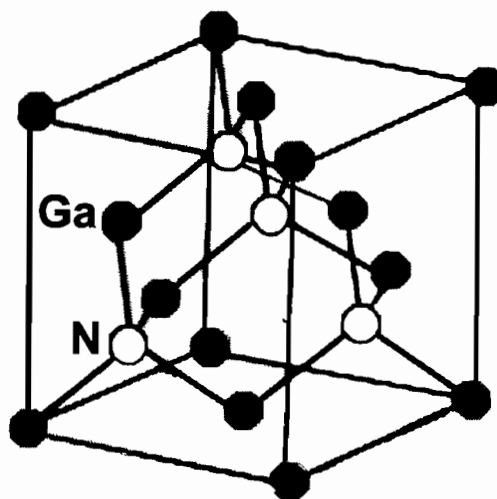


Figura 1.2: Estrutura cristalina do GaN cúbico.

1.3 Parâmetros principais dos nitretos hexagonais e cúbicos

Os parâmetros principais dos materiais AlN, GaN e InN (hexagonais e cúbicos) são mostrados nas tabelas 1.1 e 1.2. Nas tabelas denotamos por: a e c (constante de rede), gap (energia do gap no ponto Γ), m_c (massa efetiva dos elétrons), m_{lh} (massa efetiva dos buracos leves), m_{hh} (massa efetiva dos buracos pesados), m_e (massa do elétron), $\varepsilon(\infty)$ (constante dielétrica para altas frequências), $\varepsilon(0)$ (constante dielétrica estática), ε_0 (permissividade do vácuo), w_{TO} (frequência do modo transversal-óptico) e w_{LO} (frequência do modo longitudinal-óptico). No caso do GaN hexagonal podemos ter mais de um modo TO e LO, os quais são denotados como A1 e E1.

Tabela 1.1: Parâmetros principais dos nitretos hexagonais (valor calculado (cal) e valor obtido experimentalmente (exp)).

parâmetros	<i>AlN</i>	<i>GaN</i>	<i>InN</i>
a (\AA)	3,11 (exp) [6]	3,18 (exp) [6]	3,54 (exp) [6]
c (\AA)	4,98 (exp) [6]	5,18 (exp) [6]	5,80 (exp) [6]
gap (eV)	6,2 [11]	3,39 [11]	1,89 [11] 1,1 (exp) [70]
m_c/m_e	0,48 (cal) [11]	0,20 [11]	0,11 [11]
m_{lh}/m_e	0,471 [11]	0,259 [11]	-
m_{hh}/m_e	-	-	-
$\varepsilon(\infty)/\varepsilon_0$	4,77 (cal) [11]	5,35 [11]	8,4 [11]
$\varepsilon(0)/\varepsilon_0$	8,5 (cal) [11]	8,9 [11]	15,3 [11]
w_{TO-A1} (cm^{-1})	610 (exp) [71] 614 (exp) [54]	533 (exp) [6]	443 (exp) [72]
w_{TO-E1} (cm^{-1})	670 (exp) [71] 673 (exp) [54]	559 (exp) [6]	475 (exp) [72]
w_{LO-A1} (cm^{-1})	890 (exp) [71] 893 (exp) [54]	736 (exp) [6]	591 (exp) [72]
w_{LO-E1} (cm^{-1})	912 (exp) [71] 916 (exp) [54]	743 (exp) [6]	-

Tabela 1.2: Parâmetros principais dos nitretos cúbicos (valor calculado (cal) e valor obtido experimentalmente (exp)).

parâmetros	<i>AlN</i>	<i>GaN</i>	<i>InN</i>
a (Å)	4,38 (exp) [6,34]	4,52 (exp) [6,73]	4,96 (exp) [55] 4,97 (exp) [74] 4,98 (exp) [6,73]
gap (eV)	6,02 (cal) [73]	3,30 (exp) [73]	2,18 (cal) [34]
m_c/m_e	0,19 (cal) [73]	0,11-0,22 [73]	0,10 [73]
m_{lh}/m_e	0,33 (cal) [73]	0,18 [73]	0,16 [73]
m_{hh}/m_e	1,20 (cal) [73]	0,8 [73]	0,84 [73]
$\epsilon(\infty)/\epsilon_0$	-	5,0 [73]	-
$\epsilon(0)/\epsilon_0$	-	8,9 [73]	-
w_{TO} (cm^{-1})	655 (exp) [54]	553 [6]	457 (exp) [74] 472 (exp) [75] 540 (cal) [76]
w_{LO} (cm^{-1})	902 (exp) [54]	741 [6]	588 (exp) [74] 586 (exp) [75]

Capítulo 2

Composto binário c-InN

2.1 Introdução

Neste capítulo são estudadas as propriedades elétricas da camada de c-InN por meio da técnica Hall, utilizando a configuração de Van der Pauw. As curvas obtidas de concentração e mobilidade em função da temperatura não apresentam o comportamento típico de um semicondutor, porém, não foi possível explicá-las usando o modelo de condução por neutralização de cargas detalhado no apêndice B.5. Para explicar estes processos foi necessário corrigir estas curvas usando o modelo de condução, devido a duas camadas (apêndice B.6). Para estas camadas nós propusemos três tipos de condução: (i) por meio de deslocções; (ii) por barreiras entre grãos e (iii) pela presença de uma camada condutora. Os detalhes sobre estas formas de condução podem ser encontrados no apêndice B.3 e B.4. Por último, faz-se um estudo das medidas dos valores de resistividade, concentração e mobilidade na região de temperaturas entre $0,34 K$ e $3 K$ para verificar se a amostra apresenta caráter supercondutor.

2.2 Revisão bibliográfica sobre InN cúbico

Os primeiros artigos que estudam o c-InN são os de Strite e colaboradores [55] e Lima e colaboradores [58]. Nestes artigos foi determinado experimentalmente o valor do parâmetro de rede do material InN cúbico a partir dos picos de difração pertencentes aos planos cúbicos InN(002) e InN(004), obtidos através da técnica de caracterização por raios-X. Além destes dois artigos foram publicados os artigos de Tabata e colaboradores [74] e Kaczmarczyk e colaboradores [75], nos quais as camadas cúbicas de InN são caracterizadas por meio da técnica Raman e foram determinadas as frequências dos fônons TO e LO do material. Estes dois artigos serão comentados mais adiante.

Com relação às medidas elétricas do InN cúbico, não existe até agora nenhum artigo experimental que estude o comportamento da resistividade, concentração e mobilidade em função da temperatura, a não ser o artigo publicado pelo nosso grupo [77]. Por este motivo, para poder fazer alguma comparação dos nossos resultados teremos que remeter-nos aos poucos artigos de InN hexagonal existentes na literatura [78–85].

2.3 Crescimento de c-InN

Para o crescimento da camada de c-InN, foi utilizada a técnica RF-MBE. O equipamento MBE utilizado é um Riber 32, equipado com fontes de Ga, As e uma fonte de rádio frequência do tipo *oxford applied research (CARS 25)*. Na figura 2.1 mostramos esquematicamente a amostra constituída por várias camadas e as suas respectivas espessuras (d). Resumimos a seguir as etapas fundamentais do processo de crescimento da amostra.

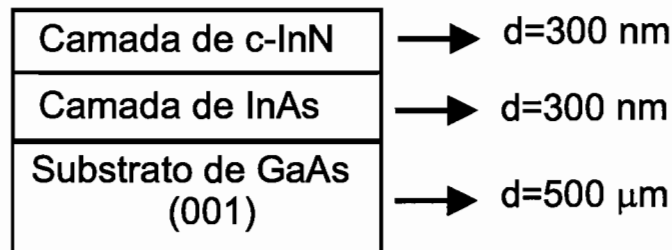


Figura 2.1: Esquema da amostra de c-InN estudada.

- Primeira etapa: Uma camada buffer de GaAs é crescida sobre um substrato de GaAs(001), com espessura de 500 nm, à temperatura de 600 °C. Durante todo o crescimento é observada a reconstrução (2x4) por meio da técnica RHEED (*reflection high energy electron diffraction*). O objetivo desta camada é eliminar os possíveis defeitos do substrato.

- Segunda etapa: A temperatura da amostra é estabilizada em 480 °C e a camada de InAs é crescida. A espessura da camada crescida é de 300 nm e durante todo o crescimento é observado o padrão (2x4).

- Terceira etapa: Nesta etapa é feita a nitridação. Esta nitridação consiste em esfriar a amostra até $T = 450$ °C e fazer incidir sobre a superfície de InAs um fluxo de átomos de nitrogênio, o qual é fornecido pela fonte de rádio frequência trabalhando à potência de 500 W. Este processo de nitridação é monitorado utilizando a técnica RHEED. Para tempos de nitridação da ordem de 160 s, somente são observados as reflexões devido ao InN cúbico.

- Quarta etapa: Nesta etapa foi mantida a temperatura da amostra em 450 °C e

crescida a camada cúbica de InN à velocidade de crescimento de 80 nm/h . A espessura da camada é de 300 nm .

2.4 Outras caracterizações da camada de c-InN

No artigo de Lima e colaboradores [58], além das etapas antes descritas do crescimento da camada de c-InN, também são citadas as caracterizações feitas pelas técnicas de XRD (*X-ray diffraction*) e TEM (*transmission electron microscopy*). Por meio da técnica de XRD, trabalhando na condição de varredura $\theta - 2\theta$, são obtidos dois picos de difração nas posições $2\theta = 36,1^\circ$ e $2\theta = 76,4^\circ$. Ambos sinais estão relacionados com a fase cúbica presente na amostra. O primeiro sinal em $36,1^\circ$ pertence à difração do plano InN(002) e o segundo ao plano InN(004). Conhecendo as posições destes dois picos foi possível determinar o valor da constante de rede do c-InN. O valor obtido foi de $4,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$, o qual coincide com o valor achado no artigo de Strite e colaboradores [55]. Por outro lado, as caracterizações feitas pela técnica TEM permitiram observar que a interface entre as camadas de c-InN e InAs não é abrupta, e que na camada de c-InN existe uma grande quantidade de defeitos do tipo *stacking faults* ao longo do plano $\{111\}$.

Existem outros dois artigos onde se estuda esta camada de c-InN, os quais pertencem a Tabata e colaboradores [74] e a Kaczmarczyk e colaboradores [75]. No primeiro artigo obtém-se o valor experimental da constante de rede da amostra de c-InN, conhecendo-se a posição dos picos pertencentes às reflexões dos planos cúbicos InN(002) e InN(004). Mostramos na tabela 2.1 os valores experimental e teórico obtidos pelos autores para a constante de rede do InN cúbico. Estes valores são comparados com os obtidos na literatura. Para o cálculo teórico da constante de rede, foi utilizada a técnica de cálculo FLAPW (*ab initio self-consistent full potential linear-augmented-plane-wave*). No mesmo artigo são determinados experimentalmente os valores da frequência do fônon $TO = 457 \text{ cm}^{-1}$ e do fônon $LO = 588 \text{ cm}^{-1}$ pertencentes ao c-InN, onde o valor experimental do TO está próximo do valor calculado de 453 cm^{-1} pelos próprios autores. No artigo de Kaczmarczyk e colaboradores [75] caracteriza-se a amostra cúbica de InN por meio da técnica Raman, utilizando a configuração de retro-espalhamento. Excitando-se a amostra de c-InN com o comprimento de onda ressonante com o valor do *gap* do material e fazendo-se um estudo dos espectros Raman, para diferentes polarizações cruzadas, os autores concluem que as posições dos picos TO e LO são 472 cm^{-1} e 586 cm^{-1} , respectivamente. Como pode ser observado, o valor do pico TO achado pelos autores não corresponde ao valor determinado, de 457 cm^{-1} , por Tabata e colaboradores [74]. Esta discrepância entre os valores do pico TO é explicada por Kaczmarczyk e colaboradores, que asseguram que o pico de 457 cm^{-1} presente no espectro Raman é devido aos efeitos de segunda ordem

Tabela 2.1: Valores da constante de rede do InN cúbico. Estes valores foram determinados teoricamente e experimentalmente por diferentes autores.

referência	experimental (Å)	teórico (Å)
[74]	$4,97 \pm 0,01$	4,96
[55]	$4,96 \pm 0,01$	-
[86]	-	5,03
[87]	-	4,79
[88]	-	4,93
[76]	-	4,92

Tabela 2.2: Valores das frequências dos fônons TO (transversal-óptico) and LO (longitudinal-óptico) determinados experimentalmente e teoricamente por diferentes autores para o c-InN em Γ .

referência	experimental <i>TO</i> (cm^{-1})	teórico <i>TO</i> (cm^{-1})	experimental <i>LO</i> (cm^{-1})	teórico <i>LO</i> (cm^{-1})
[74]	457	453	588	-
[75]	472	470	586	588
[76]	-	540	-	-

do InAs.

Mostramos na tabela 2.2 os valores teóricos e experimentais dos picos LO e TO citados por diferentes autores, dentro dos quais encontram-se os valores encontrados nos artigos antes discutidos. Da tabela pode-se inferir que somente existem divergências para o valor do fônem TO, tanto teórica como experimentalmente. Devemos salientar que para podermos obter o valor “real” do pico TO, uma das formas seria crescer uma amostra de InN cúbica sobre um outro buffer, eliminando desta forma o possível sinal proveniente do buffer de InAs.

2.5 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas da amostra foram medidas utilizando-se a técnica de efeito Hall, na configuração de Van der Pauw. Os contatos na amostra foram feitos com índio e caracterizados por meio da curva corrente-voltagem, apresentando estes caráter ôhmico em toda a região de temperaturas em que foram medidos. Para as medidas por Hall,

foi aplicado um campo magnético da ordem de 0,5 Tesla e supos-se que o coeficiente Hall é igual a um. Maiores detalhes da técnica de efeito Hall utilizada encontram-se no apêndice A.1.

A figura 2.2, composta pelos gráficos a, b e c, corresponde às medidas elétricas em função da temperatura da amostra de c-InN. O intervalo de temperatura utilizado foi de 20 K a 325 K. No gráfico a, apresentamos a curva de resistividade em função da temperatura. A resistividade caracteriza-se por ter baixos valores em todo o intervalo de temperatura em que foi medida a amostra, apresentar um comportamento quase independente da temperatura (para valores de temperaturas inferiores a 200 K) e ter um decaimento para temperaturas superiores ao valor antes mencionado. O caráter quase metálico da amostra pode ser explicado pela superposição das funções de onda dos elétrons, os quais são fornecidos pelas impurezas doadoras. No gráfico b, apresentamos a curva de concentração em função da temperatura da amostra. A concentração de elétrons caracteriza-se por ter um elevado valor em todo o intervalo de temperatura, apresentar um aumento para temperaturas superiores a 200 K e um decréscimo para temperaturas superiores a 270 K. O aumento da concentração de portadores pode ser explicado pela presença de um nível profundo na amostra, o qual é excitado com a temperatura. A energia de ativação dos doadores é de 94,5 meV (gráfico c) e foi determinado utilizando a expressão $n = n_0 \exp(-E_D/\kappa_B T)$ (reproduzida no apêndice B.5). Nesta expressão n_0 é o número de impurezas doadoras, E_D é a diferença de energia entre o nível doador e a banda de condução e κ_B a constante de Boltzmann. O decréscimo da concentração de portadores para temperaturas superiores a 270 K, pode ser devido à influência nas propriedades elétricas da condução por duas camadas (apêndice B.6). O primeiro canal de condução é a própria camada de c-InN. A segunda camada de condução pode ser o poço formado GaAs/InAs/InN ou uma camada condutora formada na interface do InN/InAs ou uma última possibilidade seria a própria camada de InAs.

2.6 Cálculo da mobilidade e correção das curvas

Levando em consideração a relação entre a concentração (n), resistividade (ρ) e mobilidade (μ) foi calculada a curva de mobilidade em função da temperatura, pela relação $\mu = (en\rho)^{-1}$ (reproduzida no apêndice A.1). Nesta equação “e” representa a carga do elétron. Esta curva (figura 2.3, gráfico a), se caracteriza por ter valores baixos de mobilidade, em quase todo o intervalo de temperatura e por apresentar uma subida abrupta para temperaturas superiores a 270 K.

Como já foi dito na introdução deste capítulo, as curvas de concentração e mobilidade em função da temperatura antes mencionadas, não podem ser explicadas utilizando o

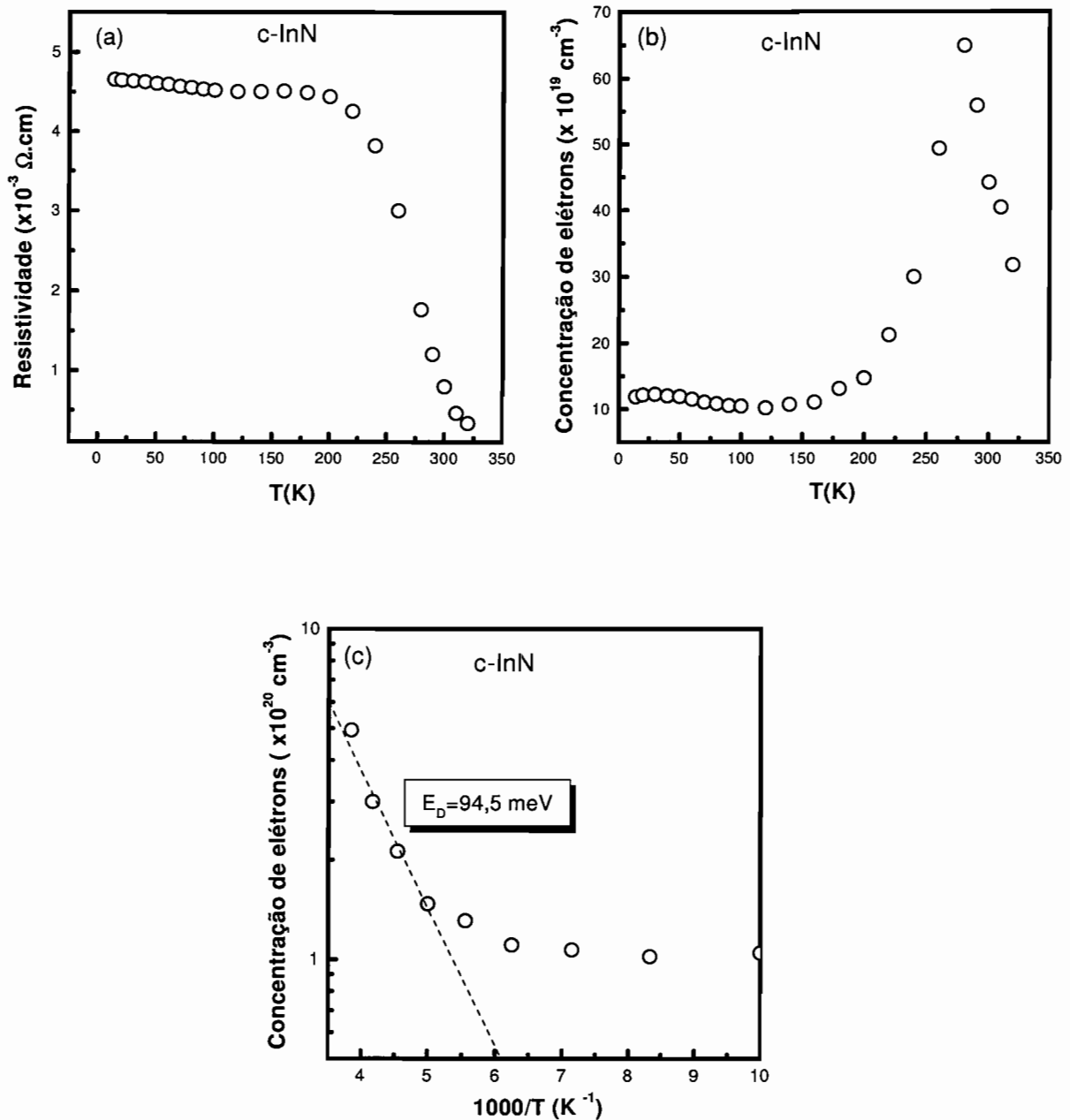


Figura 2.2: Curva de resistividade e concentração em função da temperatura para a amostra cúbica de InN.

modelo da neutralização da carga, descrito no apêndice B.5. Principalmente, é difícil explicar a diminuição da concentração dos elétrons para temperaturas superiores a 270 K. Para poder explicar estas curvas, foi utilizado o modelo de condução por duas camadas (apêndice B.6), uma destas camadas é o material que nós estamos interessados em estudar, o c-InN, e a outra é uma das que propusemos anteriormente (o poço formado pela estrutura GaAs/InAs/InN ou uma camada condutora formada na interface do InN/InAs

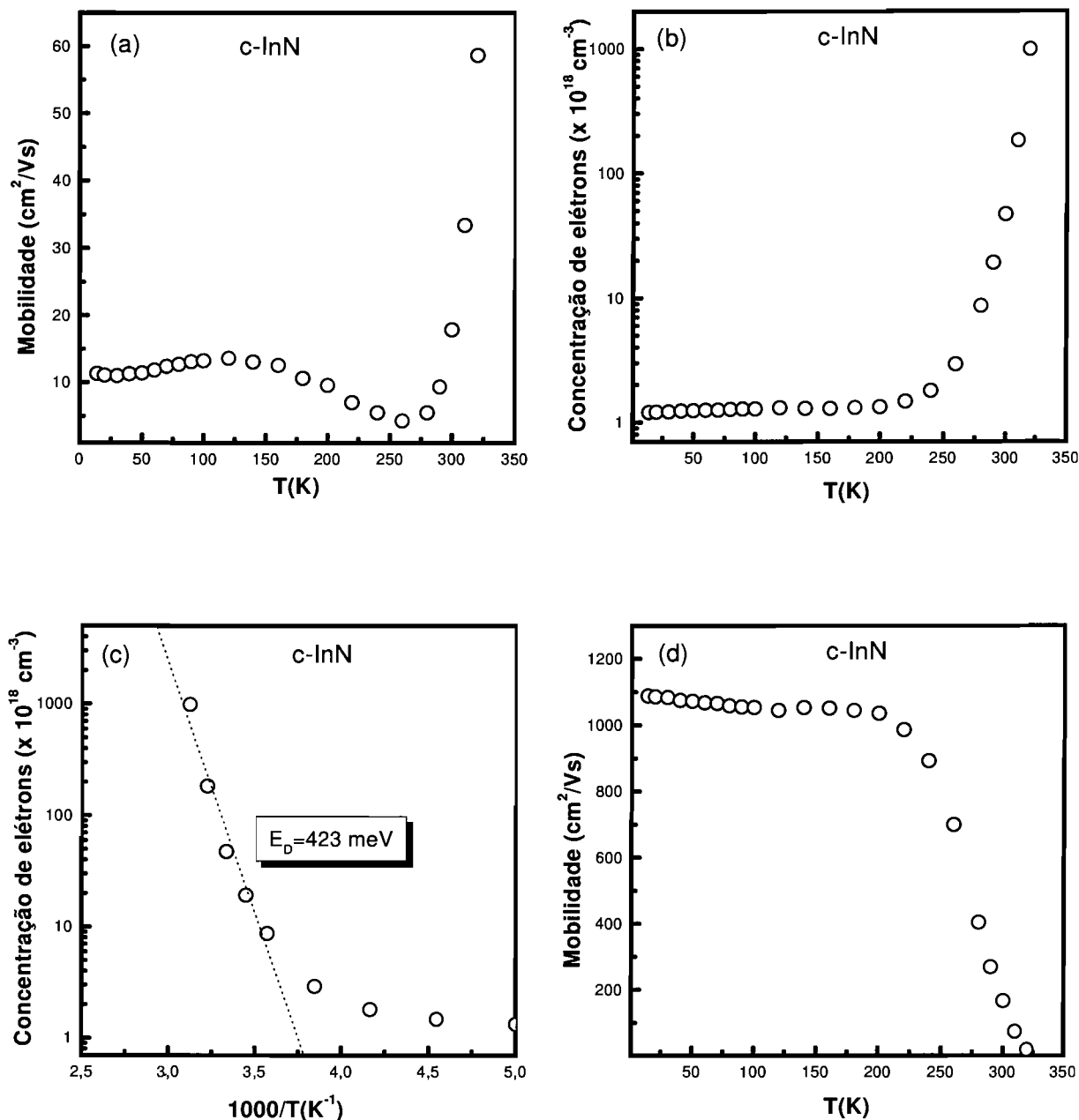


Figura 2.3: Curva de concentração e mobilidade em função da temperatura. a) curva de mobilidade, b) e c) curva corrigida da concentração e d) curva corrigida de mobilidade.

ou a própria camada de InAs). Conhecendo a concentração (n) e a mobilidade (μ) medidas do sistema que inclui os dois canais de condução, medidas por Hall, e supondo que a mobilidade (μ_B) e a concentração (n_B) de um dos canais tem um comportamento conhecido (deslocações, barreiras entre grãos ou condução pela presença de uma camada condutora), é possível então obter o comportamento verdadeiro da concentração (n_A) e da mobilidade (μ_A) da camada de c-InN através das equações (2.1) e (2.2), reproduzidas

no apêndice B.6.

$$\mu_A = \frac{n\mu^2 + n_B\mu_B^2}{n\mu - n_B\mu_B} \quad (2.1)$$

$$n_A = \frac{(n\mu - n_B\mu_B)^2}{n\mu^2 + n_B\mu_B^2} \quad (2.2)$$

onde:

n_A	concentração de portadores na camada de c-InN
μ_A	mobilidade dos portadores na camada de c-InN
n_B	concentração de portadores no outro canal de condução
μ_B	mobilidade dos portadores no outro canal de condução
n	concentração de portadores medida por Hall
μ	mobilidade dos portadores medida por Hall

O primeiro passo na determinação das propriedades elétricas da camada de c-InN foi supor que a camada condutora, que influencia as medidas elétricas, tem condução tipo- n e que sua mobilidade (μ_B) e concentração (n_B) se ajustam a um dos modelos apresentados no apêndice (barreira entre grãos vizinhos (apêndice B.3), deslocamentos (apêndice B.4) ou camada altamente condutora). Fazendo estas suposições foi impossível obter comportamentos coerentes da mobilidade e concentração da amostra de c-InN, em função da temperatura. Por este motivo, chegou-se à conclusão que a camada que está influenciando as medidas elétricas do c-InN tem que ter condutividade tipo- p . Os gráficos b, c e d contidos na figura 2.3, representam as curvas corrigidas de mobilidade e concentração em função da temperatura da amostra de c-InN. Estas curvas foram determinadas supondo que a camada tipo- p que influencia nas medidas elétricas tem uma concentração da ordem de $n_B = 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e uma mobilidade da ordem de $\mu_B = 6 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Estes valores foram selecionados de forma tal que desaparecesse na curva corrigida de concentração em função da temperatura a inconsistência encontrada na curva de concentração sem corrigir (decaimento da concentração dos elétrons com o incremento da temperatura, figura 2.2 (gráfico b)). *É importante assinalar que os valores de concentração e mobilidade utilizados na correção das curvas podem ser razoáveis se a camada que está influenciando as curvas é formada pelo poço (formado pela estrutura GaAs/InAs/InN).*

A curva do gráfico b (figura 2.3), apresenta caráter metálico para temperaturas inferiores a 200 K e um aumento da concentração para temperaturas superiores ao valor antes mencionado. Como pode ser observado, este incremento da concentração de portadores

em função da temperatura não chega a saturar. Para a temperatura de 325 K é obtido um valor de concentração da ordem de $n = 1 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$, que é bastante elevado. A partir destes dados de concentração em função da temperatura, determinou-se a energia de ativação dos doadores através do coeficiente angular. No gráfico c (figura 2.3) está representada por uma linha pontilhada a reta que fornece o coeficiente angular da curva, na região de altas temperaturas e o valor obtido da energia de ativação dos doadores. O valor desta energia é de 423 meV , que foi calculado pela expressão $n = n_0 \exp(-E_D/\kappa_B T)$. Aqui podemos observar que este valor é muito maior do que o obtido, antes da correção.

O gráfico d (figura 2.3), mostra a curva corrigida da mobilidade em função da temperatura para a amostra cúbica de InN. Esta curva se caracteriza por ter valores elevados da mobilidade na região de temperaturas entre 20 K e 200 K . Para temperaturas superiores a 200 K , pode-se observar um decréscimo da mobilidade com o incremento da temperatura. Este comportamento está diretamente relacionado com o incremento da concentração de portadores. É interessante dizer que o processo envolvido nesta curva não apresenta um espalhamento dos elétrons devido às deslocções, influenciando no comportamento da mobilidade. Isto poderia entrar em contradição com as medidas feitas por Lima e colaboradores [58], os quais mediram uma grande quantidade de defeitos do tipo *stacking faults* ao longo da direção do plano $\{111\}$. Uma possível explicação para esta divergência é que estes defeitos não sejam eletricamente ativos ou o potencial criado por eles esteja blindado pelos elétrons presentes na amostra.

2.7 Caráter supercondutor

Até agora existem dois artigos na literatura que mostram o caráter supercondutor das amostras hexagonais de InN. No primeiro artigo de Miura e colaboradores [85] são estudadas as propriedades elétricas do InN hexagonal através da técnica de efeito Hall, na configuração de Van der Pauw. A resistividade, a concentração e a mobilidade das camadas foram medidas no intervalo de temperatura entre $1,4\text{ K}$ e 300 K . Para temperaturas inferiores a 3 K , a resistividade e a concentração de portadores das amostras diminuem drasticamente e a mobilidade tem um incremento de até $10^5\text{ cm}^2/Vs$, manifestando um caráter supercondutor. Tratou-se de explicar este caráter das amostras pela presença de precipitados de índio dentro da mesma, já que o índio apresenta um caráter supercondutor para temperaturas abaixo de $3,4\text{ K}$. Nas medidas feitas por AFM (*atomic force microscopy*) e raios-X, os autores não detetaram gotas de índio na superfície, nem precipitados de índio dentro da camada, descartando-se a hipótese de que a causa da supercondutividade fosse devida aos precipitados de índio. Baseando-se no fato de que o caráter supercondutor das amostras aparece somente em amostras com baixas concen-

trações de elétrons ($n < 7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), conclui-se que o InN crescido epitaxialmente apresenta caráter supercondutor somente quando a qualidade cristalina da amostra é boa. Outro artigo que estuda este caráter supercondutor é devido a Inushima e colaboradores [70]. Neste artigo os autores cresceram amostras de InN sobre substratos de safira (0001), utilizando a técnica de crescimento MBE. Estudos por raios-X e por Raman das amostras revelaram que essas amostras de InN têm *gap* inferior a $1,9 \text{ eV}$. Estas amostras com *gap* menor que o esperado ($1,9 \text{ eV}$) apresentam caráter supercondutor para temperaturas inferiores a 3 K . Em especial a amostra com *gap* de $1,1 \text{ eV}$ tem caráter supercondutor para $T_c = 2,4 \text{ K}$. Este caráter supercondutor das amostras é atribuído à mistura de fases (fase hexagonal, fase cúbica, fase tetragonal), fazendo com que o *gap* do material diminua e induza o fenômeno da supercondutividade. Este último resultado está em contradição com o artigo comentado anteriormente de Miura e colaboradores, que obtiveram amostras hexagonais de InN (sem mistura de fase) com caráter supercondutor.

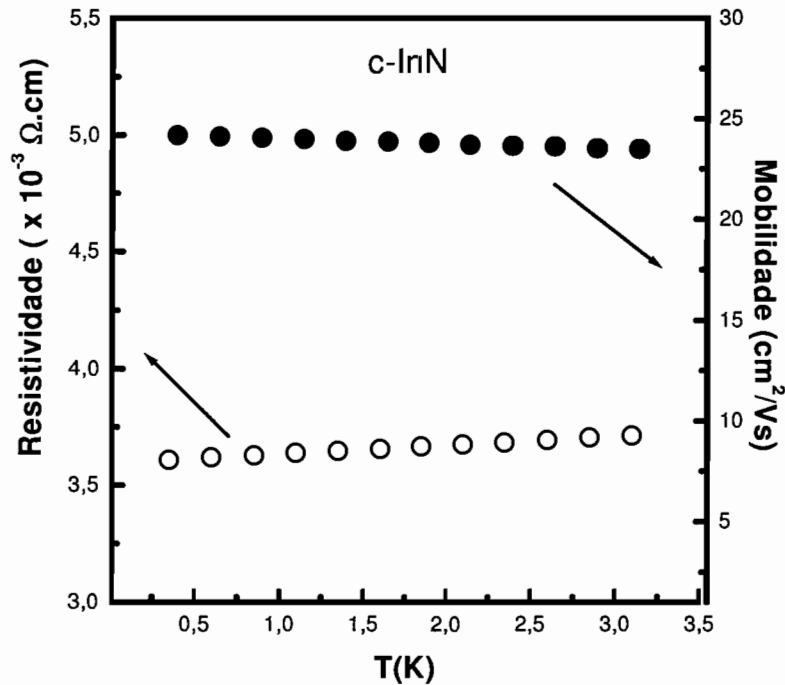


Figura 2.4: Curva da resistividade e da mobilidade em função da temperatura.

Para verificar se a amostra cúbica de InN apresenta caráter supercondutor, ela foi caracterizada mediante a técnica de efeito Hall na região de baixas temperaturas. Na figura 2.4 mostramos os gráficos de resistividade e mobilidade em função da temperatura para $T < 4 \text{ K}$. Como pode ser verificado nos gráficos a resistividade e mobilidade não dependem da temperatura e seus valores são quase iguais aos obtidos para a temperatura

Tabela 2.3: Resistividade, concentração e mobilidade para as temperaturas 0,35 K e 20 K para o c-InN.

temperatura (K)	resistividade ($\Omega.cm$)	concentração (cm^{-3})	mobilidade (cm^2/Vs)
0,35	$3,6 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{19}$	24,2
20	$4,6 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{20}$	11

de 20 K (tabela 2.3). Este resultado contradiz o obtido por Miura e colaboradores [85] e Inushima e colaboradores [70], que encontraram caráter supercondutor nas amostras hexagonais de InN, para temperaturas inferiores a 3 K.

2.8 Conclusões

As conclusões gerais do capítulo podem ser resumidas da seguinte forma:

- Devido ao comportamento incomum das curvas de mobilidade e concentração em função da temperatura da amostra de c-InN, chegamos à conclusão que elas estão influenciadas pela condução por um outro canal.

- As curvas de concentração e mobilidade em função da temperatura, foram corrigidas utilizando o modelo de duas camadas e supondo que a camada que está influenciando nas medidas elétricas da amostra tem condutividade tipo-*p*.

- Os valores de concentração e mobilidade obtidos pelo método de duas camadas não são definitivos. A curva de concentração apresenta valores de concentração muito elevado para temperaturas maiores de 200 K e nunca chega a saturar-se. De forma similar a curva de mobilidade corrigida apresenta valores muito altos da mobilidade (para temperaturas baixas), que somente seriam obtidos se a amostra fosse de altíssima qualidade. Estes valores de mobilidade são maiores que os obtidos nas melhores amostras crescidas até agora na fase hexagonal.

- Tendo em conta que a amostra c-InN não apresenta caráter supercondutor e que esta amostra tem uma concentração de elétrons similar às amostras citadas nos artigos de Miura e colaboradores, podemos deduzir que se realmente existe caráter supercondutor na amostras de InN, este está relacionado diretamente à estrutura cristalina.

Finalmente é importante observar que devido ao estudo do binário na fase hexagonal ser ainda muito incipiente e para a fase cúbica o nosso trabalho é praticamente o único que aborda as propriedades elétricas do material, não existe ainda uma explicação para o fato das amostras serem intrinsecamente dopadas com altas concentrações eletrônicas.

Vacâncias de nitrogênio, impurezas tipo oxigênio ou silício são prováveis candidatos a produzirem níveis doadores rasos nos nitretos. Entretanto a dopagem intencional ou não destes materiais é objeto de intensa investigação.

Capítulo 3

Compostos binários GaN e GaN:Si cúbicos

3.1 GaN cúbico (c-GaN)

3.1.1 Introdução

Nesta seção estudaremos as propriedades elétricas de amostras cúbicas de GaN (GN395, GN15, GNB96), as quais foram investigadas utilizando a técnica de efeito Hall na configuração de Van der Pauw (apêndice A.1). Também descreveremos os principais mecanismos de espalhamento que limitam a mobilidade das amostras em estudo, ajustaremos estas curvas de mobilidade através da expressão $\mu \sim T^b$ e faremos comparações entre elas. Além disto, calcularemos a curva de mobilidade em função da temperatura para a amostra GN395.

Antes de começar o estudo, detalharemos brevemente a literatura publicada sobre este tema e descreveremos as características do crescimento destas amostras.

3.1.2 Referências do GaN cúbico

Embora o GaN cúbico intrínseco seja o binário mais crescido, estudado e caracterizado entre os nitretos cúbicos, quase não existem resultados experimentais sobre o estudo das propriedades de transporte deste material. Até começarmos o nosso estudo das propriedades elétricas deste material, só existia na literatura o artigo de As e colaboradores [89]. Neste trabalho são estudadas as propriedades elétricas das amostras cúbicas de GaN, crescidas na condição de superfície rica em átomos de gálio e rica em átomos de nitrogênio. Estas camadas foram crescidas por meio da técnica de MBE e caracterizadas através da técnica de efeito Hall, na configuração de Van der Pauw. As amostras crescidas na

condição rica em gálio apresentam condutividade tipo- n e suas curvas de concentração e mobilidade em função da temperatura, foram corrigidas através do modelo de duas camadas para eliminar o efeito da condução pelo substrato. A curva corrigida da concentração em função da temperatura apresenta dois coeficientes angulares, um na região de baixas temperaturas, menor que 300 K , e um outro na região das altas temperaturas, acima de 300 K . Na região de baixas temperaturas foi achado o valor de 160 meV , para o primeiro nível, e na parte de altas temperaturas foi determinada a energia do outro nível doador, obtendo-se o valor de 600 meV . Os autores do artigo supõem que estes níveis doadores se devem aos defeitos presentes nas amostras. As amostras crescidas na condição rica em nitrogênio apresentam condutividade tipo- p . Da curva de concentração em função da temperatura foi determinada a energia de ativação dos aceitadores, obtendo-se um valor em torno de 445 meV . Também no artigo foi encontrado que o principal mecanismo que domina a mobilidade, na região de altas temperaturas, é regido por fônons ópticos-polares.

Como já foi dito, vamos investigar as propriedades elétricas do c-GaN e descrever as curvas de resistividade, mobilidade e concentração de portadores em função da temperatura. Mas como a literatura publicada sobre o c-GaN é muito pobre, nós utilizaremos também os trabalhos publicados referentes à interpretação dos resultados das amostras hexagonais de GaN. Estes resultados foram explicados por meio de diferentes modelos como por exemplo: o modelo de duas camadas ou de duas bandas [90–97], o modelo da neutralização da carga [98, 99], o modelo da condutividade controlada por barreiras de potencial [100, 101], o modelo da condução entre estados localizados [102, 103] e o da mobilidade controlada por deslocamentos [104–109]. Os artigos anteriormente citados são de vital importância para o entendimento de nossas curvas de concentração e mobilidade em função da temperatura e estes têm sido uma fonte vasta e constante de comparação. Alguns destes modelos, citados nos artigos anteriores, serão utilizados para explicar o comportamento de nossas curvas de mobilidade e concentração em função da temperatura.

3.1.3 Crescimento de c-GaN

As camadas cúbicas de GaN foram obtidas utilizando-se a técnica de crescimento MBE (descrito no capítulo 2, seção 2.3). Durante o crescimento as pressões residuais de N_2 na câmara de crescimento foram variadas entre $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ e $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$. A seguir vamos resumir as etapas do crescimento das amostras de c-GaN (figura 3.1). Parâmetros tais como a temperatura do substrato (T_{subst}), temperatura da célula de gálio (T_{Ga}) e a espessura das camadas (E_{sp}) são resumidos na tabela 3.1. Maiores detalhes sobre o

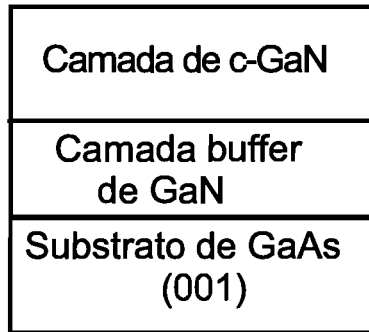


Figura 3.1: Esquema da amostra de c-GaN estudada.

equipamento utilizado, a forma de crescimento, o padrão RHEED e a dependência das reconstruções em função dos fluxos de gálio e nitrogênio e da temperatura do substrato, podem ser encontrados no artigo de Schikora e colaboradores [110].

- Primeira etapa: Crescimento de uma camada de GaAs à temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ na condição de crescimento rica em arsênio, que corresponde à reconstrução (2×4) . Esta reconstrução foi observada pela técnica RHEED.

- Segunda etapa: Inicia-se o crescimento da camada buffer de GaN a temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma relação entre os fluxos de nitrogênio e gálio de 1:4. Depois da deposição das primeiras 10 a 20 camadas de GaN, o crescimento é interrompido.

- Terceira etapa : Incrementa-se lentamente a temperatura da amostra até atingir a temperatura de crescimento ($T \sim 720\text{ }^{\circ}\text{C}$). Durante esta subida é observada a reconstrução (2×2) na superfície da amostra. Depois de estabilizada a temperatura, o GaN cúbico é crescido na condição de superfície estabilizada em nitrogênio, que corresponde à reconstrução (2×2) .

No artigo de Schikora e colaboradores [110] é descrito como foram crescidas as amostras cúbicas de GaN e seus padrões RHEED. Neste artigo os autores apresentam um gráfico com os tipos de reconstrução obtidas nas amostras, devido aos fluxos de nitrogênio e gálio e a temperatura do substrato. Este gráfico divide-se em três regiões fundamentais. A primeira região é obtida quando a superfície da amostra é preenchida por uma grande quantidade de átomos de nitrogênio, o que dá lugar à reconstrução (1×1) . A segunda região é aquela que apresenta a reconstrução do tipo $c(2\times 2)$, que é formada quando a superfície tem maior quantidade de átomos de gálio, superfície rica em gálio. Neste caso as amostras crescidas possuem condutividade intrínseca, tipo- n . Na última região do gráfico o tipo de reconstrução é (2×2) , formada pela superfície rica em nitrogênio. Nesta região as amostras crescidas apresentam condutividade tipo- p . No artigo também são citados outros parâmetros do crescimento, tais como: a energia de ativação necessária para evaporar os átomos de gálio, que se encontram na superfície da amostra e a velocidade

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados durante o crescimento das amostras c-GaN. Apresentamos na tabela a temperatura do substrato (T_{subst}), a temperatura da célula de gálio (T_{Ga}) e a espessura das camadas (E_{sp}).

amostra	T_{subst} ($^{\circ}C$)	T_{Ga} ($^{\circ}C$)	E_{sp} (nm)
GN395	720	860	1000
GN15	720	860	250
GNB96	720	860	1600

Tabela 3.2: Medidas de resistividade (ρ), concentração de buracos (p) e mobilidade (μ) das amostras c-GaN tipo- p . Os valores foram obtidos para $T = 300 K$.

amostra	ρ ($\Omega.cm$)	p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)
GN395	2,4	$9,0 \times 10^{15}$	280
GN15	6,2	$3,2 \times 10^{15}$	307
GNB96	3,8	$5,7 \times 10^{15}$	283

de crescimento da camada, medida através das oscilações RHEED.

É importante destacar que todas as nossas amostras foram sempre crescidas na condição estabilizada em nitrogênio, o que coincide com o tipo de condutividade encontrada para elas (tabela 3.2).

3.1.4 Propriedades elétricas da amostra GN395

Na figura 3.2 são apresentada as curvas de resistividade e concentração em função da temperatura da amostra de GaN cúbico, GN395, no intervalo de 80 K a 350 K. Como pode ser observado na figura 3.2, a resistividade da amostra (gráfico a) tem um comportamento semiconductor e varia de 180 $\Omega.cm$ a 5 $\Omega.cm$ com o aumento da temperatura. Devido a estes baixos valores de resistividade, comparados com os valores de resistividade do substrato semi-isolante de GaAs [89], nós desprezamos os efeitos de condução pelo substrato. Na figura 3.2 (gráfico b) mostramos a concentração em função da temperatura da amostra tipo- p em estudo. Esta amostra apresenta baixa concentração de portadores residuais ionizados em toda a região de temperatura medida. Estes valores de concentração variam de $3,7 \times 10^{13} cm^{-3}$ (a $T = 80 K$) até $2,0 \times 10^{16} cm^{-3}$ (a $T = 350 K$). Do gráfico c na figura 3.2 é calculado o valor da energia de ativação dos aceitadores, supondo que a relação entre concentração e temperatura se ajusta ao modelo de neutra-

lização de carga, apresentado no apêndice B.5. O valor obtido para a energia de ativação dos aceitadores foi de 166 meV . Com este valor da energia de ativação (E_A) e o valor medido da concentração de portadores (p), foi possível estimar a quantidade de impurezas aceitadoras (p_0) presente na amostra, através da expressão: $p = p_0 \exp(-E_A/\kappa_B T)$, encontrando-se o valor de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. *É preciso dizer que embora o equipamento permita esfriar a amostra até 20 K , foi impossível medir as propriedades elétricas das camadas abaixo de 80 K devido à alta resistividade que estas apresentam e a problemas nos contatos (os quais são retificantes nesta região de temperatura).*

Cálculo da curva de mobilidade em função da temperatura

Na figura 3.3 são apresentadas as curvas teórica e experimental da mobilidade em função da temperatura para a amostra c-GaN (GN395). A curva experimental é representada com círculos e a curva calculada com uma linha contínua. Para a determinação da curva experimental da mobilidade, foi empregada a relação entre a resistividade e a concentração da amostra e supos-se o fator Hall como sendo igual a um. Esta curva caracteriza-se por ter valores altos de mobilidade em toda a região de temperatura e por ter um máximo de $1250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, para a temperatura de 120 K .

Para calcular a curva teórica da mobilidade em função da temperatura (curva contínua da figura 3.3), foi utilizado um modelo estatístico para sistemas fora do equilíbrio (artigo publicado por Rodrigues e colaboradores [111]). Por meio deste modelo foi obtido que os principais mecanismos de espalhamento na amostra são devidos às impurezas ionizadas, aos fônons ópticos-polares e também, com menor intensidade, a mobilidade é influenciada pelo campo piezoelétrico e pelo potencial de deformação. Para calcular a mobilidade (na tabela 3.3 mostram-se os valores utilizados no cálculo numérico) empregou-se a regra de Mathiessen, que estipula que o inverso da mobilidade total, devido às diferentes contribuições de cada tipo de espalhamento, é igual à soma dos inversos de cada contribuição em separado:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{po}} + \frac{1}{\mu_{imp}} + \frac{1}{\mu_{pz}} + \frac{1}{\mu_{pd}} \quad (3.1)$$

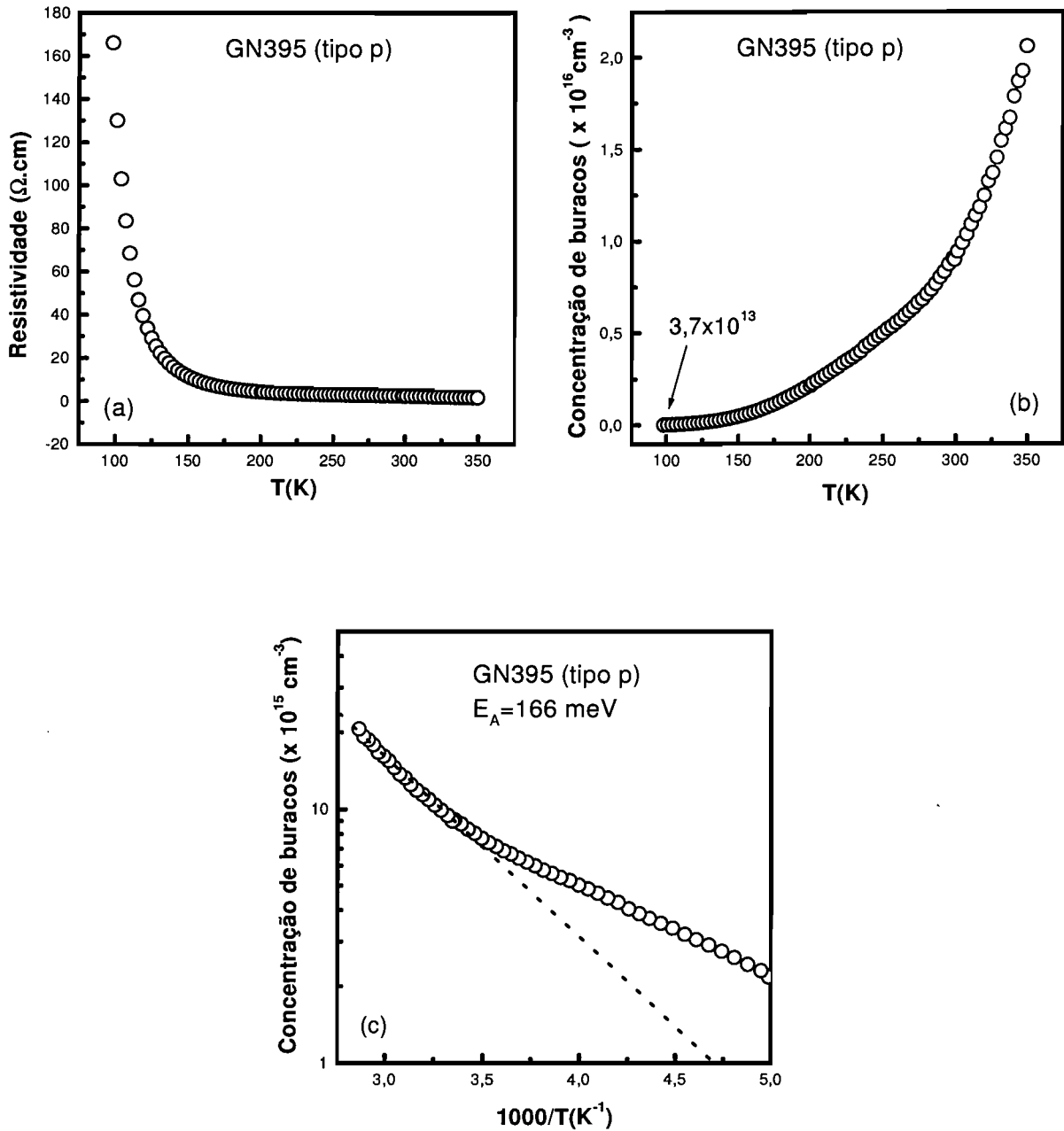


Figura 3.2: Resistividade e concentração em função da temperatura da amostra GN395: a) resistividade, b) e c) concentração.

onde:

- μ mobilidade total calculada
- μ_{po} mobilidade devido ao mecanismo óptico-polar
- μ_{imp} mobilidade devido às impurezas ionizadas
- μ_{pz} mobilidade devido ao potencial piezoelétrico
- μ_{pd} mobilidade devido ao potencial de deformação

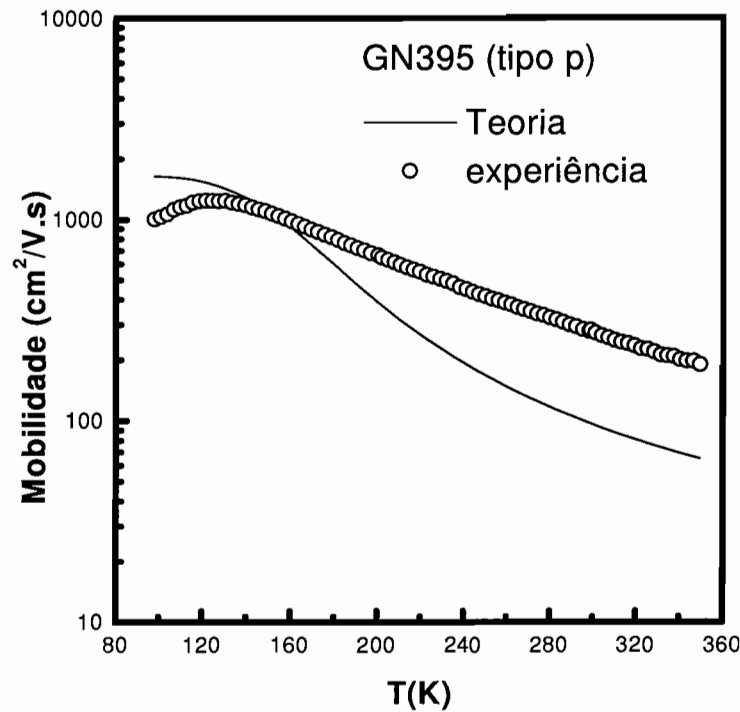


Figura 3.3: Curva ajustada da mobilidade em função da temperatura da amostra GN395. No gráfico os círculos representam a curva experimental e a linha contínua o cálculo.

Como pode ser apreciado na figura 3.3, a mobilidade teórica não coincide completamente com o resultado experimental. Esta discordância é apontada por Rodrigues e colaboradores [111] como sendo causada por três fontes principais de erro: a imprecisão na massa efetiva dos buracos, a imprecisão no valor da densidade de impurezas aceitadoras (na região de baixas temperaturas) e por último, aos efeitos de blindagem (na região das altas temperaturas). Nós achamos que um outro possível erro introduzido, na zona de altas temperaturas, poderia ser devido à presença de outros níveis aceitadores ou à condução por mais de um canal.

3.1.5 Propriedades elétricas das amostras GN15 e GNB96

Na figura 3.4 são mostradas as curvas de concentração em função da temperatura para as amostras GN15 e GNB96. A figura é composta por quatro gráficos, sendo os dois primeiros da amostra GN15 (gráficos a e b) e os outros dois pertencem à amostra GNB96 (gráficos c e d). Na figura 3.4 mostramos que as amostras apresentam caráter semiconductor em todo o intervalo de temperatura em que foram medidas e apresentam condutividade tipo-*p*. Como já descrito na seção 3.1.4, para determinar a energia de

Tabela 3.3: Parâmetros do *GaN* utilizados na solução numérica da equação de transporte. Na tabela denotamos por: m_{hh} (massa efetiva dos buracos), m_e (massa do elétron) E_{LO} (energia do fônon longitudinal-óptico), d (densidade), v (velocidade do som), gap (energia do gap no ponto Γ), a (constante de rede), $\varepsilon(\infty)$ (constante dielétrica para altas frequências), $\varepsilon(0)$ (constante dielétrica estática), ε_0 (permissividade do vácuo), e_{14} (constante piezelétrica), e E_{1h} (energia do potencial de deformação acústico).

parâmetros	valores	parâmetros	valores
m_{hh}/m_e	0,86 ^[a]	a (Å)	4,5 ^[b]
E_{LO} (meV)	92 ^[c]	$\varepsilon(\infty)/\varepsilon_0$	5,35 ^[d]
d (g/cm ³)	6,09 ^[e]	$\varepsilon(0)/\varepsilon_0$	9,5 ^[c]
v (cm/s)	4,4 ^[d]	e_{14} (C/m ²)	0,56 ^[f]
gap (eV)	3,4 ^[g]	E_{1h} (eV)	4,02 ^[h]

a referência [112]

b referência [113]

c referência [114]

d referência [115]

e referência [116]

f referência [117]

g referência [118]

h referência [119]

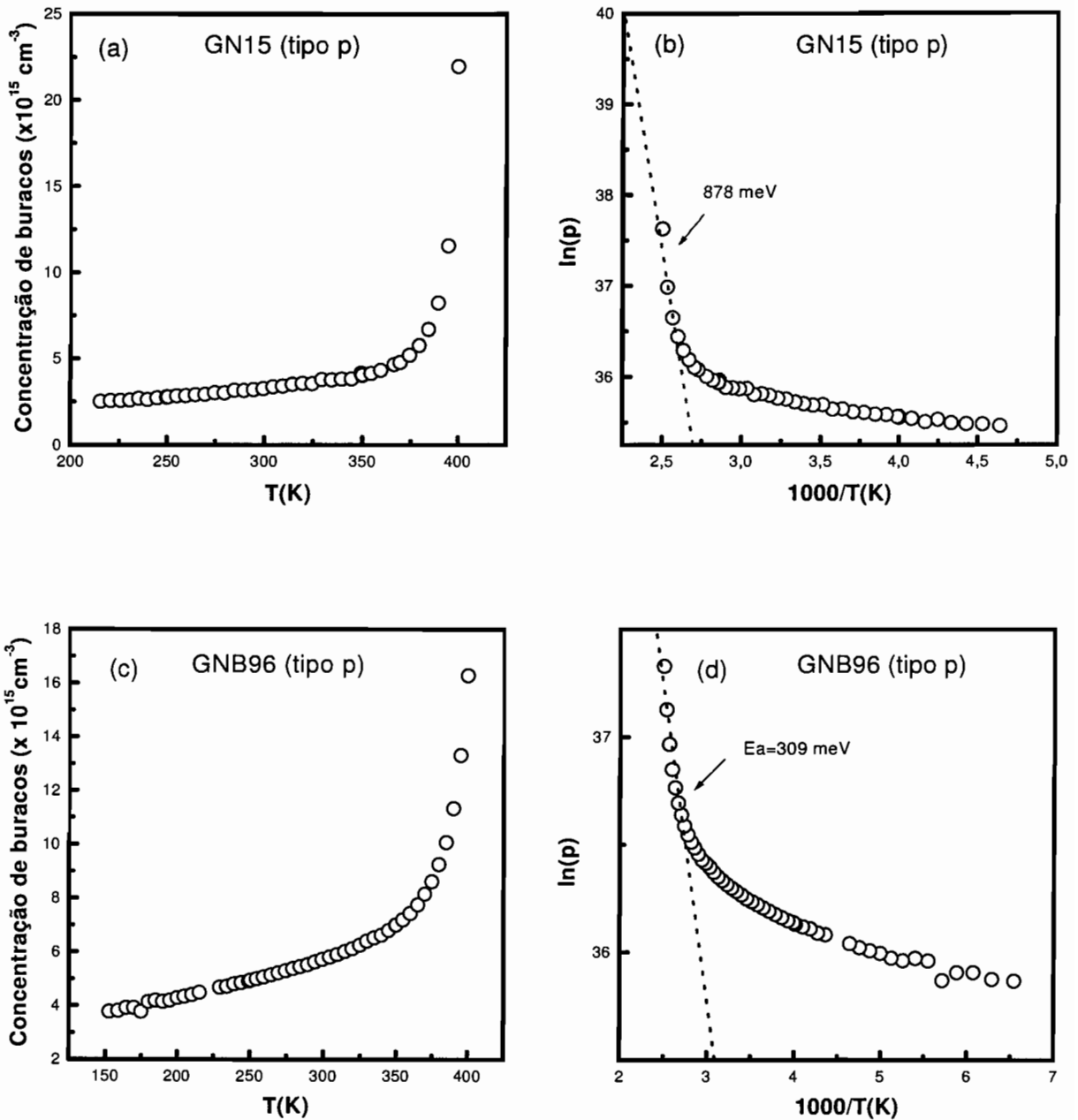


Figura 3.4: Concentração (p) em função da temperatura das amostras GN15 e GNB96.

ionização térmica necessária para ativar os buracos, supusemos que a concentração de portadores (p) depende exponencialmente da temperatura através da seguinte relação: $p = p_0 \exp(-E_A/\kappa_B T)$, sendo E_A a energia necessária para ativar os portadores. Utilizando a expressão anterior encontramos os valores de energia de 878 meV para a amostra GN15 (figura 3.4, gráfico b) e 309 meV para a amostra GNB96 (figura 3.4, gráfico d).

3.1.6 Ajuste das curvas de mobilidade das amostras de c-GaN

Por último, fizemos os ajustes das curvas da mobilidade na região das altas temperaturas para as três amostras (GN395, GN15 e GNB96). A figura 3.5 mostra as curvas experimentais e seus ajustes teóricos. Como supusemos que a mobilidade depende da temperatura com T^b , os valores de “b” obtidos para a amostra GN395 são de $-2,36$ (para a curva contínua) e de $-1,87$ (para a curva pontilhada) (figura 3.5, gráfico a). Estes valores estão próximos ao predito pela teoria apresentada no apêndice B.2 de $-1,5$ para a dispersão por fônons ópticos-polares. Também na mesma figura mostramos os ajustes obtidos para a mobilidade em função da temperatura das amostras GN15 e GNB96. Os valores determinados do expoente da mobilidade estão muito próximos de $-1,5$. A amostra GN15 tem expoente $-1,54$ (figura 3.5, gráfico b) e a GNB96 $-1,49$ (figura 3.5, gráfico c). *Segundo a teoria, o principal mecanismo de espalhamento, para altas temperaturas, é devido aos fônons ópticos-polares.*

3.1.7 Comentários e conclusões

Analogamente ao descrito por As e colaboradores [89] encontramos que as amostras crescidas na condição rica em nitrogênio apresentam condutividade tipo- p , e na região de altas temperaturas o principal mecanismo que afeta a mobilidade das amostras é o espalhamento por fônons ópticos-polares. É importante destacar que embora nossas amostras e as amostras citadas no artigo [89] tenham sido crescidas no mesmo equipamento de MBE e à mesma temperatura de crescimento ($720\text{ }^{\circ}\text{C}$), elas apresentam diferentes valores de energias de ativação dos portadores. Isto nós faz acreditar que a principal causa da presença destes níveis é devido aos defeitos originados durante o processo de crescimento. Estes defeitos podem ser causados pelas vacâncias de gálio, pela formação de algum tipo de complexo ou pelas deslocações (originadas pela diferença do parâmetro de rede entre o substrato (GaAs) e a camada de c-GaN). Baseando-nos no comportamento da mobilidade em função da temperatura, nós descartamos que sejam as deslocações o defeito principal que da origem ao nível aceitador encontrado em nossas amostras, já que como vimos, nós encontramos que o mecanismo principal é devido ao espalhamento por fônons ópticos-polares. Como já comentamos no capítulo referente ao estudo de c-InN a identificação dos defeitos e impurezas que produzem atividades elétricas tipo- p no c-GaN intrínseco está no seu início. Ao contrário dos semicondutores GaAs e Si, o estudo dos centros eletricamente ativos nos nitretos está na sua infância. Como comentário final nesta seção acrescentamos que a qualidade das amostras de c-GaN é boa uma vez que a concentração residual de portadores é baixa podendo ser facilmente compensada para a fabricação da junção $p - n$ como de fato já foi reportado [68].

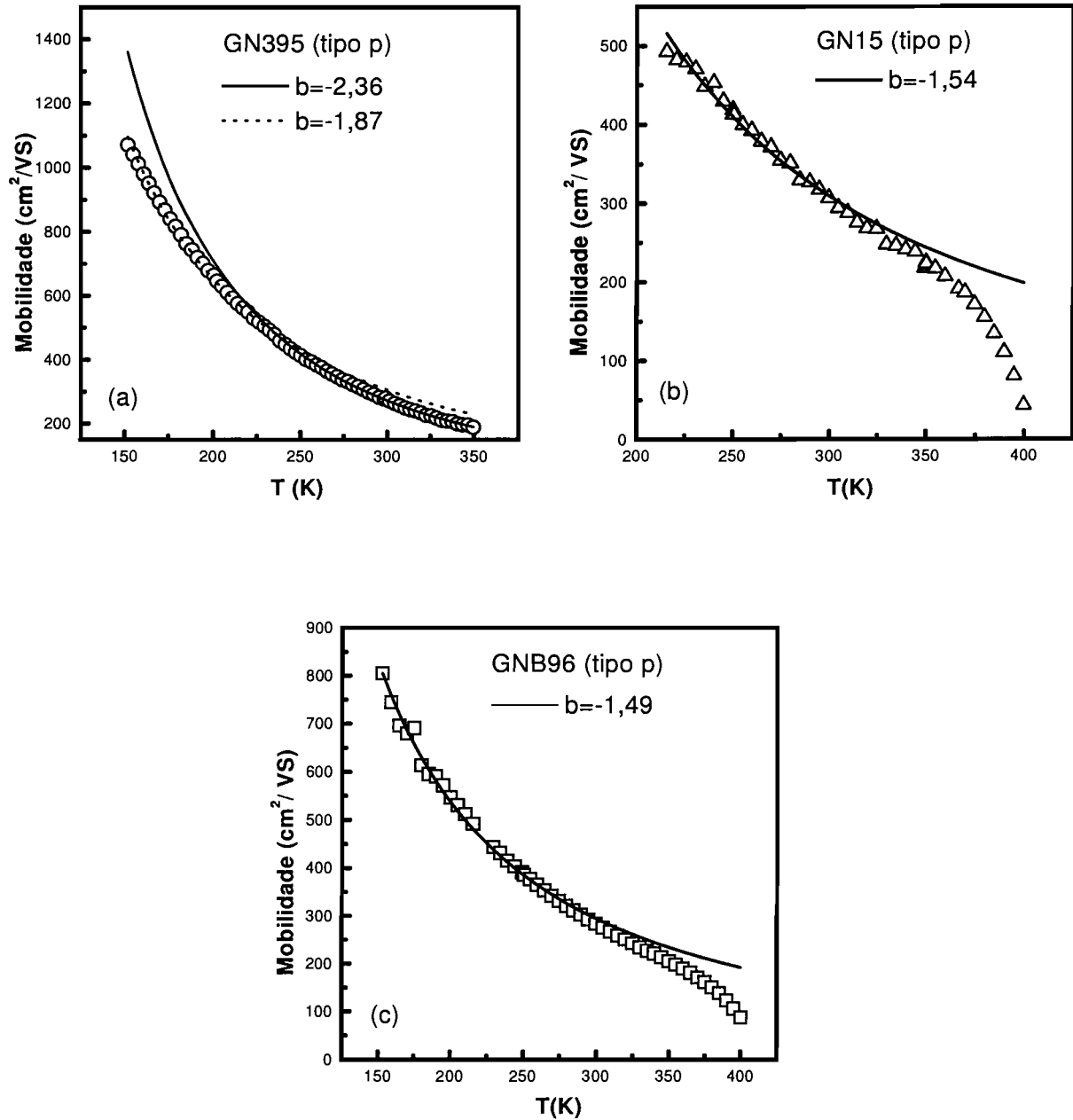


Figura 3.5: Curvas experimentais e teóricas da mobilidade em função da temperatura. Os círculos, triângulos e quadrados representam as curvas experimentais das amostras GN395, GN15 e GNB96, respectivamente. As linhas contínuas e pontilhada os seus ajustes.

3.2 GaN dopado com silício

3.2.1 Introdução

Nesta seção estudaremos as propriedades elétricas das amostras cúbicas de GaN:Si (c-GaN:Si) pela técnica de caracterização de efeito Hall (na configuração de Van der

Pauw), determinaremos os valores das energias de ativação dos aceitadores e ajustaremos as curvas de mobilidade em função da temperatura, usando o modelo de duas bandas. Além disso, mostraremos o caráter metálico das amostras tipo- n e verificaremos a correspondência entre a curva de vapor de silício e a concentração de portadores, medida por meio da técnica Hall.

3.2.2 Referências do GaN cúbico dopado com Si e Mg

Si e Mg são os dopantes típicos utilizados para produzir GaN tipo- n e tipo- p , respectivamente, tanto na estrutura hexagonal como cúbica. Na literatura encontram-se vários artigos referentes ao GaN cúbico dopado com silício [38, 120–123] e ao GaN dopado com magnésio [124, 125]. Todos os artigos citados na literatura sobre GaN:Si, mostraram duas características principais destas camadas. A primeira é que os átomos de silício se distribuem uniformemente em toda a camada crescida, havendo somente uma pequena variação da concentração perto da superfície da amostra e perto da interface entre a amostra e o substrato. A segunda característica é que grandes quantidades de átomos de silício originam defeitos na camada. Outras conclusões são citadas no artigo de As e colaboradores [120], que estudaram as amostras por técnicas tais como SIMS (*secondary ion mass spectroscopy*), fotoluminescência, raios-X, RBS (*rutherford backscattering*) e efeito Hall, à temperatura ambiente. Neste artigo, os autores chegaram à conclusão que as deslocções têm carga e atuam como centros aceitadores. Outro artigo importante é o de Xu e colaboradores [121] que estudaram as amostras por DCXRD (*double crystal X-ray diffraction*) e fotoluminescência. Para poder explicar os espectros de fotoluminescência os autores propõem o seguinte modelo: quando a quantidade de átomos de silício presente na amostra é pequena, estes átomos podem interagir com os defeitos e mudar o potencial destes. Isto melhoraria as propriedades ópticas e elétricas da amostra. Se a quantidade de átomos de silício atingir um certo valor ($4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), então serão formados defeitos do tipo *stacking faults*, que são centros favoráveis para o crescimento da fase hexagonal.

Das amostras dopadas com magnésio podemos mencionar o artigo de As [124], que estuda as amostras cúbicas de GaN:Mg pela técnica de SIMS, fotoluminescência e efeito Hall. Por fotoluminescência é obtida a emissão doador-aceitador. Utilizando a energia desta transição e supondo que a amostra tem um nível doador de 25 meV , em relação à banda de condução, o autor determina a energia de ativação dos aceitadores, de 230 meV , em relação à banda de valência. No artigo, o autor faz a suposição de que a amostra tem uma banda doadora com energia de 25 meV , pelo fato de encontrar este nível nas amostras intrínsecas. A mesma amostra foi caracterizada pela técnica de efeito Hall e da curva medida de concentração em função da temperatura, obteve-se a energia de

ativação dos aceitadores, que é da ordem de 110 meV . Como pode ser notado, existe uma diferença entre a energia de ativação determinada por ambos os métodos. Esta diferença de energia é explicada pelo autor como sendo devida à interação elétron-fônon. Esta primeira explicação foi superada no artigo de Teles e colaboradores [126], que demonstram que a diferença de energia é devido ao efeito Franck-Condon. Outro artigo importante é de Brandt e colaboradores [125], que codopam suas amostras com oxigênio e magnésio para obter altas mobilidades. Estas altas mobilidades são explicadas pela interação coulombiana entre os átomos de oxigênio e magnésio, que formam um dipolo. Este dipolo tem potencial de curto alcance, sendo seu impacto sobre a mobilidade das amostras menor do que quando comparado com o potencial de longo alcance produzido por impurezas isoladas. Este modelo tem vários pontos em comum com o modelo já citado de Xu e colaboradores. No mesmo artigo de Brandt e colaboradores é citado o valor de $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, obtido experimentalmente para a transição metal semiconductor das amostras tipo- p dopadas com magnésio, o qual é maior do que o valor obtido por nós, nas amostras de GaN:Si.

3.2.3 Crescimento e Dopagem

As amostras cúbicas de GaN, dopadas com silício, foram crescidas pela técnica RF-MBE descrita no capítulo 2, seção 2.3 e no artigo de Schikora e colaboradores [110]. Para a dopagem das amostras foi utilizada uma fonte convencional de silício, tendo a sua temperatura variada de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ para obter um fluxo de silício no intervalo de $8,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ a $5,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Estas amostras foram crescidas sobre um substrato semi-isolante de GaAs(001) a temperatura de $720 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de crescimento de $0,07 \text{ } \mu\text{/h}$. Maiores detalhes dos parâmetros de crescimento tais como temperatura do substrato (T_{subst}), temperatura da célula de gálio (T_{Ga}), temperatura da célula de silício (T_{Si}), potência da fonte de radio frequência (P_w) e espessura das camadas (E_{sp}) são mostrados na tabela 3.4.

3.2.4 Caracterizações preliminares das amostras

As caracterizações preliminares das amostras estudadas neste trabalho encontram-se no artigo de As e colaboradores [120]. Neste artigo são citadas as medidas feitas por SIMS e se apresenta um gráfico onde é observada a distribuição homogênea de átomos de silício dentro da camada de c-GaN:Si. No gráfico não é observada a acumulação de átomos de silício na superfície ou na interface entre o c-GaN:Si e o GaAs. Outro resultado importante do artigo é que para temperaturas da célula de silício superiores a

Tabela 3.4: Parâmetros utilizados durante o crescimento das amostras c-GaN:Si. Na tabela estão reportadas a temperatura do substrato (T_{subst}), a temperatura da célula de gálio (T_{Ga}), a temperatura da célula de silício (T_{Si}), a potência da fonte de radio frequência (P_w), e a espessura das camadas (E_{sp}), utilizadas durante o crescimento das amostras.

Amostra	$T_{subst}(^{\circ}C)$	$T_{Ga}(^{\circ}C)$	$T_{Si}(^{\circ}C)$	$P_w(W)$	$E_{sp}(nm)$
GNSB349	720	860	900	530	940
GNSB355	720	860	850	555	625
GNSB356	720	860	800	550	625
GNSJ357	720	860	750	550	639
GNSJ358	720	860	950	566	708
GNSJ359	720	860	1000	575	778
GNSB369	720	860	1100	480	510
GNSB374	720	860	1000	500	762
GNSB384	720	860	1100	560	1070
GNSB385	720	860	900	560	916
GNSB386	720	860	1000	560	802
GNSB387	720	860	1100	560	820
GNSB392	720	860	1025	460	790
GNSJ393	720	860	1050	455	760
GNSB394	720	860	1075	455	840

1000 °C se obtém uma boa coincidência entre a curva de vapor de silício, a quantidade de átomos de silício (medidas por SIMS), a concentração de portadores livres (medida por efeito Hall) e a concentração de portadores estimada (pela técnica de fotoluminescência) à temperatura ambiente. Esta coincidência entre a curva de vapor de silício e os valores das concentrações, faz com que os autores do artigo cheguem à conclusão de que quase todos os átomos de silício são incorporados nos sítios de gálio e estes atuam como doadores rasos. Como será mostrado mais adiante, as amostras dopadas com silício, com $T > 1000$ °C, apresentam caráter metálico em todo o intervalo de temperatura, não fazendo mais sentido falar de doadores rasos. Este caráter metálico é devido à superposição das funções de onda das impurezas de silício presentes na camada. No mesmo artigo são apresentadas medidas de fotoluminescência das amostras de c-GaN:Si. Nos espectros de fotoluminescência é claramente perceptível um deslocamento do pico associado com a transição doador-aceitador, na direção das altas energias. Esse comportamento é devido ao aumento da quantidade de portadores nas amostras e é explicado pelo deslocamento do nível de Fermi dentro da banda de condução do c-GaN (efeito Burstein-Moss). Por último, vamos comentar as medidas de raios-X e RBS (*rutherford backscattering*) feitas por As e colaboradores [120]. Por meio destas duas técnicas é encontrada uma quantidade de deslocações de $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, para uma camada de $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura e verifica-se que esta quantidade de deslocações diminui com a espessura da amostra. *É importante assinalar que todas as amostras de c-GaN:Si estudadas neste trabalho têm uma espessura similar ($0,7 \text{ }\mu\text{m}$), e assim, a quantidade de deslocações presente nas amostras deve ser da ordem dos $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.*

3.2.5 Condutividade das amostras de c-GaN:Si

Como foi comentado nas seções 3.1.4 e 3.1.5, as amostras intrínsecas apresentam condutividade tipo-*p*. Devido a isso, quando a quantidade de átomos de silício usada para dopar é pequena, deveríamos obter uma condutividade tipo-*p*. À medida que a quantidade de átomos de silício vai aumentando, a amostra seria cada vez mais compensada. Quando a quantidade de átomos de silício for maior que a quantidade de buracos presente na amostra, deveríamos obter uma condutividade tipo-*n*. Como será descrito adiante, esse comportamento não é sempre observado para as nossas amostras, mas assim mesmo temos um conjunto de amostras tipo-*p* e outro conjunto tipo-*n*. Para melhor entendimento, dividiremos o estudo das propriedades elétricas das amostras em tipo-*p* e tipo-*n*.

3.2.6 Propriedades elétricas das amostras tipo-*p*

As propriedades elétricas das amostras de c-GaN:Si foram estudadas pela técnica de efeito Hall, na configuração de Van der Pauw (apêndice A.1).

Na tabela 3.5 são apresentados os valores obtidos para resistividade (ρ), concentração (p) e mobilidade (μ) das amostras tipo-*p*, medidas pela técnica Hall à temperatura ambiente. Como pode ser notado, esses dados apresentam algumas incongruências. As amostras intrínsecas possuem condutividade tipo-*p*, e deveríamos esperar que com o aumento da concentração de átomos de silício obtivéssemos um decréscimo da concentração total de portadores, mas com nossas amostras acontece exatamente o contrário. Esta incongruência pode ser explicada se supusermos que na câmara de crescimento do MBE temos uma fonte não intencional de dopagem, que introduz níveis doadores em nossas amostras. Um candidato para isto seria o oxigênio proveniente dos vapores de água presentes na câmara de crescimento. Uma prova disto são as amostras GNSB349 e GNSB355, reportadas na tabela 3.5, que são dopadas com concentrações baixas de átomos de silício e ambas apresentam condutividade tipo-*n*. Também se pode observar que esta quantidade de dopante não intencional vai decrescendo com o tempo. Isto é mostrado com as amostras GNSB349, GNSB355, GNSJ357 e GNSJ358. A primeira amostra é tipo-*n*, com concentração de elétrons da ordem dos 10^{18} cm^{-3} e apresenta baixa resistividade. Para crescimentos subsequentes a resistividade das amostras aumenta enquanto que a concentração de elétrons diminui, até que a amostra GNSJ358 torna-se tipo-*p*. O comportamento discutido anteriormente é independente da concentração de átomos de silício utilizada para dopar as amostras.

Se excluirmos a amostra GNSB385 de nossa tabela, é possível observar um aumento da concentração de portadores tipo-*p* independente da concentração de átomos de silício utilizada para dopar as amostras, o que é consistente com a idéia de ter um dopante não desejado na câmara de crescimento. *Temos que destacar aqui que somente estamos apresentando um quadro simplificado do problema, já que não conhecemos se realmente temos mais do que um tipo de impureza presente na câmara de crescimento, ou se realmente os átomos de silício estão ocupando os sítios dos átomos de gálio ou se estes estão formando algum tipo de complexo com os átomos das impurezas não desejadas.*

Curvas de resistividade e de concentração

Na figura 3.6 mostramos as curvas de resistividade em função do inverso da temperatura para as amostras c-GaN:Si tipo-*p*. Estas amostras apresentam caráter semiconductor em todo o intervalo de temperatura medido. Como pode ser observado na tabela 3.4, as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB386 foram obtidas com as mesmas condições de

Tabela 3.5: Medidas de resistividade (ρ), concentração (p, n) e mobilidades (μ) das amostras c-GaN:Si. Os valores foram obtidos para $T = 300 K$.

amostra	$T_{Si} (C^\circ)$	$\rho (\Omega.cm)$	$p (cm^{-3})$	$\mu (cm^2/Vs)$
GNSJ357	750	5400	—	—
GNSJ358	950	10,9	$4,7 \times 10^{15}$	120
GNSJ359	1000	1,7	$7,5 \times 10^{16}$	83,2
GNSB374	1000	2,0	$8,5 \times 10^{16}$	37,4
GNSB385	900	6,8	$2,3 \times 10^{16}$	38
GNSB386	1000	1,7	$4,2 \times 10^{17}$	8,6

amostra	$T_{Si} (^\circ C)$	$\rho (\Omega.cm)$	$n (cm^{-3})$	$\mu (cm^2/Vs)$
GNSB349	900	$1,4 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{18}$	28,7
GNSB355	850	1057	$3,6 \times 10^{14}$	16,6
GNSB356	800	—	—	—
GNSB369	1100	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{20}$	15,1
GNSB384	1100	$1,5 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{19}$	52,3
GNSB387	1100	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{19}$	51,4
GNSB392	1025	$3,4 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{19}$	13,9
GNSJ393	1050	$7,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{19}$	40,3
GNSB394	1075	$1,8 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{19}$	46,7

crescimento e usando a mesma quantidade de átomos de silício para dopá-las. Duas das amostras (GNSJ359 e GNSB374) apresentam os mesmos valores de resistividade em todo o intervalo de temperatura. A outra (GNSB386) tem diferentes valores de resistividade, de até uma ordem de grandeza no intervalo de baixas temperaturas, que não podem ser explicados de uma forma consistente.

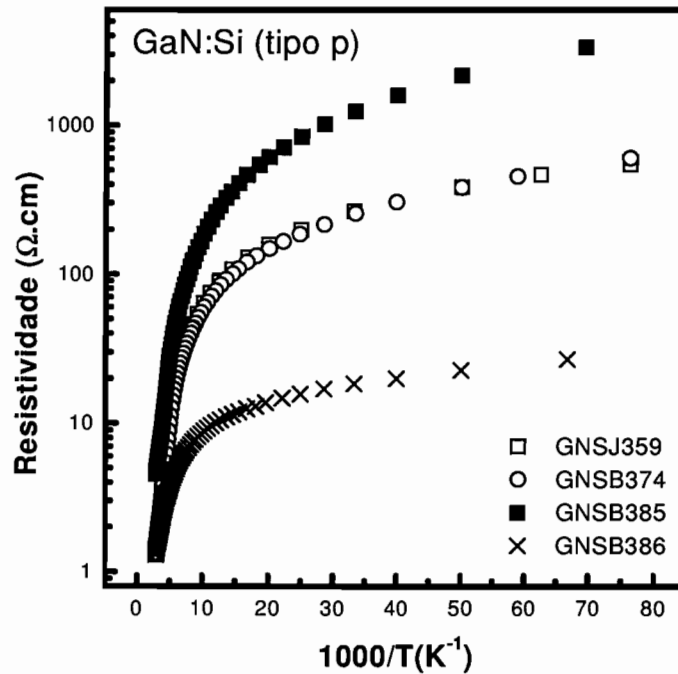


Figura 3.6: Resistividade em função do inverso da temperatura para as amostras: GNSJ359, GNSB374, GNSB385 e GNSB386.

Na figura 3.7 apresentamos a dependência da concentração de portadores em função do inverso da temperatura, no intervalo de 200 a 350 K. Como pode ser observado, à medida que aumentamos a temperatura da amostra, a concentração de portadores decresce até passar por um mínimo e depois começa a aumentar novamente. Este comportamento não pode ser explicado pela teoria da neutralização de carga, apresentada no apêndice B.5. Nós mostraremos mais adiante que podemos corrigir os valores medidos da concentração, utilizando o modelo de duas bandas. No mesmo gráfico (figura 3.7) mostramos as energias de ativação dos aceitadores na região de altas temperaturas, para as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Os valores de energias calculados para as três amostras são muito próximos ao valor encontrado para a amostra intrínseca GN395.

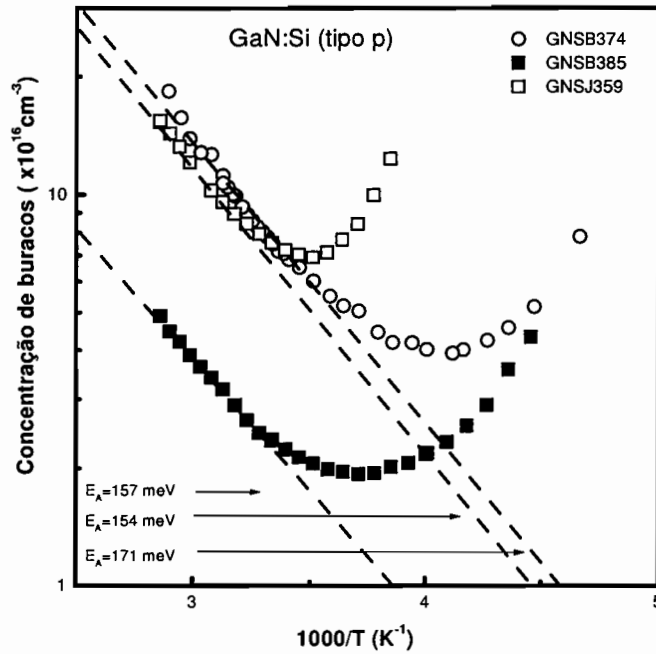


Figura 3.7: Concentração em função do inverso da temperatura das amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Na figura, o coeficiente angular das curvas, linhas tracejadas, é proporcional à energia de ativação dos aceitadores.

Curvas de mobilidade

Na figura 3.8 mostramos a dependência da mobilidade das amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385, como função da temperatura. Os três gráficos apresentam um aumento da mobilidade da amostra com o incremento da temperatura, até atingir um máximo e depois começam a diminuir. Esse comportamento é uma consequência direta do comportamento da resistividade e concentração apresentadas nas figuras 3.6 e 3.7. Na mesma figura (3.8) mostramos os ajustes obtidos para a mobilidade das amostras, levando-se em consideração a relação $\mu \sim T^b$. As linhas pontilhadas representam o ajuste na região de baixas temperaturas e as linhas contínuas na região de altas temperaturas. Como pode ser observado nos três gráficos, os valores obtidos para o ajuste na região de baixas temperaturas são positivos, sendo estes de 13,8, 7,09 e 8,36 para as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385, respectivamente. Estes resultados não podem ser explicados diretamente pela teoria das deslocções, que prediz valores próximos de um. Na região de altas temperaturas o ajuste fornece os valores dos expoentes de $-3,10$, $-2,7$ e $-2,25$ para as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385, respectivamente.

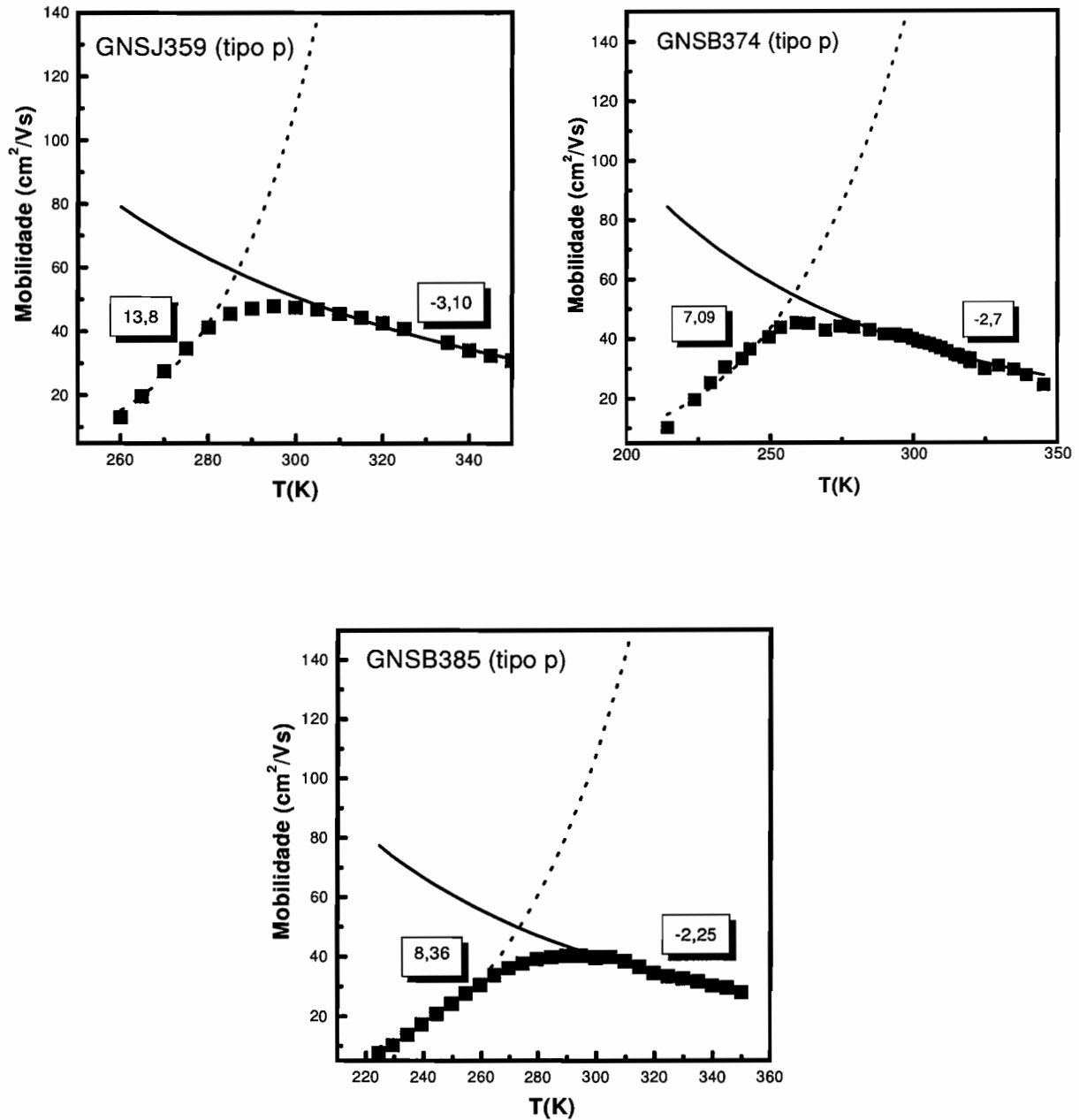


Figura 3.8: Mobilidade em função da temperatura das amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Na figura representamos com linhas pontilhadas o ajuste da curva para baixas temperaturas e com linhas contínuas o ajuste para altas temperaturas.

Correção das curvas de mobilidade e concentração

Para explicar nossos resultados utilizamos o modelo da condução devido a duas bandas (descrito no apêndice B.6). Utilizando esse modelo foram corrigidas as curvas da concentração e da mobilidade em função da temperatura das amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Para fazer este ajuste foi suposto que a condução por uma das bandas

ocorre entre estados localizados, situados nas bandas de impurezas (*hopping conduction*), e que sua mobilidade e concentração são constantes em todo o intervalo de temperatura. Como será visto este tipo de condução somente influencia as curvas da mobilidade e concentração na região de baixas temperaturas.

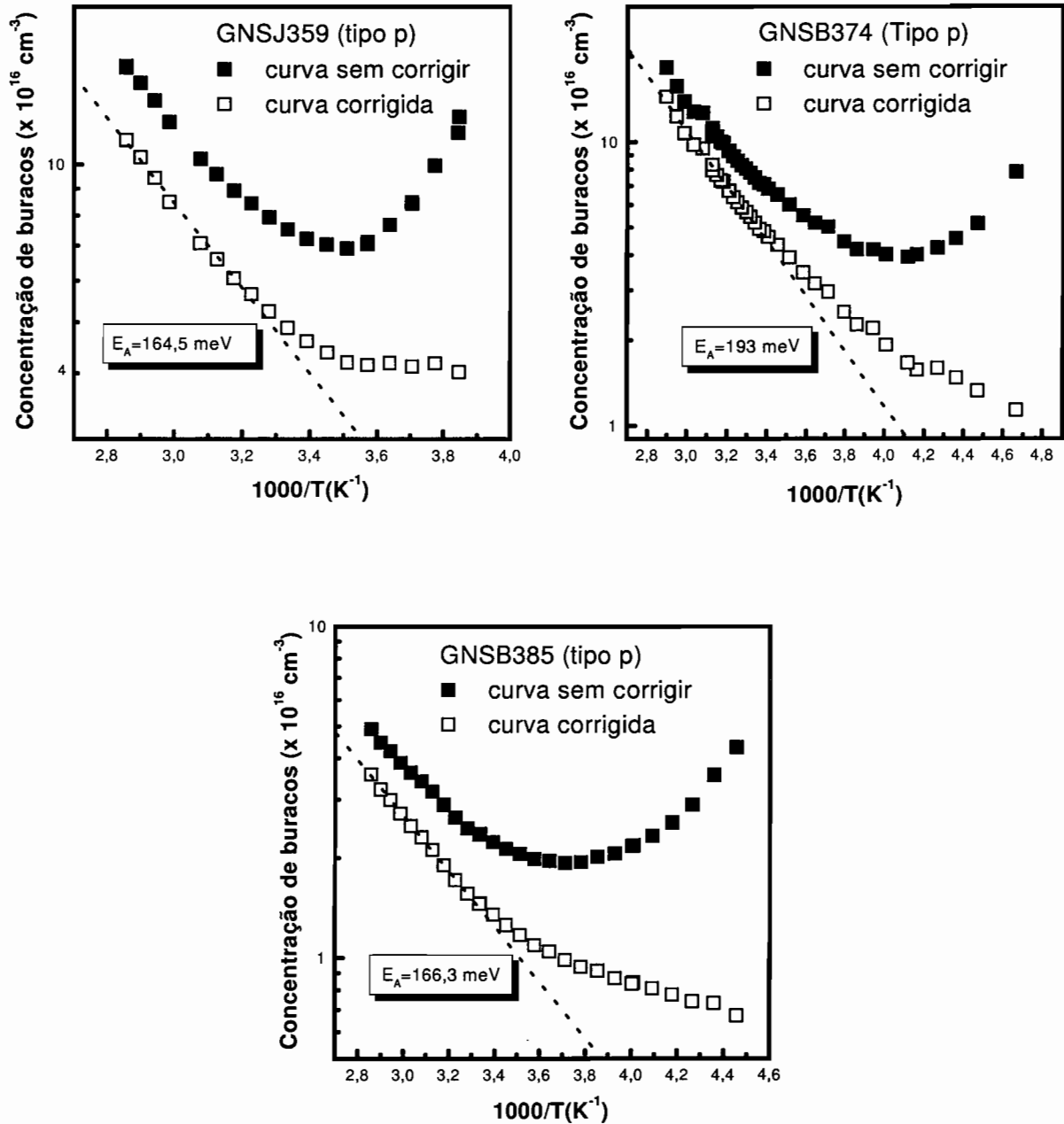


Figura 3.9: Concentração em função do inverso da temperatura para as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Na figura está representada a energia de ativação dos aceitadores calculada para a curva corrigida.

Nas figuras 3.9 e 3.10 mostramos as curvas corrigidas da concentração e mobilidade

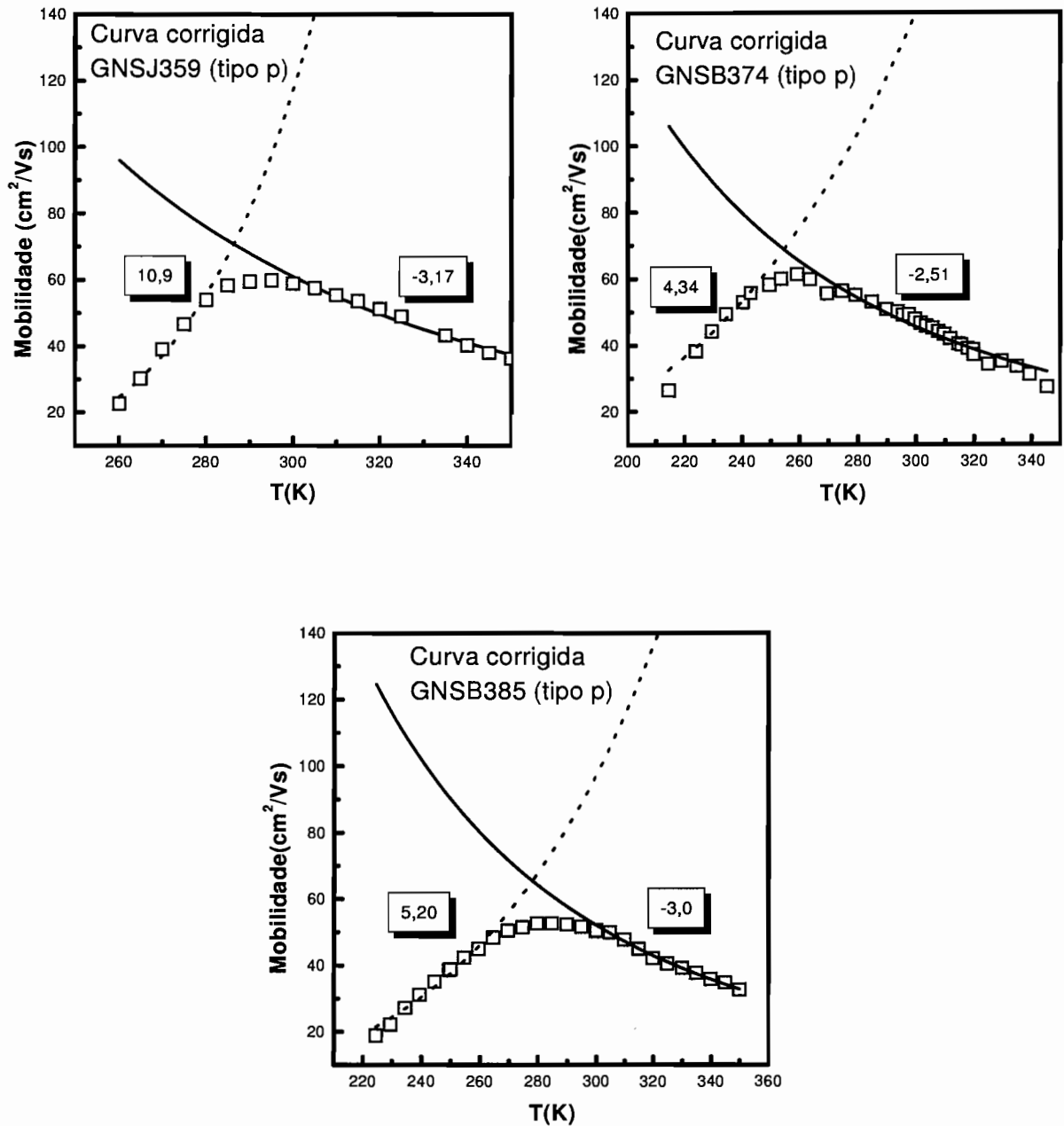


Figura 3.10: Mobilidade corrigida em função da temperatura para as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Na figura representamos com linhas pontilhadas o ajuste da curva para baixas temperaturas e com linhas contínuas o ajuste para altas temperaturas. Também são mostrados os valores obtidos dos ajustes, ou seja, os valores do parâmetro b .

das amostras GNSJ559, GNSB374 e GNSB385 em função da temperatura. Estas curvas foram obtidas para os seguintes valores da concentração (n) e mobilidade (μ) do canal formado pelas bandas de impureza, sendo $n_1 = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_1 = 0,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,

Tabela 3.6: Valores obtidos para o parâmetro b dos ajustes das curvas de mobilidade em função da temperatura, para as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Estes valores são obtidos para as curvas sem correção e com correção, nos diferentes intervalos de temperatura.

Amostra	T_{baixas} (sem correção)	T_{altas} (sem correção)	T_{baixas} (com correção)	T_{altas} (com correção)
GNSJ359	13,80	-3,10	10,9	-3,17
GNSB374	7,09	-2,70	4,34	-2,51
GNSB385	8,36	-2,25	5,20	-3,0

$n_2 = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_2 = 0,5 \text{ cm}^2/Vs$, $n_3 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $\mu_3 = 0,4 \text{ cm}^2/Vs$ das amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. *É importante assinalar que estes valores de concentração estão de acordo com os valores de impurezas na amostra (p_0), obtidos através da expressão $p = p_0 \exp(-E_A/\kappa_B T)$.* As curvas da figura 3.9 apresentam um aumento exponencial da concentração a partir de um certo valor de temperatura. Na mesma figura apresentamos os valores calculados das energias de ativação dos aceitadores, os quais são próximos aos anteriormente encontrados. Isto demonstra que o canal formado pelas bandas de impureza não tem quase nenhuma influência nas medidas de concentração, na região de altas temperaturas, para as amostras antes mencionadas.

Os gráficos da figura 3.10, mostram os ajustes das mobilidades para cada região de temperatura. Todos os valores dos ajustes das curvas de mobilidade em função da temperatura obtidos são comparados na tabela 3.6, para as curvas sem correção e com correção usando o modelo de duas bandas. *É importante notar que os valores obtidos dos ajustes das curvas corrigidas, na região de baixas temperaturas, são menores do que os obtidos para as curvas não corrigidas. Mas estes valores, embora menores, ainda são muito grandes para poder afirmar que o mecanismo que está predominando na dispersão dos portadores é o das deslocções.* Na mesma tabela 3.6 podemos também comparar os valores obtidos dos ajustes, na região de altas temperaturas para as curvas corrigidas e não corrigidas. Da mesma forma que com as curvas da concentração em função da temperatura, podemos comentar que a correção da mobilidade nesta região é pequena. *É importante destacar que no modelo de duas bandas os valores de concentração e mobilidade para o canal formado pelas bandas de impurezas foram escolhidos, de forma tal que a curva da concentração em função da temperatura tivesse um comportamento conhecido. Uma forma melhor de definir estes valores seria obtê-los na região de baixas temperaturas onde a condução por bandas de impurezas predomina. Isso mostrou-se inviável, devido*

à impossibilidade de medir as amostras em temperaturas inferiores a 200 K. Antes de terminar a seção é importante comentar que foram publicados alguns artigos sobre GaN hexagonal, onde se mede, pela técnica de efeito Hall, as curvas de concentração em função da temperatura. Estas curvas apresentam um comportamento similar as estudadas nesta seção (3.2) e foram corrigidas usando o modelo da condução por duas bandas ou duas camadas. Para as correções das curvas foi suposto que a condutividade num dois canais é devida à condução por bandas de impurezas [93,95,107] ou devida à condução por uma camada altamente degenerada, formada próxima da interface do GaN/safira [91,92,94]. Como pode ser percebido, não existe um consenso geral na literatura, para explicar o comportamento anômalo das curvas de concentração em função da temperatura.

3.2.7 Propriedades elétricas das amostras tipo-*n*

Curva de vapor do Silício

Apresentamos na figura 3.11 o gráfico da curva de vapor de silício e da concentração de portadores em função da temperatura da célula de silício. Para obter a curva de vapor de silício foram utilizadas as seguintes relações:

$$N_D = \frac{\phi}{V_{cresc}} \quad (3.2)$$

$$\phi = \phi_0 \exp(-E_A/k_B T) \quad (3.3)$$

$$\ln(\phi) = 65,57 - \frac{5,3 \times 10^4 [K]}{T[K]} \quad (3.4)$$

onde:

- N_D número de átomos de silício introduzidos na amostra
- ϕ fluxo de átomos de silício incidindo sobre a superfície da amostra
- V_{cresc} velocidade de crescimento da amostra
- E_A energia de ativação dos átomos de silício ($E_A = 4,6 \text{ eV}$)
- k_B constante de Boltzmann
- T temperatura da célula de silício

Como pode ser observado na figura 3.11, a concentração de elétrons medida nas diferentes amostras coincide com a curva de vapor de silício, no intervalo de temperatura entre 1025 °C e 1100 °C. Nas tabelas 3.4 e 3.5 estão citados os parâmetros de crescimento

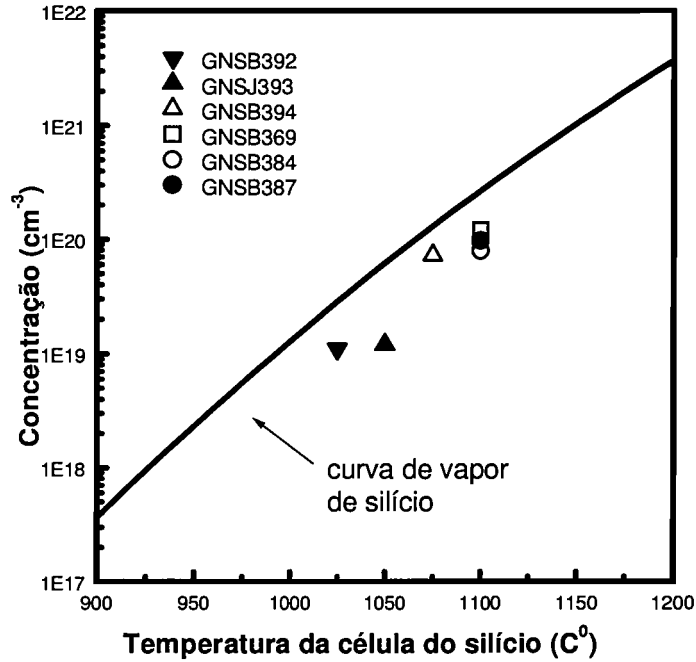


Figura 3.11: Curva de pressão de vapor de silício e da concentração de portadores, medidas pela técnica Hall como função da temperatura da célula do silício.

e as medidas elétricas das amostras GNSB369, GNSB384 e GNSB387. Como podemos notar estas amostras foram obtidas com as mesmas condições de crescimento e as três amostras apresentam os mesmos valores da concentração de elétrons, dentro de um certo erro. Isto indica que a concentração destas amostras pode ser controlada com precisão e de forma repetitiva, o que não é sempre uma condição possível nos crescimentos destes tipos de materiais.

Nas figuras 3.12, 3.13 e 3.14 mostramos as curvas da resistividade, concentração e mobilidade das amostras, GNSB369, GNSB384, GNSB387, GNSB392, GNSJ393 e GNSB394, em função do inverso da temperatura. Essas amostras foram medidas na região de temperatura entre 20 K e 350 K. Na figura 3.12 podemos notar que a resistividade de todas as amostras é inferior a 0,06 $\Omega.cm$ e quase não depende da temperatura, o que indica o caráter metálico destas amostras. Também podemos observar como a resistividade das camadas vai diminuindo com o aumento da concentração dos átomos de silício, introduzidos nas amostras. Na figura 3.13 mostramos as curvas de concentração em função do inverso da temperatura das mesmas amostras. Estas curvas são praticamente independentes da temperatura para todo o intervalo em que foram medidas (tendo um caráter metálico). Os valores das concentrações aumentam com o incremento do número de átomos de silício introduzidos nas amostras. *É importante destacar que*

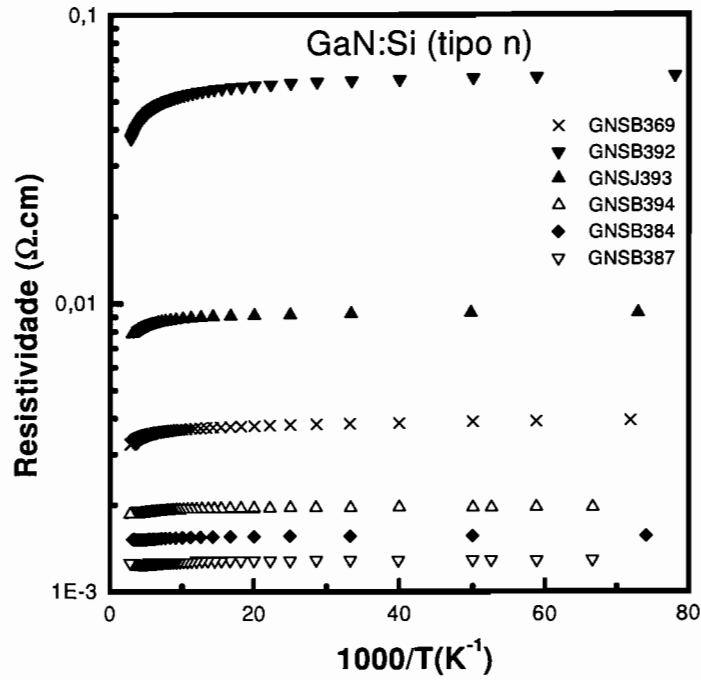


Figura 3.12: Resistividade em função do inverso da temperatura para as amostras de c-GaN:Si, tipo-*n*.

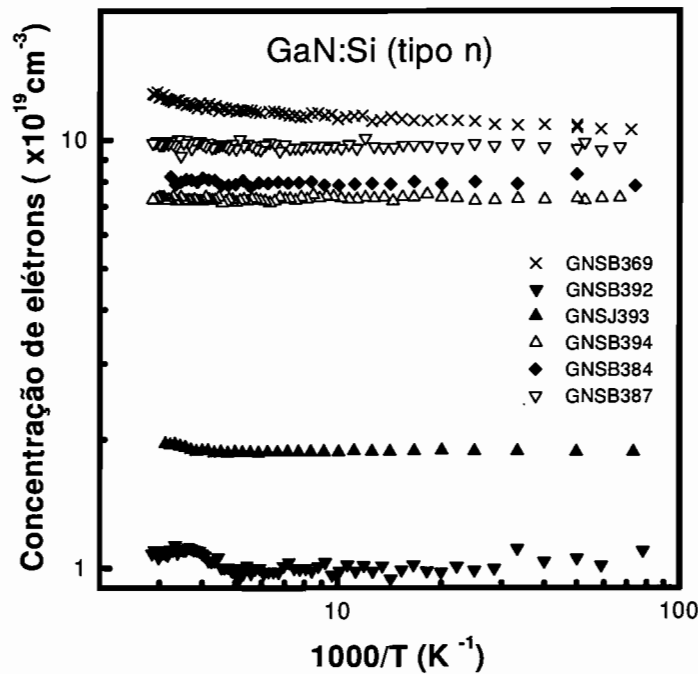


Figura 3.13: Concentração em função do inverso da temperatura das amostras de c-GaN:Si, tipo-*n*.

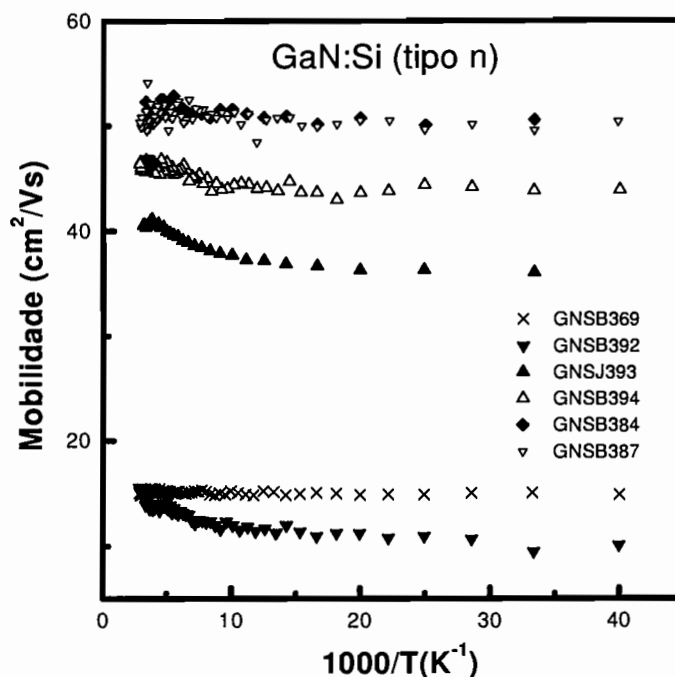


Figura 3.14: Mobilidade em função do inverso da temperatura das amostras c-GaN:Si, tipo- n .

foram obtidos valores elevados de concentração de portadores, sem atingir a condição de autocompensação. A autocompensação ocorre quando os átomos de silício começam a formar complexos, são introduzidos na região intersticial, ou começam a ocupar os sítios dos átomos de nitrogênio. Estes processos introduziriam níveis aceitadores na amostra, os quais provocariam a diminuição da quantidade de elétrons na camada.

Por último, mostramos na figura 3.14, as curvas de mobilidade em função do inverso da temperatura para as amostras GNSB369, GNSB384, GNSB387, GNSB392, GNSJ393 e GNSB394. Estas curvas foram obtidas supondo que o fator Hall é igual a um. No gráfico podemos observar o caráter metálico das camadas, no intervalo entre 20 K e 350 K.

3.3 Transição metal isolante

3.3.1 Introdução

Em nossas investigações relatadas para o c-InN verificamos que a amostra tem um comportamento metálico mesmo sem dopagem intencional. Já para as amostras de c-GaN intrínseca observamos um comportamento semiconductor (condutividade tipo- p) que se torna metálico (condutividade tipo- n) para dopagens significativas de Si. Um estudo essencial para progredirmos em nossa compreensão das propriedades elétricas destes

binários é aquele relacionado à transição metal-isolante ou metal-não metal nestes materiais. De acordo com nosso conhecimento este estudo ainda não foi feito nestes binários nitretos do grupo III nem na fase hexagonal e nem na cúbica. Nesta seção vamos calcular o valor da concentração de portadores necessária (concentração crítica) para que um material passe do estado semiconductor ao estado metálico (MNM), aplicado ao GaN:Si, InN e AlN. Esse valor será determinado através de três métodos diferentes: mediante a expressão da resistividade estática do material (utilizando o método GDA), por meio da expressão da constante dielétrica (obtida na correção Lorentz-Lorenz) e pelo cálculo do potencial químico (determinando o valor da concentração para a qual o potencial químico é zero). Também compararemos os valores obtidos por cada método. No caso do GaN:Si faremos a comparação com o valor experimental obtido da figura 3.20

Para uma maior compreensão do tema pode-se consultar os trabalhos de Mott [127], Sernelius e colaboradores [128, 129], Ferreira e colaboradores [130], Abramof e colaboradores [131] e Fernandez e colaboradores [132].

3.3.2 Modelo de Mott

Se dopamos um semiconductor progressivamente com átomos de impurezas vamos obter que para uma certa concentração crítica (N_c) o material passa da fase semicondutora para a fase metálica. Esta concentração pode ser calculada através da equação (3.5) deduzida por Mott [127].

$$(N_c)^{1/3} a^* \approx 0,25 \quad (3.5)$$

onde a^* é o raio efetivo de Bohr e N_c a concentração crítica para ocorrer a transição. Para calcular o raio efetivo de Bohr utilizamos as equações (3.6) e (3.7) deduzidas no modelo do átomo de hidrogênio onde substituímos e^2 por $e^2/4\pi\epsilon(0)\epsilon_0$ e a massa do elétron pela massa efetiva (m^*)

$$E_D = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon(0)\epsilon_0)^2} \quad (3.6)$$

$$a^* = \frac{4\pi\epsilon(0)\epsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2} \quad (3.7)$$

com ajuda de ambas equações (3.6) e (3.7) obtemos a expressão para o raio efetivo de Borh:

$$a^* = \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon(0)\epsilon_0)E_D} = \frac{7,2}{\epsilon(0)E_D} \quad (3.8)$$

O raio efetivo de Bohr (a^* , expressado em Å) é função da constante dielétrica estática do meio ($\varepsilon(0)$) e da energia de ionização (E_D , expressado em unidades de eV). Com ajuda das equações (3.5) e (3.8) é possível determinar a concentração crítica para que ocorra a transição MNM.

3.3.3 Modelo GDA

Para o cálculo da resistividade é utilizado o modelo GDA (*generalized drude approach*). Neste modelo a resistividade dinâmica ($\rho(\omega)$) [129] é definida através da equação:

$$\rho(\omega) = \frac{-im^*\omega}{N_D e^2} - \frac{2i}{3\pi N_D \omega} \int_0^\infty q^2 \frac{[\alpha(q, \omega) - \alpha(q, 0)][\varepsilon_L(q, \omega) + \alpha(q, 0)]}{\varepsilon_T^2(q, 0)\varepsilon_T(q, \omega)} dq \quad (3.9)$$

onde:

n	concentração de portadores
e	carga do elétron
m^*	massa efetiva do portador
ω	freqüência
q	vetor de onda do portador
N_D	número de doadores
$\alpha(q, \omega)$	polarizabilidade devido aos portadores
ε_L	função dielétrica da rede
ε_T	função dielétrica total

Para deduzir a equação anterior foi assumido que temos uma distribuição aleatória de impurezas. No caso que ε_L é independente da freqüência, podemos reduzir a equação anterior e obter a equação (3.10).

$$\rho(\omega) = \frac{-im^*\omega}{N_D e^2} + \frac{2i}{3\pi N_D \omega} \int_0^\infty q^2 \left[\frac{1}{\varepsilon_T(q, \omega)} - \frac{1}{\varepsilon_T(q, 0)} \right] dq \quad (3.10)$$

Esta expressão depende da constante dielétrica total do material ($\varepsilon_T(q, \omega)$), que pode ser obtida utilizando-se a aproximação RPA (*random-phase approximation*)

$$\varepsilon_T(q, \omega) = \varepsilon(0) + \alpha_1(q, \omega) + i\alpha_2(q, \omega) \quad (3.11)$$

onde $\varepsilon(0)$ é a constante dielétrica estática do material e $\alpha_1(q, \omega)$ e $\alpha_2(q, \omega)$ são a parte real e imaginária da constante dielétrica, respectivamente. A parte imaginária é expressa

através da relação (3.12) e a parte real pode ser determinada utilizando-se as relações de Kramers-Kronig.

$$\alpha_2(Q, W) = -\frac{m^*e^2}{8\hbar\kappa_F Q^3 B} \left[\ln \left(\frac{\cosh\{[B[W + (Q^2 + W^2/Q^2 - M)/2]\}}{\cosh\{[B[W - (Q^2 + W^2/Q^2 - M)/2]\}} \right) - 2BW \right] \quad (3.12)$$

Nesta equação foram introduzidas as variáveis adimensionais $Q = q/2\kappa_F$, $W = \hbar w/4E_F$, $B = \beta E_F$ e $M = \mu/E_F$.

onde:

$\kappa_F = (3n\pi^2)^{\frac{1}{3}}$	vetor de onda de Fermi
E_F	energia de Fermi
$\beta = 1/\kappa_B T$	parâmetro
T	temperatura
κ_B	constante de Boltzmann
μ	potencial químico

Em nosso caso somente estamos interessados em calcular a resistividade estática ($w \simeq 0$), reduzindo assim a equação (3.10) à seguinte expressão:

$$\rho(0) = \frac{16\hbar\kappa_F^3}{12\pi N_D E_F} \int_0^\infty Q^2 \frac{\partial\alpha_2(Q, W)/\partial W|_{W=0}}{[\varepsilon_0 + \alpha_1(Q, 0)]^2} dQ \quad (3.13)$$

levando em consideração a expressão da parte imaginária da constante dielétrica, calculamos a resistividade estática

$$\left. \frac{\partial\alpha_2(Q, W)}{\partial W} \right|_{W=0} = 1 - \tanh[0, 5B(Q^2 - M)] \quad (3.14)$$

$$\rho(0) = \frac{2(m^*e)^2}{3\pi N_D \hbar^3 \kappa_F} \int_0^\infty \frac{\{1 - \tanh[0, 5B(Q^2 - M)]\}}{Q[\varepsilon + \alpha_1(Q, 0)]^2} dQ \quad (3.15)$$

esta equação depende do potencial químico, que é determinado pela relação

$$B^{3/2} = \int_0^U \frac{3y}{1-y^2} \{A + \ln[(1-y^2)/y^2]\} dy \quad (3.16)$$

na relação o limite superior da integral é $U = (1 + e^{-A})^{-1/2}$ e $A = BM = \mu\beta$. Para um determinado A se obtém B, e assim uma relação entre eles. Outra forma de calcular esta transição é através da função dielétrica e do potencial químico, os quais serão explicados a seguir.

3.3.4 Modelo Lorentz-Lorentz e modelo do potencial químico

Utilizando a função de Lorentz para a função dielétrica com a correção de Lorentz-Lorentz, obtemos a equação para a constante dielétrica devido ao material hospedeiro e aos doadores não ionizados.

$$\varepsilon(w) = 1 + \frac{4\pi N_u \alpha_D w_o^2 / (w_o^2 - w^2 - i\Gamma w) + 4\pi N_h \alpha_h}{1 - \frac{1}{3} \{4\pi N_u \alpha_D w_o^2 / (w_o^2 - w^2 - i\Gamma w) + 4\pi N_h \alpha_h\}} \quad (3.17)$$

Nesta equação w , N_u , N_h , α_D , α_h e $E_D = \hbar w_o$ são a frequência, a densidade de doadores não ionizados, a contribuição à densidade de carga devido ao material hospedeiro, a contribuição à polarizabilidade estática devido aos doadores não ionizados, a contribuição à polarizabilidade estática devido ao material hospedeiro e a energia de ionização para um doador, respectivamente. Desenvolvendo a expressão para $\varepsilon(w)$, quando $w \rightarrow 0$, obtemos a seguinte equação para a frequência da fase isolante.

$$w_I = w_o \left[1 - \frac{4\pi(\varepsilon(0) + 2)N_u \alpha_D}{9} \right]^{1/2} \quad (3.18)$$

onde a constante dielétrica estática ($\varepsilon(0)$) é dada por.

$$\varepsilon(0) = 1 + \frac{4\pi N_h \alpha_h}{1 - (4\pi N_h \alpha_h)/3} \quad (3.19)$$

Utilizando as expressões para $\alpha_D = 9(2a_D^3)^{-1}$ e $a_D = e^2 (2\varepsilon(0)E_D)^{-1}$, obtemos a equação para a energia da fase isolante (E_I) em função de N_u .

$$E_I = E_D \left[1 - \frac{\pi(\varepsilon(0) + 2)N_u}{4} \left(\frac{e^2}{\varepsilon(0)E_D} \right)^3 \right]^{1/2} \quad (3.20)$$

A equação anterior depende da energia de ionização do material (E_D), da constante dielétrica estática ($\varepsilon(0)$) e da concentração de portadores não ionizados (N_u). Esta concentração de portadores esta relacionada com a concentração de impurezas doadoras de acordo com a relação de Fermi-Dirac, onde o potencial químico é dado pela equação (3.16).

O último método consiste em calcular o potencial químico em função da concentração, pela relação.

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{n} \int_0^n \mu dn \quad (3.21)$$

Nesta equação as variáveis E , n e μ representam a energia, a concentração de portadores e o potencial químico, respectivamente. Para expressar o potencial químico, utilizamos a equação (3.16).

3.3.5 Resultados e conclusões

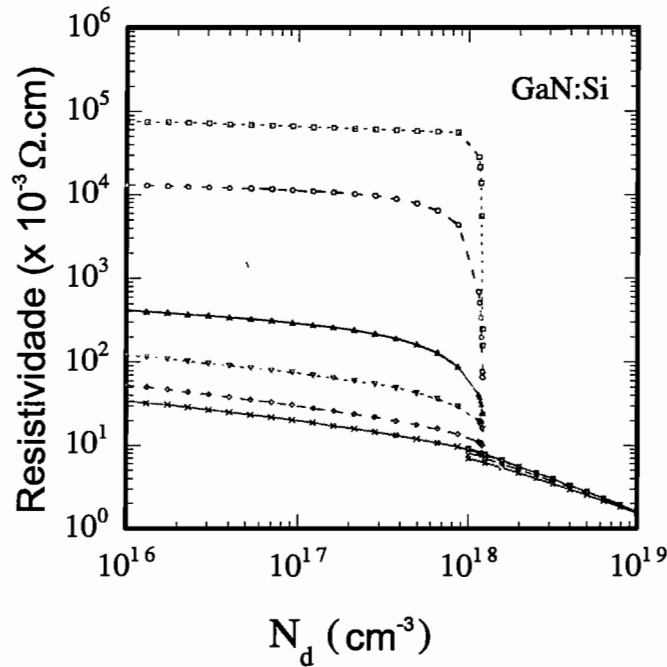


Figura 3.15: Resistividade em função da concentração de portadores para o GaN:Si calculada pelo método GDA. Na figura cada curva foi calculada para uma temperatura diferente. Os valores da temperatura são de cima para baixo: 4, 12, 50, 100, 200 e 300 K.

Para determinar a transição MNM pelo método GDA, utilizamos a equação (3.15) e (3.16) e levando em consideração o valor da massa efetiva e da constante dielétrica do material, calculamos as curvas de resistividade em função da concentração de portadores, para o material GaN:Si e InN. Nas figuras 3.15 e 3.16 apresentamos essas curvas para diferentes temperaturas e determinamos o ponto onde ocorre a transição metal-semicondutor (queda abrupta da resistividade). Os valores obtidos para GaN:Si e InN são $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $1,92 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. Outra forma de calcular a concentração de portadores onde ocorre a transição MNM é fazer uso dos métodos apresentados na subseção anterior. Nas figuras 3.17, 3.18 e 3.19, mostramos as curvas calculadas de energia em função da concentração de portadores para as amostras GaN:Si, InN e AlN, respectivamente. Estes gráficos caracterizam-se por possuir uma curva contínua, uma curva tracejada e uma curva pontilhada. As curvas contínuas foram obtidas por meio do cálculo da energia total do sistema (para a fase metálica), as curvas tracejadas por meio do modelo Lorentz-Lorenz (para a fase isolante, equação (3.20)) e as curvas pontilhadas através do potencial químico (equação (3.21)). Na tabela 3.7 mostramos as constantes utilizadas no cálculo das curvas. A figura 3.20 mostra as curvas de resistividade em função da temperatura para as amostras de c-GaN:Si, as quais foram comentadas na seção 3.2

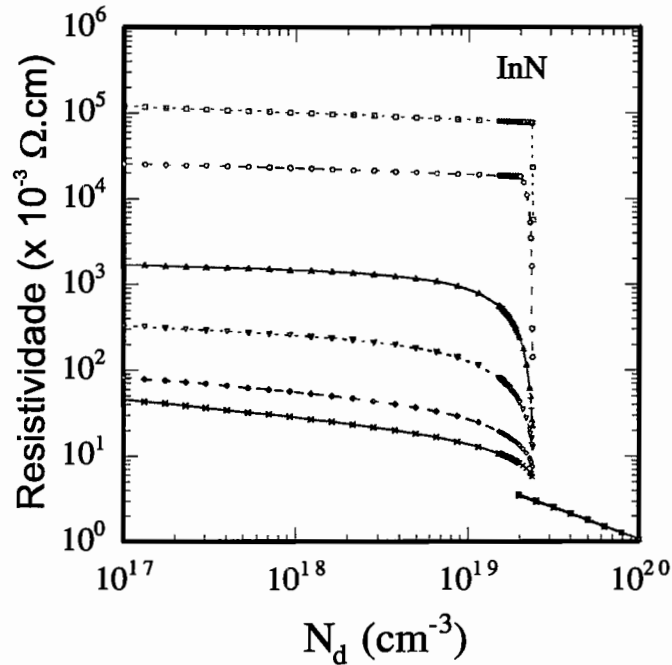


Figura 3.16: Resistividade em função da concentração de portadores para o InN calculada pelo método GDA. Na figura cada curva foi calculada para uma temperatura diferente. Os valores da temperatura são de cima para baixo: 4, 12, 50, 100, 200 e 300 K.

e cujas características elétricas são mostradas na tabela 3.5. Este gráfico mostra curvas com caráter semiconductor e metálico. As curvas com caráter metálico caracterizam-se por ter sempre o mesmo valor de resistividade para qualquer valor da temperatura e são obtidas para concentrações de portadores maiores que $1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. *É importante comentar aqui que nós não podemos obter a transição MNM para nossas amostras de c-GaN:Si. Isso é devido a que as amostras intrínsecas são tipo-p com concentração de buracos na ordem de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, e que para obter amostras tipo-n temos que dopar a amostra com concentrações maiores que este valor, para o qual a amostra apresenta caráter metálico.* Do gráfico anterior nós podemos somente obter que as amostras de c-GaN:Si tem caráter metálico para concentrações superiores a $1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Como conclusão da seção podemos comentar que os valores obtidos para a transição MNM das amostras GaN:Si e InN (utilizando os métodos GDA, aproximação Lorentz-Lorenz e potencial químico) são próximos e no caso do GaN:Si, obtemos uma boa correspondência entre os valores teóricos e experimentais.

Tabela 3.7: Valores da energia de ionização do doador (E_D), constante dielétrica estática ($\epsilon(0)$), raio efetivo (a^*) e massa efetiva (m^*), utilizados no cálculo da transição metal-semicondutor (concentração crítica (N_c)) para GaN:Si, InN e AlN.

Material	E_D (meV)	$\epsilon(0)$	a^*	m^*	N_c (10^{18} cm^{-3})
GaN	34,8 [a]	9 [b]	23,0 [c]	0,20 [d]	1,0 [e], 1,2 [f], 1,0 [g], 3,7 [e]
AlN	63,2	9	12,6 [a]	0,23 [h]	7,1 [f], 3,3 [i], 19,2[e]
InN	94,5 [j]	9 [k]	8,5 [a]	0,56 [l]	23,8[f], 19,0[g]

a através da equação $E_D = 7,2/a^*\epsilon(0)$

b referência [115]

c referência [133]

d através da equação $m^* = \epsilon(0)a_0/a^*$, e referência [115]

e da comparação das energias na fase metálica e semi-isolante

f concentração para a qual o potencial químico calculado é zero

g através do cálculo da resistividade

h através da relação $m^* = (m_t^2 m_l)^{1/3}$ e da referência [134]

i da comparação das energias na fase metálica e semi-isolante, para $\epsilon(w)$

j referência [77]

k valor estimado

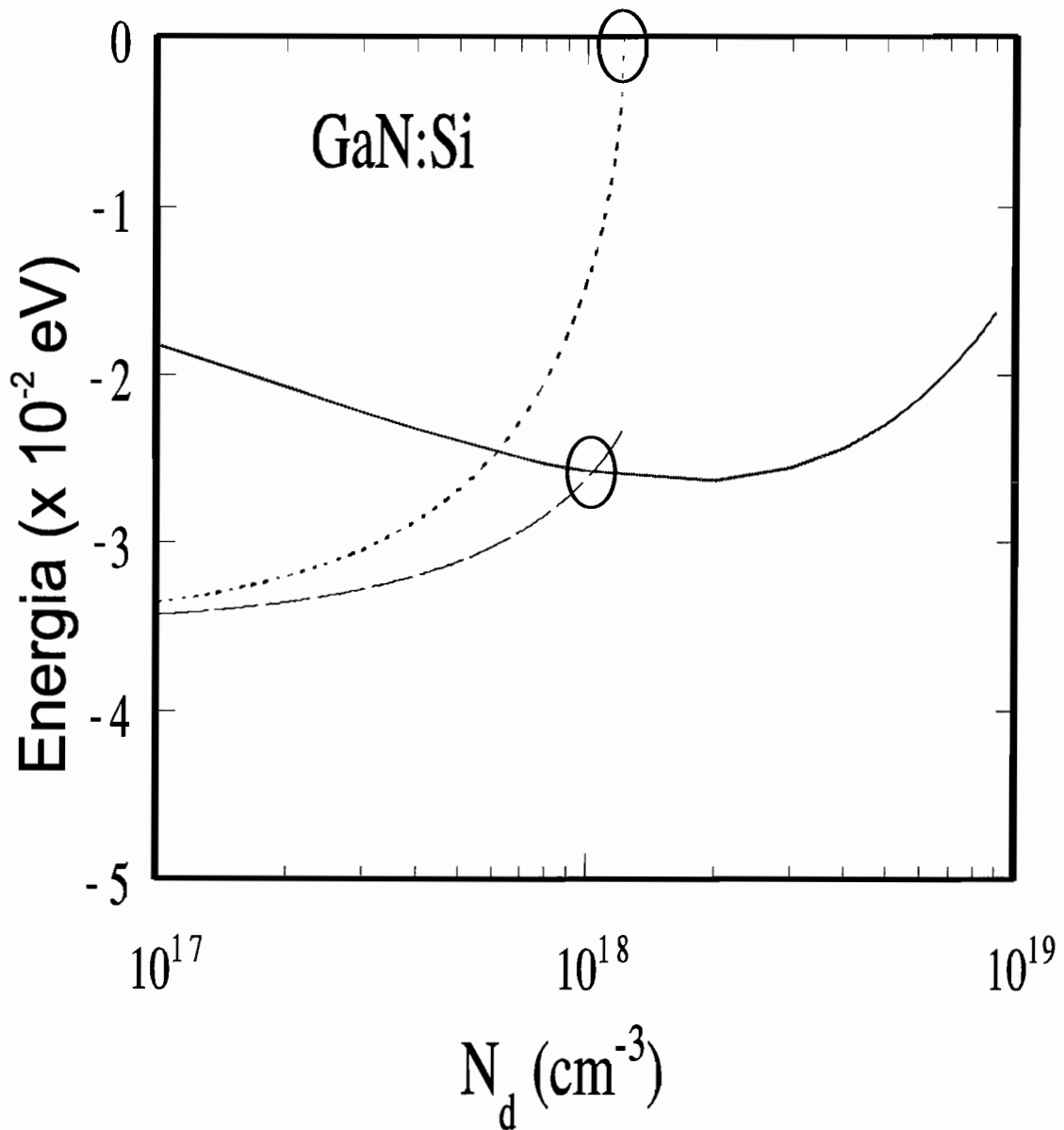


Figura 3.17: Energia em função da concentração de portadores para o GaN:Si. As curvas pontilhada, contínua e tracejada representam a energia de ionização (calculada através do potencial químico), a energia total da fase metálica (inclui a energia cinética do elétron, a energia de troca e correlação e a energia devido à interação elétron-íon) e a energia da fase isolante, respectivamente.

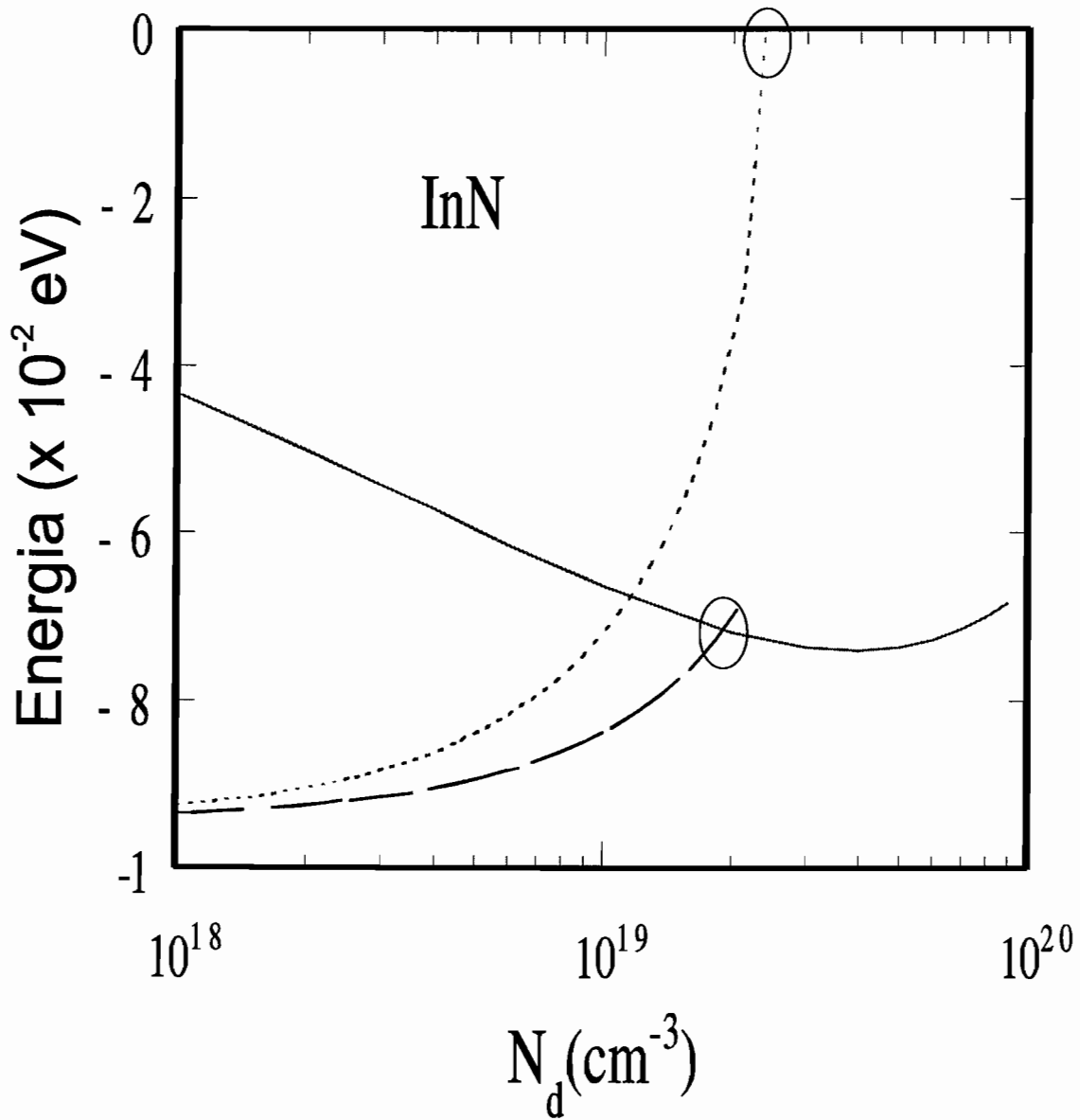


Figura 3.18: Energia em função da concentração de portadores para o InN. As curvas pontilhada, contínua e tracejada representam a energia de ionização (calculada através do potencial químico), a energia total da fase metálica (inclui a energia cinética do elétron, a energia de troca e correlação e a energia devido à interação elétron-íon) e a energia da fase isolante, respectivamente.

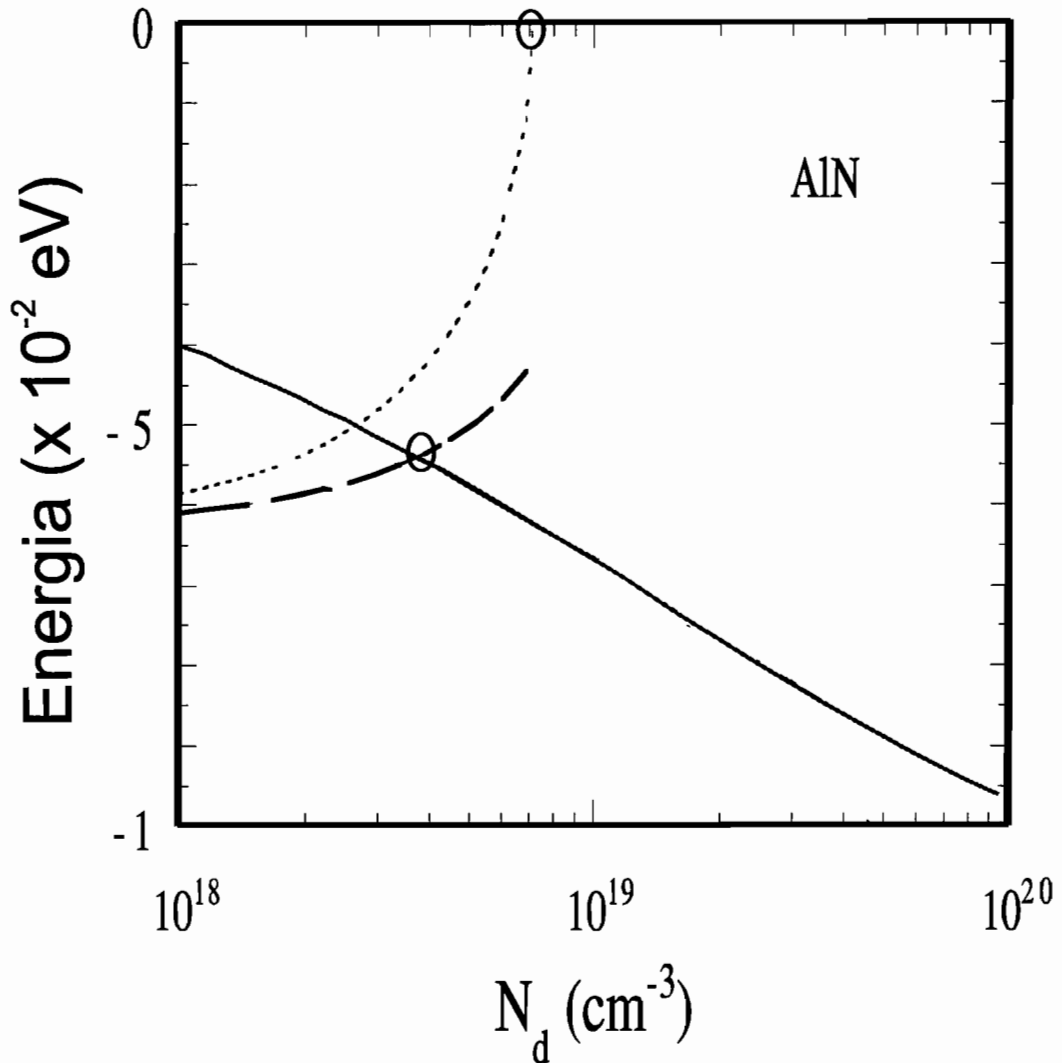


Figura 3.19: Energia em função da concentração de portadores, para o AlN. As curvas pontilhada, contínua e tracejada representam a energia de ionização (calculada através do potencial químico), a energia total da fase metálica (inclui a energia cinética do elétron, a energia de troca e correlação e a energia devido à interação elétron-íon) e a energia da fase isolante, respectivamente.

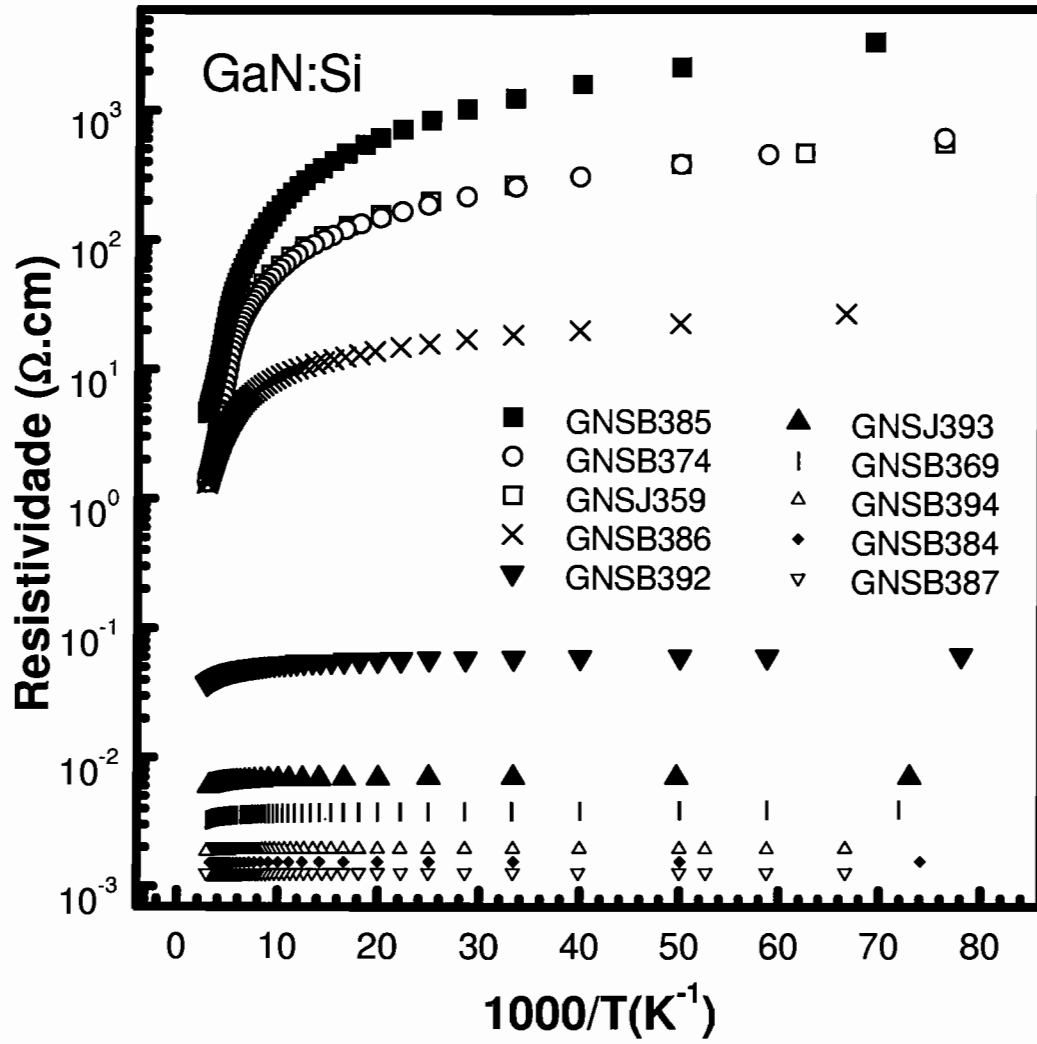


Figura 3.20: Resistividade em função da temperatura das amostras de c-GaN:Si.

Capítulo 4

Ligas de AlGaN

4.1 Introdução

Neste capítulo fazemos primeiramente um resumo dos artigos que estudam as propriedades de transporte das camadas de AlGaN, descrevemos como foram crescidas as amostras de c-AlGaN e comentamos outras medidas realizadas nas camadas c-AlGaN. Também nesse capítulo estudamos as propriedades elétricas das amostras de c-AlGaN, por meio da técnica Hall, mostramos o caráter metálico delas e por último comparamos nossos resultados com os obtidos na literatura.

4.2 Artigos que estudam as propriedades elétricas das amostras de c-AlGaN

Além de nosso trabalho [135], no qual citamos as medidas elétricas realizadas nas camadas cúbica de AlGaN (c-AlGaN) por meio da técnica Hall, não existe nenhum outro artigo onde se estudem as propriedades elétricas das amostras de c-AlGaN. Devido a isto somente podemos comparar nossas medidas com as medidas elétricas realizadas em camadas hexagonais de AlGaN [97, 109, 136]. Exemplos destes trabalhos são os artigos de Katsuragawa e colaboradores [136], Gurusinghe e colaboradores [109] e Meyer e colaboradores [97]. No artigo de Katsuragawa e colaboradores são estudadas as amostras hexagonais de AlGaN, dopadas com Si e Mg e determinadas as energias de ionização das bandas produzidas por estes dopantes. No artigo de Gurusinghe e colaboradores estuda-se o efeito das deslocções nas camadas de AlGaN e por último no artigo de Meyer e colaboradores é estudada a influência dos defeitos nas camadas de AlGaN.

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados para crescer as camadas de c-AlGaIn. Na tabela reportamos a temperatura do substrato (T_{subst}), o fluxo de átomos de gálio (f_{Ga}) e o fluxo de átomos de alumínio (f_{Al}) utilizados durante o crescimento.

amostra	T_{subst} ($^{\circ}C$)	f_{Ga} (átomos/ $s.cm^2$)	f_{Al} (átomos/ $s.cm^2$)
AlGaIn484	835	$2,25 \times 10^{14}$	$7,0 \times 10^{13}$
AlGaIn487	835	$2,25 \times 10^{14}$	$8,0 \times 10^{13}$
AlGaIn488	835	$2,25 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{14}$
AlGaIn490	835	$2,25 \times 10^{14}$	$1,2 \times 10^{14}$
AlGaIn492	835	$2,25 \times 10^{14}$	$1,4 \times 10^{14}$

4.3 Crescimento

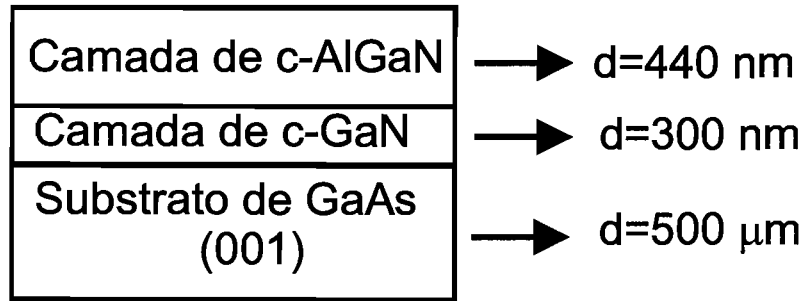


Figura 4.1: Esquema da amostra de c-AlGaIn estudada.

As camadas de c-AlGaIn (figura 4.1) foram crescidas utilizando a técnica de crescimento por RF-MBE. O equipamento MBE utilizado é um Riber 32 P, equipado com fontes sólidas de Ga e Al. Para obter o fluxo de átomos de nitrogênio foi empregado uma fonte de rádio frequência do tipo *oxford applied research (CARS 25)*. Durante todo o processo de crescimento das camadas de c-GaN e c-AlGaIn foi utilizada a velocidade de crescimento de 80 nm/h e monitorada a superfície da amostra pela técnica de caracterização RHEED. O processo de crescimento consistiu principalmente em duas etapas:

- Crescimento de uma camada buffer de c-GaN sobre o substrato de GaAs(001). A temperatura durante o crescimento é de $720 \text{ }^{\circ}C$ e a espessura da camada é de 300 nm .
- Crescimento de uma camada de c-AlGaIn com espessura de 440 nm . Para o crescimento da camada foi utilizada a temperatura de $835 \text{ }^{\circ}C$.

Na tabela 4.1 mostramos os parâmetros utilizados durante o crescimento das camadas de c-AlGaIn. Maiores detalhes do crescimento podem ser encontrados na tese de doutorado de Thomas Frey [137].

4.4 Outras caracterizações

As propriedades estruturais das amostras foram estudadas por meio da técnica de difração de raios-X. Os espectros de difração foram feitos utilizando a configuração θ - 2θ e medindo as difrações ao longo das direções (002) e (113). Nesta configuração foram medidos os picos de difração em $2\theta = 39,9^\circ$ e $2\theta = 69,1^\circ$. Cada pico de difração é composto pela superposição dos picos provenientes do c-GaN e c-AlGaN. Ajustando o pico de difração por meio de duas gaussianas foi determinada a posição do pico correspondente ao c-AlGaN. Conhecendo a posição do pico do c-AlGaN e utilizando a lei de Vegard, foi possível obter a concentração de alumínio da amostra. Utilizando a mesma técnica de raios-X fez-se o mapa do espaço recíproco das amostras e chegou-se à conclusão que as camadas de c-AlGaN estavam totalmente relaxadas. Para o estudo das propriedades ópticas das amostras foi utilizada a técnica de catodoluminescência. Por meio desta técnica foi obtido que a emissão das amostras de c-AlGaN consiste em bandas com largura entre 300 meV e 500 meV , as quais estão relacionadas com o aumento da concentração de alumínio. O pico destas bandas desloca-se na direção das altas energias e sua intensidade diminui, com o aumento da concentração de alumínio. Esta diminuição da intensidade é apontada pelos autores devido à presença de oxigênio e carbono nas amostras.

4.5 Propriedades elétricas

Para a caracterização elétrica das amostras de c-AlGaN, foi utilizada a técnica de efeito Hall (A.1). Na tabela 4.2 mostramos os valores de resistividade (ρ), concentração (n) e mobilidade (μ) das amostras para a temperatura de 300 K . Na figura 4.2 mostramos as curvas de resistividade em função do inverso da temperatura das amostras de c-AlGaN. Como pode ser observado as amostras apresentam baixos valores de resistividade e estes não dependem da temperatura (caráter metálico). As curvas de concentração em função da temperatura (figura 4.3) para as amostras AlGaN484, AlGaN487 e AlGaN490 também manifestam caráter metálico.

4.6 Conclusões

Todas as amostras caracterizam-se por possuir condutividade tipo- n , grande quantidade de elétrons, baixos valores da mobilidade e apresentar caráter metálico, independente da quantidade de alumínio com que foram crescidas. Esta grande quantidade de elétrons possivelmente seja devido ao oxigênio presente na câmara durante o crescimento. *É importante destacar aqui que embora a quantidade de oxigênio presente na câmara de*

Tabela 4.2: Valores medidos (pela técnica Hall) de resistividade, concentração e mobilidade para as amostras de $Al_yGa_{1-y}N$ em função da composição da liga (y).

amostra	y	resistividade (ρ) ($\times 10^{-4}\Omega.cm$)	concentração (n) ($\times 10^{20} cm^{-3}$)	mobilidade (μ) (cm^2/Vs)
AlGaIn484	0,07	6,9	4,12	21,76
AlGaIn487	0,09	8,5	3,44	21,35
AlGaIn488	0,12	6,9	6,06	14,82
AlGaIn490	0,16	6,3	6,20	15,89
AlGaIn492	0,20	85,7	1,32	5,50
AlGaIn483	0,25	33,4	26,4	0,52

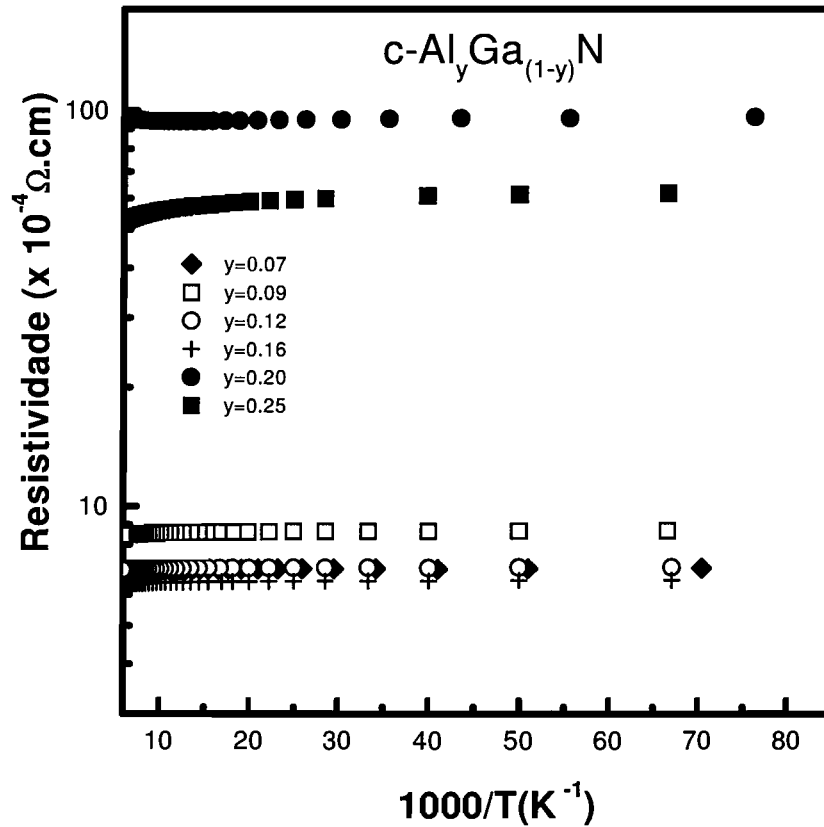


Figura 4.2: Resistividade em função do inverso da temperatura para as amostras de c-AlGaIn.

crescimento seja pequena, ela pode interferir nas propriedades elétricas da camada devido à baixa velocidade de crescimento utilizada durante o processo de crescimento.

Devido ao caráter metálico de nossas amostras, não podemos extrair de nossas curvas

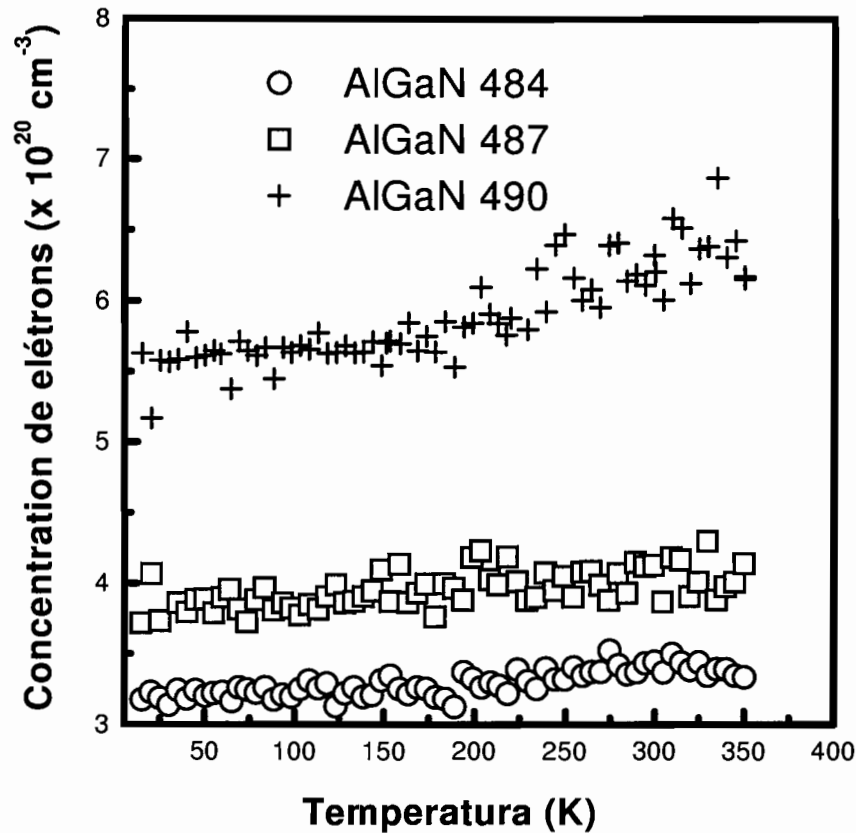


Figura 4.3: Concentração em função do inverso da temperatura para as amostras AlGaN484, AlGaN487 e AlGaN490.

parâmetros tais como: energia de ionização dos portadores, mecanismos de espalhamento que influem na mobilidade dos portadores, etc. Isto nos impossibilita de fazer uma comparação mais profunda e somente podemos concluir que nossas amostras tem muito mais quantidade de impurezas não desejadas ou defeitos do que as amostras hexagonais de AlGaN (comentadas na seção 4.2). Adicionamos que a origem destes portadores também é desconhecida havendo na literatura para as amostras hexagonais a sugestão que pode estar associada à contaminação com oxigênio, um doador raso natural nos nitretos em geral.

Capítulo 5

Espectroscopia Raman em nitretos cúbicos do grupo III

5.1 Introdução

Como era de se esperar a espectroscopia Raman tem sido utilizada para estudar as propriedades vibracionais dos nitretos binários do grupo III e de suas ligas na fase hexagonal [41,138–150]. Porém, poucos estudos foram realizados até agora sobre as propriedades destes materiais na fase cúbica [38,74,75,135,151–156]. Neste capítulo obteremos e estudaremos os espectros Raman das amostras cúbicas de GaN (intrínseca, tipo- p), GaN:Si (tipo- p), GaN:Si (tipo- n) e AlGaN (tipo- n). Analisaremos estes espectros em função da temperatura, polarização e comprimento de onda utilizado para excitar as amostras. Antes de analisar os espectros, faremos uma pequena descrição do arranjo experimental utilizado nas medidas, das regras de seleção para os modos TO e LO em função das configurações de espalhamento e discutiremos a influência dos defeitos nos espectros Raman. Além disso, mostraremos a teoria utilizada para explicar o acoplamento fônon LO-plasmon, citaremos os diferentes mecanismos que explicam o espalhamento da luz devido a esta interação e mostraremos como calcular a forma de linha dos espectros Raman (para o mecanismo de flutuação da densidade de carga), no caso da não conservação do momento q ($q \neq 0$). Como fonte de consulta para estudar a técnica Raman e compreender os espectros podemos citar os livros de Cardona [157–159] e os artigos [160–168].

5.2 Estudos recentes de amostras de GaN e AlGaN pela técnica Raman

Quase todos os trabalhos existentes na literatura sobre a caracterização Raman dos nitretos reportam os modos de vibração TO e LO do material estudado e os modos pertencentes à fase hexagonal. Existem poucos artigos que estudam a interação fônon LO-plasmon e o efeito dos defeitos nos nitretos. Nesta seção somente citaremos os artigos que estudam a interação fônon LO-plasmon [38, 169–174] e defeitos [175, 176] por meio da técnica Raman.

5.2.1 Acoplamento fônon LO-plasmon

Exemplos do estudo da interação fônon LO-plasmon aplicada ao GaN podem ser encontrados nos artigos de Kozawa e colaboradores [169], Perlin e colaboradores [170] e Harima e colaboradores [54].

No artigo de Kozawa e colaboradores [169] foi estudada a interação fônon LO-plasmon para as amostras hexagonais de GaN dopadas com silício. Para ajustar as suas curvas provenientes dessa interação, os autores utilizaram o modelo desenvolvido por Hon e Faust [177], Klein e colaboradores [178] e Irmer e colaboradores [165]. As curvas foram ajustadas supondo que os principais mecanismos que influenciam o espalhamento da luz são o potencial de deformação e a interação elétrico-óptica. Neste artigo os autores chegam à conclusão que a interação fônon LO-plasmon do GaN é do tipo *overdamping* (aparecimento de um só modo acoplado). No artigo de Perlin e colaboradores [170] são medidos os modos w_- e w_+ , devido à interação fônon-LO plasmon e mostra-se que para o sistema GaN a interação não é do tipo *overdamping*. Para calcular as posições dos picos, os autores utilizaram a expressão apresentada na seção 5.5. Por último no artigo de Harima e colaboradores [172] várias amostras dopadas são caracterizadas por Raman. Neste artigo mostra-se como ambos os modos w_+ e w_- (originados pela interação fônon LO-plasmon), deslocam-se em função da concentração de portadores.

5.2.2 Defeitos

Devido à ausência de substratos com parâmetros de rede próximos ao do GaN e AlGaN, é difícil crescer camadas desses materiais sem a presença de defeitos. O estudo destes defeitos no GaN e AlGaN foi realizado por diferentes autores, utilizando a técnica de caracterização Raman. Podemos citar artigos publicados por Davydov e colaboradores [179], Limmer e colaboradores [176] e Wieser e colaboradores [175]. No artigo de

Davydov e colaboradores calcula-se o espectro Raman para o caso em que o espalhamento é devido à DOS (Densidade de estados dos fônons) que são induzidos por defeitos. Para corroborar sua teoria os autores estudaram por meio da técnica Raman amostras nas quais foram implantados íons de Er na concentração de 1×10^{14} íons/cm², obtendo uma boa coincidência entre os espectros teóricos e experimentais, respectivamente. Outro artigo importante onde cita-se o estudo dos defeitos, foi publicado por Wieser e colaboradores [175]. Nele estuda-se (mediante a técnica Raman na configuração de retro-espalhamento) o papel dos defeitos nas amostras hexagonais de GaN e AlGaN. Para criar os defeitos nas amostras de GaN, implantaram-se íons de Ca⁺ em doses de 3×10^{14} cm⁻². Comparando os espectros Raman das amostras de GaN antes e depois de introduzir os defeitos, chegou-se à conclusão que as amostras com defeitos apresentam duas novas bandas centradas em 300 cm⁻¹ e 641 cm⁻¹. A origem destas bandas foi atribuída por Limmer e colaboradores [176] aos defeitos do tipo vacâncias (introduzido através do bombardeio de íons). Para confirmar esta hipótese, Wieser e colaboradores criaram defeitos em amostras por meios mecânicos. Analisando as amostras, foi observado novamente as duas bandas citadas. Levando-se em consideração que os defeitos criados mecanicamente não devem originar vacâncias nas amostras, os autores chegaram à conclusão que essas bandas são originadas pelo espalhamento Raman ativado pela desordem (DARS).

5.3 Arranjo experimental

Na figura 5.1 mostramos o arranjo experimental utilizado nas medidas Raman. O experimento consiste em fazer incidir sobre a amostra um feixe de luz de frequência w_L com um ângulo α em relação à normal da amostra. Esta luz ao interagir com o material é espalhada em todas as direções. Na figura denotamos por β o ângulo formado entre a normal da amostra e um feixe (da luz espalhada) recolhido para análise. A luz espalhada analisada por meio de um detector se caracteriza por possuir uma frequência própria de oscilação (w_S). Dependendo se esta frequência é maior ou menor que a frequência da luz incidente tem-se o regime Stokes ($w_S=w_L+w$) ou anti-Stokes ($w_S=w_L-w$). Um caso particular da configuração mostrada na figura 5.1 ocorre para $\alpha = \beta \approx 0$ (retro-espalhamento). Este tipo de configuração é uma das mais citadas na literatura e foi a utilizada na caracterização Raman das amostras.

O equipamento utilizado nas medidas Raman, consiste num monocromador triplo do tipo Jobin-Yvon *Instruments S.A.*, modelo T64000. Acoplado a este temos um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido. A amostra que vamos estudar encontra-se num criostato de ciclo fechado de Hélio, o qual pode esfriá-la até temperaturas da ordem de 10 K. Para excitar as amostras foi utilizado um laser de argônio com a potência de

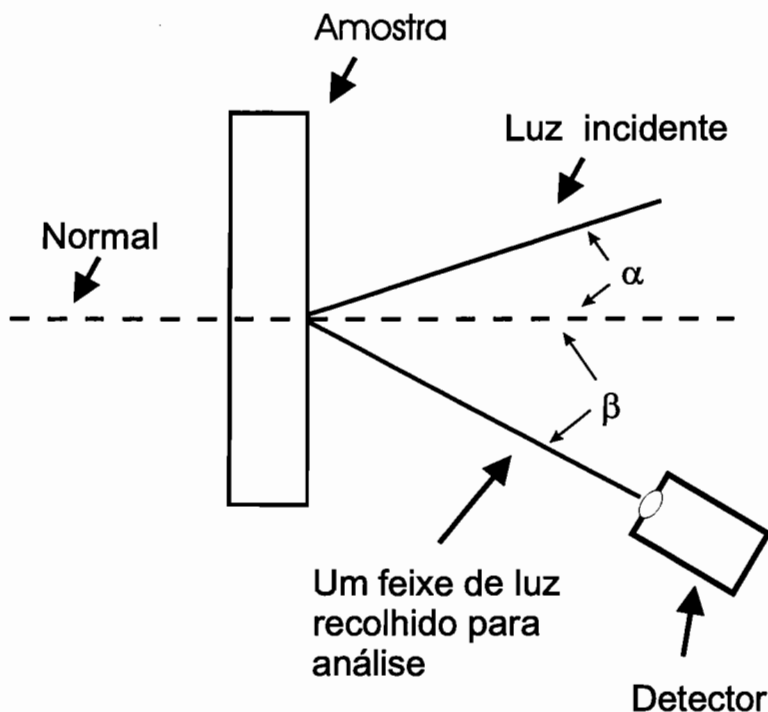


Figura 5.1: Configuração utilizada no experimento Macro-Raman.

saída da ordem dos 300 mW. Todos os espectros Raman foram analisados seguindo a configuração anti-Stokes.

5.4 Configurações de espalhamento

Na figura 5.2 representamos a configuração utilizada no experimento Raman para uma amostra crescida na direção $z[001]$. Sobre a superfície da amostra está incidindo um feixe de luz na direção $z[001]$ e o feixe recolhido para análise (somente estamos analisando um feixe de todos os feixes espalhados pela amostra) sai na direção $\bar{z}[00\bar{1}]$ (na figura, os feixes não coincidem exatamente com a direção $z[001]$ para facilitar a visualização). Neste diagrama indicamos também a polarização do campo elétrico da luz incidente e espalhada. Para a luz incidente o vetor campo elétrico encontra-se na direção $x[100]$ e, para a luz espalhada este vetor está na direção $y[010]$. Uma forma compacta de expressar essas informações é a seguinte:

$z[xy]\bar{z}$ onde:
 z direção da luz incidente
 x direção do campo elétrico da luz incidente
 y direção do campo elétrico da luz espalhada
 \bar{z} direção da luz espalhada

Dependendo da estrutura cristalina da amostra, o plano de crescimento desta e da direção do campo elétrico incidente e espalhado, podemos obter diferentes regras de seleção para os modos de vibração TO e LO. No caso particular de ter uma amostra com estrutura cristalina do tipo *zinc-blende* e crescida na direção $z[001]$, as regras de seleção para os modos TO e LO, em função da direção do campo elétrico incidente e espalhado [164], encontram-se na tabela 5.1. Como pode ser observado na tabela, o modo de vibração TO é sempre proibido e o modo de vibração LO é permitido somente em algumas configurações. A violação desta regra ocorre quando não existe conservação do vetor de onda q do elétron.

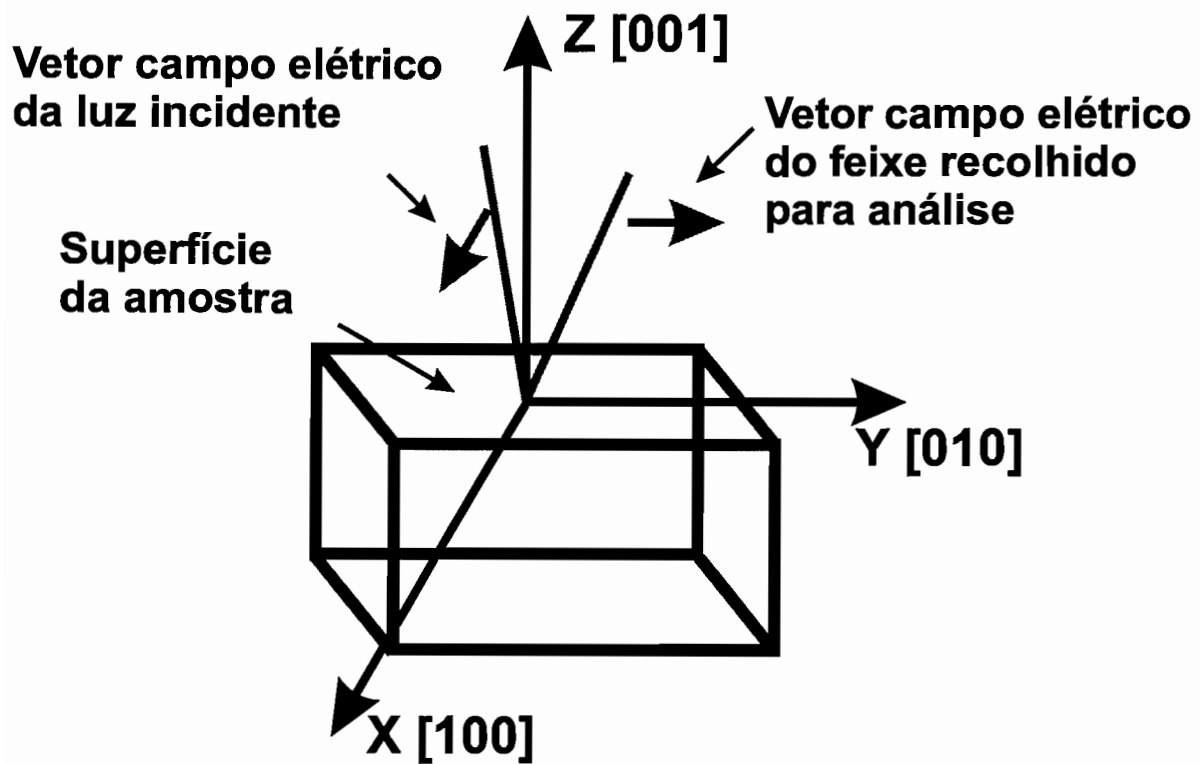


Figura 5.2: Configuração utilizada no experimento Raman para diferentes polarizações.

Tabela 5.1: Regras de seleção Raman. A notação utilizada para as direções é $x[100]$, $y[010]$, $z[001]$, $x'[110]$ e $y'[1\bar{1}0]$.

	modo TO	modo LO
$z[x, y]\bar{z}$	proibido	permitido
$z[x, x]\bar{z}$	proibido	proibido
$z[x', y']\bar{z}$	proibido	proibido
$z[x', x']\bar{z}$	proibido	permitido

5.5 Modos acoplados fônon LO-plasmon (dependentes da densidade de carga)

Quando se tem um material polar e seus átomos começam a vibrar em torno de suas posições de equilíbrio origina-se um campo elétrico. Este campo elétrico, interage com os elétrons do material dando lugar à interação fônon LO-plasmon. Para calcular os modos acoplados devido a esta interação devemos primeiramente calcular a constante dielétrica longitudinal. Utilizando a aproximação da fase aleatória (RPA). Podemos expressar esta pela seguinte relação:

$$\varepsilon(q, w) = \varepsilon(\infty) + \chi_L(w) + \chi(q, w) \quad (5.1)$$

sendo $\varepsilon(\infty)$ a constante dielétrica para altas frequências, $\chi_L(w)$ a contribuição à função dielétrica devido aos fônons e $\chi(q, w)$ a contribuição à função dielétrica devido aos elétrons. Estas contribuições dos fônons e elétrons são expressas através das seguintes relações:

$$\chi_L(w) = \varepsilon(\infty) \frac{w_{LO}^2 - w_{TO}^2}{w_{TO}^2 - w^2 - iw\gamma} \quad (5.2)$$

$$\chi(q, w) = \frac{(1 + i\Gamma/w)\chi^o(q, w + i\Gamma)}{1 + i\Gamma\chi^o(q, w + i\Gamma)/\chi^o(q, 0)w} \quad (5.3)$$

onde:

w	freqüência
$\varepsilon(\infty)$	constante dielétrica para altas freqüências
w_{TO}	freqüência do modo transversal óptico
w_{LO}	freqüência do modo longitudinal óptico
γ	fator de amortecimento dos fônons
Γ	fator de amortecimento dos elétrons ($\sim \tau^{-1}$, τ : tempo de colisão dos elétrons)
q	vetor de onda do elétron

a expressão para $\chi(q, w)$ foi determinada por Mermin [180] e leva em consideração a conservação do número de elétrons. O termo $\chi^o(q, w)$ é obtido da equação de Lindhard [181], usando-se as aproximações que a temperatura do material é zero e que a banda de condução tem forma parabólica. Na expressão de $\chi^o(q, w)$ (equação (5.4)) foram introduzidas as variáveis $z = q/2\kappa_F$ e $u = (w + i\Gamma)/q\kappa_F$.

$$\chi^o(q, w) = \frac{3w_p^2}{(qV_F)^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{8z} \{1 - (z - u)^2\} \ln \left(\frac{z - u + 1}{z - u - 1} \right) + \frac{1}{8z} \{1 - (z + u)^2\} \ln \left(\frac{z + u + 1}{z + u - 1} \right) \right] \quad (5.4)$$

Na equação anterior denotamos por w_p , κ_F e V_F a freqüência de plasma, o vetor de onda de Fermi e a velocidade de Fermi, respectivamente. Para calcular a velocidade de Fermi, utilizamos a expressão $V_F = \hbar\kappa_F/m^*$. No caso particular em que o termo qV_F é menor do que $|w + i\Gamma|$ e $q \approx 0$, obtemos a seguinte relação para a função dielétrica dos elétrons:

$$\chi^o(q, w) \approx -\frac{\varepsilon(\infty)w_p^2}{(w + i\Gamma)^2} \left\{ 1 + \frac{3q^2V_F^2}{5(w + i\Gamma)^2} + \dots \right\} \quad (5.5)$$

$$w_p(n) = \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_0\varepsilon(\infty)m^*} \right)^{1/2} \quad (5.6)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo. Substituindo as equações (5.2), (5.3) e o primeiro termo da equação (5.5) (termo de Drude) na expressão da constante dielétrica (5.1) e impondo a condição de que a parte real da constante dielétrica tem que ser zero, obtemos então a equação dos modos acoplados em função da concentração de portadores.

$$w_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \{ (w_p^2(n) + w_{LO}^2) \pm [(w_p^2(n) - w_{LO}^2)^2 + 4w_p^2(n)(w_{LO}^2 - w_{TO}^2)]^{1/2} \} \quad (5.7)$$

Na figura 5.3 mostramos o comportamento dos modos acoplados w_+ e w_- em função da concentração de portadores (n) calculados utilizando a expressão (5.7). Estes modos foram calculados no caso particular do GaN cúbico, utilizando os valores da massa efetiva dos elétrons (m^*), constante dielétrica do material para altas freqüências ($\varepsilon(\infty)$),

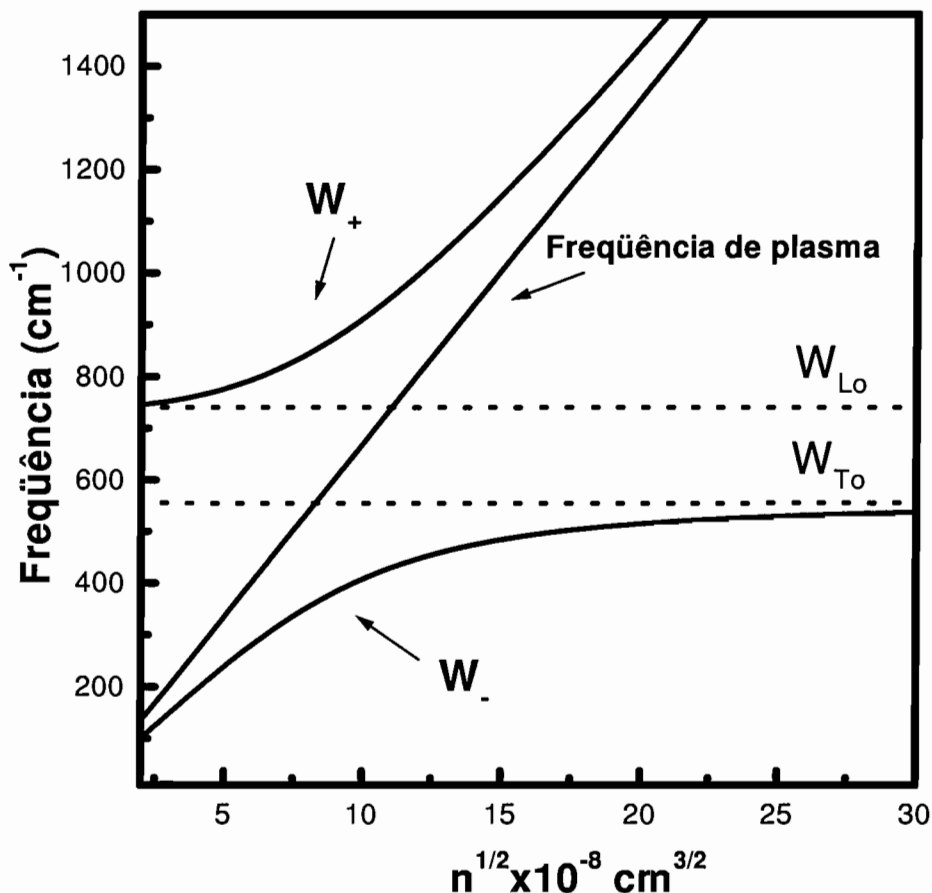


Figura 5.3: Frequências w_+ e w_- calculadas para o c-GaN em função da concentração de portadores (n).

frequência do modo TO (w_{TO}) e frequência do modo LO (w_{LO}) igual a $0,20m_e$ [73], $5,0$ [73], 555 cm^{-1} [6, 73] e 741 cm^{-1} [6, 73], respectivamente. Como pode ser notado o modo w_- tem valores próximos à frequência de plasma (w_p) para baixas concentrações de portadores, e aproxima-se do valor de w_{TO} para altas concentrações. O outro modo, w_+ , tem um valor próximo de w_{LO} quando a concentração de portadores é baixa e aproxima-se da frequência do plasma para valores elevados de concentração.

5.6 Mecanismos de espalhamento

O espalhamento Raman devido à interação fônon LO-plasmon ocorre por meio dos seguintes mecanismos:

1) **Flutuação da densidade de carga** (Espalhamento devido à flutuação da densidade de portadores livres).

2) **Potencial de deformação** (Vibrações da rede modulam as bandas de energia do material, o que produz uma modulação na susceptibilidade elétrica e por conseguinte uma transição interbanda) e **Interação elétrico-óptica** (fônons da rede interagem com os campos elétricos criados pelos modos LO).

A seguir definiremos as seções de choque devido a cada mecanismo e comentaremos o caráter ressonante destes. As expressões apresentadas nestas seções foram extraídas do livro editado por Cardona e Güntherodt [158].

5.6.1 Flutuação da densidade de carga (CDF (*charge density fluctuations*))

Para calcular os espectros Raman devido à flutuação da densidade de carga é necessário primeiro calcular a seção de choque de espalhamento (σ). Isto pode ser obtido através da relação

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial w} = \left(\frac{w_S}{w_L}\right)^2 (\hat{\epsilon}_L \hat{A} \hat{\epsilon}_S)^2 V^2 r_0^2 S(q, w) \quad (5.8)$$

onde:

w_L	freqüência da luz incidente
w_S	freqüência da luz espalhada
$(\hat{\epsilon}_L \hat{A} \hat{\epsilon}_S)$	tensor de segunda ordem
$\hat{\epsilon}_L$	vetor de polarização da luz incidente
$\hat{\epsilon}_S$	vetor de polarização da luz espalhada
\hat{A}	potencial vetor
V	volume iluminado do semiconductor,
r_0	raio de Thomson
$S(q, w)$	fator de estrutura

Por meio do teorema da dissipação [158] é possível demonstrar que o fator de estrutura devido à flutuação da densidade de carga (contribuição dos elétrons), pode ser expresso pela equação (5.9).

$$S(q, w) = \frac{1}{V^2} \frac{q^2}{e^2} \left(\frac{\hbar}{\pi}\right) [1 - \exp(-\hbar w / \kappa_B T)]^{-1} \text{Im} \left\{ V \epsilon_0 \left[\chi(q, w) - \frac{\chi^2(q, w)}{\epsilon(q, w)} \right] \right\} \quad (5.9)$$

Substituindo a expressão para a constante dielétrica (5.1) na equação anterior, obtemos a relação (5.10).

$$S(q, w) = \frac{q^2 \varepsilon_0}{V e^2} \left(\frac{\hbar}{\pi} \right) [1 - \exp(-\hbar w / \kappa_B T)]^{-1} \text{Im} \left\{ [\varepsilon_0 + \chi_L(w)] \frac{\chi(q, w)}{\varepsilon(q, w)} \right\} \quad (5.10)$$

No caso em que o fator de amortecimento dos fônons é desprezível ($\gamma \approx 0$) e $\varepsilon(\infty)$ é real a equação (5.10) se reduz a:

$$S(q, w) = \frac{q^2 \varepsilon_0 \hbar}{V e^2 \pi} [1 - \exp(-\hbar w / \kappa_B T)]^{-1} (\varepsilon(\infty))^2 \left(\frac{w_{LO}^2 - w^2}{w_{TO}^2 - w^2} \right)^2 \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(q, w)} \right\} \quad (5.11)$$

a qual pode ser reescrita nas equações (5.12) e (5.13). O termo $L(q, w)$ nos dá a forma da linha espectral Raman.

$$S(q, w) = \frac{\hbar \varepsilon_0 (\varepsilon(\infty))^2}{V e^2 \pi} L(q, w) \quad (5.12)$$

$$L(q, w) = q^2 [1 - \exp(-\hbar w / \kappa_B T)]^{-1} \left(\frac{w_{LO}^2 - w^2}{w_{TO}^2 - w^2} \right)^2 \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(q, w)} \right\} \quad (5.13)$$

Levando-se em consideração as equações (5.8), (5.12) e (5.13), podemos determinar a seção de choque de espalhamento para o mecanismo de flutuação da densidade de carga. Como pode ser observado das equações anteriores a seção de choque de espalhamento depende do quadrado do vetor de onda do elétron (q^2) e se anula para a frequência $w = w_{LO}$. No caso particular da ressonância ($\hbar w_L \approx E_G$), a seção de choque de espalhamento tem caráter ressonante da forma.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial w} \propto \left| \frac{E_G^2}{E_G^2 - \hbar^2 w_L^2 - 2i E_G \hbar \gamma} \right|^2 S(q, w) \quad (5.14)$$

onde:

E_G energia do *gap* do semiconductor

w_L frequência da luz incidente

γ fator de amortecimento óptico

5.6.2 Potencial de deformação e interação elétrico-óptica

A seção de choque de espalhamento deste dois mecanismos é expressa através das relações (5.15), (5.16), (5.17) e (5.18) [158]. O parâmetro w_0 , tem unidade de frequência

e pode ser calculado pela relação $w_0^2 = w_{TO}^2(1 + C)$. A constante C é chamada de coeficiente de Faust Henry e pode ser positiva ou negativa, dependendo da interferência da luz espalhada por ambos mecanismos (potencial de deformação e interação eletro-óptica). Vários autores acharam o valor desta constante para o GaN hexagonal: Harima e colaboradores obtiveram 0,48 [172], Kozawa e colaboradores 0,40 [169] e Demangeot e colaboradores $-3,8$ [174].

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial w} = \frac{\hbar \varepsilon_0}{4\pi V} \left(\frac{w_S}{c} \right)^4 \left| \hat{\varepsilon}_L \frac{\partial \chi(\bar{w})}{\partial E} \hat{\varepsilon}_S \right| L(q, w) \quad (5.15)$$

$$L(q, w) = [1 - \exp(-\hbar w / \kappa_B T)]^{-1} \left(\frac{w_0^2 - w^2}{w_{TO}^2 - w^2} \right)^2 \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(q, w)} \right\} \quad (5.16)$$

$$\bar{w} = \frac{(w_L + w_S)}{2} \quad (5.17)$$

$$w_0^2 = w_{TO}^2(1 + C) \quad (5.18)$$

A equação (5.15) contém o tensor $\partial \chi / \partial E$ que apresenta caráter ressonante para frequências de excitação próximas do *gap* do material ou próximas dos pontos críticos. Na equação (5.16), pode-se observar que o termo $L(q, w)$ se anula para a frequência $w = w_0$ e a sua parte real não depende de q .

5.7 Densidade de estados dos fônons (DOS (*density of states*))

Os defeitos no material podem provocar a aparição de modos locais de vibração no espalhamento Raman e violação da regra da conservação de q . Nesse caso é possível obter contribuição dos fônons devido a pontos com $q \neq 0$ (DOS [179]). Na figura 5.4 apresentamos as curvas de energia dos ramos acústico e óptico em função do vetor de onda q , para a região delimitada pela primeira zona de Brillouin. Na parte direita do gráfico mostramos a densidade de estados calculada em função da frequência. Esta densidade de estado foi determinada através da relação

$$g_n(\varepsilon) = \int_{s_n} \frac{ds}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla \varepsilon_n(q)|} \quad (5.19)$$

onde:

- ε energia do modo
 s_n superfície de energia constante
 $\nabla\varepsilon_n(q)$ gradiente de energia

A expressão acima depende inversamente do gradiente de energia, o qual apresenta seu mínimo onde a variação de energia é pequena (pontos críticos). Como pode ser observado na figura 5.4, a densidade de estados calculada tem máximos próximos dos pontos TO e LO e apresenta um mínimo para frequências próximas a 670 cm^{-1} . Essa curva da densidade de estados foi calculada por Adriano Manoel Santos (aluno de doutorado do LNMS). Maiores detalhes do cálculo poderão ser encontrados na sua tese de doutorado, em andamento.

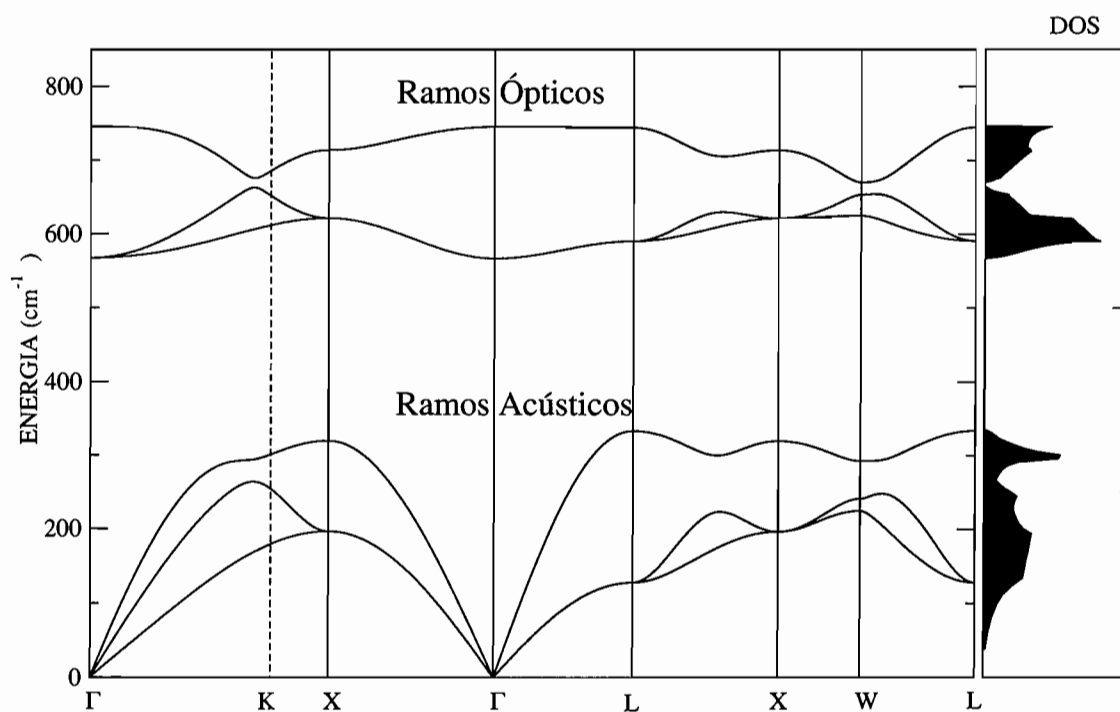


Figura 5.4: Espectros e densidade de estados dos fônons calculadas para o c-GaN.

5.8 Cálculo do espectro Raman

Para o cálculo da forma de linha do espectro Raman devido ao acoplamento fônon LO-plasmon consideramos que o mecanismo principal de espalhamento é devido à flutuação da densidade de carga (equação (5.13)) e que o espalhamento Raman ocorre para $q \neq 0$. Neste caso para o cálculo da forma de linha utilizou-se as expressões (5.20) e (5.21) [158, 166, 173]. Para o cálculo de $I(w)$ utilizamos as contribuições de cada q .

$$I(w) = \int_0^{q_{Max}} L(q, w) F(q) dq \quad (5.20)$$

$$F(q) = \left(\frac{4\pi}{q^2 + q_{FT}^2} \right)^2 \quad (5.21)$$

Nas equações acima temos que q_{Max} , q_{FT} e $F(q)$ são o vetor de onda máximo permitido (a partir deste valor começa a diminuir o acoplamento fônon LO-plasmon), o vetor de blindagem de Thomas-Fermi e a transformada de Fourier do potencial do tipo Yukawa, respectivamente. A constante dielétrica contida na expressão de $L(q, w)$ foi calculada utilizando-se as expressões (5.1), (5.2) e (5.3).

Na figura 5.5 mostramos as curvas calculadas para a liga $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ (Fernandez e colaboradores [135]), utilizando as expressões acima. As curvas foram calculadas utilizando-se os parâmetros $q_{Max} = 5,0 \times q_{FT}$, $w_{TO} = 569 \text{ cm}^{-1}$ (tabela 5.2), $w_{LO} = 770 \text{ cm}^{-1}$ (tabela 5.2), $\varepsilon(\infty) = 4,8$ [73], $m^* = 0,20m_e$ [73] e $\gamma = 0,01 \text{ cm}^{-1}$ (estimado). Este gráfico caracteriza-se por possuir uma banda muito larga entre o modo TO e LO do material estudado, cuja posição do máximo depende da concentração de portadores presente na amostra. Quando a quantidade de portadores no material é pequena, o máximo encontra-se numa posição abaixo do modo TO do material. A medida que a concentração de portadores vai aumentando, este máximo começa a entrar na zona delimitada pelos modos TO e LO e quando a concentração de portadores é muito grande este máximo aproxima-se da posição do modo LO. Este comportamento do modo w_- não poderia ser obtido se utilizássemos o modelo de Drude para o cálculo da posição do pico (equação (5.7) e figura 5.3). A posição da banda entre o modo TO e LO é uma consequência direta da utilização da expressão de Linhard-Mermin para o cálculo da constante dielétrica (expressões (5.3) e (5.4)) e da não conservação de q . Outra observação do gráfico 5.5 é o zero da intensidade Raman obtido para a frequência $w = w_{LO}$ (de acordo com a expressão (5.13)), o qual é uma consequência do tipo de espalhamento escolhido (flutuação da densidade de carga) para calcular o espectro da figura 5.5.

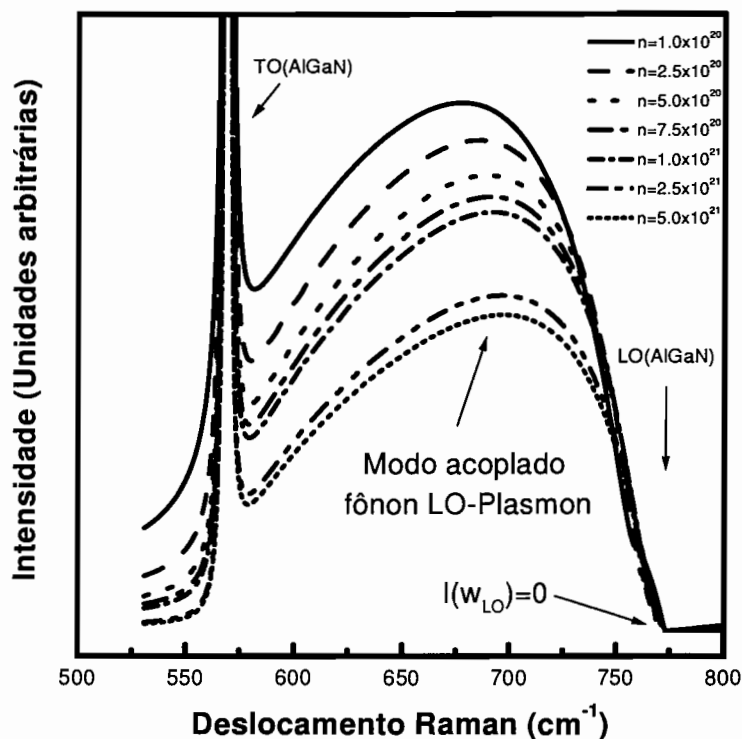


Figura 5.5: Espectros Raman calculados para o $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ cúbico [135], utilizando diferentes valores da concentração de portadores.

5.9 Espectros Raman

5.9.1 Espectros Raman do c-GaN

Nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8, mostramos os espectros Raman obtidos das amostras c-GaN (intrínsecas), c-GaN:Si (tipo- p) e c-GaN:Si (tipo- n), as quais foram estudadas nas seções 3.1 e 3.2 e cujas medidas elétricas a $T = 300\text{ K}$ estão resumidas nas tabelas 3.2 e 3.5. Estes gráficos foram obtidos sem utilizar nenhuma configuração de espalhamento e para excitar as amostras foi utilizado o comprimento de onda de $476,5\text{ nm}$. Detalhes do arranjo experimental e do equipamento utilizado encontram-se na seção 5.3.

A figura 5.6 mostra os espectros Raman das amostras intrínsecas GN395 e GN15. Esses espectros caracterizam-se por possuir dois picos pertencentes aos modos de vibração dos fônons TO e LO do c-GaN [152]. Nos mesmos gráficos observa-se uma banda larga na região delimitada pelos dois picos. Pelo fato dessas amostras possuírem estrutura cristalina do tipo *zinc-blende* e serem crescidas na direção $z[001]$, o modo de vibração dos fônons TO não deveria ser observado (tabela 5.1). A presença do pico TO nos espectros indica que estas amostras tem defeitos que provocam a violação da regra da conservação

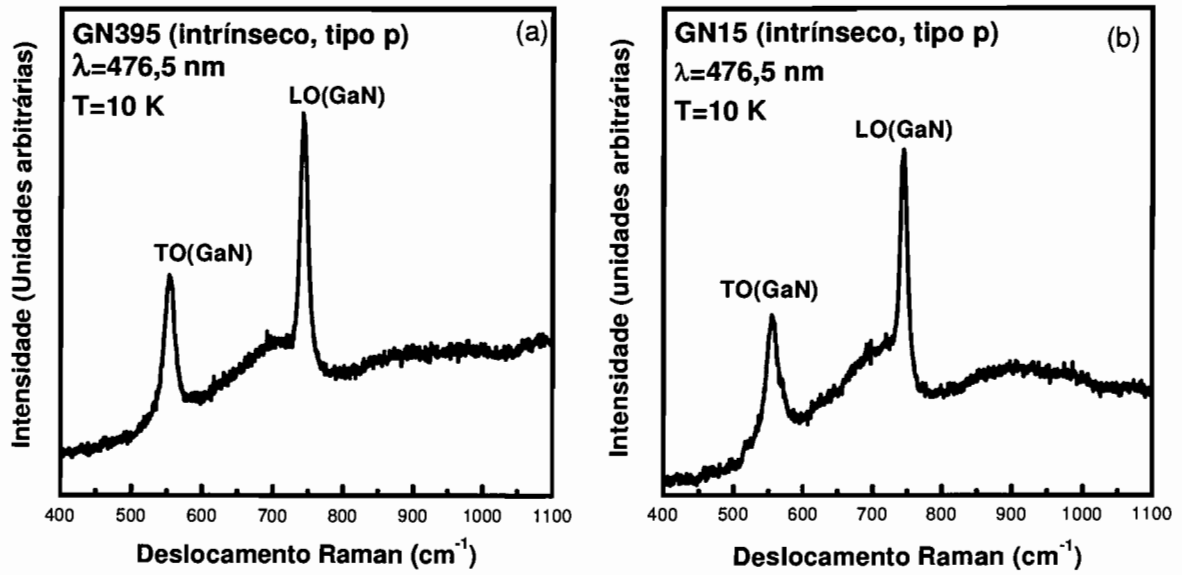


Figura 5.6: Espectros Raman não polarizados das amostras (c-GaN intrínseco) GN395 e GN15.

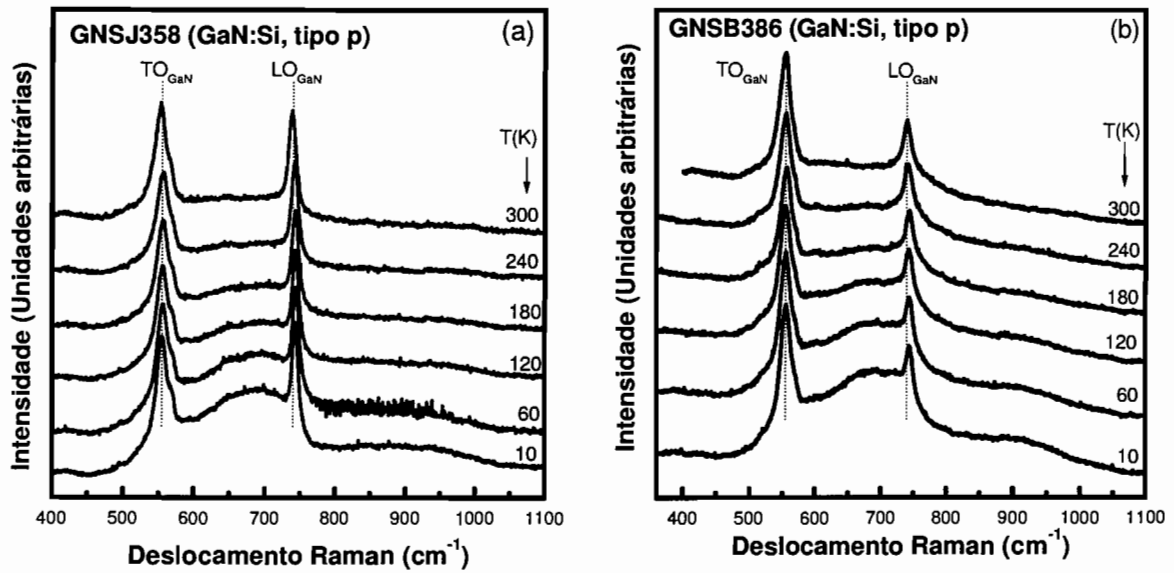


Figura 5.7: Espectros Raman não polarizados das amostras (c-GaN dopadas com Si): a) GNSJ358 e b) GNSB386.

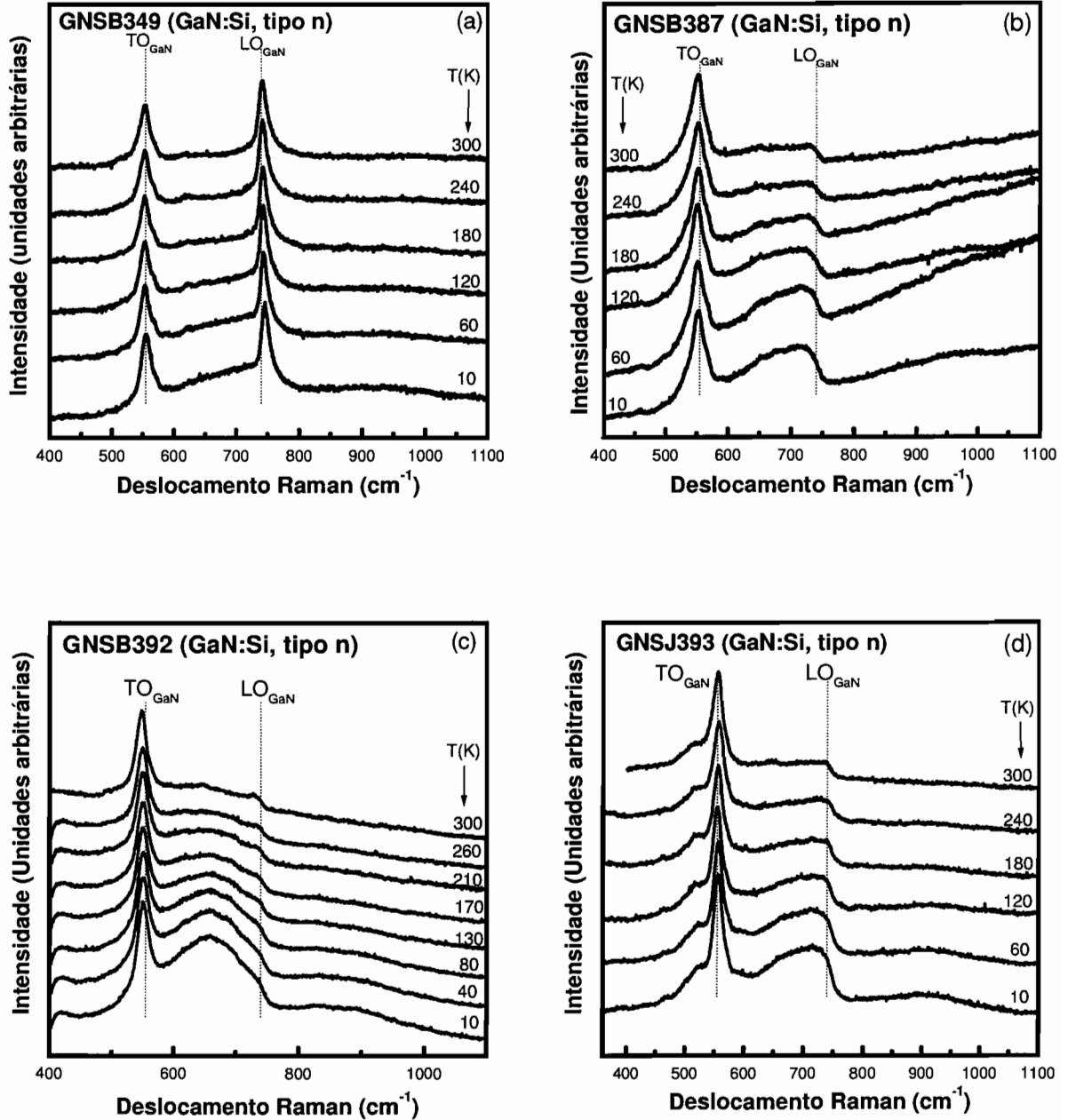


Figura 5.8: Espectros Raman não polarizados das amostras (c-GaN dopado com Si): a) GNSB349, b) GNSB387, c) GNSB392 e d) GNSB393.

do vetor de onda ($q \approx 0$). Na figura 5.7 apresentamos os espectros Raman, em função da temperatura, das amostras dopadas com silício GNSJ358 e GNSB386, as quais tem condutividade tipo-*p*. Os espectros Raman das duas amostras são muito similares aos espectros das amostras c-GaN (intrínseco). Podemos também observar nos gráficos que à medida que a temperatura aumenta, a banda larga que se encontra entre os modos TO e LO do c-GaN vai desaparecendo. A figura 5.8 contém os espectros Raman em função da

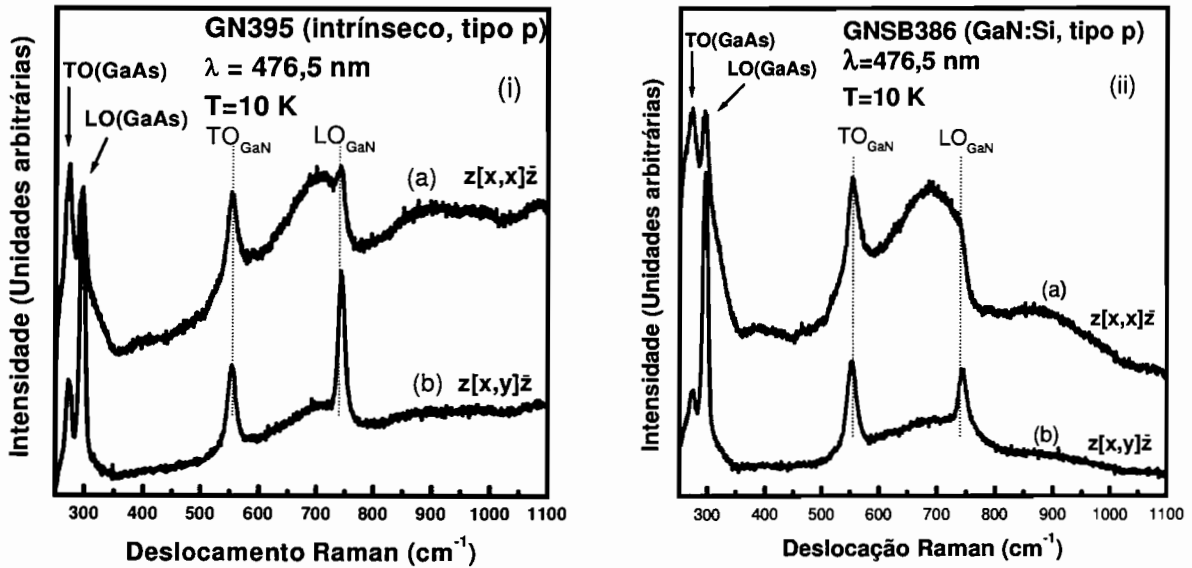


Figura 5.9: Espectros Raman das amostras: i) GN395 e ii) GNSB386. As curvas foram obtidas utilizando as configurações de espalhamento: (a) $z[xx]\bar{z}$ e (b) $z[xy]\bar{z}$.

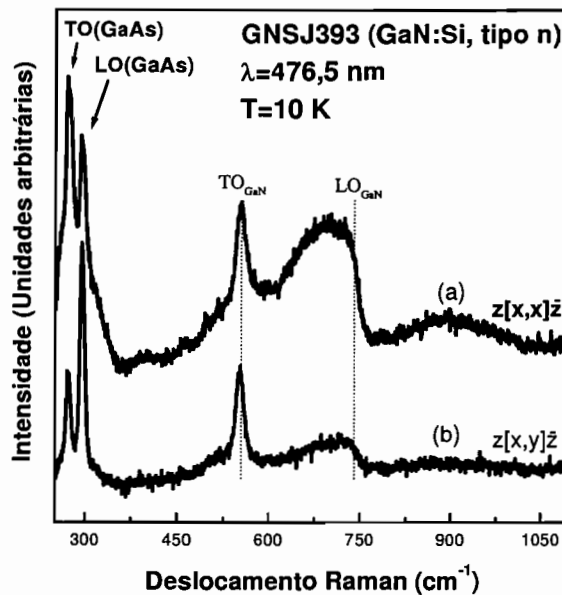


Figura 5.10: Espectros Raman da amostra GNSJ393 para diferentes configurações de espalhamento. As curvas foram obtidas utilizando as configurações de espalhamento: (a) $z[xx]\bar{z}$ e (b) $z[xy]\bar{z}$.

temperatura das amostras tipo- n de c -GaN dopadas com silício (GNSB349, GNSB387, GNSB392 e GNSJ393). Nesta figura temos que o gráfico pertencente à amostra GNSB349 é similar aos espectros anteriores. A presença do pico LO nesta amostra possivelmente

é originado pela zona de depleção formada próxima à superfície da amostra. Os outros gráficos, da mesma figura, diferenciam-se do primeiro por não apresentar o pico LO.

Antes de tirar conclusões dos espectros analisaremos as amostras em função das configurações de espalhamento. Como foi mostrado na seção 5.4, existe uma polarização ($z[xx]\bar{z}$) para a qual o modo de vibração dos fônons LO é proibido. Para a polarização do tipo $z[xy]\bar{z}$, os picos devido aos modos acoplados do tipo fônon LO-plasmon devem desaparecer. As figuras 5.9 e 5.10 mostram os espectros Raman das amostras GN395, GNSB386 e GNSJ393, utilizando diferentes configurações de espalhamento. Em todos os gráficos denotamos por (a) a curva obtida para a polarização do tipo $z[xx]\bar{z}$ e por (b) a curva obtida para a polarização $z[xy]\bar{z}$ (polarização cruzada). Nos gráficos anteriores, utilizamos como guia o comportamento dos modos de vibração TO e LO pertencentes ao substrato de GaAs. As curvas obtidas para as polarizações cruzadas (curva (b)) caracterizam-se por possuir os modos TO e LO do GaAs, os modos TO e LO do c-GaN (o modo de vibração LO do c-GaN não aparece nos espectros das amostras tipo- n) e uma banda larga entre os modos do c-GaN. Quando aplicamos a configuração de espalhamento do tipo $z[xx]\bar{z}$ (curva (a)) observamos que o modo de vibração LO do GaAs e do c-GaN quase desaparecem como esperado nessa configuração (tabela 5.1). O pico relacionado com o modo TO do c-GaN e a banda larga ainda continuam presentes.

5.10 Discussão dos resultados e conclusões

Analisando os espectros Raman obtidos como um todo, vemos que eles se caracterizam por possuir um pico devido ao modo TO do c-GaN e uma banda, na região compreendida entre 555 cm^{-1} e 741 cm^{-1} . No caso desta banda ser originada pela interação fônon LO-plasmon deveríamos observar um deslocamento da banda com a variação da concentração de portadores na amostra e com o tipo de condutividade desta (o acoplamento fônon LO-plasmon depende da massa dos portadores). Também esta banda deveria desaparecer quando analisamos os espectros Raman com as polarizações cruzadas. Como foi mostrado nos gráficos 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10 a posição da banda que se encontra entre os modos TO e LO do c-GaN não depende nem das concentrações das amostras, nem do tipo de condução destas e nem do tipo de polarização empregada para obter os espectros Raman. Isto fez com que descartássemos a hipótese de que esta banda seja devida ao acoplamento fônon LO-Plasmon (calculado na seção 5.8 e citado nos artigos de Giehler e colaboradores [171] e Ramsteiner e colaboradores [173]) e supuséssemos que ela é devida à densidade de estados induzido pelos defeitos (seção 5.4), os quais fazem que tenhamos contribuição ao espalhamento Raman devido aos fônons com vetor de onda diferente de zero (dentro da primeira zona de Brillouin), ou pelos próprios defeitos, que provocam

no espectro Raman o aparecimento de modos locais de vibração. É importante destacar duas questões referentes a este pico. A primeira é que a densidade de estado dos fônons do c-GaN, calculada por Adriano, tem um mínimo próximo a 700 cm^{-1} e o pico que estamos estudando tem seu valor máximo neste ponto. O segundo fato é que com o aumento da temperatura nós esperaríamos que a intensidade do pico aumentasse ou se mantivesse constante (o aumento da temperatura deve criar maior desordem na amostra). Nas amostras sucede o fenômeno contrário e para temperaturas próximas a 300 K o pico estudado quase desaparece.

Tendo em conta os estudos feitos por Davydov e colaboradores [179], Limmer e colaboradores [176] e Wieser e colaboradores [175], os quais obtiveram em seus espectros Raman bandas devidas aos defeitos (na mesma posição que as obtidas em nossos espectros) e por esta banda estar presente para todas as nossas amostras (com diferentes concentrações e diferentes tipos de condutividade), concluímos que as bandas obtidas entre os modos de vibração do TO e LO são originadas por defeitos ou densidade de estados induzidas pelos próprios defeitos mais não entendemos ainda o efeito que faz a temperatura sobre estes.

5.10.1 Espectros Raman do c-AlGaN

Nesta seção analisamos os espectros Raman das amostras cúbicas de AlGaN em função da composição de alumínio. Resultados preliminares foram publicados nas referências [182,183]. A configuração Raman empregada nas medidas foi do tipo retro-espalhamento (seção 5.3). Para excitar as amostras foram utilizados comprimentos de onda de 459 nm , $476,5 \text{ nm}$, 488 nm e $514,5 \text{ nm}$. Detalhes do crescimento e caracterizações elétricas das amostras foram apresentados no capítulo 4.

A figura 5.11 apresenta dois gráficos, nos quais mostram-se as curvas Raman obtidas das camadas de c-AlGaN em função da concentração de alumínio. Os espectros foram obtidos para temperaturas de 300 K e 10 K . Estas curvas caracterizam-se por possuir uma banda cuja posição em frequência está próxima de 555 cm^{-1} . Essa banda é formada principalmente pelos picos do modo TO do c-GaN (camada buffer) e do c-AlGaN. A presença desta banda nos faz supor que temos defeitos nas amostras, os quais provocam a violação da regra $q \approx 0$ (o modo TO é proibido para as camadas com estrutura cristalina do tipo *zinc-blende*, crescidas na direção [001]). No gráfico para a temperatura de 300 K , indicamos com setas a posição do modo TO pertencente à liga, o qual desloca-se a medida que aumenta a concentração de alumínio. Na mesma figura 5.11 podemos observar que os gráficos não apresentam o modo LO da liga e apresentam a banda larga entre as posições dos modos TO (555 cm^{-1}) e LO (741 cm^{-1}) da camada buffer de c-GaN. Nos gráficos podemos observar como a largura desta banda aumenta com a concentração de alumínio

Tabela 5.2: Valores calculados para o w_{TO} e w_{LO} [54] do $Al_yGa_{1-y}N$ em função da composição da liga (y).

Amostra	y	w_{TO} (cm^{-1})	w_{LO} (cm^{-1})
AlGaN484	0,07	559	747
AlGaN487	0,09	560	749
AlGaN488	0,12	564	754
AlGaN490	0,16	567	761
AlGaN492	0,20	569	774
AlGaN483	0,25	570	784

da amostra e sua intensidade diminui com a temperatura. Este comportamento é similar ao reportado para as amostras de c-GaN. Isto nos faz acreditar que esta banda esteja relacionada aos defeitos. Na tabela 5.2 citamos os valores calculados dos modos TO e LO para a liga de c-AlGaN. Na figura 5.12 mostramos as curvas Raman da amostra de AlGaN490 ($Al_{0,16}Ga_{0,84}N$) em função da energia de excitação utilizada no experimento Raman. Como pode ser apreciado a intensidade do pico relacionado com o modo de vibração LO e a largura do pico TO aumentam com o incremento da energia empregada para obter o espectro Raman.

Assim como foi feito para o c-GaN, vamos analisar as amostras de c-AlGaN em função das configurações de espalhamento. Na figura 5.13 apresentamos os espectros Raman polarizados das amostras AlGaN488 e AlGaN490. Nos gráficos a curva (a) foi obtida para a polarização do tipo $z[xx]\bar{z}$ e a curva (b) para a polarização $z[xy]\bar{z}$. Como podemos observar, ao aplicar a polarização do tipo $z[xx]\bar{z}$ (curva a) somente obtemos o desaparecimento dos modos LO pertencentes ao substrato de GaAs e à camada buffer de c-GaN. Isto nos faz associar a banda larga que encontra-se delimitada entre os picos TO e LO do c-GaN, induzida pelos defeitos nas amostras ou pelos modos do tipo DOS.

Espectros Raman similares aos que obtivemos para o c-GaN são citados nos artigos de Giehler e colaboradores [171] e Ramsteiner e colaboradores [173]. No primeiro artigo os autores analisam suas amostras por meio da técnica Raman, utilizando a configuração de retro-espalhamento. Para analisar as amostras foram utilizados os comprimentos de onda $514,5\text{ nm}$ ($2,41\text{ eV}$) e 413 nm ($3,0\text{ eV}$) e usaram-se as polarizações do tipo $z[xy]\bar{z}$ e $z[xx]\bar{z}$. Os autores detectaram em todas as amostras a presença de uma banda situada entre os modos TO e LO do c-GaN. Espectros das amostras obtidos com diferentes energias de excitação e diferentes configurações de espalhamento revelaram que essa banda depen-

de da energia de excitação utilizada e não depende das polarizações adotadas. Levando-se em consideração estes resultados, os autores chegaram à conclusão que a banda é originada por desordem na amostra. Depois disto foi publicado o artigo de Ramsteiner e colaboradores onde é feito um ajuste das curvas Raman das amostras anteriores. Para ajustar as curvas foi utilizado o mesmo procedimento empregado no cálculo das curvas da figura 5.5. O cálculo foi feito utilizando-se as equações reproduzidas para o acoplamento fônon LO-plasmon e considerando-se a não conservação de q (equações (5.1), (5.2), (5.3) e (5.20)). Os autores obtiveram resultados similares aos nossos (para a banda situada entre o TO e LO do c-GaN) mas atribuíram sua origem ao acoplamento fônon LO-plasmon. Como para qualquer uma das nossas amostras com diferentes concentrações de portadores aparece esta banda, e por não observar o desaparecimento desta quando utilizamos a configuração do tipo $z[xy]\bar{z}$, concluímos que esta banda não pode ser originada pelo acoplamento fônon LO-plasmon. Nós supomos que ela é originada por defeitos (criam modos locais de vibração) ou pela densidade de estados dos fônons induzida por defeitos, que provocam a quebra da regra $q \approx 0$. Para chegar a uma conclusão definitiva da origem da banda e poder ajustar bem as curvas Raman, seria necessário estudar mais a fundo o efeito dos defeitos nos espectros Raman. Isto será uma linha a seguir em trabalhos futuros.

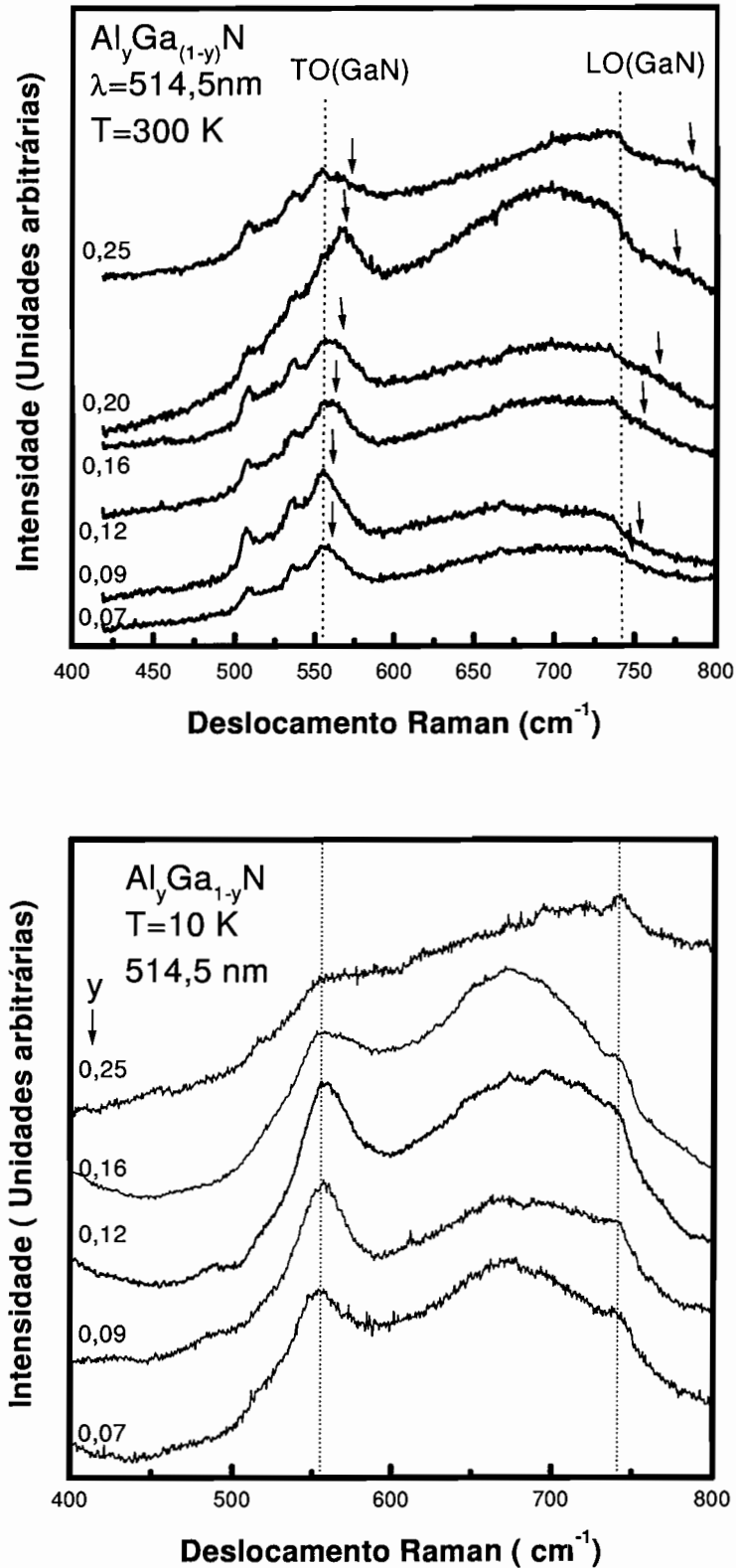


Figura 5.11: Espectros Raman das amostras de $Al_yGa_{1-y}N$ obtidos à temperatura de 300 K e 10 K em função da composição da liga (y). As setas para os modos TO e LO indicam os valores calculados [54].

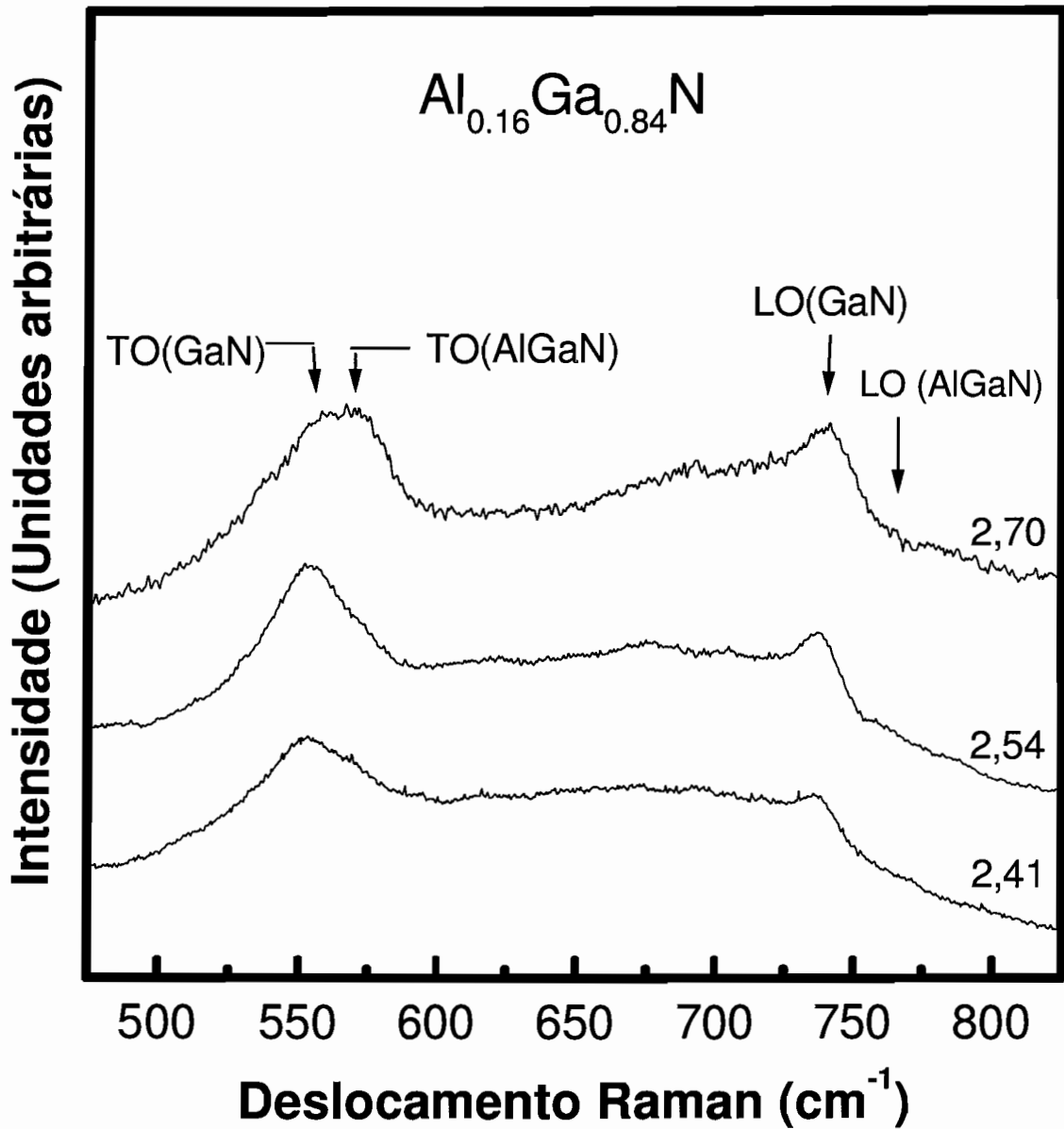


Figura 5.12: Espectros Raman da amostra AlGa_{0.84}N_{0.16} em função da energia de excitação do laser a $T = 300\text{ K}$. A seta para o modo LO (AlGa_{0.84}N_{0.16}) indica o valor calculado [54].

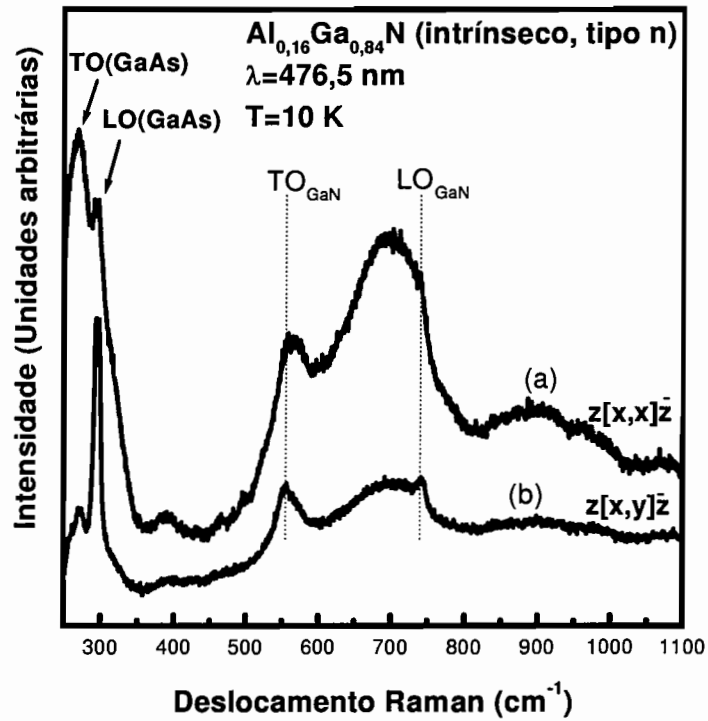
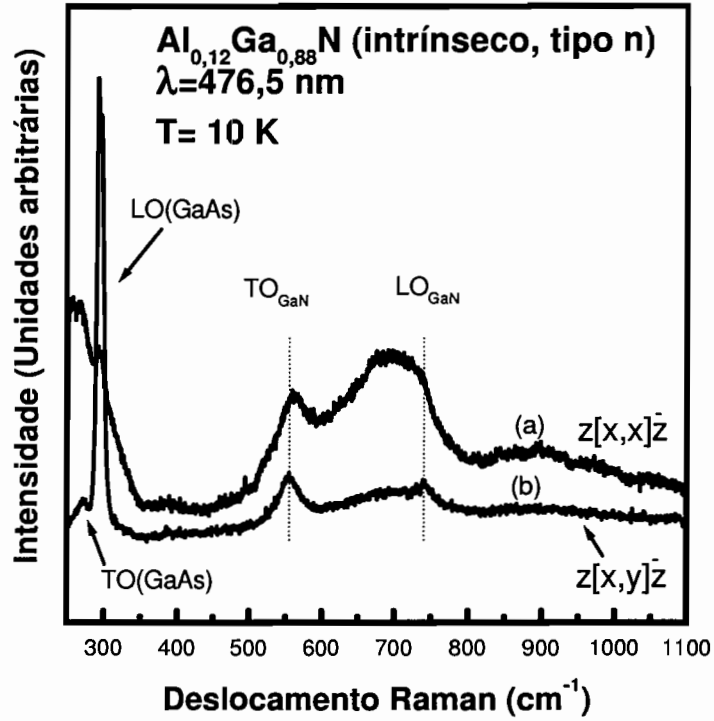


Figura 5.13: Espectros Raman polarizados das amostras AlGaN488 e AlGaN490 para diferentes configurações de espalhamento. As curvas foram obtidas utilizando as polarizações: (a) $z[xx]\bar{z}$ e (b) $z[xy]\bar{z}$.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Neste capítulo resumimos as conclusões obtidas nos diferentes capítulos da tese. Estas são:

- A amostra de c-InN caracteriza-se por possuir uma grande quantidade de elétrons e um baixo valor de mobilidade em todo o intervalo de temperatura estudado.
- As curvas de mobilidade e concentração, em função da temperatura, da amostra cúbica de c-InN são influenciadas pela condução por um outro canal mas nós não podemos determinar qual é o tipo de mecanismo que rege a condução por este canal.
- A amostra de c-InN não apresenta caráter supercondutor.
- As amostras de c-GaN crescidas na condição rica em nitrogênio apresentam condutividade tipo-*p*.
- Na região de altas temperaturas o principal mecanismo que afeta a mobilidade das amostras de c-GaN é o espalhamento por fônons ópticos-polares.
- As amostras de c-GaN, crescidas no mesmo equipamento de MBE e à mesma temperatura de crescimento (720 °C), apresentam diferentes valores de energias de ativação. Isto nós faz acreditar que a principal causa da presença destes níveis é devida aos defeitos originados durante o processo de crescimento. Estes defeitos podem ser causados pelas vacâncias de gálio, pela formação de algum tipo de complexo ou pelas deslocações (originadas pela diferença do parâmetro de rede entre o substrato (GaAs) e a camada de c-GaN que é da ordem de 20 %).
- Baseando-nos no comportamento da mobilidade em função da temperatura, nós descartamos que sejam as deslocações o defeito principal que da origem ao nível aceitador encontrado em nossas amostras de c-GaN.
- Para a concentração do dopante (Si) acima de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ as amostras de c-GaN:Si apresentam caráter metálico e sua concentração de elétrons aumenta proporcionalmente com a quantidade de átomos de silício presentes nela.

- Nas amostras de c-GaN dopadas com silício não obtivemos a condição de autocompensação.

- Obtivemos teoricamente os valores para os quais ocorre a transição metal-não metal (MNM) nas amostras InN, GaN:Si e AlN. No caso das amostras GaN:Si obtivemos uma boa consistência entre o valor teórico e o experimental.

- As amostras de c- $Al_yGa_{1-y}N$ são intrínsecamente dopadas tipo- n , com concentração de elétrons que varia de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ até $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Também elas apresentam caráter metálico independentemente da quantidade de alumínio com que foram crescidas.

- A banda situada entre o fônon LO e o fônon TO do c-GaN, c-GaN:Si e c-AlGaN é originada pela densidade de estados induzida por defeitos (DOS) ou pelos defeitos, que provocam no espectro Raman o aparecimento de modos locais de vibração. Nós descartamos que esta banda seja originada pela interação fônon LO-plasmon.

O trabalho abordado nesta tese ainda encontra-se em desenvolvimento e resumiremos a seguir as perspectivas futuras deste trabalho:

- Estudar, por meio das técnicas de fotoluminescência e fotorelectancia, as propriedades ópticas da camada de InN. Para levar a cabo este estudo devemos primeiramente fazer um tratamento térmico na amostra numa atmosfera de hidrogênio para diminuir a concentração de portadores.

- Tratar térmicamente as amostras de GaN, GaN:Si e AlGaN e estudar mediante a técnica Raman o comportamento da banda que encontra-se situada entre os picos TO e LO do c-GaN. Desta forma nós podemos concluir se os defeitos presentes nas amostras são devidos a vacâncias de átomos de nitrogênio.

- Estudar mais a fundo o papel dos defeitos nos espectros Raman e entender melhor como a temperatura da amostra e frequência de excitação do laser influenciam os espectros Raman deste tipo de amostras.

Apêndice A

Hall

A.1 Efeito Hall

O efeito Hall é uma das principais técnicas de caracterização elétrica dos materiais semicondutores devido a sua simplicidade e fácil montagem. Por meio desta técnica é possível determinar parâmetros básicos do material, tais como resistividade, concentração de portadores, tipo de condutividade e mobilidade em função da temperatura. Na figura 1 mostramos o arranjo experimental utilizado no experimento Hall. Na mesma figura representamos por E_x , E_y , j_x e \vec{H} , o campo elétrico aplicado ao longo do eixo x , o campo elétrico induzido ao longo do eixo y , a componente da densidade de corrente ao longo do eixo x e o vetor campo magnético aplicado perpendicular à amostra, respectivamente. Devido ao campo elétrico (E_x) e ao campo magnético, está agindo sobre os portadores a força de Lorentz ($\vec{F} = -e\vec{E} - e\vec{V} \times \vec{H}$). O primeiro termo desta força faz com que surja uma corrente ao longo do eixo x , cuja densidade é j_x . A outra componente da força faz com que parte dos portadores desviem sua trajetória ao longo do eixo y e apareça uma acumulação de cargas, a qual origina um campo elétrico E_y . Medindo a relação entre E_y e j_x (constante Hall), podemos determinar a concentração de portadores e o tipo de condutividade do material. Isto será demonstrado a seguir.

A equação de transporte para portadores, os quais sofrem espalhamento, é expressa através da equação (A.1).

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = \frac{-\vec{P}(t)}{\tau} + \vec{F}(t) \quad (\text{A.1})$$

Sendo $\vec{P}(t)$, $\vec{F}(t)$, τ e t o vetor momento, o vetor força (a força total que está agindo sobre os portadores), o tempo entre choques e o tempo, respectivamente. Substituindo o vetor $\vec{F}(t)$ pela força de Lorentz na equação anterior e decompondo a expressão (A.1), obtemos o conjunto de equações seguintes.

$$\frac{dP_x}{dt} = -\frac{P_x}{\tau} - eE_x - \frac{ev_y H_z}{c} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{dP_y}{dt} = -\frac{P_y}{\tau} - eE_y + \frac{ev_x H_z}{c} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{dP_z}{dt} = -\frac{P_z}{\tau} \quad (\text{A.4})$$

No caso do sistema ser estacionário e considerando as expressões da velocidade ($v = -j/ne$), da condutividade ($\sigma = ne^2\tau/m$) e da frequência ciclotrônica ($w_c = eH/mc$), obtemos as equações (A.5) e (A.6).

$$j_x - \sigma E_x + \tau w_c j_y = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$j_y - \sigma E_y + \tau w_c j_x = 0 \quad (\text{A.6})$$

Na medida Hall $j_y = 0$. Levando em consideração isto e as equações anteriores, obtemos a expressão (A.7).

$$\frac{E_y}{j_x} = -\frac{1}{nec} H \quad (\text{A.7})$$

O coeficiente Hall é definido pela relação entre o campo elétrico induzido no eixo y e a corrente elétrica no eixo x através da relação $R_H = E_y/j_x H$. Considerando a expressão (A.7) obtemos o coeficiente Hall da forma:

$$R_H = -\frac{1}{nec} \quad (\text{A.8})$$

como pode ser observado R_H não depende dos parâmetros do material estudado. Somente depende da concentração de portadores e seu sinal nos dá o tipo de condutividade do material. Agora com ajuda do coeficiente Hall e levando em consideração a relação linear entre o campo elétrico e a velocidade é possível obter a mobilidade dos portadores através da relação.

$$\mu = \frac{v_x}{E_x} = -\frac{j_x}{neE_x} = \frac{E_y}{cHE_x} \quad (\text{A.9})$$

Por último com ajuda das equações (A.8) e (A.9) podemos determinar a condutividade (σ) e a resistividade (ρ) da amostra.

$$\sigma = ne\mu \Leftrightarrow \rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (\text{A.10})$$

Até aqui estudamos como obter os parâmetros (n , μ e ρ) do semicondutor por meio da técnica Hall mas não falamos nada do erro que pode-se cometer nas medidas. O erro

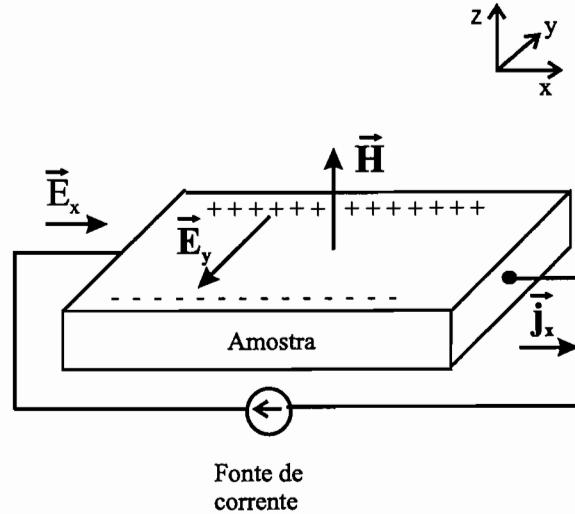


Figura 1: Arranjo experimental utilizado nas medidas Hall.

principal nestas medidas é devido aos problemas nos contatos da amostra e a problemas na geometria adotada (referência [184]). Uma maneira de evitar estes problemas é utilizar a configuração de Van der Pauw [185], a qual não depende da resistência dos contatos da amostra nem da geometria desta.

A.2 Configuração Van der Pauw

Na figura 2 mostramos a forma de medir a resistividade (gráfico a) e o coeficiente Hall (gráfico b), utilizando a configuração de Van der Pauw. Para a medida de resistividade foi utilizada a configuração antes citada (figura 2, gráfico a), esta consiste em fazer passar uma corrente entre dois contatos consecutivos e medir a voltagem originada entre os outros dois contatos. A resistividade da amostra é expressada através da equação (A.11) (deduzida no artigo de Van der Pauw [185]).

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \left[\frac{R_{21,34} + R_{32,41}}{2} \right] f \quad (\text{A.11})$$

Esta equação depende da resistência da camada (R), da espessura (d) e do fator f , o qual é determinado através da equação (A.12). Aqui adotamos a notação $R_{ij,kl}$ sendo R a resistência da amostra obtida pela relação $R_{ij,kl} = V_{kl}/i_{ij}$ onde os índices $ijkl$ significam que aplicamos sobre a amostra uma corrente elétrica entre os contatos i e j (a corrente entra pelo contato i e sai pelo contato j) e medimos a voltagem induzida entre os contatos k e l .

$$\frac{Q-1}{Q+1} = f \operatorname{arccos} h \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln(2)}{f} \right) \right] \quad (\text{A.12})$$

Levando em consideração todas as permutações possíveis, fazemos a média da resistividade da amostra através da expressão (A.13)

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{1}{8} [(R_{21,34} - R_{12,34} + R_{32,41} - R_{23,41})f_A + (R_{43,12} - R_{34,12} + R_{14,23} - R_{41,23})f_B] \quad (\text{A.13})$$

esta expressão depende das funções f_A e f_B , as quais são determinadas pelas equações (A.12), (A.14) e (A.15).

$$Q_A = \frac{R_{21,34} - R_{12,34}}{R_{32,41} - R_{23,41}} \quad (\text{A.14})$$

$$Q_B = \frac{R_{43,12} - R_{34,12}}{R_{14,23} - R_{41,23}} \quad (\text{A.15})$$

Para determinar a constante Hall, utilizando a configuração Van der Pauw, temos que utilizar a configuração mostrada na figura 2, gráfico b. Esta configuração se diferencia da configuração antes empregada (para a resistividade), pois aplica-se um campo magnético perpendicular à amostra e trabalha-se na configuração cruzada para os contatos. Na figura anterior mostramos como aplicamos uma corrente entre os contatos 2 e 4 e medimos a diferença de voltagem entre os contatos 1 e 3. A seguir vamos mostrar como determinar a voltagem Hall (V_H) entre estes contatos.

Se temos um semicondutor homogêneo e sobre este está incidindo um campo magnético, podemos determinar o vetor campo elétrico através da relação (A.16).

$$\vec{E} = \rho \vec{j} + \rho \mu_H (\vec{j} \times \vec{H}) \quad (\text{A.16})$$

Na expressão anterior, foi desprezado o termo da magnetoresistência ($\mu_H^2 H^2$). Para determinar a diferença de potencial entre os contatos 1 e 3 temos que calcular a seguinte integral, sendo \vec{E} expressado através da relação (A.16).

$$(V_{31})_H = \int_{r_1}^{r_3} \vec{E} d\vec{r} = \rho \int_{r_1}^{r_3} \vec{j} d\vec{r} + \rho \mu_H \int_{r_1}^{r_3} (\vec{j} \times \vec{H}) d\vec{r} \quad (\text{A.17})$$

Calculando a equação anterior no caso de $H = 0$ e $H \neq 0$ e considerando que j não é função de H , obtemos a voltagem Hall pela relação (A.18). Com esta voltagem podemos calcular a resistência pela relação $R_{24,31} = V_{31}/i_{42}$.

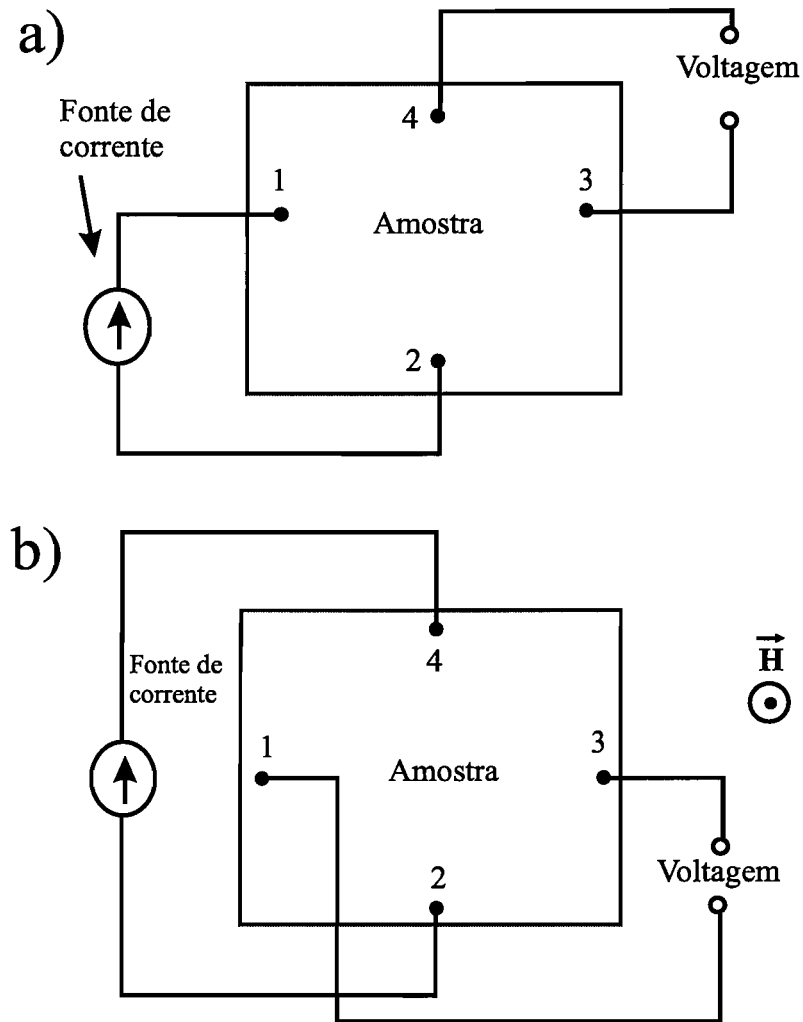


Figura 2: Arranjo experimental utilizado na configuração de Van der Pauw. Para medir a resistividade e constante Hall são empregadas as configurações superior e inferior, respectivamente.

$$V_{H31} = (V_{31})_H - (V_{31})_{H=0} = \rho\mu_H \int_{r_1}^{r_3} (\vec{j} \times \vec{H}) dr \quad (\text{A.18})$$

Para o cálculo da constante Hall, devemos fazer a média sobre todas as combinações possíveis da corrente e das polarizações. Isto é expressado através da equação (A.19).

$$R_H = \frac{d}{H} \frac{1}{8} [R_{31,42}(+H) - R_{13,42}(+H) + R_{42,13}(+H) - R_{24,13}(+H) + R_{13,42}(-H) - R_{31,42}(-H) + R_{24,13}(-H) - R_{42,13}(-H)] \quad (\text{A.19})$$

sendo d, H e R a espessura da camada, o modulo do campo magnético e a resistência, respectivamente.

Apêndice B

Mecanismos de espalhamento da mobilidade

Neste apêndice descrevemos os fundamentos teóricos em que se baseiam cada modelo, os quais explicam as propriedades elétricas das camadas. Maiores informações podem ser obtidas na literatura.

B.1 Espalhamento por impurezas ionizadas

Se temos uma impureza ionizada com carga Z dentro de um semicondutor, então a densidade de portadores ($n(r)$) próxima dela pode ser expressa através da relação (B.1)

$$n(r) = n \exp[-eV(r)/\kappa_B T] \approx n \left[1 - \frac{eV(r)}{\kappa_B T} \right] \quad (\text{B.1})$$

substituindo esta concentração de portadores na equação de Poisson (expressão (B.2)) e supondo que $r \ll \lambda_D$, obtemos o potencial $V(r)$ (equação (B.3)).

$$\frac{d^2[rV(r)]}{dr^2} = \frac{-re[n(r) - n]}{\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{B.2})$$

$$V(r) = \frac{-Ze}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \exp(-r/\lambda_D) \quad (\text{B.3})$$

onde:

r	distancia medida desde a impureza
e	carga do elétron
n	densidade média de portadores
$n(r)$	densidade de portadores próximo da impureza ionizada
ϵ_0	permissividade do vácuo
ϵ	constante dielétrica
$V(r)$	potencial produzido pela impureza ionizada
Z	carga da impureza ionizada
$\lambda_D = (\epsilon\epsilon_0\kappa_B T)^{1/2} e^{-1} n^{-1/2}$	comprimento de onda de Debye
T	temperatura
κ_B	constante de Boltzmann

Com a ajuda deste potencial podemos calcular a seção de choque transversal ($\sigma(\theta)$) pela relação (B.4)

$$\sigma(\theta) = \frac{(\Omega m)^2}{(2\pi\hbar)^3 \kappa} \int S(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}') \kappa' dE' \quad (B.4)$$

A equação anterior depende da probabilidade de transição por unidade de tempo ($S(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}')$), que é determinada pelas relações (B.5) e (B.6).

$$S(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}') = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\kappa'\kappa}|^2 \delta[E(\vec{\kappa}') - E(\vec{\kappa})] \quad (B.5)$$

$$H_{\kappa'\kappa} = \int \psi_{\kappa'}^* eV(r) \psi_{\kappa} d^3r = \frac{e}{\Omega} \int V(r) \exp[i(\vec{\kappa} - \vec{\kappa}')\vec{r}] d^3r \quad (B.6)$$

onde:

$N = \Omega^{-1}$	densidade de centros espalhadores por unidade de volume
Ω	volume do cristal
m	massa efetiva do elétron
\hbar	constante de Planck
S	probabilidade de transição por unidade de tempo
κ	vetor de onda
$E = \hbar^2 \kappa^2 / 2m$	energia
H	Hamiltoniano
ψ	função de onda

Primeiramente vamos calcular $H_{\kappa'\kappa}$ (equação (B.6)), utilizando coordenadas esféricas(r, ϕ, φ).

$$H_{\kappa'\kappa} = \frac{e}{\Omega} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} V(r)r^2 dr \int_0^{\pi} \exp[i(\vec{\kappa} - \vec{\kappa}')\vec{r}] \sin(\varphi) d\varphi \quad (\text{B.7})$$

Introduzindo o escalar $c = |\vec{\kappa} - \vec{\kappa}'|r$ e considerando que $\vec{\kappa} - \vec{\kappa}'$ e \vec{r} formam um ângulo φ entre eles, então obtemos a equação (B.8).

$$(\vec{\kappa} - \vec{\kappa}')\vec{r} = |\vec{\kappa} - \vec{\kappa}'| r \cos(\varphi) \Leftrightarrow c \cos(\varphi) = (\vec{\kappa} - \vec{\kappa}')\vec{r} \quad (\text{B.8})$$

Agora definindo a nova variável $z = c \cos(\varphi)$, que varia entre $-c \leq z \leq c$ e cujo diferencial é $dz = c \sin(\varphi) d\varphi$, transformamos a integral da variável φ para a nova variável z . Integrando em ϕ e z , e tendo em consideração que a integral não depende de ϕ , obtemos uma expressão que somente depende de r (equação (B.9)).

$$H_{\kappa'\kappa} = \frac{e}{\Omega} \int_0^{\infty} 2\pi \frac{V(r)r^2}{c} dr \int_{-c}^c \exp[iz] dz = \frac{4\pi e}{\Omega} \int_0^{\infty} V(r)r^2 \frac{\sin(c)}{c} dr \quad (\text{B.9})$$

substituindo o potencial $V(r)$ na equação anterior e integrando, obtemos a expressão (B.10).

$$H_{\kappa'\kappa} = -\frac{Ze^2}{\Omega\epsilon\epsilon_0 |\vec{\kappa} - \vec{\kappa}'|} \int_0^{\infty} \exp[-r/\lambda_D] \sin(|\vec{\kappa} - \vec{\kappa}'| r) dr = -\frac{Ze^2}{\Omega\epsilon\epsilon_0 |\vec{\kappa} - \vec{\kappa}'|^2 + \lambda_D^{-2}} \quad (\text{B.10})$$

Aqui estamos trabalhando na aproximação de espalhamento elástico, ou seja $|\vec{\kappa}| = |\vec{\kappa}'|$. Utilizando a equação (B.11) e desenvolvendo a expressão (B.10), obtemos a expressão final para $H_{\kappa'\kappa}$.

$$|\vec{\kappa} - \vec{\kappa}'|^2 = |\vec{\kappa}|^2 + |\vec{\kappa}'|^2 - 2|\vec{\kappa}||\vec{\kappa}'|\cos(\theta) = 2\kappa^2(1 - \cos(\theta)) = 4\kappa^2 \sin^2(\theta/2) \quad (\text{B.11})$$

$$H_{\kappa'\kappa} \approx -\frac{Ze^2}{\Omega\epsilon\epsilon_0 4\kappa^2} \left[\frac{1}{\sin^2(\theta/2) + (2\kappa\lambda_D)^{-2}} \right] \quad (\text{B.12})$$

O segundo passo no cálculo consiste em determinar a probabilidade de transição entre os estados κ e κ' . Para isto substituímos o resultado obtido para $H_{\kappa'\kappa}$, na equação (B.5), obtendo a equação (B.13):

$$S(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}') = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{Ze^2}{4\Omega\epsilon\epsilon_0 \kappa^2} \left[\frac{1}{\sin^2(\theta/2) + (2\kappa\lambda_D)^{-2}} \right] \right|^2 \delta[E(\kappa') - E(\kappa)] \quad (\text{B.13})$$

Substituindo o resultado anterior (equação (B.13)) na equação da seção transversal de espalhamento ($\sigma(\theta)$) e integrando, obtemos a equação (B.14). Nesta equação definimos $\beta = 2\kappa\lambda_D$.

$$\sigma(\theta) = \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 m v^2} \frac{1}{2(\sin^2(\theta/2) + \beta^{-2})} \right]^2 \quad (\text{B.14})$$

Para calcular o tempo de espalhamento, utilizamos a equação (B.15)

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi N v \int_0^\pi \sigma(\theta) [1 - \cos(\theta)] \sin(\theta) d\theta \quad (\text{B.15})$$

Nesta expressão N é a densidade de centros espalhadores e $v = \hbar\kappa/m$ a velocidade do elétron. Substituindo na equação (B.15) o valor achado para $\sigma(\theta)$ obtemos o tempo de espalhamento para impurezas ionizadas.

$$\tau_{imp} = \frac{E^{3/2} 16\pi \sqrt{2m} (\epsilon\epsilon_0)^2}{N_t (Ze^2)^2 [\ln(1 + \beta^2) - \beta^2/(1 + \beta^2)]} \quad (\text{B.16})$$

Para o cálculo da mobilidade utilizamos a expressão $\mu = e\langle\tau\rangle/m$, onde $\langle\tau\rangle$ é calculado pela equação (B.17).

$$\langle\tau\rangle = (4/3\sqrt{\pi}) \int_0^\infty \tau (E/\kappa_B T)^{3/2} \exp[-E/\kappa_B T] dE/\kappa_B T \quad (\text{B.17})$$

A mobilidade por impurezas ionizadas (equação (B.18)), foi deduzida pela primeira vez por Brooks e Herring. Esta mobilidade caracteriza-se por depender da temperatura com expoente 1,5.

$$\mu = \frac{2^{7/2} (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 (\kappa_B T)^{3/2}}{\pi^{3/2} Z^2 e^3 \sqrt{m} N_t [\ln(1 + \beta_{BH}^2) - \beta_{BH}^2/(1 + \beta_{BH}^2)]} \quad (\text{B.18})$$

onde:

$$\beta_{BH} = 2m\hbar^{-1} (6\kappa_B T)^{1/2} m^{-1/2} \lambda_D$$

N_t concentração total de impurezas ionizadas

B.2 Espalhamento por fônons ópticos-polares

Nesta seção vamos calcular a mobilidade dos portadores devido à interação com os fônons ópticos-polares. Para isto resolvemos a equação de Boltzmann (supondo que a

energia se conserva) utilizando a aproximação do tempo de relaxação (Seeger [186]). Devido ao fato que nestes sistemas a energia do elétron não se conserva nós somente podemos empregar a expressão que vamos deduzir sob certas condições. Para calcular corretamente a mobilidade dos portadores tendo em conta a não conservação da energia, devemos resolver a equação de Boltzmann por meio de um dos métodos numéricos empregados por Sondheimer [187], Howarth e Sondheimer [188] e Rode [189].

B.2.1 Conservação da energia

Através do sistema de equações (B.19) e (B.20), pode-se demonstrar que a polarização é expressa através da equação (B.21)

$$\vec{P} = \gamma_{11}\vec{E} + \gamma_{12}\vec{W} \quad (\text{B.19})$$

$$-\frac{d^2\vec{W}}{dt^2} = \gamma_{22}\vec{W} - \gamma_{12}\vec{E} \quad (\text{B.20})$$

$$P = e_c\delta r N_u \quad (\text{B.21})$$

onde:

\vec{P}	vetor polarização
\vec{E}	vetor campo elétrico
γ_{ij}	coeficientes
$\vec{W} = \delta r \sqrt{MN_u}$	deslocamento reduzido
$M^{-1} = (M^+)^{-1} + (M^-)^{-1}$	massa reduzida
M^+	massa do ion positivo
M^-	massa do ion negativo
δr	deslocamento relativo entre os íons M^+ e M^-
N_u	número de células por unidade de volume

A carga efetiva (e_c) expressa-se pelas relações (B.22) e (B.23).

$$e_c = \omega_l \sqrt{\epsilon_0 \left(\frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{M}{N_u}} \quad (\text{B.22})$$

$$\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} = \frac{\epsilon}{\epsilon_{opt}} \quad (\text{B.23})$$

Nestas equações ε_0 , ε , ε_{opt} , w_t e w_l são a permissividade do vácuo, a constante dielétrica estática, a constante dielétrica para frequências ópticas, a frequência do modo transversal de oscilação e a frequência do modo longitudinal de oscilação, respectivamente.

Através da equação (B.24) determinamos o campo elétrico e com este valor obtemos a energia potencial devida a um portador (expressão (B.25)).

$$P = -E\varepsilon_0 \Leftrightarrow E = \frac{-N_u e_c \delta r}{\varepsilon_0} \quad (B.24)$$

$$\delta E = \frac{eE}{q} \quad (B.25)$$

Com ajuda da equação anterior e utilizando o método perturbativo, obtemos $|H_{\kappa \pm q, \kappa}|$ (relações (B.26) e (B.27)) [186]

$$|H_{\kappa \pm q, \kappa}| = \frac{eN_u e_c}{\varepsilon_0 q} \sqrt{\frac{(N_q + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) \hbar}{2\varsigma \Omega \omega_0}} \quad (B.26)$$

$$N_q = [\exp(\hbar \omega_0 / \kappa_B T) - 1]^{-1} \quad (B.27)$$

$$\hbar \omega_0 = \kappa_B \Theta$$

definindo as constantes E_0 e α (relações contidas na equação (B.28)) e substituindo estas na equação (B.26), obtemos a relação (B.29).

$$E_0 = [em\kappa_B \Theta (\varepsilon_{opt}^{-1} - \varepsilon^{-1})] / 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 \quad (B.28)$$

$$\alpha = \hbar e E_0 [\sqrt{2m}(\hbar \omega_0)^{3/2}]^{-1}$$

onde:

H	Hamiltoniano
T	temperatura
N_q	número médio de fônons à temperatura T
q	vetor de onda do fônon
κ	vetor de onda do elétron
e	carga do elétron
m	massa efetiva do elétron
κ_B	constante de Boltzmann
Θ	temperatura de Debye
Ω	volume do cristal
\hbar	constante de Planck
ς	densidade de massa por unidade de volume

$$|H_{\kappa\pm q,\kappa}|^2 = \frac{2\pi\hbar^2 e E_0}{\Omega m q^2} \left(N_q + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) = \frac{2^{3/2}\pi\hbar\alpha(\hbar\omega_0)^{3/2}}{\Omega m^{1/2}q^2} \left(N_q + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) \quad (\text{B.29})$$

Neste cálculo nós estamos supondo que a energia se conserva e que podemos resolver a equação de Boltzmann empregando a aproximação do tempo de relaxação (equação (B.30))

$$[-\partial f/\partial t]_{col} = [f(\vec{\kappa}) - f_0(\vec{\kappa})]/\tau_m \quad (\text{B.30})$$

onde o termo $[-\partial f/\partial t]_{col}$ é expresso através da equação (B.31).

$$[-\partial f/\partial t]_{col} = [\Omega/(2\pi)^3] \int \{ [S_-(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} - \vec{q}) + S_+(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} + \vec{q})] f(\vec{\kappa}) - S_-(\vec{\kappa} + \vec{q}, \vec{\kappa}) f(\vec{\kappa} + \vec{q}) - S_+(\vec{\kappa} - \vec{q}, \vec{\kappa}) f(\vec{\kappa} - \vec{q}) \} d^3q \quad (\text{B.31})$$

Sendo $S_-(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} - \vec{q})$ $\{S_+(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} + \vec{q})\}$ a probabilidade para a emissão {absorção} de um fônon de momento $\hbar q$, devido à mudança do momento do elétron de $\hbar\kappa$ a $\hbar(\kappa - q)$ $\{\hbar(\kappa + q)\}$. Fazendo a aproximação $f(\vec{\kappa} \pm q) \approx f_0(\vec{\kappa})$ e considerando que $S(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}') f_0(\vec{\kappa}) = S(\vec{\kappa}', \vec{\kappa}) f_0(\vec{\kappa}')$, obtemos

$$S_-(\vec{\kappa} + \vec{q}, \vec{\kappa}) f_0(|\vec{\kappa} + \vec{q}|) + S_+(\vec{\kappa} - \vec{q}, \vec{\kappa}) f_0(|\vec{\kappa} - \vec{q}|) = S_+(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} + \vec{q}) f_0(\vec{\kappa}) + S_-(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} - \vec{q}) f_0(\vec{\kappa}) \quad (\text{B.32})$$

$$(\partial f/\partial t)_{col} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} [f(\vec{\kappa}) - f_0(\vec{\kappa})] \int \{ S_-(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} - \vec{q}) + S_+(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} + \vec{q}) \} d^3q \quad (\text{B.33})$$

onde:

- κ momento do elétron
- t tempo
- $f(\vec{\kappa})$ função de distribuição
- $f_0(\vec{\kappa})$ função de Fermi-Dirac

comparando com a equação (B.30), determinamos a expressão para o tempo de relaxação (equação (B.34)):

$$\frac{1}{\tau_{po}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \{ S_-(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} - \vec{q}) + S_+(\vec{\kappa}, \vec{\kappa} + \vec{q}) \} d^3q \quad (\text{B.34})$$

Substituindo S nesta expressão, através da equação (B.5), e integrando em coordenadas esféricas, obtemos:

$$\frac{1}{\tau_{po}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} 2\pi \hbar^{-1} \left\{ \int_{q_1}^{q_2} |H_{\kappa+q,\kappa}|^2 \frac{2\pi m}{\hbar^2 \kappa q} q^2 dq + \int_{q'_1}^{q'_2} |H_{\kappa-q,\kappa}|^2 \frac{2\pi m}{\hbar^2 \kappa q} q^2 dq \right\} \quad (\text{B.35})$$

Para se obter os valores de q_1 e q_2 , devemos considerar as equações da conservação do momento e da energia. Estas relações estão contidas na equação (B.36), no caso de absorção de um fônon.

$$\vec{\kappa}' = \vec{\kappa} + \vec{q} \quad (\text{B.36})$$

$$(\hbar^2 \kappa'^2) / 2m = (\hbar^2 \kappa^2) / 2m + \hbar\omega_0$$

Nestas relações temos que $\vec{\kappa}$, \vec{q} , $E = \hbar^2 \kappa^2 / 2m$ e $\hbar\omega_0$ são o vetor de onda do elétron, o vetor de onda do fônon, a energia do elétron e a energia do fônon, respectivamente. Obtendo κ'^2 (da primeira relação da expressão (B.36)) e substituindo na segunda relação da expressão (B.36), obtemos a equação de segundo grau (equação (B.37)). A solução desta equação é a equação (B.38):

$$q^2 + 2\kappa q \cos(\theta) - (2m\omega_0)/\hbar = 0 \quad (\text{B.37})$$

$$q = \kappa \cos(\theta) \left[-1 \pm \sqrt{1 + \hbar\omega_0 / (E \cos^2(\theta))} \right] \quad (\text{B.38})$$

Levando em consideração que θ varia entre 0 e π e que q tem que ser positivo, então obtemos as equações para q_1 e q_2 :

$$q_1 = -\kappa + \sqrt{\kappa^2 + (2m\omega_0)/\hbar} = (a - 1)\kappa \quad (\text{B.39})$$

$$q_2 = \kappa + \sqrt{\kappa^2 + (2m\omega_0)/\hbar} = (a + 1)\kappa$$

$$a = \sqrt{1 + (\hbar\omega_0 2m) / \hbar^2 \kappa^2} = \sqrt{1 + (\hbar\omega_0) / E} \quad (\text{B.40})$$

similarmente podemos obter as expressões para q'_1 e q'_2 (supondo que passamos do estado $\vec{\kappa} \rightarrow \vec{\kappa} - \vec{q}$)

$$\begin{aligned} q_1' &= (1 - b)\kappa \\ q_2' &= (1 + b)\kappa \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

$$b = \text{Re}\sqrt{1 - (\hbar\omega_0)/E}$$

Substituindo o valor de $|H_{\kappa\pm q,\kappa}|^2$ (equação (B.29)) na expressão (B.35), obtemos a equação (B.42).

$$\frac{1}{\tau_{po}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{2^{3/2}\pi\hbar\alpha(\hbar\omega_0)^{3/2}N_q}{\Omega m^{1/2}} \left[\int_{q_1}^{q_2} \frac{2\pi m}{\hbar^2 k q^3} q^2 dq + \exp(\Theta/T) \int_{q_1'}^{q_2'} \frac{2\pi m}{\hbar^2 k q^3} q^2 dq \right] \quad (\text{B.42})$$

integrando em q e substituindo os valores de q_1 , q_2 , q_1' e q_2' , chegamos à equação (B.43).

$$\frac{1}{\tau_{po}} = \alpha\omega_0 \sqrt{\frac{\hbar\omega_0}{E}} N_q \left[\ln \left| \frac{a+1}{a-1} \right| + \exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) \ln \left| \frac{1+b}{1-b} \right| \right] \quad (\text{B.43})$$

No caso particular em que $T \ll \Theta$ obtemos que $E \ll \hbar\omega_0$, $b \approx 0$ e $N_q \approx \exp(-\Theta/T)$. Considerando estas relações obtemos o tempo de relaxação, pela equação (B.44).

$$\frac{1}{\tau_{po}} = 2\alpha\omega_0 \exp(-\Theta/T) \quad (\text{B.44})$$

Por último determinamos a mobilidade através da equação (B.45).

$$\mu_{po} = \frac{e\tau_{po}}{m} = \frac{e \exp(\Theta/T)}{2m\alpha\omega_0} \quad (\text{B.45})$$

B.3 Condução devido às barreiras entre grãos

O modelo GBCT (*grain boundary controlled transport*), explica as propriedades elétricas da camada, devido à presença das barreiras de potencial que se formam na fronteira entre grãos. Estas barreiras atuam como uma armadilha para os portadores livres. Devido a isto a concentração de portadores e a mobilidade são ativadas pela temperatura.

No modelo é expresso a resistividade (ρ), concentração (n) e mobilidade (μ) em função da temperatura utilizando as seguintes funções:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{-e\phi_b}{\kappa_B T}\right) \quad (\text{B.46})$$

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-E_{nb}}{\kappa_B T}\right) \quad (\text{B.47})$$

$$\mu = \mu_o \exp\left(\frac{-e\phi_b}{\kappa_B T}\right) \quad (\text{B.48})$$

onde ϕ_b é a altura da barreira potencial formada entre grãos e E_{nb} é a energia de ativação. Este modelo prediz que com a diminuição do número de portadores, deve aumentar a altura das barreiras entre grãos.

B.4 Deslocações

Na figura 3 (parte superior), representamos a interface entre dois semicondutores com parâmetros de rede diferentes. Quando se formam as ligações entre os átomos do material superior e inferior obtemos que o plano superior do material não tem com quem compartilhar suas ligações. Isto da origem à deslocações do tipo *edge*, as quais surgem na interface e propagam-se na direção da superfície da camada. Os átomos que tomam parte da linha de deslocações possuem uma ligação não compartilhada, convertendo-se em centros aceitadores. No caso de ter um material tipo-*n*, estes centros aceitadores se ligam facilmente com os elétrons da banda de condução e passam a carregar-se negativamente.

Os efeitos das linhas de deslocações nas propriedades elétricas da camada (principalmente na mobilidade) foram estudados em sua maioria por Read [190,191] e Pödör [192]. Nestes artigos os autores supõem que as linhas carregadas das deslocações produzem um campo ao redor delas, o qual comporta-se como um centro espalhador para os elétrons (figura 3, parte inferior). Para o cálculo da mobilidade, aproximou-se o campo produzido pela linha das deslocações pelo campo produzido por um cilindro carregado negativamente. Este campo é calculado resolvendo a equação de Poisson (em coordenadas cilíndricas) para o potencial $V(r)$:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{(n - n_0)e}{\epsilon\epsilon_0} = \frac{n_0[\exp(eV(r)/\kappa_B T) - 1]e}{\epsilon\epsilon_0} \cong \frac{n_0 e^2 V(r)}{\epsilon\epsilon_0 \kappa_B T} = \frac{V(r)}{\lambda_D^2} \quad (\text{B.49})$$

A solução da equação anterior é do tipo $V(r) = AK_0(r/\lambda_D)$, sendo K_0 a função de Bessel de segundo tipo. Para determinar o valor da constante (A), vamos calcular a carga por unidade de comprimento da linha de deslocações. Para o cálculo vamos utilizar a relação: $|\vec{E}| = |-\nabla_r V(r)| = AK_1/\lambda_D$ e da equação (B.50):

$$\frac{Q}{\epsilon\epsilon_0} = \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{d(rE)}{dr} 2\pi r dr = 2\pi r E|_0^\infty = 2\pi A \quad (\text{B.50})$$

obtendo desta forma o valor de $A = (2\pi Q)/\epsilon\epsilon_0$. Com este valor expressamos o potencial através das equações (B.51) e (B.52):

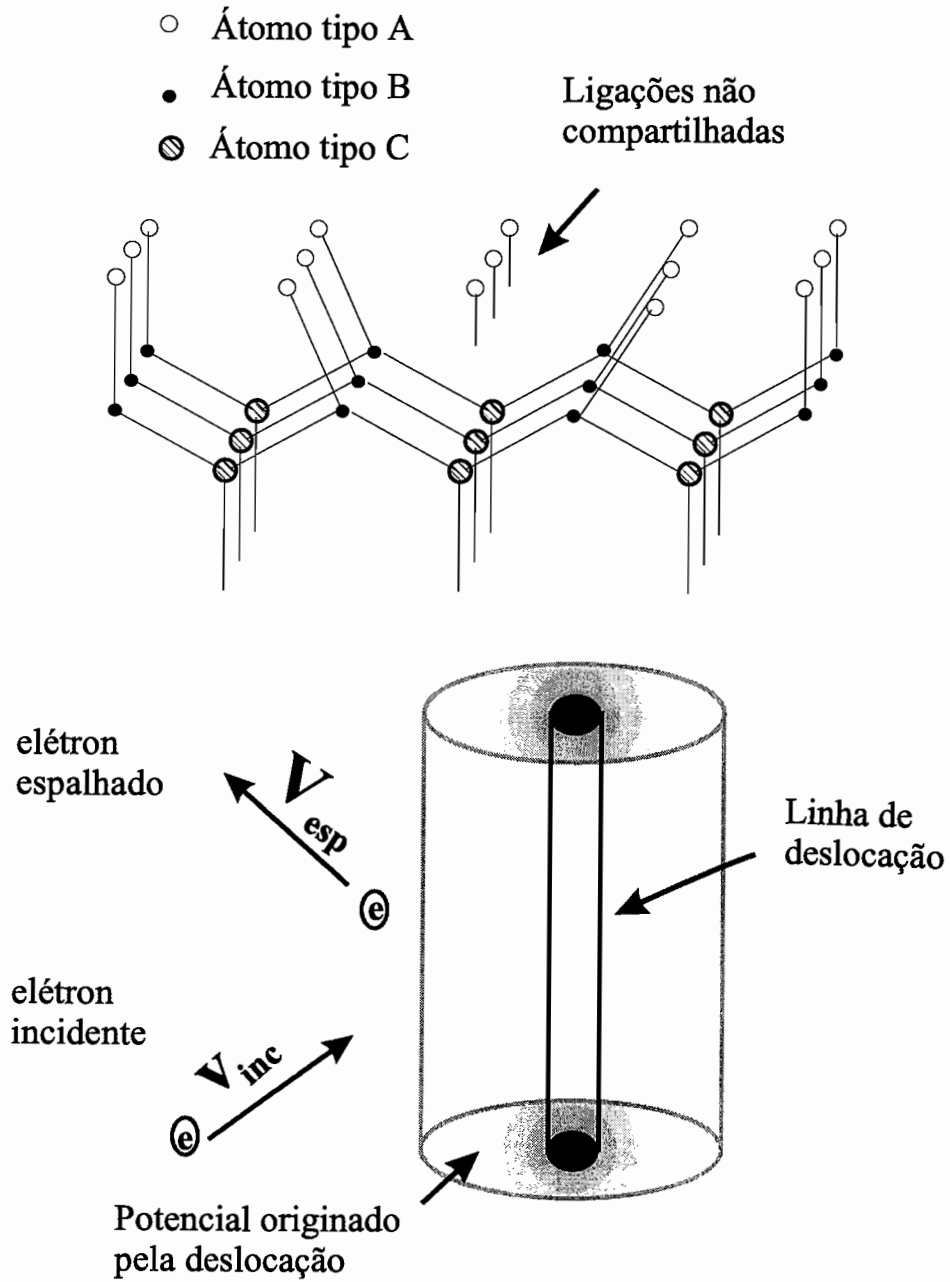


Figura 3: Esquema das linhas de deslocações.

$$V(r) = -\frac{ef}{2\pi\epsilon\epsilon_0 a} K_0\left(\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (\text{B.51})$$

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0\kappa_B T}{e^2 n}\right)^{1/2} \quad (\text{B.52})$$

onde:

e	carga do elétron
f	probabilidade de ocupação dos centros aceitadores
$Q = efa^{-1}$	carga da linha de deslocação por unidade de comprimento
a	distância entre os centros aceitadores ao longo da linha de deslocação
K_0	função de Bessel de segundo tipo
ϵ	constante dielétrica
ϵ_0	permissividade do vácuo
r	raio medido desde o centro da linha de deslocação
λ_D	comprimento de blindagem de Debye.
κ_B	constante de Boltzmann
T	temperatura
n	densidade de portadores

Por meio das expressões (B.5), (B.6), (B.51) e trabalhando no sistema de coordenadas cilíndricas, obtemos a expressão de $S(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}')$:

$$S(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}') = 4\pi^2 \delta(\kappa_z - \kappa'_z) \int_0^\infty V(r) J_0(\vec{\kappa}_\perp \vec{r}) r dr \quad (\text{B.53})$$

Onde $\vec{\kappa}_\perp$ é a componente do vetor $\vec{\kappa}$ perpendicular ao plano das deslocações e J_0 a função de Bessel de primeiro tipo e ordem zero. No caso de ser o espalhamento elástico e supondo $v = \hbar\kappa/m$ e $E' = (\hbar\kappa')^2/2m$, podemos calcular a seção transversal de choque, através das equações (B.4), (B.53) e (B.54).

$$\sigma(\theta) = \frac{2\pi m^2 e^2}{\hbar^4 \kappa_\perp} \left[\int_0^\infty V(r) J_0[2\kappa_\perp r \text{sen}(\theta/2)] r dr \right]^2 \quad (\text{B.54})$$

No caso particular em que $V(r)$ é expresso através da equação (B.51), obtemos a seção transversal de choque para a linha de deslocação carregada:

$$\sigma(\theta) = \frac{(mef)^2}{32\pi\hbar^4(\epsilon\epsilon_0)^2\kappa_\perp^5 a^2} \left[\frac{1}{\text{sen}^2(\theta/2) + \beta^{-2}} \right]^2 \quad (\text{B.55})$$

Agora através das equações (B.15) e (B.55), obtemos a expressão do tempo de espalhamento:

$$\tau_{disl} = \frac{8(\varepsilon\varepsilon_0 ma)^2 (\hbar^2/4m^2\lambda_D^2 + v_{\perp}^2)^{3/2}}{N_{disl} e^4 f^2 \lambda_D} \quad (B.56)$$

Sendo v_{\perp} a velocidade perpendicular ao plano das deslocações e N_{disl} a densidade de deslocações por unidade de área e θ o ângulo entre os vetores $\vec{\kappa}$ e $\vec{\kappa}'$.

Para o cálculo da mobilidade, temos que obter a média temporal de espalhamento. Para isto vamos utilizar a expressão (B.57), que é válida no caso de ter um gás de elétrons não degenerado.

$$\langle \tau_m \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \tau_m (E/\kappa_B T)^{3/2} \exp(-E/\kappa_B T) dE/\kappa_B T \quad (B.57)$$

Substituindo a expressão de τ_{disl} na equação anterior, integrando e tendo em conta que $\mu = e \langle \tau \rangle / m$, obtemos a equação para a mobilidade devido às deslocações:

$$\mu_{disl} = \frac{30\sqrt{2\pi}(\varepsilon\varepsilon_0 a)^2 (\kappa_B T)^{3/2}}{N_{disl} e^3 f^2 \lambda_D \sqrt{m}} \quad (B.58)$$

A expressão obtida para a mobilidade é função de $n^{\frac{1}{2}}$ (através da equação (B.52)), o que nos permite deduzir que o valor da energia de ativação para a mobilidade é metade do valor da energia de ativação para os portadores. Substituindo (B.52) em (B.58) e levando em consideração que a concentração de portadores (n) depende da temperatura, obtemos a expressão da mobilidade como função da temperatura.

$$\mu_{disl} \sim T \quad (B.59)$$

como pode ser observado na equação anterior, a mobilidade devido às deslocações depende da temperatura com expoente igual a um.

B.5 Neutralização de carga

B.5.1 Amostra com condutividade tipo- n , doador dominante

Se temos um semiconductor com impurezas doadoras e aceitadoras, então a equação de neutralidade de carga [184] é:

$$n + \sum_K N_{AK}^- = p + \sum_K N_{DK}^+ \quad (B.60)$$

onde:

\bar{N}_{AK}	$= N_{AK} - p_{AK}$	densidade de buracos ionizados das impurezas aceitadoras
N_{DK}^+	$= N_{DK} - n_{DK}$	densidade de elétrons ionizados das impurezas doadoras
p_{AK}		densidade de buracos no nível aceitador
N_{AK}		densidade de impurezas aceitadoras
n_{DK}		densidade de elétrons no nível doador
N_{DK}		densidade de impurezas doadoras

Se somente temos um nível doador dominante ($n \gg p$), para o qual a energia de Fermi é dependente da temperatura então teremos que:

$$\begin{aligned} \bar{N}_{AK} &= N_{AK} \quad \text{para } E_{AK} < E_F, & \bar{N}_{AK} &= 0 \quad \text{para } E_{AK} > E_F \\ N_{DK}^+ &= N_{DK} \quad \text{para } E_{DK} > E_F, & N_{DK}^+ &= 0 \quad \text{para } E_{DK} < E_F \end{aligned}$$

então podemos expressar a equação de balanço como:

$$n + \sum_{\substack{K \\ E_{AK} < E_F}} N_{AK} = N_D^+ + \sum_{\substack{K \\ E_{DK} > E_F}} N_{DK} \quad (\text{B.61})$$

$$N_A^{total} = \sum_{\substack{K \\ E_{AK} < E_F}} N_{AK} - \sum_{\substack{K \\ E_{DK} > E_F}} N_{DK} \quad (\text{B.62})$$

$$n + N_A^{total} = N_D \left(1 + \frac{1}{2} \exp \left[\frac{E_F - E_1}{\kappa_B T} \right] \right)^{-1} \quad (\text{B.63})$$

Supondo que o número de elétrons excitados para a banda de condução obedece a estatística de Boltzmann (B.64) e que $E_g - E_1 = E_D$, obtemos a equação (B.65).

$$n = N_c \exp \left[\frac{(E_F - E_g)}{\kappa_B T} \right] \quad (\text{B.64})$$

$$n + N_A^{total} = N_D \left(1 + \frac{n}{\phi_0} \right)^{-1} \quad (\text{B.65})$$

Onde E_g , E_1 e E_D são a energia do *gap* do material, a energia do nível doador, medida a partir da banda de valência e a energia do nível doador medido a partir do fundo da banda de condução, respectivamente. A equação (B.65) depende de ϕ_0 e N_C , os quais são obtidos através das expressões (B.66) e (B.67).

$$\phi_0 = \frac{N_C}{2} \exp \left[-\frac{E_D}{\kappa_B T} \right] \quad (\text{B.66})$$

$$N_C = \frac{2^3 \sqrt{2\pi m_c^* \kappa_B T}}{h^3} \quad (\text{B.67})$$

onde:

N_C densidade de estados na banda de condução

m_c^* massa efetiva do elétron

κ_B constante de Boltzmann

T temperatura

h constante de Planck

Resolvendo a equação de segundo grau com relação a n (equação (B.65)), obtemos o resultado final:

$$n = \frac{(\phi_0 + N_A^{total})}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{4\phi_0(N_D - N_A^{total})}{(\phi_0 + N_A^{total})^2}} - 1 \right\} \quad (\text{B.68})$$

Agora vamos a aproximar a expressão (B.68) para os seguintes casos:

◦ Quando $\phi_0 \ll N_A^{total}$ e $\phi_0 \ll (N_A^{total})^2 / (N_D - N_A^{total})$, podemos expandir a raiz (da equação (B.68)) e obter a expressão (B.69) para n .

$$n \approx \frac{1}{2} (\phi_0 + N_A^{total}) \frac{2\phi_0(N_D - N_A^{total})}{(\phi_0 + N_A^{total})^2} = (N_D - N_A^{total})\phi_0 \quad (\text{B.69})$$

Fazendo o gráfico de $\ln(nT^{-3/2})$ em função do inverso da temperatura e calculando o coeficiente angular desta curva (m), podemos determinar a energia de ativação ($m = -E_D/\kappa_B$).

◦ Quando $\phi_0 \gg N_A^{total}$ e $\phi_0 \ll (N_D - N_A^{total})$, obtemos a expressão (B.70).

$$n = \frac{\phi_0}{2} \sqrt{\frac{(N_D - N_A^{total})}{\phi_0}} = \sqrt{(N_D - N_A^{total})\phi_0} \quad (\text{B.70})$$

Do gráfico de $\ln(nT^{-3/4})$ em função do inverso da temperatura, obtemos que o coeficiente angular é igual a $-E_D/2\kappa_B$.

B.5.2 Amostra com condutividade tipo- p , aceitador dominante

Similarmente ao demonstrado na seção B.5.1, quando no semiconductor o nível dominante é aceitador ($p \gg n$) obtemos as seguintes equações:

$$N_A^- = p + N_D^{total} \quad (\text{B.71})$$

$$p + N_D^{total} = N_A \left(1 + \frac{p}{\phi_A} \right)^{-1} \quad (\text{B.72})$$

$$\phi_A = 2N_V \exp \left[-\frac{E_A}{\kappa_B T} \right] \quad (\text{B.73})$$

$$N_V = \frac{2^3 \sqrt{2\pi m_p^* \kappa_B T}}{h^3} \quad (\text{B.74})$$

Sendo N_V , m_p^* e E_A a densidade de estados na banda de valência, a massa efetiva do buraco e a energia de ativação necessária para que um elétron da banda de valência ocupe um estado no nível aceitador. Através da equação (B.72) e fazendo o mesmo procedimento da seção anterior, podemos obter a expressão para p (equação (B.75)).

$$p = \frac{(\phi_A + N_D^{total})}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{4\phi_A(N_A - N_D^{total})}{(\phi_A + N_D^{total})^2}} - 1 \right\} \quad (\text{B.75})$$

B.6 Modelo de duas camadas ou modelo das duas bandas

Quando medimos a concentração de portadores e a mobilidade de uma amostra semicondutora, os dados obtidos podem não refletir os valores do próprio filme. Isso acontece, por exemplo quando a condução ocorre entre duas camadas adjacentes; o filme semicondutor que queremos medir e uma segunda camada, também condutora, mantida em contato com o filme. Uma segunda possibilidade seria de termos uma condução ocorrendo através de duas bandas de energia do próprio filme. Por exemplo a banda de condução e uma banda de impurezas. Para obtermos a concentração e a mobilidade do filme utilizamos dois modelos: o de duas camadas condutoras e o de duas bandas condutoras. As expressões reproduzidas para ambos os modelos são as mesmas sendo assim, nos limitaremos a explicar o modelo das duas camadas.

Na figura 4 estão representadas de forma esquemática duas camadas semicondutoras que encontram-se em contato. Cada uma destas caracteriza-se por ter uma certa concentração de portadores (n), resistividade (ρ) e mobilidade (μ) determinadas. Se tentarmos medir as propriedades elétricas da camada superior, vamos obter um valor influenciado pela presença da segunda camada. Para este sistema se obtém as expressões [184]:

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B = e \mu_A n_A + e \mu_B n_B \quad (\text{B.76})$$

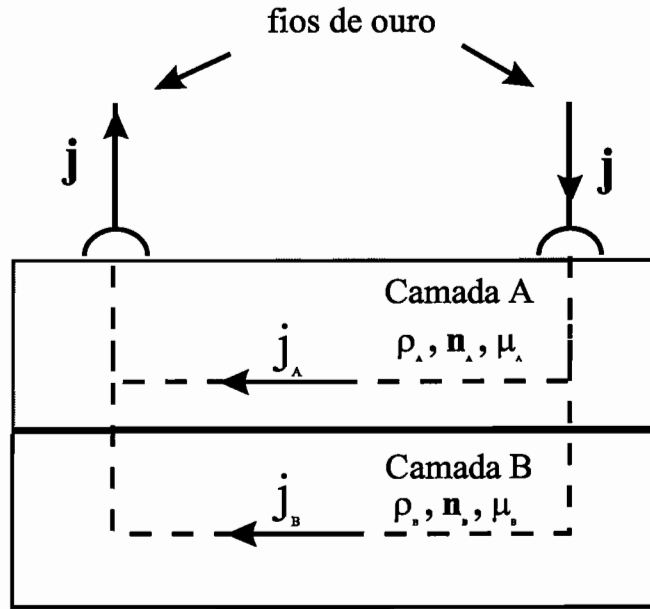


Figura 4: Na figura estão representadas duas camadas condutoras em contato. Cada camada caracteriza-se por possuir sua própria resistividade (ρ), concentração (n) e mobilidade (μ).

$$R_H \sigma^2 = R_A \sigma_A^2 \pm R_B \sigma_B^2 = e \mu_A^2 n_A \pm e \mu_B^2 n_B \quad (\text{B.77})$$

onde:

σ	condutividade Hall medida
$R_H = (enc)^{-1}$	coeficiente Hall medido
c	velocidade da luz
n	concentração de portadores determinada através do coeficiente Hall
σ_i	condutividade da camada i
R_i	coeficiente Hall da camada i
μ_i	mobilidade dos portadores na camada i
n_i	concentração de portadores na camada i

O índice i refere-se às camadas A e B . Considerando o valor da mobilidade $\mu = R\rho$, $n = (ecR)^{-1}$ e as equações (B.76) e (B.77), obtemos as expressões da mobilidade (equação (B.78)) e concentração (equação (B.79)). Nestas expressões é empregado o sinal de mais no caso de ambas camadas possuírem o mesmo tipo de condutividade e o

sinal de menos quando as duas camadas tem condutividades diferentes.

$$\mu = \frac{\mu_A^2 n_A \pm \mu_B^2 n_B}{\mu_A n_A + \mu_B n_B} \quad (\text{B.78})$$

$$n = \frac{(\mu_A n_A + \mu_B n_B)^2}{\mu_A^2 n_A \pm \mu_B^2 n_B} \quad (\text{B.79})$$

No caso particular em que temos duas camadas com diferentes condutividade, podemos determinar a concentração e mobilidade da camada A pelas relações (B.80) e (B.81).

$$\mu_A = \frac{n\mu^2 + n_B\mu_B^2}{n\mu - n_B\mu_B} \quad (\text{B.80})$$

$$n_A = \frac{(n\mu - n_B\mu_B)^2}{n\mu^2 + n_B\mu_B^2} \quad (\text{B.81})$$

Bibliografia

- [1] S. Nakamura, G. Fasol, The blue laser diode, Springer, Berlin 1 (1997).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, Appl. Phys. Lett. **72**, 211 (1998).
- [3] S. Nakamura, Semiconductors and Semimetals. Editors: G.B. Stringfellow and M. George Craford **48**, 391 (1997).
- [4] I. Akasaki, H. Amano, Semiconductors and Semimetals. Editors: G.B. Stringfellow and M. George Craford **48**, 357 (1997).
- [5] S. Nakamura, Science **281**, 956 (1998).
- [6] J. W. Orton, C. T. Foxon, Rep. Prog. Phys. **61**, 1 (1998).
- [7] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2653 (1998).
- [8] B. Monemar, J. Mater. Sci-Mater. El. **10**, 227 (1999).
- [9] Y. A. Goldberg, Semicond. Sci. Technol. **14**, R41 (1999).
- [10] J. I. Pankove, Gallium Nitride (GaN) I Semiconductors and Semimetals. Editors: J. I. Pankove and T. D. Moustakas **50**, 1 (1998).
- [11] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, F. Ren, J. Appl. Phys. **86**, 1 (1999).
- [12] S. Nakamura, Semicond. Sci. Technol. **14**, R27 (1999).
- [13] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. V. Overstraeten, J. Appl. Phys. **87**, 965 (2000).
- [14] B. Monemar, G. Pozina, Progress in Quantum Electronics **24**, 239 (2000).
- [15] P. Kung, M. Razeghi, Opto-Electr. Rev. **8**, 201 (2000).

- [16] I. Akasaki, Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Series 1, 1 (2000).
- [17] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [18] S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983).
- [19] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [20] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1705 (1991).
- [21] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
- [22] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L139 (1992).
- [23] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258 (1992).
- [24] J. I. Pankove, D. E. Carlson, J. E. Berkeyheiser, R. O. Wance, Phys. Rev. Lett. **51**, 2224 (1983).
- [25] S. Nakamura, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1457 (1992).
- [26] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L8 (1993).
- [27] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. I. Nagahama, J. Appl. Phys. **74**, 3911 (1993).
- [28] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [29] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. I. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1332 (1995).
- [30] S. Nakamura, M. Senoh, S. I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L74 (1996).
- [31] T. Mukai, H. Narimatsu, S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L479 (1998).
- [32] T. Mukai, D. Morita, S. Nakamura, J. Cryst. Growth **189/190**, 778 (1998).
- [33] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L899 (1997).
- [34] D. J. As, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, V. Cimalla, J. Pezoldt, R. Goldhahn, S. Kaiser, W. Gebhardt, Appl. Phys. Lett. **76**, 1686 (2000).

- [35] D. Wang, Y. Hiroyama, M. Tamura, M. Ichikawa, S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **216**, 44 (2000).
- [36] H. Okumura, K. Otha, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **178**, 113 (1997).
- [37] C. H. Wei, Z. Y. Xie, L. Y. Li, Q. M. Yu, J. H. Edgar, *J. Electron. Matter.* **29**, 317 (2000).
- [38] G. Bentoumi, A. Deneuveille, E. Bustarret, B. Daudin, G. Feuillet, E. Martinez, P. Aboughe-Nze, Y. Monteil, *Thin Solid Films* **364**, 107 (2000).
- [39] R. Kimura, Y. Gotoh, T. Matsuzawa, K. Takahashi, *J. Cryst. Growth* **209**, 382 (2000).
- [40] K. Amimer, A. Georgakilas, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, D. Cengher, L. Toth, B. Pecz, M. Calamiotou, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2580 (2000).
- [41] H. F. Liu, H. Chen, Z. Q. Li, L. Wan, Q. Huang, J. M. Zhou, N. Yang, K. Tao, Y. J. Han, Y. Luo, *J. Cryst. Growth* **218**, 191 (2000).
- [42] H. Chen, H.-F. Liu, Z. Q. Li, S. Liu, Q. Huang, J. M. Zhou, Y.-Q. Wang, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 336 (1999).
- [43] Z. X. Qin, H. Nagano, Y. Sugure, A. W. Jia, M. Kobayashi, Y. Kato, A. Yoshikawa, K. Takahashi, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 425 (1998).
- [44] R. Kimura, K. Takahashi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **180**, 235 (2000).
- [45] K. Onabe, J. Wu, R. Katayama, F. H. Zhao, A. Nagayama, Y. Shiraki, *Phys. Stat. Sol. (a)* **180**, 15 (2000).
- [46] J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito, Y. Shiraki, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2067 (1997).
- [47] X. L. Sun, H. Yang, Y. T. Wang, L. X. Zheng, D. P. Xu, D. G. Zhao, S. F. Li, Z. G. Wang, *J. Cryst. Growth* **212**, 397 (2000).
- [48] D. Xu, H. Yang, J. B. Li, S. F. Li, D. G. Zhao, Y. T. Wang, X. L. Sun, R. H. Wu, *Thin Solid Films* **368**, 279 (2000).
- [49] H. Yang, S. Zhang, D. Xu, S. Li, D. Zhao, Y. Fu, Y. Sun, Z. Feng, L. Zheng, *Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Series 1*, 64 (2000).

- [50] D. P. Xu, H. Yang, D. G. Zhao, J. B. Li, L. X. Zheng, Y. T. Wang, S. F. Li, L. H. Duan, R. H. Wu, *J. Cryst. Growth* **203**, 40 (1999).
- [51] H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 390 (1998).
- [52] H. Okumura, T. Koizumi, Y. Ishida, H. Yaguchi, S. Yoshida, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 211 (1999).
- [53] T. Koizumi, H. Okumura, K. Balakrishnan, H. Harima, T. Inoue, Y. Ishida, T. Nagatomo, S. Nakashima, S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 341 (1999).
- [54] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, T. Koizumi, H. Grille, F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 191 (1999).
- [55] S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi, H. Morkoç, *J. Cryst. Growth* **127**, 204 (1993).
- [56] T. Lei, T. D. Moustakas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **242**, 433 (1992).
- [57] A. Yamamoto, Y. Yamauchi, M. Ohkubo, A. Hashimoto, *J. Cryst. Growth* **174**, 641 (1997).
- [58] A. P. Lima, A. Tabata, J. R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D. J. As, K. Lischka, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 396 (1999).
- [59] V. Lemos, E. Silveira, J. R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000).
- [60] J.-C. Holst, A. Hoffmann, D. Rudloff, F. Bertram, T. Riemann, J. Christen, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2832 (2000).
- [61] Y. Taniyasu, Y. Watanabe, D. H. Lim, A. W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, K. Takahashi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176**, 397 (1999).
- [62] A. Nakadaira, H. Tanaka, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176**, 529 (1999).
- [63] A. Nakadaira, H. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 812 (1997).
- [64] A. Nakadaira, H. Tanaka, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 411 (1998).
- [65] J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1931 (1998).

- [66] J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, *J. Cryst. Growth* **197**, 73 (1999).
- [67] H. Yang, L. X. Zheng, J. B. Li, X. J. Wang, D. P. Xu, Y. T. Wang, X. W. Hu, P. D. Han, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2498 (1999).
- [68] D. J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbbers, J. Mimkes, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 13 (2000).
- [69] Y. Taniyasu, K. Suzuki, D. H. Lim, A. W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, K. Takahashi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **180**, 241 (2000).
- [70] T. Inushima, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, S. Ohoya, *J. Cryst. Growth* **227-228**, 481 (2001).
- [71] M. Kuball, J. M. Hayes, Y. Shi, J. H. Edgar, A. D. Prins, N. W. A. V. Uden, D. J. Dunstan, *J. Cryst. Growth* **231**, 391 (2001).
- [72] F. Agulló-Rueda, E. E. Mendez, B. Bojarczuk, S. Guha, *Solid State Comm.* **115**, 19 (2000).
- [73] D. J. As, Growth and characterization of MBE-grown cubic GaN, $In_xGa_{1-x}N$ and $Al_yGa_{1-y}N$ (2000).
- [74] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [75] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D. J. As, A. P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Aeverbeck, H. Riechert, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2122 (2000).
- [76] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
- [77] J. R. L. Fernandez, V. A. Chitta, E. Abramof, A. F. da Silva, J. R. Leite, A. Tabata, D. J. As, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, *MRS internet. J. Nitride. Semicond. Res.* **5**, U191 (2000).
- [78] Y. Saito, N. Teraguchi, A. Suzuki, T. Araki, Y. Nanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L91 (2001).
- [79] H. Lu, W. J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, W. Yeo, A. Pharkya, L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2548 (2000).

- [80] V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, V. Y. Davidov, V. V. Ratnikov, T. V. Shubina, S. V. Ivanov, P. S. Kopev, M. Karlsteen, U. Söderwall, M. Willander, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176**, 247 (1999).
- [81] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, T. Takeuchi, C. Wetzal, H. Amano, I. Akasaki, *J. Appl. Phys.* **85**, 7682 (1999).
- [82] M.-C. Lee, H.-C. Lin, Y.-C. Pan, C.-K. Shu, J. Ou, W.-H. Chen, W.-K. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2606 (1998).
- [83] K. Ikuta, Y. Inoue, O. Takai, *Thin Solid Films* **334**, 49 (1998).
- [84] D. Feiler, R. S. Williams, A. A. Talin, H. Yoon, M. S. Goorsky, *J. Cryst. Growth* **171**, 12 (1997).
- [85] N. Miura, H. Ishii, A. Yamada, M. Konagai, Y. Yamauchi, A. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L256 (1997).
- [86] M. E. Sherwin, T. J. Drummond, *J. Appl. Phys.* **69**, 8423 (1991).
- [87] P. E. V. Camp, V. E. V. Doren, J. T. Devreese, *Phys. Rev. B* **41**, 1598 (1990).
- [88] A. F. Wright, J. S. Nelson, *Phys. Rev. B* **50**, 2159 (1994).
- [89] D. J. As, D. Schikora, A. Greiner, M. Lübbers, J. Mimkes, K. Lischka, *Phys. Rev. B* **54**, R11118 (1996).
- [90] D. C. Look, J. R. Sizelove, S. Keller, Y. F. Wu, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, *Solid State Commun.* **102**, 297 (1997).
- [91] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, R. L. Jones, R. J. Molnar, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2273 (1997).
- [92] D. C. Look, R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3377 (1997).
- [93] I. Lo, K. Y. Hsieh, S. L. Hwang, L.-W. Tu, W. C. Mitchel, A. W. Saxler, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2167 (1999).
- [94] D. Meister, M. Böhm, M. Topf, W. Kriegseis, W. Burkhardt, I. Dirnstorfer, S. Rösel, B. Farangis, B. K. Meyer, A. Hoffmann, H. Siegle, C. Thomsen, J. Christen, F. Bertram, *J. Appl. Phys.* **88**, 1811 (2000).
- [95] H. Eshghi, D. Lancefield, B. Beaumont, P. Gibart, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 733 (1999).

- [96] M. G. Cheong, K. S. Kim, C. S. Oh, N. W. Namgung, G. M. Yang, C.-H. Hong, K. Y. Lim, E.-K. Suh, K. S. Nahm, H. J. Lee, D. H. Lim, A. Yoshikawa, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2557 (2000).
- [97] B. K. Meyer, D. M. Hofmann, F. H. Leiter, D. Meister, M. Topf, H. Alves, N. Romanov, *Mater. Sci. Eng. B* **82**, 77 (2001).
- [98] P. Kozodoy, H. Xing, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, W. C. Mitchel, *J. Appl. Phys.* **87**, 1832 (2000).
- [99] D. J. Kim, D. Y. Ryu, N. A. Bojarczuk, J. Karasinski, S. Guha, S. H. Lee, J. H. Lee, *J. Appl. Phys.* **88**, 2564 (2000).
- [100] J. Salzman, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, V. Richter, B. Meyler, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1431 (2000).
- [101] P. Kordos, M. Morvic, J. Betko, J. M. V. Hove, A. M. Wowchak, P. P. Chow, *J. Appl. Phys.* **88**, 5821 (2000).
- [102] D. C. Look, D. C. Reynolds, W. Kim, Ö. Aktas, A. Botchkarev, A. Salvador, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **80**, 2960 (1996).
- [103] J. J. Harris, K. J. Lee, I. Harrison, L. B. Flannery, D. Korakakis, T. S. Cheng, C. T. Foxon, Z. Bougrioua, I. Moerman, W. V. D. Stricht, E. J. Thrush, B. Hamilton, K. Ferhah, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176**, 363 (1999).
- [104] J. Elsner, R. Jones, P. K. Sitch, V. D. Porezag, M. Elstner, T. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Öberg, P. R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3672 (1997).
- [105] N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng, T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **83**, 3656 (1998).
- [106] H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 821 (1998).
- [107] D. C. Look, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1237 (1999).
- [108] P. Kordos, P. Javorka, M. Morvic, J. Betko, J. M. V. Hove, A. M. Wowchak, P. P. Chow, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3762 (2000).
- [109] K. K. M. N. Gurusingham, F. Fälth, T. G. Andersson, *J. Cryst. Growth* **227-228**, 381 (2001).

- [110] D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).
- [111] C. G. Rodrigues, J. R. L. Fernandez, V. N. Freire, A. R. Vasconcellos, J. R. Leite, V. A. Chitta, R. Luzzi, *Phys. Rev. B*-submitted (2001).
- [112] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, M. V. Schilfgaard, *Phys. Rev. B* **56**, 7363 (1997).
- [113] K. Miwa, A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* **48**, 7897 (1993).
- [114] A. S. Barker, M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [115] S. Strite, H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).
- [116] H. Hahn, R. Juza, *Z. Allg. Inorg. Chem.* **244**, 111 (1940).
- [117] V. W. Chin, T. L. Tansley, T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994).
- [118] M. Smith, G. D. Chen, J. Z. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, A. Salvador, W. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3387 (1995).
- [119] I. H. Oguzman, J. Kolnik, K. F. Brennan, R. Wang, T.-N. Fang, P. P. Ruden, *J. Appl. Phys.* **80**, 4429 (1996).
- [120] D. J. As, A. Richter, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbers, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Burkhardt, B. K. Meyer, *MRS internet. J. Nitride. Semicond. Res.* **5**, U264 (2000).
- [121] D. Xu, H. Yang, J. B. Li, S. F. Li, Y. T. Wang, D. G. Zhao, R. H. Wu, *J. Cryst. Growth* **206**, 150 (1999).
- [122] Z. Q. Li, H. Chen, H. F. Liu, J. H. Li, L. Wan, S. Liu, Q. Huang, J. M. Zhou, *J. Cryst. Growth* **208**, 786 (2000).
- [123] Z. Q. Li, H. Chen, H. F. Liu, L. Wan, M. H. Zhang, Q. Huang, J. M. Zhou, N. Yang, K. Tao, Y. J. Han, Y. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3765 (2000).
- [124] D. J. As, *Phys. Stat. Sol. (b)* **210**, 445 (1998).
- [125] O. Brandt, H. Yang, H. Kostial, K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2707 (1996).
- [126] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, L. E. Ramos, A. Tabata, J. L. P. Castineira, D. J. As, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 541 (1999).

- [127] N. Mott, Proc. R. Soc. Lond. A **382**, 1 (1982).
- [128] B. E. Sernelius, E. Söderström, J. Phys. Condens. Matter **3**, 1493 (1991).
- [129] B. E. Sernelius, Phys. Rev. B **36**, 1080 (1987).
- [130] A. F. da Silva, B. E. Sernelius, J. P. de Souza, H. Boudinov, H. Zheng, M. P. Sarachik, Phys. Rev. B **60**, 15824 (1999).
- [131] E. Abramof, A. F. da Silva, B. E. Sernelius, J. P. de Souza, H. Boudinov, Phys. Rev. B **55**, 9584 (1997).
- [132] J. R. L. Fernandez, C. M. Araújo, A. F. da Silva, J. R. Leite, B. E. Sernelius, A. Tabata, E. Abramof, V. A. Chitta, C. Persson, R. Ahuja, I. Pepe, D. J. As, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, J. Cryst. Growth **231**, 420 (2001).
- [133] J. W. Orton, D. E. Lacklison, A. V. Andrianov, T. S. Cheng, D. J. Dewsnip, C. T. Foxon, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, Solid State Electronics **41**, 219 (1997).
- [134] C. Persson, A. F. da Silva, R. Ahuja, B. Johansson, J. Cryst. Growth **231**, 397 (2001).
- [135] J. R. L. Fernandez, A. Tabata, V. A. Chitta, D. J. As, T. Frey, O. C. Noriega, E. Abramof, D. Schikora, K. Lischka, J. R. Leite, Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Series 1, 661 (2000).
- [136] M. Katsuragawa, S. Sota, M. Komori, C. Anbe, T. Takeuchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, J. Cryst. Growth **189/190**, 528 (1998).
- [137] T. Frey, Cubic III-Nitride Quantum Structures Grown by Molecular Beam Epitaxy. Tese de doutorado 1 (2000).
- [138] G. Bentoumi, A. Deneuveille, B. Beaumont, P. Gibart, Mater. Sci. Eng. B **50**, 142 (1997).
- [139] M. Stutzmann, O. Ambacher, A. Cros, M. S. Brandt, H. Angerer, R. Dimitrov, N. Reinacher, T. Metzger, R. Höpler, D. Brunner, F. Freudenberg, R. Handschuh, C. Deger, Mater. Sci. Eng. **50**, 212 (1997).
- [140] H. Harima, H. Sakashita, T. Inoue, S.-I. Nakashima, J. Cryst. Growth **189/190**, 672 (1998).
- [141] N. Wieser, M. Klose, R. Dassow, F. Scholz, J. Off, J. Cryst. Growth **189/190**, 661 (1998).

- [142] M. Klose, N. Wieser, G. C. Rohr, R. Dassow, F. Scholz, J. Off, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 634 (1998).
- [143] M. Klose, R. Dassow, M. Gross, H. Schröder, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 666 (1998).
- [144] P. R. Chalker, T. B. Joyce, T. Farrell, C. Johnston, A. Crossley, J. Eccles, *Thin Solid Films* **343-344**, 575 (1999).
- [145] S. Tripathy, R. Soni, H. Asahi, S. Gonda, *Phys. B* **275**, 301 (2000).
- [146] K. S. Kim, C. S. Oh, W.-H. Lee, K. J. Lee, G. M. Yang, C.-H. Hong, E.-K. Suh, K. Y. Lim, H. J. Lee, D. J. Byun, *J. Cryst. Growth* **210**, 505 (2000).
- [147] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, H. Amano, I. Akasaki, *Appl. Surf. Sci.* **159-160**, 414 (2000).
- [148] E. Calleja, M. A. Sánchez-García, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Muñoz, U. Jahn, K. Ploog, J. Sánchez, J. M. Calleja, K. Saarinen, P. Hautojärvi, *Mater. Sci. Eng. B* **82**, 2 (2001).
- [149] D. Huang, F. Yun, M. A. Reshchikov, D. Wang, H. Morkoç, D. L. Rode, L. A. Farina, Ç. Kurdak, K. T. Tsen, S. S. Park, K. Y. Lee, *Solid State Electron* **45**, 711 (2001).
- [150] M. S. Kumar, R. Kesavamoorthy, P. Magudapathy, K. G. M. Nair, J. Kumar, N. Inst. Meth. Phys. Res. B **179**, 193 (2001).
- [151] V. Y. Davydov, A. V. Subashiev, T. S. Cheng, C. T. Foxon, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, R. V. Zolotareva, *Solid State Comm.* **104**, 397 (1997).
- [152] A. Tabata, R. Enderlein, J. R. L. Leite, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt, K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **79**, 4137 (1996).
- [153] H. Yaguchi, J. Wu, B. Zhang, Y. Segawa, H. Nagasawa, K. Onabe, Y. Shiraki, *J. Cryst. Growth* **195**, 323 (1998).
- [154] V. Y. Davydov, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, R. V. Zolotareva, A. V. Subashiev, T. S. Cheng, C. T. Foxon, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 430 (1998).
- [155] H. Harima, T. Inoue, S.-I. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, H. Hamaguchi, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 435 (1998).

-
- [156] Y. A. Pusep, M. T. O. Silva, J. R. L. Fernandez, V. A. Chitta, J. R. Leite, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.*-submetido (2001).
- [157] M. V. Klein, *Light Scattering in Solids*. Editor: M. Cardona **8**, 147 (1975).
- [158] G. Abstreiter, M. Cardona, A. Pinczuk, *Light Scattering in Solids IV*. Editors: M. Cardona and G. Güntherodt **54**, 1 (1984).
- [159] M. Cardona, *Light Scattering in Solids II*. Editors: M. Cardona and G. Güntherodt **50**, 19 (1984).
- [160] B. B. Varga, *Phys. Rev.* **137**, A1896 (1965).
- [161] G. Abstreiter, R. Trommer, M. Cardona, A. Pinczuk, *Solid State Comm.* **30**, 703 (1979).
- [162] D. Olego, M. Cardona, *Solid State Comm.* **32**, 375 (1979).
- [163] M. Cardona, *J. Phys. Soc. Japan. Suppl. A* **49**, 23 (1980).
- [164] D. Olego, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **24**, 7217 (1981).
- [165] G. Irmer, V. V. Toporov, B. H. Bairamov, J. Monecke, *Phys. Stat. Sol. (b)* **119**, 595 (1983).
- [166] G. Irmer, M. Wenzel, J. Monecke, *Phys. Rev. B* **56**, 9524 (1997).
- [167] K. Wang, J. F. Young, *Phys. Rev. B* **41**, 10772 (1990).
- [168] S. Ernst, A. R. Goñi, K. Syassen, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **53**, 1287 (1996).
- [169] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, K. Manabe, *J. Appl. Phys.* **75**, 1098 (1994).
- [170] P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio, J. C. Chervin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2524 (1995).
- [171] M. Giehler, M. Ramsteiner, O. Brandt, H. Yang, K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 733 (1995).
- [172] H. Harima, H. Sakashita, S. Nakashima, *Mater. Sci. Forum* **264-268**, 1363 (1998).
- [173] M. Ramsteiner, O. Brandt, K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **58**, 1118 (1998).

- [174] F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, N. Grandjean, B. Beaumont, J. Massies, P. Gibart, *Solid State Commun.* **106**, 491 (1998).
- [175] N. Wieser, O. Ambacher, H. Angerer, R. Dimitrov, M. Stutzmann, B. Stritzker, J. K. N. Lindner, *Phys. Stat. Sol. (b)* **216**, 807 (1999).
- [176] W. Limmer, W. Ritter, R. Sauer, B. Mensching, C. Liu, B. Rauschenbach, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2589 (1998).
- [177] D. T. Hon, W. L. Faust, *Appl. Phys.* **1**, 241 (1973).
- [178] M. V. Klein, B. N. Ganguly, P. J. Colwell, *Phys. Rev. B* **6**, 2380 (1972).
- [179] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. M. Tsaregorodtsev, A. N. Smirnov, A. O. Lebedev, V. M. Botnaryk, Y. V. Zhilyaev, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, O. K. Semchinova, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 656 (1998).
- [180] N. D. Mermin, *Phys. Rev. B* **1**, 2362 (1970).
- [181] J. Lindhard, *Matematisk-Fysiske Meddelelser* **28**, 1 (1954).
- [182] D. J. As, T. Frey, M. Bartels, K. Lischka, R. Goldghahn, S. Shokhovets, A. Tabata, J. R. L. Fernandez, J. R. Leite, *J. Cryst. Growth* **230**, 421 (2001).
- [183] 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, R. Brenn, *J. Appl. Phys.* **89**, 2631 (2001).
- [184] D. C. Look, *Electrical characterization of GaAs materials and devices*. Editors: John Wiley and Sons 1 (1992).
- [185] V. der Pauw, *Philips Res. Repts.* **13**, 1 (1958).
- [186] K. Seeger, *Semiconductor Physics, An Introduction*. Editors: M. Cardona and H.J. Queisser 161–225 (1997).
- [187] E. H. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc. A* **203**, 75 (1950).
- [188] D. J. Howarth, E. H. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc. A* **219**, 53 (1953).
- [189] D. L. Rode, *Phys. Rev. B* **2**, 1012 (1970).
- [190] W. T. Read, *Phil. Mag.* **45**, 775 (1954).
- [191] W. T. Read, *Phil. Mag.* **46**, 111 (1954).
- [192] B. Pödör, *Phys. Stat. Sol.* **16**, K167 (1966).

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina do GaN hexagonal (wurtzita) para as direções [0001] e [000 $\bar{1}$].	1
1.2	Estrutura cristalina do GaN cúbico.	2
2.1	Esquema da amostra de c-InN estudada.	6
2.2	Curva de resistividade e concentração em função da temperatura para a amostra cúbica de InN.	10
2.3	Curva de concentração e mobilidade em função da temperatura. a) curva de mobilidade, b) e c) curva corrigida da concentração e d) curva corrigida de mobilidade.	11
2.4	Curva da resistividade e da mobilidade em função da temperatura.	14
3.1	Esquema da amostra de c-GaN estudada.	19
3.2	Resistividade e concentração em função da temperatura da amostra GN395: a) resistividade, b) e c) concentração.	22
3.3	Curva ajustada da mobilidade em função da temperatura da amostra GN395. No gráfico os círculos representam a curva experimental e a linha contínua o cálculo.	23
3.4	Concentração (p) em função da temperatura das amostras GN15 e GNB96.	25
3.5	Curvas experimentais e teóricas da mobilidade em função da temperatura. Os círculos, triângulos e quadrados representam as curvas experimentais das amostras GN395, GN15 e GNB96, respectivamente. As linhas contínuas e pontilhada os seus ajustes.	27
3.6	Resistividade em função do inverso da temperatura para as amostras: GNSJ359, GNSB374, GNSB385 e GNSB386.	34
3.7	Concentração em função do inverso da temperatura das amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Na figura, o coeficiente angular das curvas, linhas tracejadas, é proporcional à energia de ativação dos aceitadores.	35

3.8	Mobilidade em função da temperatura das amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Na figura representamos com linhas pontilhadas o ajuste da curva para baixas temperaturas e com linhas contínuas o ajuste para altas temperaturas.	36
3.9	Concentração em função do inverso da temperatura para as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Na figura está representada a energia de ativação dos aceitadores calculada para a curva corrigida.	37
3.10	Mobilidade corrigida em função da temperatura para as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Na figura representamos com linhas pontilhadas o ajuste da curva para baixas temperaturas e com linhas contínuas o ajuste para altas temperaturas. Também são mostrados os valores obtidos dos ajustes, ou seja, os valores do parâmetro b	38
3.11	Curva de pressão de vapor de silício e da concentração de portadores, medidas pela técnica Hall como função da temperatura da célula do silício.	41
3.12	Resistividade em função do inverso da temperatura para as amostras de c-GaN:Si, tipo- n	42
3.13	Concentração em função do inverso da temperatura das amostras de c-GaN:Si, tipo- n	42
3.14	Mobilidade em função do inverso da temperatura das amostras c-GaN:Si, tipo- n	43
3.15	Resistividade em função da concentração de portadores para o GaN:Si calculada pelo método GDA. Na figura cada curva foi calculada para uma temperatura diferente. Os valores da temperatura são de cima para baixo: 4, 12, 50, 100, 200 e 300 K	48
3.16	Resistividade em função da concentração de portadores para o InN calculada pelo método GDA. Na figura cada curva foi calculada para uma temperatura diferente. Os valores da temperatura são de cima para baixo: 4, 12, 50, 100, 200 e 300 K	49
3.17	Energia em função da concentração de portadores para o GaN:Si. As curvas pontilhada, contínua e tracejada representam a energia de ionização (calculada através do potencial químico), a energia total da fase metálica (inclui a energia cinética do elétron, a energia de troca e correlação e a energia devido à interação elétron-íon) e a energia da fase isolante, respectivamente.	51

3.18	Energia em função da concentração de portadores para o InN. As curvas pontilhada, contínua e tracejada representam a energia de ionização (calculada através do potencial químico), a energia total da fase metálica (inclui a energia cinética do elétron, a energia de troca e correlação e a energia devido à interação elétron-íon) e a energia da fase isolante, respectivamente.	52
3.19	Energia em função da concentração de portadores, para o AlN. As curvas pontilhada, contínua e tracejada representam a energia de ionização (calculada através do potencial químico), a energia total da fase metálica (inclui a energia cinética do elétron, a energia de troca e correlação e a energia devido à interação elétron-íon) e a energia da fase isolante, respectivamente.	53
3.20	Resistividade em função da temperatura das amostras de c-GaN:Si.	54
4.1	Esquema da amostra de c-AlGaN estudada.	56
4.2	Resistividade em função do inverso da temperatura para as amostras de c-AlGaN.	58
4.3	Concentração em função do inverso da temperatura para as amostras AlGaN484, AlGaN487 e AlGaN490.	59
5.1	Configuração utilizada no experimento Macro-Raman.	63
5.2	Configuração utilizada no experimento Raman para diferentes polarizações.	64
5.3	Frequências w_+ e w_- calculadas para o c-GaN em função da concentração de portadores (n).	67
5.4	Espectros e densidade de estados dos fônons calculadas para o c-GaN. . .	71
5.5	Espectros Raman calculados para o $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ cúbico [135], utilizando diferentes valores da concentração de portadores.	73
5.6	Espectros Raman não polarizados das amostras (c-GaN intrínseco) GN395 e GN15.	74
5.7	Espectros Raman não polarizados das amostras (c-GaN dopadas com Si): a) GNSJ358 e b) GNSB386.	74
5.8	Espectros Raman não polarizados das amostras (c-GaN dopado com Si): a) GNSB349, b) GNSB387, c) GNSB392 e d) GNSB393.	75
5.9	Espectros Raman das amostras: i) GN395 e ii) GNSB386. As curvas foram obtidas utilizando as configurações de espalhamento: (a) $z[xx]\bar{z}$ e (b) $z[xy]\bar{z}$.	76
5.10	Espectros Raman da amostra GNSJ393 para diferentes configurações de espalhamento. As curvas foram obtidas utilizando as configurações de espalhamento: (a) $z[xx]\bar{z}$ e (b) $z[xy]\bar{z}$	76

5.11	Espectros Raman das amostras de $Al_yGa_{1-y}N$ obtidos à temperatura de 300 K e 10 K em função da composição da liga (y). As setas para os modos TO e LO indicam os valores calculados [54].	81
5.12	Espectros Raman da amostra AlGa _N 490 em função da energia de excitação do laser a $T = 300 K$. A seta para o modo LO (AlGa _N) indica o valor calculado [54].	82
5.13	Espectros Raman polarizados das amostras AlGa _N 488 e AlGa _N 490 para diferentes configurações de espalhamento. As curvas foram obtidas utilizando as polarizações: (a) $z[xx]\bar{z}$ e (b) $z[xy]\bar{z}$	83
1	Arranjo experimental utilizado nas medidas Hall.	88
2	Arranjo experimental utilizado na configuração de Van der Pauw. Para medir a resistividade e constante Hall são empregadas as configurações superior e inferior, respectivamente.	90
3	Esquema das linhas de deslocações.	102
4	Na figura estão representadas duas camadas condutoras em contato. Cada camada caracteriza-se por possuir sua própria resistividade (ρ), concentração (n) e mobilidade (μ).	108

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros principais dos nitretos hexagonais (valor calculado (cal) e valor obtido experimentalmente (exp)).	3
1.2	Parâmetros principais dos nitretos cúbicos (valor calculado (cal) e valor obtido experimentalmente (exp)).	4
2.1	Valores da constante de rede do InN cúbico. Estes valores foram determinados teoricamente e experimentalmente por diferentes autores.	8
2.2	Valores das frequências dos fônons TO (transversal-óptico) and LO (longitudinal-óptico) determinados experimentalmente e teoricamente por diferentes autores para o c-InN em Γ	8
2.3	Resistividade, concentração e mobilidade para as temperaturas 0,35 K e 20 K para o c-InN.	15
3.1	Parâmetros utilizados durante o crescimento das amostras c-GaN. Apresentamos na tabela a temperatura do substrato (T_{subst}), a temperatura da célula de gálio (T_{Ga}) e a espessura das camadas (E_{sp}).	20
3.2	Medidas de resistividade (ρ), concentração de buracos (p) e mobilidade (μ) das amostras c-GaN tipo- p . Os valores foram obtidos para $T = 300 K$	20
3.3	Parâmetros do GaN utilizados na solução numérica da equação de transporte. Na tabela denotamos por: m_{hh} (massa efetiva dos buracos), m_e (massa do elétron) E_{LO} (energia do fônion longitudinal-óptico), d (densidade), v (velocidade do som), gap (energia do gap no ponto Γ), a (constante de rede), $\epsilon(\infty)$ (constante dielétrica para altas frequências), $\epsilon(0)$ (constante dielétrica estática), ϵ_0 (permissividade do vácuo), e_{14} (constante piezométrica), e E_{1h} (energia do potencial de deformação acústico).	24
3.4	Parâmetros utilizados durante o crescimento das amostras c-GaN:Si. Na tabela estão reportadas a temperatura do substrato (T_{subst}), a temperatura da célula de gálio (T_{Ga}), a temperatura da célula de silício (T_{Si}), a potência da fonte de radio frequência (P_w), e a espessura das camadas (E_{sp}), utilizadas durante o crescimento das amostras.	30

3.5	Medidas de resistividade (ρ), concentração (p, n) e mobilidades (μ) das amostras c-GaN:Si. Os valores foram obtidos para $T = 300 K$	33
3.6	Valores obtidos para o parâmetro b dos ajustes das curvas de mobilidade em função da temperatura, para as amostras GNSJ359, GNSB374 e GNSB385. Estes valores são obtidos para as curvas sem correção e com correção, nos diferentes intervalos de temperatura.	39
3.7	Valores da energia de ionização do doador (E_D), constante dielétrica estática ($\epsilon(0)$), raio efetivo (a^*) e massa efetiva (m^*), utilizados no cálculo da transição metal-semicondutor (concentração crítica (N_c)) para GaN:Si, InN e AlN.	50
4.1	Parâmetros utilizados para crescer as camadas de c-AlGaN. Na tabela reportamos a temperatura do substrato (T_{subst}), o fluxo de átomos de gálio (f_{Ga}) e o fluxo de átomos de alumínio (f_{Al}) utilizados durante o crescimento.	56
4.2	Valores medidos (pela técnica Hall) de resistividade, concentração e mobilidade para as amostras de $Al_yGa_{1-y}N$ em função da composição da liga (y).	58
5.1	Regras de seleção Raman. A notação utilizada para as direções é $x[100]$, $y[010]$, $z[001]$, $x'[110]$ e $y'[1\bar{1}0]$	65
5.2	Valores calculados para o w_{TO} e w_{LO} [54] do $Al_yGa_{1-y}N$ em função da composição da liga (y).	79

Lista de Publicações do autor

I.1 Artigos relacionados com a tese

- 1 . **Electrical properties of cubic InN and GaN epitaxial layers as a function of temperature**, 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. 595, W3-40 (2000).
- 2 . **Overdamped Electron Plasma Oscillations in cubic $Al_xGa_{1-x}N$ Layers Observed by Raman Scattering Spectroscopy**, J.R.L. Fernandez, A. Tabata, V.A. Chitta, D.J. As, T. Frey, O.C. Noriega, M.T.O. Silva, E. Abramof, D. Schikora, K. Lischka and J.R. Leite, Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP conf. series1, 661 (2000).
- 3 . **Structural and vibrational properties of molecular Beam epitaxy grown cubic $(Al,Ga)N/GaN$ heterostructures**, T. Frey, D.J. As, M. Bartels, A. Pawlis, K. Lischka, A. Tabata, J.R.L. Fernandez, M.T.O. Silva, J.R. Leite, J. Appl. Phys. **89**, 2631 (2001).
- 4 . **Electrical resistivity and band-gap shift of Si-doped GaN and metal-nonmetal transition in cubic GaN , InN and AlN systems**, J.R.L. Fernández, C. Moysés Araújo, A. Ferreira da Silva, J.R. Leite, Bo E. Sernelius, A. Tabata, E. Abramof, V.A. Chitta, C. Persson, R. Ahuja, I. Pepe, D.J. As, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, J. Cryst. Growth **231**, 420 (2001).
- 5 . **MBE growth of cubic $Al_yGa_{1-y}N/GaN$ heterostructures-structural, vibrational and optical properties**, D.J. As, T. Frey, M. Bartels, K. Lischka, R. Goldhahn, S. Shokhovets, A. Tabata, J.R.L. Fernandez and J.R. Leite, J. Cryst. Growth **230**, 421 (2001).
- 6 . **Electrical resistivity, MNM transition and band-gap narrowing of cubic $GaN:Si$** , C. Moysés Araújo, J.R.L. Fernández, A. Ferreira da Silva, I. Pepe, J.R. Leite, Bo E. Sernelius, A. Tabata, C. Persson, R. Ahuja, D.J. As, D. Schikora and K. Lischka, Microelectronic Journal, in press.

7 . Hole mobility in zincblende GaN , Clóves G. Rodrigues, J.R.L. Fernandez, Valder N. Freire, Áurea R. Vasconcellos, J.R. Leite, V.A. Chitta and Roberto Luzzi, Phys. Rev. B (2001)-submitted.

8 . Raman study of collective plasmon-LO phonon excitations in cubic GaN and $Al_xGa_{1-x}N$ epitaxial layers, Yu. A. Pusep, M.T.O. Silva, J.R.L. Fernandez, V. A. Chitta and J. R. Leite, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, Appl. Phys. Lett. (2001)-submitted.

I.2 Outros artigos

9 . Characterization of GaAs Layers grown by Molecular Beam Epitaxy, J. Fuentes, R. León, A. Montaigne, P.P. Gonzalez, A. Serra, A. Egorov, J. Mendoza, J. L. Peña-Bartolo and P. Bartolo, American Institute of Physics, conference proceedings 378 Surface, Vacuum and their applications, Woodbury, New York, 245 (1996).

10 . Preparation and characterization of tin oxide thin films by Pulsed Laser Deposition, L. Ponce, E. Jiménez, R. León, T. García, J. L. Peña, P. Bartolo-Pérez, R. Machorro, J. Siqueiros, L. Cota-Araiza and M. H. Farías, American Institute of Physics, conference proceedings 378 Surface, Vacuum and their applications, Woodbury, New York, 165 (1996).

11 . Investigation of the structural properties of MBE grown ZnSe/GaAs heterostructures, I. Hernández-Calderón, E. López-Luna, J. Luyo, M. Meléndez-Lira, O. de Melo, P. Díaz, L. Hernández, J. Fuentes, R. León, H. Sitter, J. Cryst. Growth **175/176**, 571 (1997).

12 . Silicon surface texturing by pulsed laser, L. Ponce, A. Castellanos, M. Arronte, T. Flores, E. Rodriguez, R. Leon, A. Montaigne, Revista de Metalurgia **34**, 144 (1998).

Separatas dos artigos publicados e submetidos

ELECTRICAL PROPERTIES OF CUBIC InN AND GaN EPITAXIAL LAYERS AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

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

*Instituto de Física da USP, C.P. 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil,
rafael@macbeth.if.usp.br

**Universidade São Francisco, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas,
13251-900 Itatiba, SP, Brazil

***Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE-LAS), C.P. 515,
12201-970 São José do Campos, SP, Brazil

****Universität Paderborn, FB-6 Physik, Warburger Strasse 100, D-33095 Paderborn,
Germany

Cite this article as: MRS internet J. Nitride Semicond. Res. **595**, W3-40 (2000).

ABSTRACT

Carrier concentration and mobility were measured for intrinsic cubic InN and GaN, and for Si-doped cubic GaN as a function of temperature. Metallic n-type conductivity was found for the InN, while background p-type conductivity was observed for the intrinsic GaN layer. Doping the cubic GaN with Si two regimes were observed. For low Si-doping concentrations, the samples remain p-type. Increasing the Si-doping level, the background acceptors are compensated and the samples became highly degenerated n-type. From the carrier concentration dependence on temperature, the activation energy of the donor and acceptor levels was determined. Attempts were made to determine the scattering mechanisms responsible for the behavior of the mobility as a function of temperature.

INTRODUCTION

In the past few years nitride-based nanostructures have been successfully used in the fabrication of optoelectronic devices as well as in the development of high frequency and high-temperature electronic devices [1-4]. Most of the applications made so far are based on the hexagonal (h) phase of the nitride materials. However, cubic (c) GaN/GaAs (001) layers grown by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) and by plasma assisted molecular beam epitaxy (MBE) have recently been used to fabricate p-n junction light emitting diodes [5-6]. In order to improve on the performance of these devices, further studies of the optical and electrical properties of the nitride layers are required. Particularly, the improvement of the n- and p-type doping levels and carrier mobilities in these layers is a crucial task for the device technology, mainly for that involving the cubic phase of the materials [7,8].

In the present work measurements of carrier concentrations and mobilities of unintentionally doped c-InN and c-GaN MBE grown epitaxial layers are performed as a function of temperature. c-GaN samples doped with silicon are also investigated in the temperatures range 10 to 350K. The carrier concentrations and mobilities obtained for the

cubic (zinc-blend) InN and GaN layers are compared with the results available for the corresponding hexagonal (wurtzite) nitride samples.

SAMPLES

The c-InN sample was grown on GaAs/InAs buffer layers firstly grown on GaAs (001) substrate by plasma-assisted MBE. We have used a Riber 32-system equipped with elemental sources of Ga, As, In, Si and an Oxford Research CARS25 radio frequency plasma source for the reactive nitrogen. After the growth of the GaAs buffer layer at a temperature of 610°C, we grew a 300nm layer of InAs at a temperature of 480°C under (2x4) reconstruction. The growth of the InN layer, with about 300nm width, was performed at a reduced temperature of 450°C. Further details about the growth of the c-InN layer are given in Refs. [9,10]. The same Riber 32-system was used to grow the intrinsic and the Si-doped c-GaN layers on GaAs (001) substrates. Elemental Si was evaporated at source temperatures between 750°C and 1100°C.

The widths of the c-GaN layers are of about 0.8 μm [8,11]. To perform the electrical characterization of the samples we have used Hall-effect measurements as a function of temperature at a 0.5T magnetic field. Ohmic contacts using In were accomplished according to Van der Pauw geometry. The characteristics of our samples are shown in Table I.

Table I – Characteristics of the cubic nitride samples: N_D is the nominal silicon concentration, n and p are the measured electron and hole concentrations at 300K, respectively.

Sample	N_D (cm^{-3})	n (cm^{-3})	p (cm^{-3})
c-InN	intrinsic	5×10^{20}	
c-GaN	intrinsic		1×10^{16}
c-GaN:Si			
#1	3.7×10^{17}		2.2×10^{16}
#2	1.2×10^{19}		7.0×10^{16}
#3	1.2×10^{19}		7.0×10^{16}
#4	2.6×10^{19}	1.1×10^{19}	
#5	5.5×10^{19}	2.6×10^{19}	
#6	1.2×10^{20}	7.2×10^{19}	
#7	2.6×10^{20}	8.0×10^{19}	
#8	2.6×10^{20}	1.0×10^{20}	
#9	2.6×10^{20}	1.2×10^{20}	

INTRINSIC c-InN

The measured carrier concentration in the unintentionally doped c-InN layer as a function of inverse temperature is shown in Fig.1. High-electron concentrations of the order of 10^{20} cm^{-3} were found in the range of temperature from 10 to 300K. This metallic behavior was also observed in MOCVD grown h-InN layers and attributed to the presence of native nitrogen vacancies in the sample [12]. The same behavior was also observed for

metal organic MBE grown c-InN [13]. Fig. 1 shows that a sharp increase of the electron concentration occurs when the temperature raises above 200K. This behavior which was not observed in the h-InN layers may indicate that another deeper donor level, with activation energy of about 94,5 meV, exists in our c-InN layer. It is well known that ab initio calculation lead to zero or negative gap values for the InN binary compound. This fact has hindered severely our knowledge about native defects in this material from theory. On the other hand, very few attempts have been made so far to grow c-InN films [9]. Thus, systematic effort is required to identify the origin of the defects or impurities, which give rise to such high electron concentrations observed in our c-InN layer.

The electron mobilities measured by us in the c-InN layer as a function of temperature are shown in Fig.2. In the temperature range of 10 to 260K the measured mobilities are one order of magnitude smaller than those observed for the h-InN films [12]. This probably indicates the best quality of the hexagonal films. Above 200K a decrease of the mobilities follows the sharp increase in the concentrations. Attempts were made to adjust the observed behavior of the mobilities to different scattering and screening mechanisms. We expect that impurity scattering is involved in the changes of the mobility at lower temperatures and scattering by phonons is active at higher temperature, although the T dependencies obtained by us deviate from the expected ones for these mechanisms. Further investigations of both, h-InN and c-InN films are required to understand and control their electrical properties.

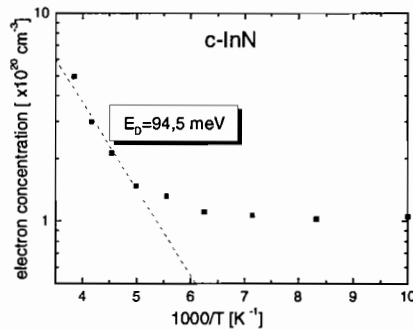


Figure 1: Electron concentration as a function of temperature for the intrinsic c-InN. The dashed line is used to calculate the activation energy $E_D=94.5$ meV.

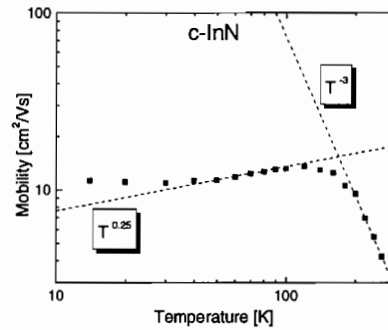


Figure 2: Mobility as a function of temperature for the intrinsic c-InN.

INTRINSIC c-GaN

The Hall carrier concentration measured as a function of temperature for the nominally undoped c-GaN sample is shown in Fig. 3. Due to the presence of an intrinsic acceptor level a background hole concentration is obtained. This concentration increases from $p=3.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ at 100 K (not shown in the Figure) to $p=2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for $T=350$ K. The carrier concentration behavior near the room temperature region allows us to determine an activation energy of $E_A=166$ meV for the involved acceptor. Therefore, we

can estimate an acceptor concentration of $N_A \approx 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for this nominally undoped sample. The measured hole mobility is presented in Fig. 4 as a function of temperature. The mobility initially increases with temperature reaching a maximum value of $1250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at $T=120 \text{ K}$ and then decreases to a value of $283 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at room temperature. As can be seen in Fig. 4, the $T^{3/2}$ behavior, shown at low temperature, suggest that in this region the mobility is limited by ionized impurity scattering. Above 120 K the decrease of mobility, proportional to $T^{-3/2}$, is probably due to phonon scattering.

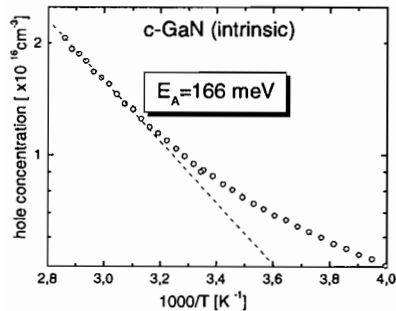


Figure 3: Hole concentration as a function of temperature for the intrinsic c-GaN. The dashed line is used to calculate the activation energy $E_A=166 \text{ meV}$.

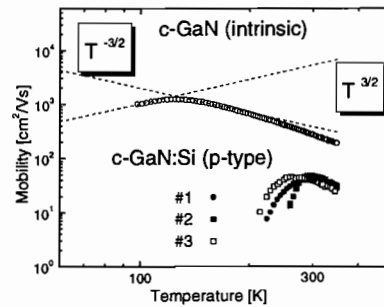


Figure 4: Mobility as a function of temperature for the intrinsic c-GaN (opened circle) and for the lightly doped c-GaN:Si (closed circles, closed squares, and opened squares).

LIGHTLY DOPED c-GaN:Si

We expect to obtain n-type conductivity for c-GaN when it is doped with Si. Contrary to that, p-type conductivity is measured for samples with a Si concentration below $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. This is due to the fact that the acceptor background, present in intrinsic c-GaN, is not yet completely compensated for these concentrations. The hole concentrations measured for the samples #1, #2, and #3 are shown in Fig. 5. They all present the same behavior as a function of temperature, i.e., a decreasing of concentration as the temperature is lowered passing by a minimum and then increasing again when the temperature is further decreased. From the decrease of the concentration in the region near the room temperature an activation energy can be calculated yielding the values of 157 , 154 , and 171 meV for the samples #1, #2, and #3, respectively. All these values are very close to the activation energy measured for the acceptor level of the intrinsic c-GaN. This allows us to infer that the same acceptor level provides the measured high

temperature hole concentrations in these samples. The increase of concentration at low temperature is probably due to a frozen of the carriers into a localized level. The shape of the mobility measured as a function of temperature (Fig. 4) is very similar to that presented by the intrinsic c-GaN. Nonetheless, the mobilities are much smaller and the $T^{3/2}$ (low temperature) and $T^{-3/2}$ (high temperature) dependence cannot describe their behavior anymore. This indicates that besides the scattering mechanisms described above, other mechanisms are involved.

HEAVILY DOPED c-GaN:Si

When the Si concentrations in c-GaN are higher than $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a n-type conductivity is obtained. For these concentrations the acceptor level is completely compensated and we have a degenerated semiconductor. The electron concentration as a function of temperature measured for samples #4 to #9 is shown in Fig. 6. A metallic behavior can be observed, since the electron concentration does not change as the temperature is varied, which is typical of highly degenerated semiconductors.

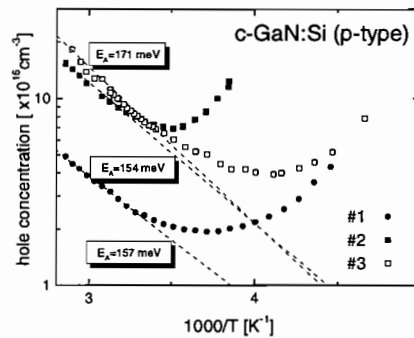


Figure 5: Hole concentration as a function of temperature for the lightly doped c-GaN:Si. The dashed lines are used to determine the activation energies.

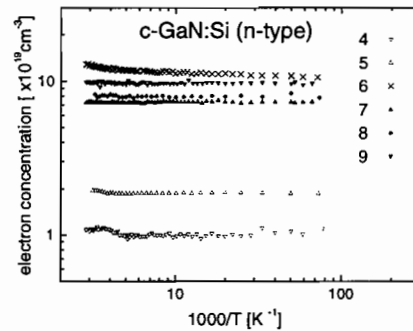


Figure 6: Electron concentration as a function of temperature for heavily doped c-GaN:Si.

CONCLUSIONS

Cubic InN and GaN binary semiconductor compounds were investigated by Hall effect measurements as a function of temperature. The InN sample shows a very high electron concentration ($n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). At temperatures above 200K, a donor with an activation energy of $E_D = 94.5 \text{ meV}$ leads to a sharp increase of the electron concentration. The mobility at low temperature increases with $T^{1/4}$ while a decrease with T^{-3} is observed at a high temperature region. Nominally undoped c-GaN shows a p-type background concentration which varies from 10^{13} to 10^{16} cm^{-3} as the temperature is raised. The mobility dependence on temperature suggests that dislocations and ionized impurities are

the scattering mechanisms at low temperature ($T^{3/2}$), while phonon scattering is the dominant one at a high temperature ($T^{-3/2}$). Si-doped c-GaN has p-type conductivity for Si-doping concentration below $N_D \approx 1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, and is highly n-type degenerated for $N_D \geq 1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The behavior of the mobility as a function of temperature for the p-type c-GaN:Si is similar to that observed for the undoped sample, but its behavior is no longer described by $T^{3/2}$ and $T^{-3/2}$, indicating that other scattering mechanisms like dislocation scattering are taking place in our samples.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed with partial support of a "CAPES/DAAD/PROBRAL" project within the Brazil/Germany scientific collaboration program. The authors also acknowledge financial support from FAPESP (Brazilian funding agency) and DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft).

REFERENCES

1. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
2. S. Nakamura, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, R27 (1999).
3. M.A. Khan, J.N. Kuznia, D.T. Olson, W.J. Schaff, J.W. Burm, and M. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1121 (1995).
4. I.P. Smorchkova, C.R. Elsass, J.P. Ibbetson, R. Vetry, B. Heying, P. Fini, E. Haus, S.P. DenBaars, J.S. Speck, U.K. Mishra, *J. Appl. Phys.* **86**, 4520 (1999).
5. 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).
6. D.J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbers, J. Mimkes, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* (in press).
7. L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, L.E. Ramos, A. Tabata, J.L.P. Castineira, and D.J. As, *phys. stat. Sol. (b)* **216**, 541 (1999).
8. D.J. As, D. Schikora, A. Greiner, M. Lübbers, J. Mimkes, and K. Lischka, *Phys. Rev.* **B54**, R11 118 (1996).
9. A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D.J. As, and K. Lischka, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 396 (1999).
10. A. Tabata, A.P. Lima, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
11. 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 Symp. Proc. Vol. 595* (2000) paper W3. 81.
12. N. Miura, H. Ishii, A. Yamada, M. Konagai, Y. Yamauchi, and A. Yamamoto, *Jpn. Appl. Phys.* **36**, L256 (1997).
13. W. Geerts, J.D. Mackenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, and T. Schmiedel, *Solid State Electronics*, **39**, 1289 (1996).

Overdamped Electron Plasma Oscillations in Cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Layers Observed by Raman Scattering Spectroscopy

J.R.L. FERNANDEZ^{1*}, A. TABATA¹, V.A. CHITTA¹, D.J. AS², T. FREY², O.C. NORIEGA¹, M.T.O. SILVA¹, E. ABRAMOF³, D. SCHIKORA², K. LISCHKA², and J.R. LEITE¹

¹ Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

² Universität Paderborn, FB-6 Physik, D-33095 Paderborn, Germany

³ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE-LAS), CP 515, 12201-970 São José dos Campos, SP, Brazil

Longitudinal-optic (LO) phonon-plasmon coupled modes in n-type cubic (c-) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ epitaxial layers are investigated by Raman scattering measurements. The samples were grown by molecular beam epitaxy on GaAs(001) substrates using a radio-frequency plasma nitrogen source. The nominally undoped layers show high electron concentrations ($n \approx 10^{20} \text{cm}^{-3}$), displaying a metallic behavior in the range of temperature from 15 to 300K. The high electron concentrations and low electron mobilities in our samples are such that the c- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers are overdamped plasma systems which are confirmed by line shape analysis of the measured Raman spectra.

KEYWORDS: Raman spectroscopy, cubic AlGa_xN, GaN, molecular beam epitaxy, Hall-effect, phonon-plasmon coupling

1. Introduction

Nanostructures based on the group-III nitride semiconductors have been extensively used in the past few years in the fabrication of optoelectronic devices operating in the green-blue-UV region of the spectrum¹. As wide band-gap materials, they also have been successfully used to fabricate high voltage, high temperature, and high frequency electronic devices.²⁻⁴ Although almost all the applications made so far are based on the hexagonal (h-) phase of the materials, recently cubic (c-) GaN layers grown on GaAs(001) substrates have been used to make p-n junction light emitting diodes.^{5,6} It is well established now that the growth of cubic nitride-based layers and the investigation of their properties are highly desirable under both, basic and applied points of view.⁷ In the present work free-carrier gas systems are investigated in n-type c- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ epitaxial layers. The Raman scattering technique is used to observe longitudinal-optic (LO)-phonon-plasmon coupled modes originated from the high-concentration electron gas present in the non intentionally doped samples.⁸

The magnitude of plasmon damping observed by Raman scattering in n-type h-GaN and c-GaN has been subject of recent discussion in the literature.⁹⁻¹² For high electron concentrations (10^{18} - 10^{19}cm^{-3}) and low electron mobilities, the plasmon damping constant Γ is expected to be larger than the plasma frequency ω_p and the electron gas behaves as an overdamped plasma system. The observation of this regime has been reported for h- and c-GaN epitaxial layers.^{10,12} For relatively low concentration and high mobility of the electron carriers, the regime $\Gamma < \omega_p$ is reached and the free-electron gas behaves as an underdamped plasma system. Such behavior has been observed in high quality n-type h-GaN epitaxial layers with carrier densities in the range of 10^{17} - 10^{18}cm^{-3} .⁹

Hall-effect measurements carried out by us for the c- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers lead to electron concentrations in the range of 10^{20} to 10^{21}cm^{-3} . The observed electron mobilities are lower than about $20 \text{cm}^2/\text{Vs}$. As a consequence, a broad band covering a large region between the transverse-optic

(TO) and LO phonon frequencies of the alloy is observed in the Raman spectra of the layers. A spectral line shape analysis shows that this band arises from overdamped plasmon-phonon scattering dominated by a charge-density-fluctuation (CDF) mechanism.

2. Sample Preparation

The c- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ layers ($0.07 < x < 0.25$) were grown on GaAs(001) substrates by molecular beam epitaxy (MBE) using Al, Ga and As conventional solid source effusion cells and a radio-frequency plasma nitrogen source. The c-GaN buffer layers were grown at 720°C with a thickness of about 350nm. The c-AlGa_xN layers were grown at higher temperature of $T=835^\circ\text{C}$. The growth rate of the AlGa_xN layers was about 80nm/h. The growth front was continuously monitored by reflection high electron diffraction (RHEED) and the diffraction patterns exhibit a cubic symmetry along all major azimuths. Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) experiments were carried out for an accurate determination of the alloy composition in the films¹³ and high resolution X-ray diffraction (HRXD) measurements were made to monitor the cubic structure and crystalline quality of the c- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ layers. Details of the growth procedure and structural analysis of the samples are being reported on Ref. 14.

3. Electrical Measurements

The resistivity of the c- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ layers as a function of inverse temperature is shown in Fig. 1. The nominally undoped samples show metallic behavior in the range of temperature from 15 to 300K. The Hall carrier concentration n and mobility μ as a function of temperature for the layers were also measured and the obtained results at 300K are shown in Table I. The Hall-effect measurements were made with the standard square shaped samples van der Pauw geometry. It has been shown that c-GaN and c-InN can be easily grown as n-type layers.^{15,16} At the beginning, N vacancies were associated to this property, however, there is a consensus now that the O replacing N should be the active shallow

*E-mail address: rafael@macbeth.if.usp.br

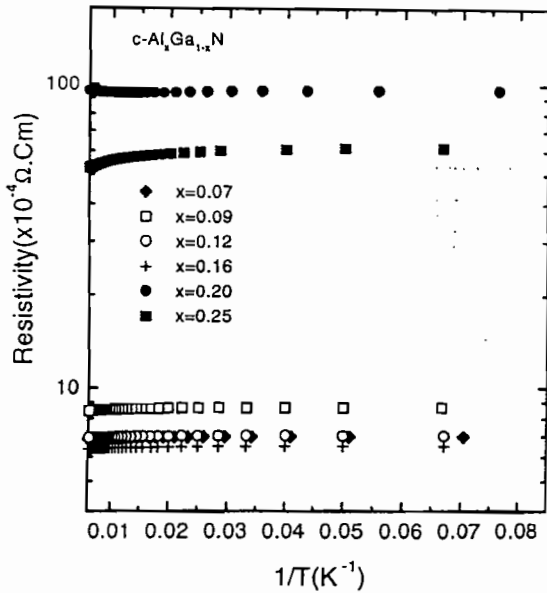


Fig. 1. Resistivity as a function of inverse temperature for the $c\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers. The alloy composition of each sample is indicated.

Table I – Electron concentration, n , mobility μ and TO phonon frequency at Γ for the $c\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ layers.

x	$n(10^{20}\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	TO(cm^{-1})
0.07	4.12	21.76	559
0.09	3.44	21.35	560
0.12	6.06	14.82	564
0.16	6.20	15.89	567
0.20	1.32	5.50	569
0.25	26.4	0.52	570

donor in these materials. O is related to the strong n-type doping observed in nominally undoped h-AlGaN alloys.²⁾ Probably O is also related to the origin of the high-doping level found in our samples. Although there have been several reports on the behavior of O in h-AlGaN, no such studies exist so far for the cubic modification of the alloy. These investigations are highly desirable.

4. Micro-Raman Spectra

The micro-Raman experiments were carried out at room temperature using a T64000 Jobin-Yvon Raman system with a charge coupled device as a detector. The 2.41, 2.52 and 2.70eV lines from an argon-ion laser are employed as the excitation and the power was kept below 3mW. The microscope objective in the apparatus allows the laser beam to be focused on a spot of about 2 μm . The measurements were carried out in backscattering from (001) surface. The incident radiation is polarized along the [110] crystallographic direction and no analyser is used in the scattered light path.

Fig.2 shows the micro-Raman spectra of the $c\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$ layer recorded for three different excitation energies. Similar results were obtained for the other samples. The c-GaN phonon frequencies 555 cm^{-1}

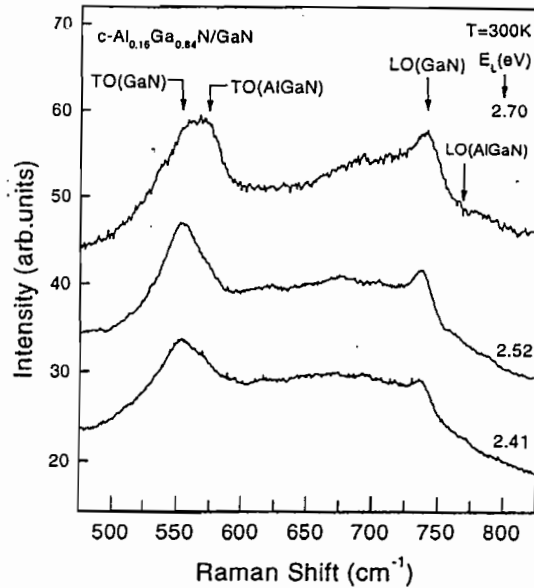


Fig. 2. Room temperature micro-Raman spectra of the $c\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$ sample recorded for three different excitation energies E_L .

(TO) and 741 cm^{-1} (LO) are clearly identified in the spectra.¹⁷⁾ We were able to identify for all analysed layers the TO phonon frequency of the alloy as indicated in the Figure. Assuming Lorentzian line shapes the observed TO peaks for the alloys were fitted after background subtraction and their frequencies were determined and listed in Table I. A good agreement is found between the values of the TO frequencies obtained by us and those recently determined by Raman measurements on $c\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers grown by MBE on c-SiC/Si substrates.¹⁸⁾ The LO phonon frequency of the alloy does not appear in our spectra. The indication made in Fig. 2 refers to the result reported in Ref. 18. By focusing the laser beam at different spots on the sample, we observe that the broad band appearing in the central part of the spectra changes its relative intensity and width. Micro-Raman is probing the spatial distribution of electron concentration in the layers through the charge density dependent LO phonon-plasmon coupled modes.⁹⁾

5. Line Shape Analysis

In this section we perform the simulation of the Raman spectra of the $c\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers by adopting a theoretical approach suitable to describe the overdamped plasma excitations within the framework of the CDF mechanism.^{8,12)} We show the results of our analysis for the sample $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ layer. We start by comparing the values of $\Gamma = e/\mu m^*$ and $\omega_p = (e^2 n / \epsilon_0 \epsilon(\infty) m^*)^{1/2}$ for this sample. The values 0.15-0.22 were reported for the electron effective mass m^* in c-GaN, in units of electron rest mass.¹⁹⁾ For the c-AlN compound the value m^* is reported as 0.19.²⁰⁾ We use the value $m^* = 0.20$ for the calculation of Γ and ω_p for the alloy. The values $\epsilon(\infty) = 5.0$ and 4.68 have been reported for the dielectric constants of c-GaN and h-AlN, respectively.^{19,21)} The value 4.8 was adopted by us for $\epsilon(\infty)$ of the alloy, leading to the results

$\Gamma=8.5 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ and $\omega_p=3.3 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ for the $c\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ sample. Thus, we expect that the main features observed in the Raman spectra of the $c\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ layer should be simulated by assuming it as an overdamped plasma system.

The total dielectric function of the coupled plasmon-optical phonons is given by

$$\varepsilon(q, \omega) = \varepsilon(\infty) + \chi_L(\omega) + \chi(q, \omega) \quad (1)$$

$$\chi_L(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2)$$

$$\chi(q, \omega) = \frac{(1 + \frac{i\Gamma}{\omega}) \chi^o(q, \omega + i\Gamma)}{1 + (\frac{i\Gamma}{\omega}) \frac{\chi^o(q, \omega + i\Gamma)}{\chi^o(q, 0)}} \quad (3)$$

where $\chi_L(\omega)$ and $\chi(q, \omega)$ are the phonon and electron dielectric functions, respectively. The $\chi(q, \omega)$ was calculated using the Lindhard-Mermin expression where $\chi^o(q, \omega)$ is the Lindhard expression for a parabolic conduction band and $T=0$.^{22,23)}

$$\chi^o(q, \omega) = \frac{3\omega_p^2}{(qV_F)^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{8z} \{1 - (z-u)^2\} \ln\left(\frac{z-u+1}{z-u-1}\right) + \frac{1}{8z} \{1 - (z+u)^2\} \ln\left(\frac{z+u+1}{z+u-1}\right) \right] \quad (4)$$

$$z = \frac{q}{2k_F}$$

$$u = \frac{\omega + i\Gamma}{qV_F}$$

where k_F , V_F and γ are the Fermi wavevector, Fermi velocity, and phonon damping constant.

To calculate the Raman spectrum we integrate the response function, $L(q, \omega)$, with a weight $F(q)$ from zero to q_{\max} , which corresponds to the decrease in the electron-phonon coupling with increasing q .

$$I(\omega) = \int_0^{q_{\max}} L(q, \omega) F(q) dq \quad (5)$$

In our case we assume the CDF scattering mechanism,

$$L(q, \omega) = q^2 (1 - e^{-\hbar\omega/K_B T})^{-1} \left(\frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \right) \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right) \quad (6)$$

$$F(q) = \left(\frac{4\pi}{q^2 + q_{FT}^2} \right)^2 \quad (7)$$

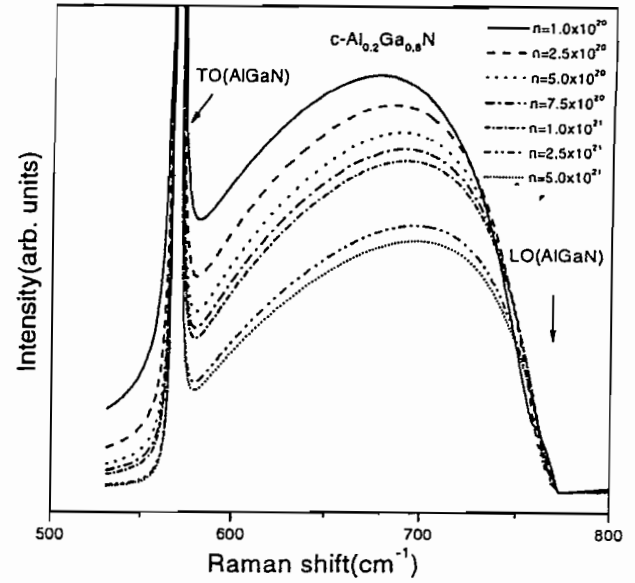


Fig 3. Line shape simulation of the Raman spectra for the $c\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ alloy. Different values of electron concentration (cm^{-3}) were considered in the calculations.

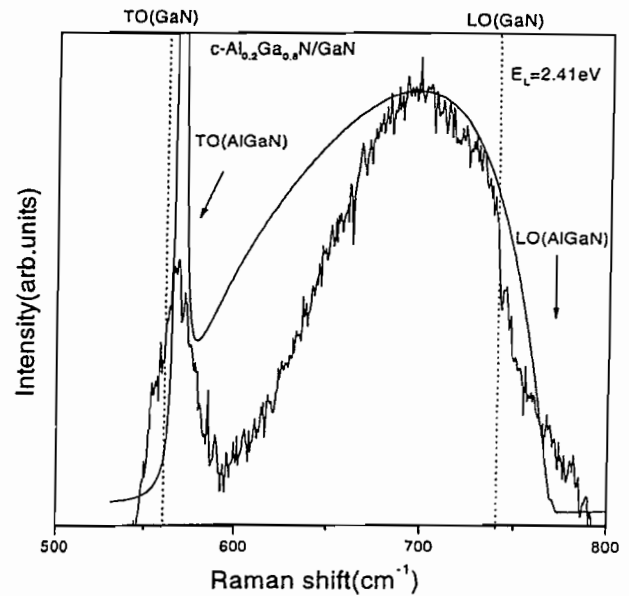


Fig. 4. Micro-Raman spectrum of the $c\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ layer recorded for $E_L=2.41\text{eV}$. The smooth solid line is the theoretical simulation of the spectrum. The dashed lines denote the TO and LO frequencies of $c\text{-GaN}$.

We adopt a Fourier transform of a Yukawa potential due to the high electron concentration in the layer. The $F(q)$ term takes into account q nonconservation mechanism. In Eq.(7), q_{FT} is the Fermi-Thomas screening wave vector.

The Raman spectra of the $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ alloy layer simulated according to Eq.(5) is show in Fig. 3 for several values of the carrier concentration in a high level doping regime. The values of the parameters m^* , $\varepsilon(\infty)$, Γ and TO frequency used to calculate $I(\omega)$ for this layer are already given in the text. For the alloy LO frequency, we took the value 770cm^{-1} according to Ref.18 and the phonon damping constant γ was taken as 0.01cm^{-1} . The cutoff wave vector $q_{\max}=5.0 q_{FT}$ was assumed as the superior

limit of the integral in Eq.(5). No significant changes in the line shapes occur if larger values of q_{\max} are used. As observed in our experiments, the calculated Raman spectra are dominated by a broad band lying between the alloy TO and LO frequencies. The comparison between the room temperature micro-Raman spectrum recorded at $E_L=2.41\text{eV}$ for the c- $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ layer with the result of the theoretical simulation is made in Fig. 4. The line shape was calculated assuming $n=2.5\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ which is much higher than the measured value listed in Table I. However, we have to take into account the fact that Hall-effect measurement leads to an averaged value for the concentration while micro-Raman is probing a small region of the sample where the concentration can be higher.

6. Conclusions

Cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ layers ($0.07 < x < 0.25$) grown by MBE on $\text{GaAs}(001)$ substrates were investigated by micro-Raman scattering. The TO frequencies at Γ for the alloy were determined and a good agreement with the TO phonon mode frequencies previously reported was found. The LO phonon mode of the alloy was not identified in the spectra. In our analysis of the data, we assume for the frequency of the LO mode values recently reported in the literature. The main feature of all the observed micro-Raman spectra is the presence of a broad band covering a large region between the TO and LO phonon frequencies of the alloy. We interpret this band as originated from LO phonon-plasmon coupling from an overdamped high-concentration free-electron gas plasma present in our layers.

Theoretical line shape simulations of the Raman spectra of the c- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys were performed by assuming that the charge-density-fluctuation is the dominant mechanism in the scattering process. The calculated line shapes of the alloys Raman spectra are quite similar to the line shapes of the spectra taken from our samples. The best agreement between theory and experiment is reached when the spectra are recorded using the lower excitation energy $E_L=2.41\text{eV}$. For excitation energy $E_L=2.70\text{eV}$, which is closer to the alloy band gap, the impurity-induced Fröhlich mechanism plays a role and the calculated line shapes start to deviate from those observed from experiment. Recent Raman scattering data have shown that the c- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy is a two (one) phonon mode system for TO(LO).¹⁸⁾ The AlN-related TO phonon frequency reported ($\approx 650\text{cm}^{-1}$) lies just in the region where the broad bands arise in our experiments. We do not detect the AlN-related TO phonon modes of the alloy in the micro-Raman spectra of our layers. In our line shape analysis we are taking into account only the TO mode observed by us in the Raman spectra.

Acknowledgments

This work was performed with support from CNPq, CAPES and FAPESP (Brazilian funding agencies) and DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft).

- 1) S. Nakamura and G. Fasol: *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- 2) B. Monemar: *J. Mater. Sci.* **10** (1999) 227.
- 3) S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul and F. Ren: *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 1.
- 4) J.W. Orton and C.T. Foxon: *Rep. Prog. Phys.* **61** (1998) 1.
- 5) 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** (1999) 2498.
- 6) D.J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbbers, J. Mimkes and K. Lischka: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 13.
- 7) 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. Engineer.* **B59** (1999) 298.
- 8) G. Abstreiter, M. Cardona and A. Pinczuk: *Light Scattering in Solids IV*, edited by M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1984) p.5.
- 9) H. Harima, H. Sakashita and S. Nakashima: *Mater. Sci. Forum* **264-268** (1998) 264.
- 10) T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide and K. Manabe: *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1098.
- 11) P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio, J.C. Chervin, T. Suski, I. Grzegory and S. Porowski: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2524.
- 12) M. Ramsteiner, O. Brandt and K.H. Ploog: *Phys. Rev.* **B58** (1998) 1118.
- 13) J. Portmann, C. Haug, R. Brenn, T. Frey, B. Schöttker, D.J. As: *Nucl. Inst. and Meth.* **B155** (1999) 489.
- 14) T. Frey, D.J. As, M. Bartels, A. Pawlis, K. Lischka, A. Tabata, J.R.L. Fernandez, J.R. Leite, C. Haug and R. Brenn: To be published.
- 15) D.J. As, D. Schikora, A. Greiner, M. Lübbbers, J. Mimkes and K. Lischka: *Phys. Rev.* **B54** (1996) R11118.
- 16) J.R.L. Fernandez, A. Tabata, J.R. Leite, A.P. Lima, V.A. Chitta, E. Abramof, D.J. As, D. Schikora and K. Lischka: *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **5S1** (2000) W3.40.
- 17) 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** (1996) 4137.
- 18) H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, T. Koizumi, H. Grille and F. Bechstedt: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 191.
- 19) S.A. McGill, K. Cao, W.B. Fowler and G.G. DeLeo: *Phys. Rev.* **B57** (1998) 8951.
- 20) S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand, R.A. Abram: *Semicond. Sci. Technol.* **14** (1999) 23.
- 21) H. Morkoç: *Nitride Semiconductor and Devices* (Springer, Berlin, 1999).
- 22) J. Lindhard: *Dan. Mat. Medd.* **28** (1954).
- 23) N.D. Mermin: *Phys. Rev.* **B1** (1970) 2362.

Structural and vibrational properties of molecular beam epitaxy grown cubic (Al, Ga)N/GaN heterostructures

T. Frey, D. J. As,^{a)} M. Bartels, A. Pawlis, and K. Lischka
Department of Physics, University of Paderborn, 33095 Paderborn, Germany

A. Tabata, J. R. L. Fernandez, M. T. O. Silva, and J. R. Leite
Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 05315-970 São Paulo, Brazil

C. Haug and R. Brenn
Department of Physics and Materials Research Center, University of Freiburg, Germany

(Received 27 March 2000; accepted for publication 4 December 2000)

The radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy of cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures on $\text{GaAs}(001)$ substrates is reported. Rutherford backscattering spectroscopy, high resolution x-ray diffraction, and first-order micro-Raman spectroscopy measurements were used to characterize the structural and vibrational properties of the alloy epilayers. The Al content of the alloy is in the range from $0.07 < x < 0.20$. X-ray diffraction reciprocal space maps demonstrate the good crystal quality of the cubic (Al, Ga)N/GaN films. The measured Raman shift of the TO phonon mode of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloy is in good agreement with theoretical calculations. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1345858]

I. INTRODUCTION

The wide band gap group III nitrides are gaining more and more attention due to their high potential for optoelectronic devices as light emitting (LED) and laser diodes (LD) covering the whole visible spectrum and near ultraviolet region.¹ These structures consist of the thermodynamically stable alloys of (In, Ga)N and (Al, Ga)N with hexagonal crystal structure. Apart from these successful applications the metastable cubic (c) III nitrides are considered to have interesting properties. Easy cleavage of the cubic structure, availability of cheap, high quality, conductive substrates and higher doping levels for GaN are expected to result in high applicability for LDs. Recently the electroluminescence of a cubic GaN homojunction LED^{2,3} and of an InGaN/GaN double heterostructure LED⁴ grown on GaAs (001) substrates were reported. Despite this only a few groups reported the successful growth of c-(In, Al, Ga)N alloys which are considered to play a key role for optoelectronic device technology.⁵⁻¹⁰ For advanced optoelectronic and electronic devices, however, Al containing cladding layers are necessary. Hexagonal $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures show an inherently strong spontaneous polarization,¹¹ which can cause severe reduction of optical recombination efficiency. Using the cubic modifications of $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ and GaN the piezoelectric effects can be avoided.¹²

In this article we report on the molecular beam epitaxy (MBE) growth of cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures ($0.07 < x < 0.20$) and on the investigation of their structural and vibrational properties.

II. EXPERIMENT

We have grown cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ films on $\text{GaAs}(001)$ substrates by MBE using a radio-frequency (rf)

plasma nitrogen source. For Al, Ga, and As conventional solid source effusion cells were used. The c-GaN layers were grown at $T = 720^\circ\text{C}$ under optimized conditions with a thickness of about 350 nm. Details of the growth procedure were reported in Refs. 13 and 14. The c-(Al, Ga)N films were deposited at higher growth temperatures of $T = 835^\circ\text{C}$. The beam equivalent pressure (BEP) of Ga was 1×10^{-7} Torr and that of Al was between 2.5 and 6×10^{-8} Torr and the N_2 background pressure was 1×10^5 Torr. The c-(Al, Ga)N layers with a thickness in the order of 400 nm were deposited at growth rates of 80 nm/h. The growth front was continuously monitored by reflection high energy electron diffraction (RHEED) and the diffraction patterns exhibited a cubic symmetry along all major azimuths. During the (Al, Ga)N epitaxy the Ga flux was adjusted in a way to keep a c-(2×2) (Ga-stabilized) surface reconstruction pattern.

In order to precisely determine the Al composition in the samples independent from lattice parameters and strain effects Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) experiments were performed. The measurements were carried out at the 7.5 MeV Van de Graaff accelerator of the University of Freiburg. The data were obtained with a 2.0 MeV $^4\text{He}_+$ beam of 1 mm diameter at a beam current of about 12 nA with a backscattering angle of 165° . Details of the experimental setup and data evaluation are given in Ref. 15. The layer thickness and the Al concentration in the samples were determined directly from the backscattered yield of a randomized sample orientation.¹⁶ For this purpose, the samples were rotated on an 8° cone around the beam axis during the measurement. The evaluation of these measurements was carried out using the program "RUMP."¹⁷

The cubic nature and crystalline quality of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ layers was identified by high resolution x-ray diffraction (HRXRD) experiments. The measurements were carried out in a Philips X'pert four circle x-ray materi-

^{a)}Electronic mail: d.as@uni-paderborn.de

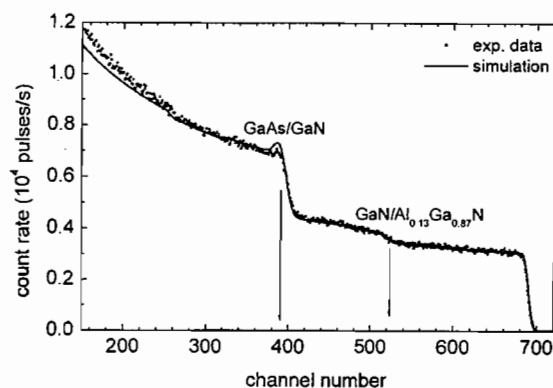


FIG. 1. Rutherford backscattering spectrum of a $c\text{-Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}/\text{GaN}/\text{GaAs}$ heterostructure measured in random orientation. The points are experimental data and the solid line is calculated using the simulation program "RUMP."

als research diffractometer in triple axis configuration with a Cu anode as the radiation source yielding an overall resolution of about 20 arcsec. We measured $\omega/2\theta$ -scans along the symmetric (002) and asymmetric (113) reflection of the $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ layers. For a detailed structural investigation of the $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ films reciprocal space maps (RSM) were measured.

Micro-Raman experiments were carried out at room temperature using a T64000 Jobin-Yvon Raman system with a multichannel detector. The 514 nm line of an argon-ion laser was employed for excitation and the power was kept below 3 mW. The measurements were performed in backscattering geometry with a spectral resolution of about 5 cm^{-1} .

Hall-effect measurements were made with the standard square shaped samples van der Pauw geometry. Between 15 and 350 K the Hall-effect measurements showed that all the $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ samples in van der Pauw were degenerated with free electron concentrations of about 10^{20} cm^{-3} and mobilities of about $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the normalized yield versus channel number, which is linearly correlated to the energy of the scattered ions. The experimental data were obtained for a random direction of the $^4\text{He}_+$ beam. From the "RUMP" simulation (solid line) we determine the epilayer thicknesses of GaN (320 nm) and $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ (440 nm) as well as the Al content $y=0.12$. The interfacial regions of GaAs/GaN and GaN/ $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ are clearly resolved and marked by arrows. The RBS simulation reveals a homogeneous distribution of the Al atoms in the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ layer.

We measured $\omega/2\theta$ -scans along the symmetric (002) and asymmetric (113) reflection of the $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ layers as shown in Fig. 2. All spectra can be well fitted by two pseudo-Voigt functions. The peaks at $2\theta=39.9$ and 69.1 are the (002) and (113) reflection from the underlying GaN buffer layer. The peaks at higher Bragg angles are attributed to the ternary cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloy having a smaller lattice constant. The Al content y has been determined by computing the relative shift of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$

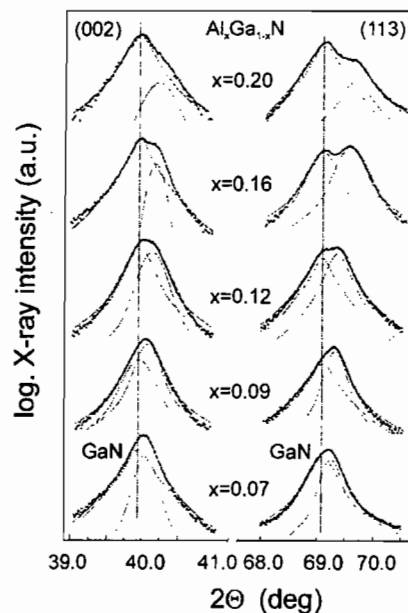


FIG. 2. High resolution x-ray diffraction $\omega/2\theta$ scans of the symmetric (002) and asymmetric (113) reflexes of $c\text{-GaN}$ and $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$.

Bragg peak with respect to the GaN peak applying Vegard's law and assuming fully relaxed layers with lattice parameters $a_{\text{GaN}}=0.452\text{ nm}$ and $a_{\text{AlN}}=0.438\text{ nm}$, respectively.¹⁸ A good agreement within the experimental error between the Al contents derived from RBS and HRXRD measurements is found. For detailed structural investigation of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ films the distribution of the scattered x-ray intensity in reciprocal space (reciprocal space map, RSM) has been measured. Figure 3 displays a typical RSM of the (002) and (113) x-ray reflection from a $y=0.16$ sample. Focusing on the (002) reflection we identify two reflections in the vicinity of the GaN Bragg peak. The iso-intensity contours of the reflection with the highest intensity centered at $q_{\parallel}=0\text{ \AA}^{-1}$, $q_{\perp}=2.785\text{ \AA}^{-1}$ stem from the cubic GaN whereas a second reflex can be identified at a position of $q_{\parallel}=0\text{ \AA}^{-1}$, $q_{\perp}=2.792\text{ \AA}^{-1}$ originating from the $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ layer. The full width at half maximum (FWHM) of both reflexes is indicated by arrows of the respective peaks. The FWHM of the $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ and GaN reflex are almost identical indicating the good structural layer quality of the ternary alloy. Now turning to the asymmetric (113) reflection again two intensity maxima are clearly resolved. The GaN and $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ are positioned at $q_{\parallel}=1.995\text{ \AA}^{-1}$, $q_{\perp}=4.20\text{ \AA}^{-1}$ and $q_{\parallel}=1.99\text{ \AA}^{-1}$, $q_{\perp}=4.15\text{ \AA}^{-1}$, respectively. Their maximum intensity lies on a straight line pointing to the origin of reciprocal space (000) revealing that the $c\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ layer is fully relaxed. Furthermore, we calculate the critical (Al, Ga)N layer thickness versus Al content with a modified Matthews and Blakeslee¹⁹ formula given by Sherwin *et al.*¹⁸ According to this model the critical layer thickness h_c of the $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ layers is given by

$$h_c = \frac{a \left(1 - \frac{\nu}{4}\right)}{4\sqrt{2}\pi(1+\nu)\epsilon} \left[\ln \left(\frac{\sqrt{2}h_c}{a} \right) + \Theta \right], \quad (1)$$

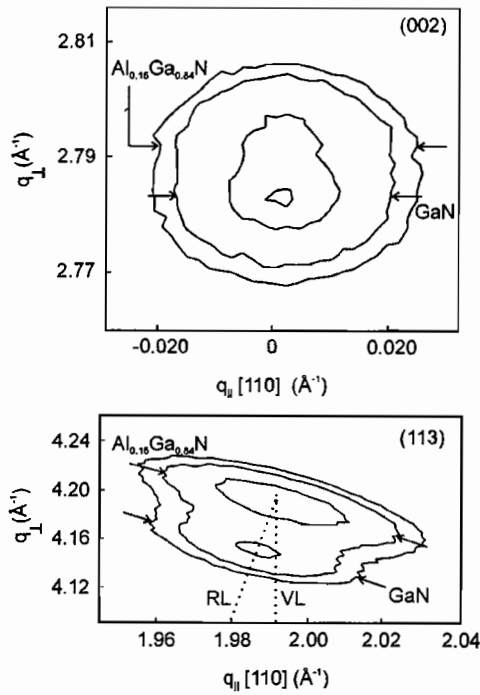


FIG. 3. Reciprocal space maps (RSM) of the symmetric (002) and asymmetric (113) reflexes from $c\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$. The arrows indicate the full width at half maximum of the respective peaks.

where a is the substrate lattice constant, ν is the Poisson ratio, $\epsilon = (a_{\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}} - a_{\text{GaN}})/a_{\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}}$ is the strain present in the film, and $\Theta \approx 1$ represents the dislocation core energy. For the $c\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ alloy grown on $c\text{-GaN}$ a value of about 11 nm is estimated for h_c . Figure 4 shows the dependence of the critical thickness h_c on the Al-mole fraction for $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ on $c\text{-GaN}$ substrates. According to this theoretical model all our $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ layers with $0.07 < y < 0.20$ are well above the critical layer thickness.

Figure 5 displays the Raman spectra of various cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ samples. They are dominated by a broad band nearly ranging from the GaN TO (555 cm^{-1}) to the LO (740 cm^{-1}) phonon frequency (indicated by dashed lines in

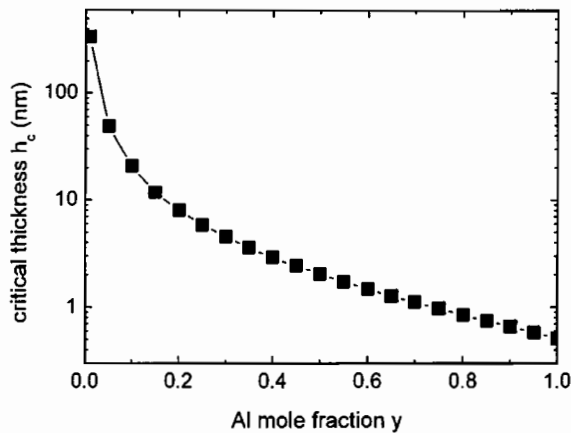


FIG. 4. Critical layer thickness h_c vs Al mole fraction calculated for a single overlayer of $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ on a $c\text{-GaN}$ substrate using Eq. (1).

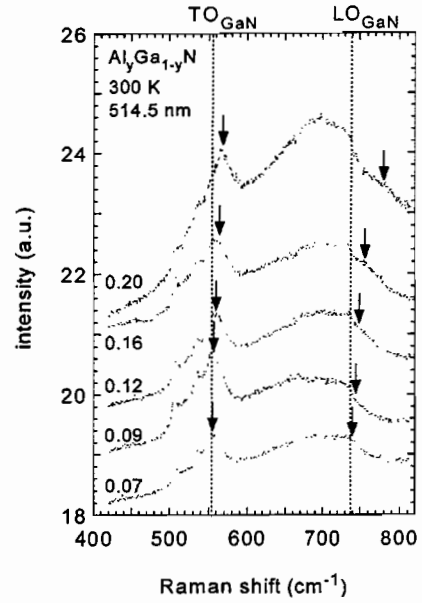


FIG. 5. Raman intensity vs Raman shift for various $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ epilayers. The spectra are excited by the 514 nm line of Ar^+ laser and are measured at room temperature. For better representation the spectra are shifted upwards.

Fig. 5). This is most likely caused by the high density of free carriers in the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloy. Room temperature Hall measurements yielded an n -type conductivity of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ layers in the range of $2 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ probably due to oxygen impurities. A similar behavior of the Raman modes was observed by Ramsteiner *et al.*²⁰ in nominally undoped n -type $c\text{-GaN}$ and was explained by overdamped excitations from the free electron gas. Theoretical line shape simulations of the Raman spectra and Raman measurements at different excitation energies also confirmed that for our samples an overdamped plasma system exists.²¹ Despite this broad band observed in the Raman spectra the TO (Al, GaN) modes are clearly observed close to the $c\text{-GaN}$ (TO) peak. The alloy peak frequency is indicated by arrows in Fig. 5 and is increasing with increasing Al content. The LO alloy modes could not be unambiguously identified in the spectra, but for a second peak at 730 cm^{-1} a shift to higher frequency with increasing y is insinuated.

The peak frequencies indicated by arrows in Fig. 5, are plotted versus the Al content in Fig. 6 (full squares and full triangles). For the cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloy theoretical calculations propose a one- and a two-mode type behavior for the LO and TO modes, respectively.²² The two-mode behavior of the TO phonon is a consequence of different vibrating masses, whereas the one-mode behavior of the LO phonon can be explained by the relatively small mass of the common anion nitrogen. The solid lines in Fig. 6 represent the results of the theoretical calculations and within experimental error they agree with the experimental data (full circles). On the basis of the theoretical model the high frequency peak is attributed to the LO mode of the cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloy and the low frequency peak to the GaN-like TO mode. Unfortunately, the AlN-like TO mode at about 643 cm^{-1} could not

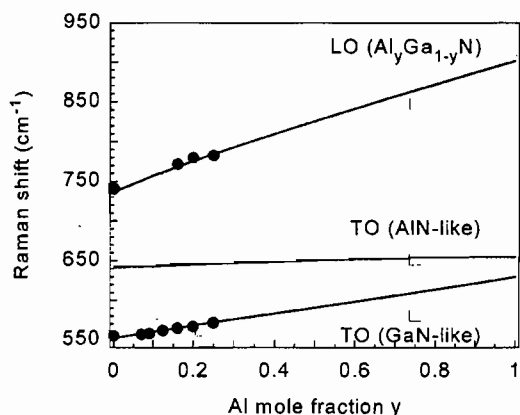


FIG. 6. Raman shift of the TO and LO phonon modes of cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ vs Al mole fraction y . The full symbols are the experimental data indicated in Fig. 5 by arrows. The solid lines represent the results of theoretical calculations (Ref. 21) and the open circles are the experimental data from Ref. 22, respectively.

be observed since it is totally decorated by the strong contribution of the overdamped excitation of the free electron gas. Recently reported results of Raman measurements of cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloys grown by gas source MBE on thick 3C-SiC epilayers,²³ however, confirm the two-mode type of the TO phonon and are included in Fig. 6 by open squares.

IV. CONCLUSIONS

We have grown high quality $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures ($0.07 < x < 0.20$) on GaAs(001) by rf-plasma-assisted MBE. The layer thicknesses and the Al content in the samples were determined conclusively by RBS and HRXRD. Additionally a homogeneous Al distribution versus layer thickness is found by RBS. HRXRD measurements and RSMs reveal that all our $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ layers are fully relaxed and that the FWHM of the alloy is almost identical to that of the GaN layer. First-order micro-Raman spectra were dominated by overdamped excitation of the free electron gas in the layers. The measured Raman shifts of the phonon modes were in good agreement with theoretical predictions.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the support of this work by "CAPES/DAAD/PROBRAL" and the "Deutsche Forschungsgemeinschaft."

- ¹S. Nakamura and G. Fasol, in *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- ²H. 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).
- ³D. J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbbers, J. Mimkes, and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 13 (2000).
- ⁴Y. Taniyasu, K. Suzuki, D. H. Lim, A. W. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, and K. Takahashi, *Phys. Status Solidi A* **180**, 241 (2000).
- ⁵A. Nakadaira and H. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2720 (1997).
- ⁶A. Nakadaira and H. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 812 (1997).
- ⁷H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagatomo, and S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 390 (1998).
- ⁸T. Koizumi, H. Okumura, S.-H. Cho, K. Balakrishnan, Y. Ishida, T. Nagatomo, and S. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 341 (1999).
- ⁹J. R. Müllhäuser, B. Jenichen, M. Wassermeier, O. Brandt, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 909 (1997); J. R. Müllhäuser, O. Brandt, A. Trampert, B. Jenichen, and K. H. Ploog, *ibid.* **73**, 909 (1998).
- ¹⁰A. 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).
- ¹¹O. Ambacher, *J. Phys. D* **31**, 2653 (1998).
- ¹²J. A. Majewski, G. Zandler, and P. Vogl, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, A90 (1998).
- ¹³D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).
- ¹⁴B. Schöttker, J. Kühler, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *Mater. Sci. Forum* **264-268**, 1173 (1998).
- ¹⁵J. Portmann, C. Haug, R. Brenn, T. Frey, B. Schöttker, and D. J. As, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **155**, 489 (1999).
- ¹⁶P. Blood, L. Feldman, G. L. Miller, and J. R. Remeika, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **149**, 228 (1978).
- ¹⁷RUMP (Program), Computer Graphic Service, 52 Genung Circle, Ilham, NY 14850-2042.
- ¹⁸M. E. Sherwin and T. J. Drummond, *J. Appl. Phys.* **69**, 8423 (1991).
- ¹⁹J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- ²⁰M. Ramsteiner, O. Brandt, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **58**, 1118 (1998).
- ²¹J. R. L. Fernandez, A. Tabata, V. A. Chitta, D. J. As, T. Frey, O. C. Noriega, M. T. O. Silva, E. Aramof, D. Schikora, K. Lischka, and J. R. Leite, *Jpn. J. Appl. Phys.* (to be published).
- ²²H. Grille, Ch. Schnittler, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **61**, 6091 (2000).
- ²³H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, T. Koizumi, H. Grille, and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 191 (1999).



ELSEVIER

Journal of Crystal Growth 231 (2001) 420–427

JOURNAL OF **CRYSTAL
GROWTH**

www.elsevier.com/locate/jcrysgro

Electrical resistivity and band-gap shift of Si-doped GaN and metal-nonmetal transition in cubic GaN, InN and AlN systems

J.R.L. Fernandez^a, C. Moysés Araújo^b, A. Ferreira da Silva^{b,*}, J.R. Leite^a, Bo E. Sernelius^c, A. Tabata^a, E. Abramof^d, V.A. Chitta^a, C. Persson^e, R. Ahuja^e, I. Pepe^b, D.J. As^f, T. Frey^f, D. Schikora^f, K. Lischka^f

^aInstituto de Física, Universidade de São Paulo, CP66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

^bInstituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40210-340 Salvador, Bahia, Brazil

^cDepartment of Physics and Measurement Technology, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden

^dInstituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE-LAS), CP 515, 12201-970 São José dos Campos, SP, Brazil

^eDepartment of Physics, Uppsala University, SE-751 21 Uppsala, Sweden

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

Abstract

The critical impurity concentration N_c of the metal–nonmetal (MNM) transition for the cubic GaN, InN and AlN systems, is calculated using the following two different criteria: vanishing of the donor binding energy and the crossing point between the energies in the metallic and insulating phases. A dielectric function model with a Lorentz–Lorenz correction is used for the insulating phase. The InN presents an order of magnitude increase in N_c as compared to the other two systems. The electrical resistivity of the Si-donor system GaN is investigated theoretically and experimentally from room temperature down to 10 K. It presents a metallic character above a certain high impurity concentration identified as N_c . The samples were grown by plasma assisted molecular beam epitaxy (MBE) on GaAs (001) substrate. The model calculation is carried out from a recently proposed generalized Drude approach (GDA) presenting a very good estimation for the metallic region. The band-gap shift (BGS) of Si-doped GaN has also been investigated above the MNM transition where this shift is observed. Theoretical and experimental results have a rough agreement in a range of impurity concentration of interest. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: A1. Characterization; A1. Doping; A3. Molecular beam epitaxy; B1. Nitrides

1. Introduction

The wide band gap group III–V nitride semiconductors GaN, AlN, InN and their ternary and quaternary alloys have been extensively applied in optoelectronic and electronic device technology

[1–4]. Most of the work reported so far refers to the stable hexagonal (h-)(wurtzite) phase of the materials. However, the metastable cubic (c-) (zinc blende) modification arises as an advantageous alternative for device applications. The fact that the cubic GaN-derived structures are free from modulation due to spontaneous polarization and strain-induced piezoelectric effects makes the studies of their basic properties very important for

*Corresponding author. Fax: +55-71-235-5592.

E-mail address: ferreira@fis.ufba.br (A. Ferreira da Silva).

the understanding of the device characteristic and improvement of their performance [5,6].

As far as the cubic nitrides are concerned very little work has been done up to now [4]. Most of the effort has been concentrated on as grown and doped c-GaN, while the studies of the electrical properties of c-AlN do not exist and that of c-InN is at its beginning [7,8].

In the present work, measurements of the electrical resistivity have been carried out for unintentionally doped c-GaN epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy (MBE). Silicon doped c-GaN layers were also investigated. The resistivity is calculated from a recently proposed generalized drude approach (GDA) and applied for single and double-doped systems [9,10]. When compared, both measured and calculated resistivity curves present similar forms, converging to a value, which is determined to be the critical concentration N_c for the metal–nonmetal (MNM) transition [9,10]. The value of N_c is also calculated using the dielectric function model with a Lorentz–Lorenz correction comparing the energies in the insulating and metallic phases. A value of N_c is also obtained from the vanishing of the ionization energy. It is worthwhile to point out that the value of N_c estimated in such general modes is comparable with those estimated from other theoretical and experimental works [9,10]. Parameters extracted from the literature and from estimations are also used to calculate the values of N_c for c-AlN and c-InN. For the determination of the band-gap shift (BGS), photoluminescence (PL) measurements were carried out.

2. Sample preparation and experimental results

The Si-doped c-GaN films were grown on GaAs (001) substrates. Before growing the film a GaAs buffer layer was grown at 600°C under (2×4) reconstruction to ensure As-stabilized conditions. Silicon was utilized as dopant of c-GaN. It was evaporated from a commercial effusion cell at source temperatures between 750°C and 1100°C. The growth rate and the thickness of the layers were 70 nm/h and 800 nm, respectively. Further

details of the growth of GaN:Si film are given in Refs. [11–13].

The electrical properties of the films were obtained by means of Hall-effect measurements as a function of temperature at a 0.5 T magnetic field. Ohmic contacts using In were accomplished according to Van der Pauw geometry. To calculate the concentration, we assumed that the Hall scattering factor was equal to one. Fig. 1 shows the measured electrical resistivity of the c-GaN:Si system with different impurity concentrations as a function of the inverse temperature.

In Fig. 1, the region of concentrations where we expect to find the MNM transition is emphasized. Due to the high residual acceptor concentration in our samples, of about $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, we could not obtain an n-type sample with concentration lower than $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Thus, we could not measure the actual value of N_c .

3. Metal–nonmetal transition and electrical resistivity

Following the previous calculations that use the GDA method to determine the resistivity and N_c of the shallow single and double-donor semiconductor systems [9,10], we have applied these calculations to Si-doped c-GaN systems.

For non-polar semiconductors, the generalized Drude approach for the resistivity is reduced to

$$\rho(\omega) = \frac{-im^* \omega}{Ne^2} + \frac{i2}{3\pi N\omega} \int_0^\infty q^2 \left[\frac{1}{\varepsilon_T(q, \omega)} - \frac{1}{\varepsilon_T(q, 0)} \right] dq, \quad (1)$$

where e is the electric charge, m^* the effective mass and ε_T the total dielectric function. We have assumed a random distribution of coulomb impurities. The total dielectric function is given by [9,10]

$$\varepsilon_T(q, \omega) = \varepsilon + \alpha_1(q, \omega) + i\alpha_2(q, \omega), \quad (2)$$

where ε is the dielectric constant of GaN, InN or AlN and α_1 and α_2 are the real and imaginary parts of the polarizabilities of dopant carriers. These functions are temperature dependent.

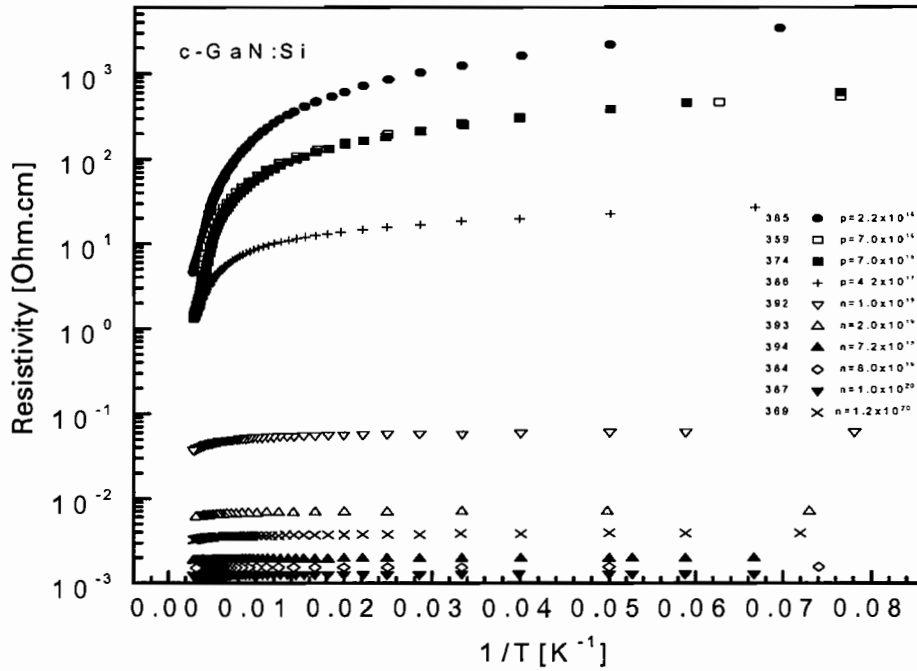


Fig. 1. Inverse temperature dependence of the resistivity of the c-GaN:Si system with different impurity concentrations. The sample numbers and concentrations, n or p, are indicated.

The imaginary part can be obtained analytically in the random phase approximation. It is given by

$$\alpha_2(Q, W) = -\frac{m^* e^2}{8\hbar k_F Q^3 B} \times \left[\ln \left(\frac{\cosh\{B[W + (Q^2 + W^2/Q^2 - M)/2]\}}{\cosh\{B[W - (Q^2 + W^2/Q^2 - M)/2]\}} \right) - 2BW \right], \quad (3)$$

where we have introduced the dimensionless variables $Q = q/2k_F$, $W = \hbar\omega/4E_F$, $B = \beta E_F$ and $M = \mu/E_F$. The quantity k_F is the Fermi wave vector, given by $k_F = (3N\pi^2)^{1/3}$, and E_F is the Fermi energy. The real part can be obtained from the imaginary part through the Kramers–Kronig dispersion relation.

We are interested in the static resistivity, which can be written as

$$\rho(0) = \frac{16\hbar k_F^3}{12\pi N E_F} \int_0^\infty Q^2 \frac{\partial \alpha_2(Q, W)/\partial W|_{W=0}}{[\varepsilon + \alpha_1(Q, 0)]^2} dQ \quad (4)$$

which can be reduced to

$$\rho(0) = \frac{2(m^* e)^2}{3\pi N \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\{1 - \tanh[0.5B(Q^2 - M)]\}}{Q[\varepsilon + \alpha_1(Q, 0)]^2} dQ \quad (5)$$

The chemical potential μ is obtained from the implicit expression [9,10]

$$B^{3/2} = \int_0^U \frac{3y}{1-y^2} \{A + \ln[(1-y^2)/y^2]\} dy, \quad (6)$$

where $U = (1 + e^{-A})^{-1/2}$ and $A = BM = \mu B$. For a given A , one obtains B leading to a relation between them.

The calculated resistivities of GaN:Si as a function of impurity concentration and temperature obtained using the procedure described above are presented in Fig. 2. The curves present similar forms, converging to the values around $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for GaN:Si, which is determined to be the critical concentration N_c for the MNM transition in this system.

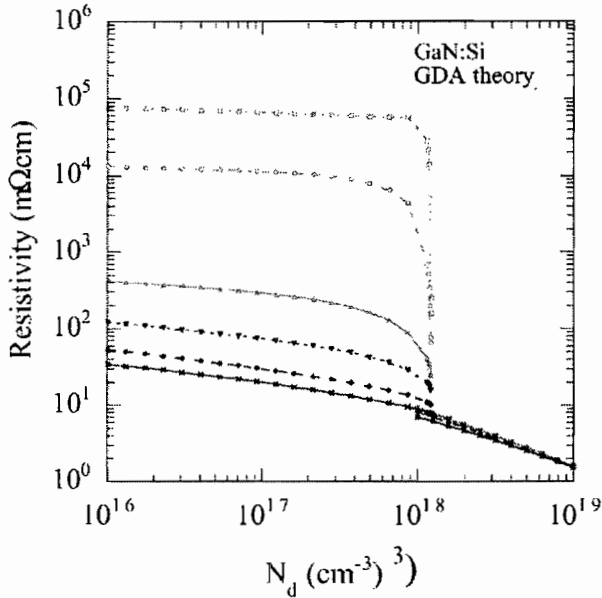


Fig. 2. Resistivity of c-GaN:Si as a function of the impurity concentration calculated by the generalized Drude approach (GDA) at different temperatures.

The ionization energy E_I is determined using the Lorentz expression for the dielectric function but with the Lorentz–Lorenz correction. The dielectric function for GaN, InN and AlN plus unionized donors is

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N_u \alpha_d w_0^2 / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega) + 4\pi N_h \alpha_h}{1 - \frac{1}{3}(4\pi N_u \alpha_d w_0^2 / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega) + 4\pi N_h \alpha_h)}, \quad (7)$$

where, α_d and α_h are the static polarizabilities for the unionized donors and host, respectively, N_μ is the density of unionized donors, N_h is the contribution of the host charge density and $E_0 = \hbar\omega_0$ is the ionization energy for single donors. Following a procedure similar to that used in Ref. [9], Figs. 3–5 show the energy of the insulating phase E_I (full lower curve) and the energy of the metallic phase E_T (full upper curve) of GaN, InN and AlN as a function of the impurity donor concentration N_d . At the point where these energies cross, we obtain the critical concentration N_c for the MNM transition. The values of N_c obtained in the crossing point are $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

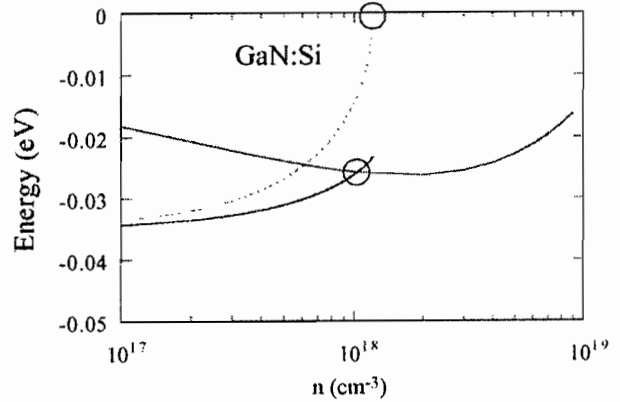


Fig. 3. Energy of the insulating phase (lower solid curve), energy of the metallic phase (upper solid curve) and ionization energy (dotted curve) of c-GaN versus impurity concentration

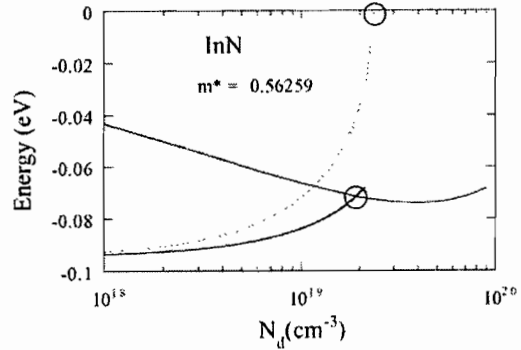


Fig. 4. Same as Fig. 3 but for c-InN.

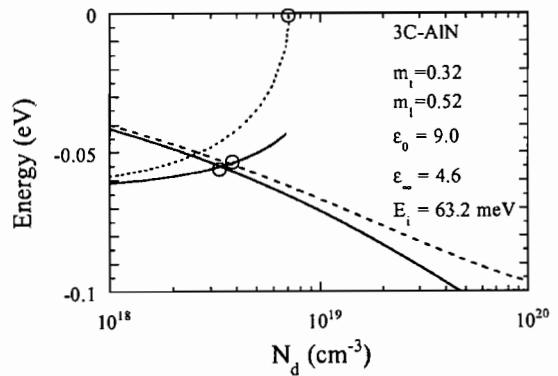


Fig. 5. Same as Fig. 3 but for c-AlN. Here, the lower (upper) solid (dashed) curve represents $\epsilon(\omega)$ [$\epsilon(0)$] approximation.

for GaN, $1.92 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for InN and 3.3×10^{18} and $3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for AlN with full $\epsilon(\omega)$ and $\epsilon(0)$ approximations, respectively.

Table 1
The calculated values of N_c for the MNM transition and parameters used in the calculation

Material	E_1 (meV)	ϵ	a^*	me^*	N_c (10^{18} cm^{-3})
GaN	34.8 ^b	9 ^c	23.0 ^d	0.20 ^e	1.0 ^a
					1.2 ^f
AlN	63.2	9	12.6 ^b	0.23 ^h	3.7 ^a
					7.1 ^f
					3.3 ⁱ
InN	94.5 ^j	9 ^k	8.5 ^b	0.56 ^l	19.2 ^a
					23.8 ^f
					19.0 ^g

^a From comparing insulating and metal energies.

^b From $E_1 = 7.2/a^* \epsilon$.

^c Ref. [16].

^d Ref. [15].

^e From $m^* = \epsilon a_0 a^*$, and Ref. [14].

^f From just the vanishing of chemical potential.

^g From resistivity calculation.

^h From $m^* = (m_c^2 m_v)^{1/3}$. Ref. [17].

ⁱ From comparing insulating and metal energies, but for $\epsilon(\omega)$.

^j Ref. [7].

^k Estimated value.

We get the energy of the insulating phase by integrating the chemical potential μ with respect to the density

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{n} \int_0^n \mu dn. \quad (8)$$

At the vanishing of ionization energy, E_I , represented by dotted curve, we obtain N_c . The calculated values of MNM transitions and parameters used in the calculation are presented in Table 1.

4. Band-gap shift

The photoluminescence (PL) of Si-doped c-GaN at low temperature is shown in Fig. 6. At 2 K, the spectrum of the sample grown with the lowest Si-flux ($8.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $T_{\text{Si}} = 750^\circ\text{C}$) is dominated either by the excitonic transition X or by the donor-acceptor pair transition (D^0, A^0) [13]. The arrows indicate the assumed optical band-gap energy. It is worth mentioning that, while the

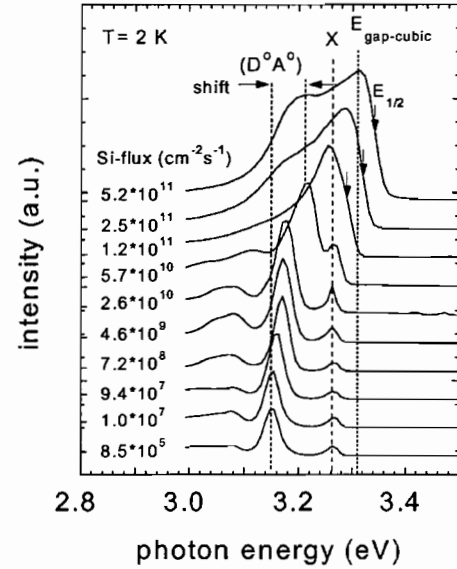


Fig. 6. Low temperature photoluminescence spectra of Si-doped c-GaN at different Si-fluxes, as in Ref. [13].

Table 2
Parameters extracted from Fig. 6

Sample	Si-source temperature ($^\circ\text{C}$)	n (cm^{-3}) at $T = 300 \text{ K}$	E -arrow (eV)
GaN 387	1100	6.2×10^{19}	3.343
GaN 394	1075	3.9×10^{19}	3.3208
GaN 393	1050	1.7×10^{19}	3.290
GaN 392	1025	7.8×10^{18}	—

PL-measurements are made at 2 K, the carrier concentrations are measured at room temperature. This may cause a shift in the real concentration even leading to a band-gap widening, as recently observed for Si:P and Si:P, Bi [18]. Table 2 shows the values depicted in Fig. 6, from top to bottom. The sample preparation as well as the experiment are described in detail in Refs. [7,11–13].

The applied calculation method is based on the random phase approximation (RPA). In a model expounded by Bergreen and Sernelius [19] and simplified by Jain et al. [20] and Lindelfelt [21], the energy shift ΔE_G of the band is caused by the electron–electron and electron–ion

interactions mainly above N_c where this shift is observed.

We have calculated both the reduced and optical band-gap energies as described below.

The reduced band gap is written as [22]

$$E_{G,2} = E_{G,0} - \Delta E_G, \tag{9}$$

where $E_{G,0}$ is the band gap energy for undoped material and ΔE_G is the band gap shift BGS. The corresponding optical band gap is

$$E_{G,1} = E_{G,2} + \Delta E_G^{BM}, \tag{10}$$

where ΔE_G^{BM} is the Burstein–Moss shift [23,24], which is given by

$$\Delta E_G^{Bm} = \Delta E_F \left(1 + \frac{m_d}{m_h} \right). \tag{11}$$

In Eq. (11), m_d and m_h are the density of states effective mass of majority and minority carriers, respectively, and ΔE_F is the shift in Fermi energy due to the population of free carriers in the conduction band. The shift of the band gap due to doping has contributions from both a shift of the conduction band, ΔE_c , and of the valence band, ΔE_v , and it is written as

$$\Delta E_G = -\Delta E_c + \Delta E_v. \tag{12}$$

ΔE_c is a positive quantity and ΔE_v is a negative quantity, implying that both contributions reduce the band gap as follows [22]:

$$\Delta E_c = \hbar \sum_c^{ee} + \hbar \sum_c^{ed}, \tag{13}$$

$$\Delta E_v = \hbar \sum_v^{he} + \hbar \sum_v^{hd}. \tag{14}$$

In Eq. (13), the first term on the right-hand side is the self-energy for electron–electron interaction of the conduction band electron gas and the second term is the self-energy of the interaction between the conduction band electron and the donors ions. In Eq. (14) the first term on the right-hand side is the self-energy of a hole in the valence band as it moves through the electron gas of the conduction band electrons and the second term is the self-energy for interaction holes with the donors ions.

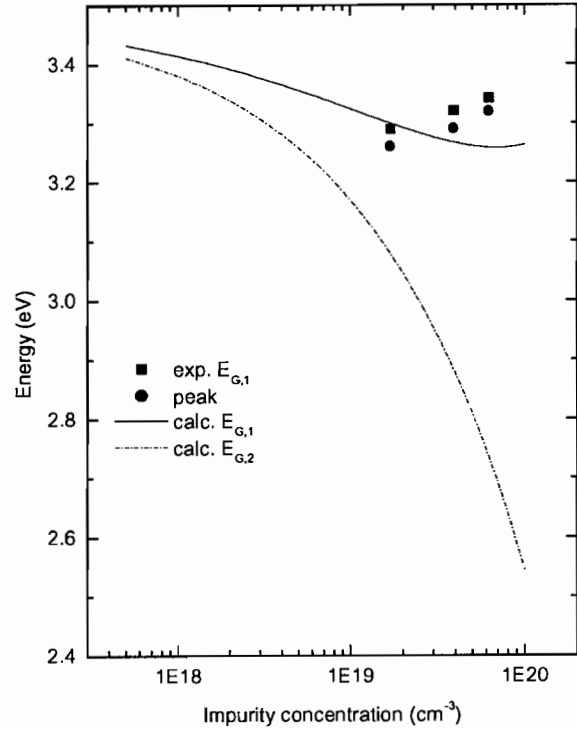


Fig. 7. Calculated and experimental band-gap energies for c-GaN:Si as a function of impurity concentration. Full squares correspond to the PL measurements as described in the text. Full circles are the PL peak positions.

They are written as

$$\hbar \sum_c^{ee} = -13.6 \times 3 \left(\frac{a_0}{k} \right) \left(\frac{3}{\pi} N \right)^{1/3}, \tag{15}$$

$$\hbar \sum_c^{ed} = 13.6 \sqrt{\frac{\pi^3 a_0^3}{3 k m_d}} N^{1/2}, \tag{16}$$

$$\hbar \sum_v^{hd} = 13.6 \sqrt{\frac{\pi^3 m_{hh}^* + m_{lh}^*}{3} \left(\frac{a_0}{m_d} \right)^{3/2}} N^{1/2}, \tag{17}$$

$$\hbar \sum_v^{he} = 13.6 \left(\frac{4}{\pi^{3/4}} \right) \left(\frac{m_d a_0^3}{k^5} \right) J^{(e)} N^{1/4}. \tag{18}$$

In the equations above, a_0 is the Bohr radius, k is the dielectric constant of the material, m_{lh} is the light-hole effective mass and m_{hh} is the heavy-hole

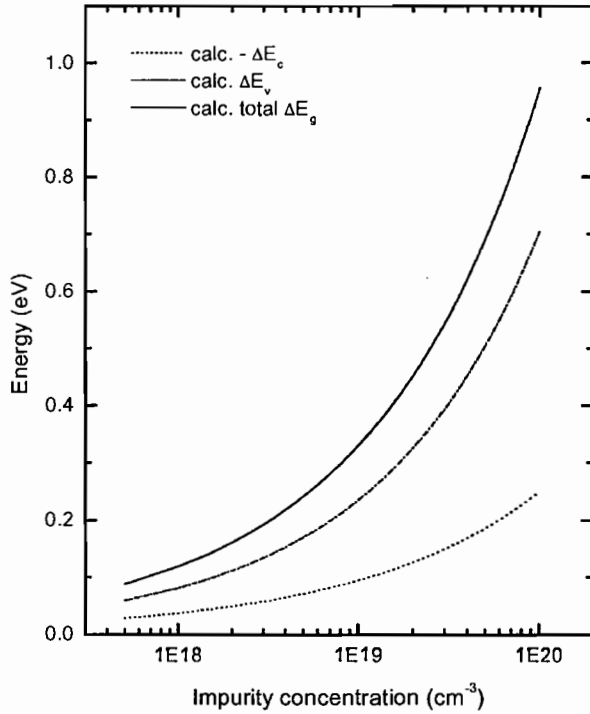


Fig. 8. Contribution to the total BGS, ΔE_G , as a function of impurity concentration.

effective mass. The integral $J^{(e)}$ is defined as [21],

$$J^{(e)} = \frac{1}{2} \sum_{v=lh}^{hh} J_v(S_0^e), \quad S_0^e = \frac{\hbar\omega_p}{E_F} \quad (19a)$$

$$J_v(S_0^e) = \int_0^\infty \frac{dS}{\Omega^{(e)}(s)} \frac{1}{\Omega^{(e)}(s) + (m_d/m_v)S^2} \quad (19b)$$

$$\Omega^{(e)}(S) = \sqrt{1 + \frac{4}{3} \frac{S}{S_0^e} + S^2} \quad (19c)$$

In Eq. (19a) E_F is the Fermi energy and ω_p is the plasma frequency of the electron.

In Fig. 7, we show the optical (solid line) and reduced (dashed line) band-gap energies, the full squares correspond to PL measurements from Fig. 6 and the full circles are the peak positions. Fig. 8 shows the total BGS ΔE_G and the valence and conduction band contributions, respectively. Fig. 9 shows the band gap filling ΔE_F and ΔE_{BM} , respectively, as a function of impurity concentration. We consider $E_g = 3.5$ eV [1], the dielectric

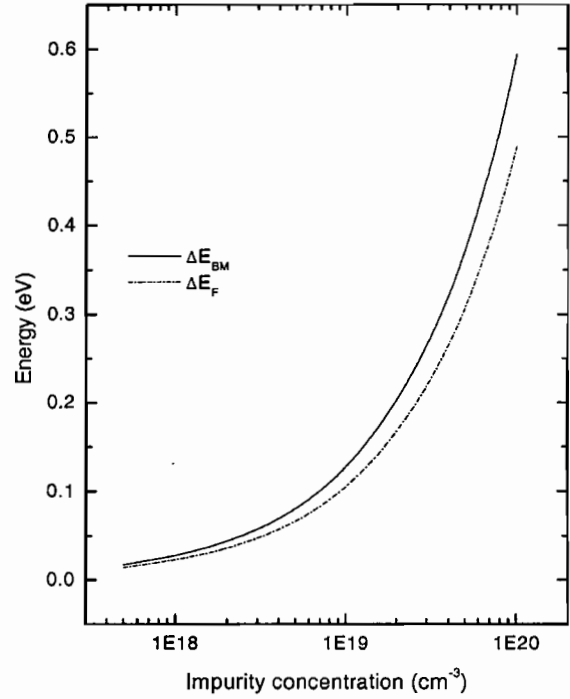


Fig. 9. Band-gap filling ΔE_F and ΔE_{BM} , respectively, as a function of impurity concentration.

constant $k = 9$, $m_{hh} = 1.30m_0$, $m_{lh} = 0.21m_0$ and $m_d = 0.16$ [17].

5. Summary

We have reported the results for the MNM transition of the cubic GaN, InN and AlN systems and, for resistivity of GaN:Si from room temperature down to 10 K for concentration spanning the insulating to the metallic regimes. The value of the impurity critical concentration N_c for the MNM transition was estimated from 3 methods, i.e., GDA for resistivity, dielectric function with the Lorentz–Lorenz correction and chemical potential. They present similar results.

We have also investigated the peak position and an assumed optical band gap energy of the Si-doped c-GaN with photoluminescence measurements as well as the optical and reduced band gap energies as a function of concentration, with a method based on the random phase

approximation at a low temperature. Experimental and theoretical results present a rough agreement in a certain range of impurity concentrations. The contribution of the valence band has a major effect on the total BGS compared to the conduction band. Both bands are considered parabolic and in the analysis of experimental data the lifetime effects are not included.

Acknowledgements

This work was performed with partial support of a “CAPES/DAAD/PROBAL” project within the Brazilian /Germany scientific collaboration program. The authors also acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Swedish Natural Science Research Council (NFR), Swedish Research Council for Engineering Sciences (TFR), and Brazilian funding agencies FAPESP, CAPES and CNPq.

References

- [1] S. Nakamura, G. Fasol, *The blue laser diode*, Springer, Berlin, 1997.
- [2] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1.
- [3] S. Nakamura, *Semicond. Sci. Technol.* 14 (1999) R27.
- [4] J.W. Orton, C.T. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998) 1.
- [5] D.J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbbers, J. Mimkes, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 13.
- [6] V. Lemos, E. Silveira, J.R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L.M.R. Scolfaro, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 3666.
- [7] 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, K. Lischka, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5 (Suppl. 1.) (2000) U191.
- [8] D.J. As, K. Lischka, *Phys. Stat. Sol. A* 176 (1999) 475.
- [9] E. Abramof, A. Ferreira da Silva, Bo E. Sernelius, J. P de Souza, H. Boudinov, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 9584.
- [10] A. Ferreira da Silva, Bo E. Sernelius, J.P. de Souza, H. Boudinov, H. Zheng, M.P. Sarachik, *Phys. Rev. B* 60, (1999) 15824.
- [11] A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D.J. As, K. Lischka, *J. Crystal. Growth* 201/202 (1999) 396.
- [12] D.J. As, D. Schikora, A. Greiner, M. Lübbbers, J. Mimkes, K. Lischka, *Phys. Rev. B* 54 (1996) R11118.
- [13] D.J. As, A. Richter, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbbers, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt, B.K. Meyer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 595 (2000) W3–81.
- [14] S. Strite, H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 (1992) 1237.
- [15] J.W. Orton, D.E. Lacklison, A.V. Andrianov, T.S. Cheng, D.J. Dewsnip, C.T. Foxon, L.C. Jenkins, S.E. Hooper, *Solid-State Electron* 41 (1997) 219.
- [16] S. Strite, H. Morkoc, *J. Vac. Technol. B* 10 (1992) 1237.
- [17] C. Persson, A. Ferreira da Silva, R. Ahuja, B. Johansson, *J. Crystal Growth* 231 (2001) 397.
- [18] C. Moysés Araújo, J. Souza de Almeida, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, Bo E. Sernelius, J. Pereira de Souza, H. Boudinov, *Phys. Rev. B* 62, (2000) 12882.
- [19] K.-F. Berggren, Bo E. Sernelius, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 1971.
- [20] S.C. Jain, J.M. McGregor, D.J. Roulston, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 3747.
- [21] U. Lindefelt, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2628.
- [22] A. Ferreira da Silva, C. Persson, M.C.B. Marcussen, E. Veje, A.G. de Oliveira, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 2463.
- [23] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [24] T.M. Moss, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* 67 (1954) 775.



ELSEVIER

Journal of Crystal Growth 230 (2001) 421–425

JOURNAL OF
**CRYSTAL
GROWTH**

www.elsevier.com/locate/jcrysgro

MBE growth of cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures— structural, vibrational and optical properties

D.J. As^{a,*}, T. Frey^a, M. Bartels^a, K. Lischka^a, R. Goldhahn^b, S. Shokhovets^b,
A. Tabata^c, J.R.L. Fernandez^c, J.R. Leite^c

^aFB6-Physik, Universität Paderborn, Warburger Str.100, D-33095 Paderborn, Germany

^bInstitut für Physik, TU Ilmenau, PF 100565, D-98684 Ilmenau, Germany

^cInstituto de Física da Universidade de Sao Paulo, 05315-970 Sao Paulo, Brazil

Abstract

Cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures on GaAs(001) substrates were grown by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy. High resolution X-ray diffraction, micro-Raman, spectroscopic ellipsometry, and cathodoluminescence measurements were used to characterize the structural, optical and vibrational properties of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ epilayers. The AlN mole fraction y of the alloy was varied between $0.07 < y < 0.20$. X-ray diffraction reciprocal space maps demonstrate the good crystal quality of the cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ films. The measured Raman shift of the phonon modes of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloy was in excellent agreement with theoretical calculations. Both SE and CL of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ epilayer showed a linear increase of the band gap with increasing Al-content. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 81.15.Hi; 81.05.Ea; 61.10.Eq; 78.20.Ci; 78.30.Fs; 78.60.Hk

Keywords: A1. Characterization; A1. High resolution X-ray diffraction; A3. Molecular beam epitaxy; A3. Quantum wells; B1. Gallium compounds; B1. Nitrides

1. Introduction

Recently, As et al. [1] and Yang et al. [2] reported first electroluminescence of cubic-phase GaN light emitting diodes (LEDs) grown on GaAs (001) substrates by molecular beam epitaxy (MBE) and metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), respectively. For advanced optoelectronic and electronic devices, however, Al

containing cladding layers are necessary. The commonly used hexagonal $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures show an inherently strong spontaneous polarization [3], which can cause severe reduction of optical recombination efficiency. Using the cubic modifications of $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ and GaN the piezoelectric effects can be avoided [4].

In this contribution, we report on the growth of cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures on GaAs (001) substrates by radio-frequency (RF) plasma-assisted MBE. High resolution X-ray diffraction (HRXRD), micro-Raman, spectroscopic ellipsometry (SE), and cathodoluminescence (CL) measurements were used to characterize the structural,

*Corresponding author. Tel.: +49-5251-60-3567; fax: +49-5251-60-3490.

E-mail address: d.as@uni-paderborn.de (D.J. As).

vibrational and optical properties of the cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ epilayers.

2. Experimental

The cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ films ($0.07 < y < 0.20$) were grown on GaAs (001) substrates by RF plasma-assisted MBE. On top of a 350 nm thick *c*-GaN layer 70–400 nm thick *c*- $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ films were deposited at a growth temperature of $T = 835^\circ\text{C}$. The growth rate of *c*- $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ was about 80 nm/h. During deposition the surface phase has been continuously monitored by RHEED and the diffraction patterns exhibit a cubic symmetry along all major azimuths. For the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ growth the Ga flux has been adjusted to keep a *c*-(2 × 2) (Ga-stabilised) surface reconstruction pattern.

Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) experiments were performed for a precise determination of the Al content in the samples independent from lattice parameters and strain effects [5]. The RBS experiments reveal a homogenous distribution of the Al atoms in the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ layer.

Temperature dependent Hall-effect measurements between 15 and 350 K were performed with square shaped samples (Van der Pauw geometry).

3. Results and discussion

The cubic nature and crystalline quality of the *c*- $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ layers was verified by HRXRD experiments. The Al content y was determined from the relative shift of the *c*- $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ Bragg peak with respect to the GaN peak applying Vegard's law and assuming fully relaxed layers ($a_{\text{GaN}} = 0.452$ nm, $a_{\text{AlN}} = 0.438$ nm) [6]. An excellent agreement has been found between the Al contents derived from RBS and HRXRD measurements [7]. For a detailed structural investigation of the *c*- $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ films reciprocal space map (RSM) were measured. Fig. 1 displays the RSM of the (002) and (113) reflexes of a *c*- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ sample. In the vicinity of the *c*-GaN (002) Bragg peak two reflexes can clearly be identified. The isointensity contours of the reflex with the highest intensity are centered at

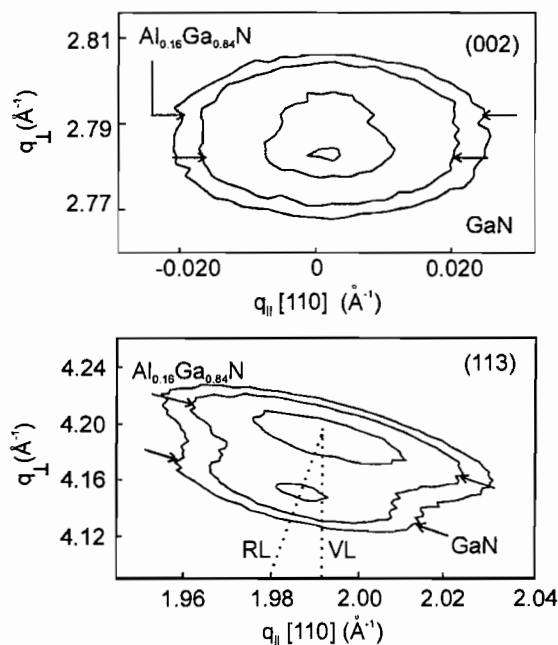


Fig. 1. Reciprocal space map of the symmetric (002) and asymmetric (113) reflexes of the *c*- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ epilayer. The arrows indicate the full-width at half-maximum of the *c*-GaN and *c*- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ peaks.

$q_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$, $q_{\perp} = 2.785 \text{ \AA}^{-1}$ and stem from cubic GaN. The second reflex at a position of $q_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$, $q_{\perp} = 2.792 \text{ \AA}^{-1}$ is that of the $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ layer. The full-width at half-maximum (FWHM) of both reflexes is indicated by arrows of the respective peaks. The FWHM of the *c*- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ and *c*-GaN peaks are almost identical indicating a comparable good structural layer quality of the ternary alloy. For the asymmetric (113) reflexes again two intensity maxima are clearly resolved. The *c*-GaN and *c*- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ peaks are positioned at $q_{\parallel} = 1.995 \text{ \AA}^{-1}$, $q_{\perp} = 4.20 \text{ \AA}^{-1}$ and $q_{\parallel} = 1.99 \text{ \AA}^{-1}$, $q_{\perp} = 4.15 \text{ \AA}^{-1}$, respectively. The maximum intensity of the *c*- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ reflex lies on a straight line pointing to the origin of reciprocal space (000) revealing that the 440 nm thick *c*- $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ layer is totally relaxed. This observation is in agreement with a theoretical calculated value of the critical layer thickness h_c using a modified Matthews and Blakeslee model [8,6]. According to this theoretical model all our *c*- $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ layers with $0.07 < y < 0.20$ are well above the critical layer thickness and therefore relaxed.

The vibrational properties of the $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ layers have been studied by Micro-Raman experiments at 300 K using the 514 nm line of a 30 mW Argon-ion laser for excitation. Fig. 2 displays the Raman spectra of various $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ samples. The TO_{GaN} (555 cm^{-1}) and LO_{GaN} (740 cm^{-1}) modes of pure cubic GaN epilayers are indicated by dotted lines. The peak at 555 cm^{-1} shifts to higher wavenumbers with increasing Al content. A similar effect is insinuated for a second peak at 730 cm^{-1} . For the $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloy theoretical calculations propose an one- and a two-mode type behavior for the LO and TO modes, respectively [9]. The arrows in Fig. 2 represent the results of the theoretical calculations. Raman measurements of $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloys grown by gas source MBE on thick 3C-SiC epilayers [10] confirmed the two-mode type of the TO-phonon. Therefore, the high frequency peak is attributed to the LO-mode of the cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloy and the low frequency peak to the GaN-like TO-mode. Unfortunately, the AlN-like TO-mode at about 643 cm^{-1} could not be observed since it is totally decorated by a broad band ranging from the GaN TO to the LO phonon frequency. Due to the high carrier concentration

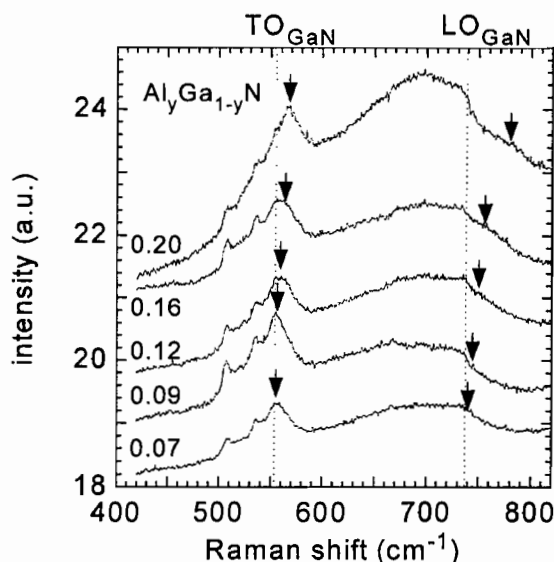


Fig. 2. Room temperature Raman spectra of various cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/c\text{-GaN}$ epilayers grown by MBE on GaAs (001) substrates. The spectra are excited by the 514 nm Ar^+ -laser line.

of $2 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ in the $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ layers, the broad structure in the Raman spectra is attributed to an overdamped excitation of the free electron gas [12].

SE [13] was used to measure the dielectric properties of cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ epilayers at room temperature. In Fig. 3 the refraction index and the extinction coefficient of $c\text{-GaN}$, $c\text{-Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$, and $c\text{-Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ are plotted versus photon energy. Although with increasing Al-content the gap energy structure is less pronounced and becomes broader, a clear shift to higher energies is observed. Data analysis yields the energies of the absorption edge E_{abs} as marked by the arrows. It should be noticed that these values depend on both the Al-content and the carrier concentration which is discussed below.

Fig. 4 shows cathodoluminescence spectra at 300 K of various $c\text{-Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloys excited by a 5 keV e-beam. The CL spectra are dominated by a broad emission band, whose peak position shifts to higher energies with increasing y -value. The FWHM of the luminescence bands are 300 and 500 meV for the $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ and the $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ epilayers, respectively. Enhanced alloy broadening and band filling due to high free carrier concentrations may be the reasons for the broad structures observed. E_{abs} as measured by SE is also included in Fig. 4. The weak emission at 3.2 eV is independent of the Al-content and is

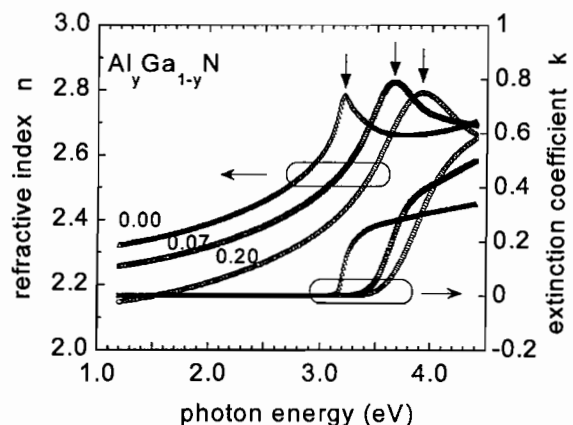


Fig. 3. Refractive index and extinction coefficient of cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ with $y = 0$ (triangles), 0.07 (squares) and 0.2 (circles) as a function of the photon energy.

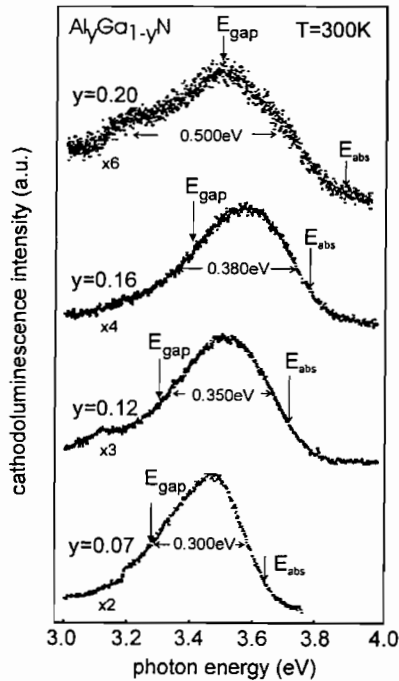


Fig. 4. Cathodoluminescence spectra of various cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ epilayers measured at room temperature (e-beam: 5 keV).

attributed to the underlying *c*-GaN epilayer. The overall CL intensity decreases with increasing Al-content, indicating an enhanced incorporation of non-radiative recombination centers at higher *y*-values. Similar observations were reported by Nakadeira et al. [11].

Due to the high background carrier concentration of about 10^{20} cm^{-3} the Fermi energy is shifted into the conduction band and the optical properties measured by CL and SE are severely influenced by the Burstein-Moss-shift (BMS) and band-gap-renormalization (BGR). In a first approximation the BGR can be approximated by the values measured in Si-doped *c*-GaN epilayers [14]. The position of the Fermi-level in the conduction band can then be calculated from the free carrier concentration and the effective electron mass of pure *c*-GaN. By taking into account both effects and the E_{abs} values from SE data, the band gap E_{gap} at room temperature was derived which is shown by arrows in Fig. 4.

A linear increase of the band gap energy with Al-content is found, which agrees well with

recently published experimental data [11,15]. However, theoretical calculations of the Γ and X band of *c*- $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ [16], propose a direct-indirect transition at $y \cong 0.57$ and show a slope of E_{gap} versus *y* which is much steeper than the experimental data.

4. Conclusions

Cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures with $0.07 < y < 0.20$ were grown by RF plasma-assisted MBE on GaAs (001) substrates. X-ray diffraction reciprocal space maps demonstrate the good crystal quality of the cubic $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ films. The measured Raman shift of the phonon modes of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloy was in good agreement with theoretical calculations. Both SE and CL of the $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ epilayer showed a linear increase of the band gap with increasing Al-content.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support by "Deutsche Forschungsgemeinschaft" and "CAPES/DAAD/PROBRAL".

References

- [1] D.J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbbers, J. Mimkes, K. Lischka, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 13.
- [2] H. Yang, L.X. Zheng, J.B. Li, X.J. Wang, D.P. Xu, Y.T. Wang, X.W. Hu, P.D. Han, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2498.
- [3] O. Ambacher, J. Phys. D 31 (1998) 2653.
- [4] J.A. Majewski, G. Zandler, P. Vogl, Semicond. Sci. Technol. 13 (1998) A90.
- [5] J. Portmann, C. Haug, R. Brenn, T. Frey, B. Schöttker, D.J. As, Nucl. Instr. and Meth. B 155 (1999) 489.
- [6] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, J. Appl. Phys. 69 (1991) 8423.
- [7] 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, R. Brenn, J. Appl. Phys. 89 (2001) 2631.
- [8] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, J. Crystal Growth 27 (1974) 118.
- [9] H. Grille, Ch. Schnittler, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 61 (2000) 6091.

- [10] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, T. Koizumi, H. Grille, F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 191.
- [11] A. Nakadaira, H. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 1449.
- [12] M. Ramsteiner, O. Brandt, K.H. Ploog, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 1118.
- [13] U. Köhler, D.J. As, B. Schöttker, T. Frey, K. Lischka, J. Scheiner, S. Shokhovets, R. Goldhahn, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 404.
- [14] D.J. As, A. Richter, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbers, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt, B.K. Meyer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5S1 (2000) W3.81.
- [15] T. Koizumi, H. Okumura, K. Balakrishnan, H. Harima, I. Inoue, Y. Ishida, T. Nagatomo, S. Nakashima, S. Yoshida, *J. Crystal Growth* 201/202 (1999) 341.
- [16] S.K. Pugh, D.J. Dugdale, S. Brand, R.A. Abram, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3768.



ELSEVIER

MEJ1007

Microelectronics
Journal

Microelectronics Journal 00 (2001) 000–000

www.elsevier.com/locate/mejo

Electrical resistivity, MNM transition and band-gap narrowing of cubic GaN:Si

C. Moysés Araújo^a, J.R.L. Fernandez^b, A. Ferreira da Silva^{a,*}, I. Pepe^a, J.R. Leite^b, Bo E. Sernelius^c, A. Tabata^b, C. Persson^d, R. Ahuja^d, D.J. As^e, D. Schikora^e, K. Lischka^e

^aInstituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40210 340 Salvador, Bahia, Brazil

^bInstituto de Física, Universidade de São Paulo, CP66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

^cDepartment of Physics and Measurement Technology, Linköping University, SE-581 83 Linköping, Sweden

^dDepartment of Physics, Uppsala University, SE-751 21 Uppsala, Sweden

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

Abstract

The electrical resistivity of the Si-donor cubic GaN is investigated theoretically at low temperature. The critical impurity concentration, N_c , for the metal–nonmetal transition is estimated in three different ways: from using the generalized Drude approach (GDA) for the resistivity; from the vanishing of the chemical potential calculated using the dielectric function model with a Lorentz-Lorenz correction; from finding the crossing point between the energy in the insulating and metallic states. The bandgap narrowing (BGN) has been determined theoretically and experimentally above the MNM transition. The experimental data have been obtained with photoluminescence measurements. Theoretical and experimental results are in rough agreement in the range of impurity concentration of interest. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Resistivity; Metal–nonmetal transition; Band-gap shift; Photoluminescence

1. Introduction

The wide band gap group III-nitride semiconductors GaN, AlN, InN and their ternary and quaternary alloys have been extensively applied in optoelectronic and electronic device technology such as blue–green light emitting diodes, and high-temperature electronics. Most of the work reported so far refers to the stable hexagonal (h-)(wurtzite) phase of the materials. However, the metastable cubic (c-)(zinc blende) modification arises as an advantageous alternative for device applications. The fact that the cubic GaN-derived structures are free from modulation due to spontaneous and strain-induced piezoelectric effects makes the studies of their basic properties very important for the understanding of the device characteristic and improvement of their performance [1–7].

Silicon doped c-GaN layers were investigated from a recently proposed Generalized Drude Approach (GDA). The calculated resistivity curves presented converge to a value, which is determined to be the critical concentration N_c for the metal–nonmetal (MNM) transition. The value of

N_c is also calculated using the dielectric function model with a Lorentz-Lorenz correction comparing the energy per electron in the insulating and metallic phases with the total energy in the metallic phase. A value of N_c is also obtained from the vanishing of the chemical potential. It is worthwhile to point out that the value of N_c estimated in such general modes is comparable with the ones estimated from other theoretical and experimental works [8].

Despite its technological importance, so far there has been no reported detailed investigation of the bandgap narrowing (BGN) of this material in the presence of high doping. The role of impurities is very important in fabricating devices. For high enough doping concentration the donor electrons are collected at the bottom of the lowest conduction-band. There are two band gaps of interest [9,10]. The energy distance between the conduction and valence-band extrema, $E_{G,2}$, and the distance between the Fermi-level and the valence-band top, $E_{G,1}$. The former energy is called the reduced band-gap energy, which can be determined from emission measurements like photoluminescence, whereas the later energy is called the optical band-gap energy. Photoluminescence (PL) measurements were carried out here to obtain $E_{G,1}$.

* Corresponding author. Fax: +00-55-71-235-5592.

E-mail address: ferreira@fis.ufba.br (A. Ferreira da Silva).

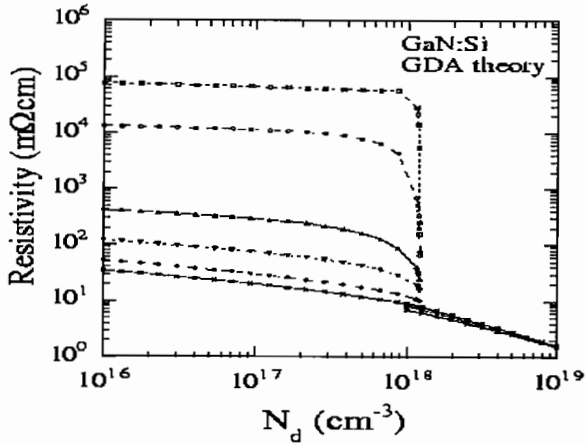


Fig. 1. Resistivity of c-GaN:Si as a function of the impurity concentration calculated by the generalized Drude approach (GDA) at different temperatures.

The Si-doped cubic GaN epilayers are grown by an rf plasma assisted MBE on semi-insulation GaAs (001) substrates at a substrate temperature of 720°C [11,12].

2. MNM transition and electrical resistivity

For non-polar semiconductors the generalized Drude approach for the resistivity is reduced to [8]:

$$\rho(w) = \frac{-im^*w}{Ne^2} + \frac{i2}{3\pi Nw} \int_0^\infty q^2 \left(\frac{1}{\epsilon_T(q,w)} - \frac{1}{\epsilon_T(q,0)} \right) dq, \quad (1)$$

where e is the electric charge, m^* is the effective mass and ϵ_T is the total dielectric function. We have assumed a random distribution of coulomb impurities. The total dielectric function is given by [8]:

$$\epsilon_T(q,w) = \epsilon + \alpha_1(q,w) + i\alpha_2(q,w) \quad (2)$$

where ϵ is the dielectric constant of GaN, and α_1 and α_2 are

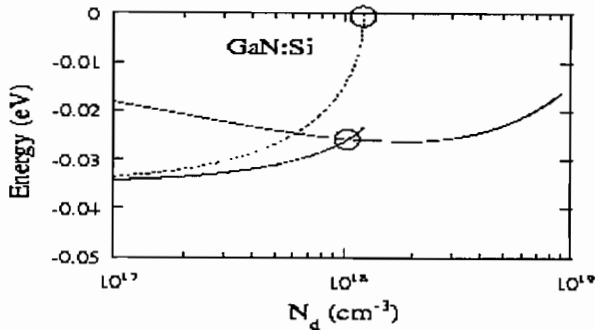


Fig. 2. Chemical potential of the insulating phase (lower solid curve), energy of the metallic phase (upper solid curve) and binding energy (dotted curve) of c-GaN:Si versus impurity concentration.

the real and imaginary parts of the polarizabilities of dopant carriers. These functions are temperature dependent.

The imaginary part can be obtained analytically in the random phase approximation. It is given by:

$$\alpha_2(Q, W) = -\frac{m^*e^2}{8\hbar k_F Q^3 B} \times \left(\ln \left(\frac{\cosh\{B[W + (Q^2 + W^2/Q^2 - M)/2]\}}{\cosh\{B[W - (Q^2 + W^2/Q^2 - M)/2]\}} \right) - 2BW \right) \quad (3)$$

where we have introduced the dimensionless variables $Q = q/2k_F$, $W = \hbar w/4E_F$, $\beta = \beta E_F$ and $M = \mu/E_F$. The quantity k_F is the Fermi wave vector, given by $k_F = (3N\pi^2)^{1/3}$, and E_F is the Fermi energy. The real part can be obtained from the imaginary part through the Kramers-Kronig dispersion relation.

We are interested in the static resistivity, which can be written as:

$$\rho(0) = \frac{16\hbar k_F^3}{12\pi N E_F} \int_0^\infty Q^2 \frac{\partial \alpha_2(Q, W)/\partial W|_{W=0}}{[\epsilon + \alpha_1(Q, 0)]^2} dQ \quad (4)$$

This can be reduced to:

$$\rho(0) = \frac{2(m^*e)^2}{3\pi N \hbar^3 k_F} \int_0^\infty \frac{\{1 - \tanh[0.5B(Q^2 - M)]\}}{Q[\epsilon + \alpha_1(Q, 0)]^2} dQ \quad (5)$$

The chemical potential μ is obtained from the implicit expression [8]:

$$B^{3/2} = \int_0^U \frac{3y}{1-y^2} \{A + \ln[(1-y^2)/y^2]\} dy \quad (6)$$

where $U = (1 + e^{-A})^{-1/2}$ and $A = BM = \mu B$. For a given A , one obtains B leading to a relation between them.

The calculated resistivities of GaN:Si as a function of impurity concentration and temperature obtained using the procedure described above are presented in Fig. 1. The curves present similar forms, converging to the values around $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for GaN:Si, which is determined to be the critical concentration N_c for the MNM transition in this system.

The ionization energy E_I is determined using the Lorentz expression for the dielectric function but with the Lorentz-Lorenz correction. The dielectric function for GaN plus unionized donors is:

$$\epsilon(w) = 1 + \frac{\frac{4\pi N_u \alpha_d w_0^2}{w_0^2 - w^2 - i\Gamma w} + 4\pi N_h \alpha_h}{1 - \frac{1}{3} \left(\frac{4\pi N_u \alpha_d w_0^2}{w_0^2 - w^2 - i\Gamma w} + 4\pi N_h \alpha_h \right)} \quad (7)$$

where, α_d and α_h are the static polarizabilities for the unionized donors and host respectively, N_0 is the density of unionized donors, N_h is the contribution of the host charge density and $E_0 = \hbar w_0$ is the ionization energy for single donors. Fig. 2 shows the binding energy of the insulating

225 Table 1
226 The calculated values of N_c for the MNM transition and parameters used in
227 the calculation

Material	E_i (meV)	ϵ	a^*	m_e^*	$N_c(10^{18} \text{ cm}^{-3})$
GaN	34.8 ^a	9	23.0 ^a	0.20 ^b	1.0 ^c 1.2 ^d 1.0 ^e

233 ^a From $E_i = 7.2/a^* \epsilon$

234 ^b From $m^* = \epsilon a_0/a^*$.

235 ^c From comparing insulating and metal energies.

236 ^d From just the vanishing of chemical potential.

237 ^e From resistivity calculation.

238
239 phase E_i (dotted curve) and its vanishing gives N_c . The two
240 solid curves are for the energy per electron in the two,
241 insulating and metallic phases. The energy per electron of
242 the metallic phase E_T (full upper curve) of GaN:Si as a
243 function of the impurity donor concentration N_d . At the
244 point where these energies cross, we obtain the critical
245 concentration N_c for the MNM transition. The values of N_c
246 obtained in the crossing point is $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for GaN:Si.

247 We take the chemical potential μ in the insulating state to
248 be the binding energy and integrate over this to get the
249 energy per electron:

$$250 \frac{E}{N} = \frac{1}{n} \int_0^n \mu dn. \quad (8)$$

251
252 The calculated values of MNM transitions and para-
253 meters used in the calculation are presented in Table 1.

254 3. Band-gap narrowing

255 The reduced band-gap is written as [9]:

$$256 E_{G,2} = E_{G,0} - \Delta E_G \quad (9)$$

257 where $E_{G,0}$ is the band-gap energy for undoped material and
258 ΔE_G is the bandgap shift. The corresponding optical band-
259 gap is:

$$260 E_{G,1} = E_{G,2} + \Delta E_G^{\text{BM}} \quad (10)$$

261 where ΔE_G^{BM} is the Burstein-Moss shift [13,14], which is
262 given by:

$$263 \Delta E_G^{\text{BM}} = \Delta E_F \left(1 + \frac{m_d}{m_h} \right). \quad (11)$$

264 In Eq. 11, m_d and m_h are the density of states effective
265 mass of majority and minority carriers, respectively, and
266 ΔE_F is the shift in Fermi energy due to population of free
267 carriers in the conduction band. The shift of the band-gap
268 due to doping has contributions from both a shift of the
269 conduction band, ΔE_c , and of the valence band, ΔE_v , and
270 it is written as:

$$271 \Delta E_G = -\Delta E_c + \Delta E_v \quad (12)$$

272 ΔE_c is a positive quantity and ΔE_v is a negative quantity,

281 implying that both contributions reduce the band-gap as
282 follows [15]:

$$283 \Delta E_c = \hbar \sum_c^{ee} + \hbar \sum_c^{ed}, \quad (13)$$

$$284 \Delta E_v = \hbar \sum_v^{he} + \hbar \sum_v^{hd}. \quad (14)$$

285 In Eq. 13 the first term on the right band side is the self-
286 energy for electron–electron interaction of the conduction
287 band electron gas and the second term is the self-energy of
288 the interaction between the conduction band electron and
289 the donors ions. In Eq. 14 the first term on the right band
290 side is the self-energy of a hole in the valence band as it
291 moves through the electron gas of the conduction band elec-
292 trons and the second term is the self-energy for interaction
293 holes with the donors ions. They are written as [15]:

$$294 \hbar \sum_c^{ee} = -13.6 \times 3 \left(\frac{\alpha_0}{k} \right) \left(\frac{3}{\pi} N \right)^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

$$295 \hbar \sum_c^{ed} = 13.6 \sqrt{\frac{\pi^3}{3}} \frac{\alpha_0^3}{k m_d} N^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$$296 \hbar \sum_v^{hd} = 13.6 \sqrt{\frac{\pi^3}{3}} \frac{m_{hh}^* + m_{lh}^*}{2\sqrt{k}} \left(\frac{a_0}{m_d} \right)^{\frac{3}{2}} N^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

$$297 \hbar \sum_v^{he} = 13.6 \left(\frac{4}{\pi^{3/4}} \right) \left(\frac{m_d a_0^3}{k^5} \right) J^{(e)} N^{\frac{1}{4}} \quad (18)$$

298 In the equations above, a_0 is the Bohr radius, k is the
299 dielectric constant of the material, m_{lh} is the light-hole effec-
300 tive mass and m_{hh} is the heavy-hole effective mass. The
301 integral $J^{(e)}$ is defined as [15]:

$$302 J^{(e)} = \frac{1}{2} \sum_{v=lh}^{hh} J_v(S_0^{(e)}), S_0^{(e)} = \frac{\hbar \omega_p}{E_F} \quad (19a)$$

$$303 J_v(S_0^{(e)}) = \int_0^\infty \frac{dS}{\Omega^{(e)}(S) + \left(\frac{m_d}{m_v} \right) S^2} \quad (19b)$$

$$304 \Omega^{(e)}(S) = \sqrt{1 + \frac{4}{3} \frac{S}{S_0^{(e)}} + S^2} \quad (19c)$$

305 In Eq. 19a E_F is the Fermi energy and ω_p is the plasma
306 frequency of the electron.

307 In Fig. 3 we show the photoluminescence measurements
308 at different Si-fluxes [12]. At 2 K the spectrum of the sample
309 grown with the lowest Si-flux ($8.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$,
310 $T_{\text{Si}} = 750^\circ\text{C}$) is dominated either by the excitonic transition
311 X or by the donor-acceptor pair transition (D^0, A^0). The

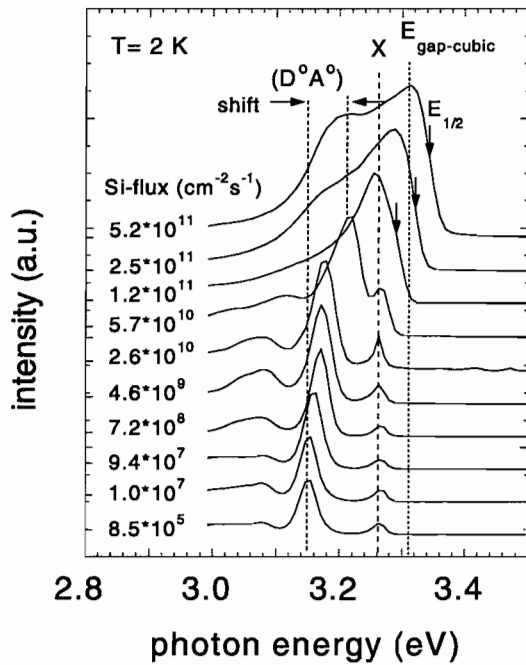


Fig. 3. Low temperature photoluminescence spectra of Si-doped c-GaN at different Si-fluxes, as in Ref. [12].

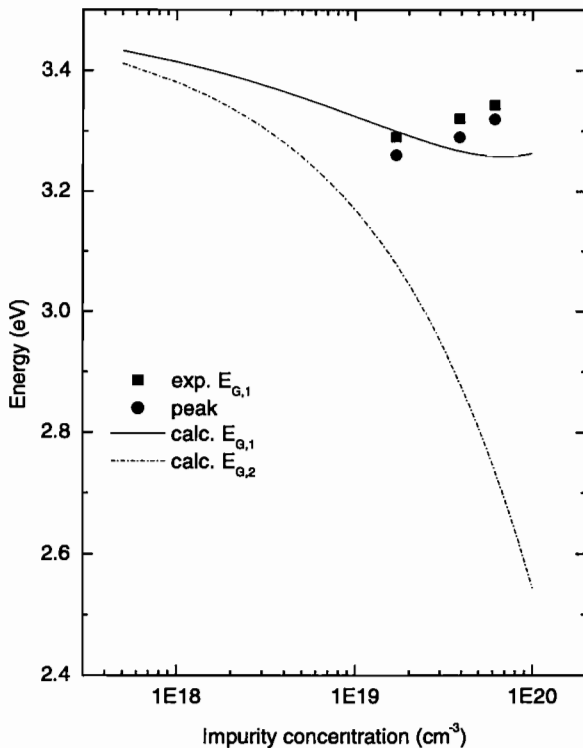


Fig. 4. Calculated and experimental band-gap energies for c-GaN:Si as a function of impurity concentration. Full squares correspond to the PL measurements as described in the text. Full circles are the PL peak positions.

arrows indicates the assumed optical band-gap energy [11,12].

In Fig. 4 we show the optical (solid line) and reduced (dashed line) band-gap energies, the full squares correspond to PL measurements from Fig. 3 and full circles are the peak positions. We have consider $E_g = 3.5$ eV, the dielectric constant $k = 9$, $m_{hh} = 1.30 m_0$, $m_{lh} = 0.21 m_0$ and $m_d = 0.16$ [16].

4. Summary

In summary we have reported results for the MNM transition and resistivity of the cubic GaN:Si system. The value of the impurity critical concentration, N_c , for the MNM transition was estimated from three methods, i.e., GDA for resistivity, diverging dielectric function with Lorentz-Lorenz correction, and crossing of the energy per electron curves for the metallic and insulating phases. They present similar results. We have also investigated the peak position and an assumed optical band-gap energy with photoluminescence measurements as well as the optical and reduced band-gap energies as a function of concentration, with a method based on the random phase approximation at low temperature. Experimental and theoretical results are roughly in agreement in certain range of impurity concentration.

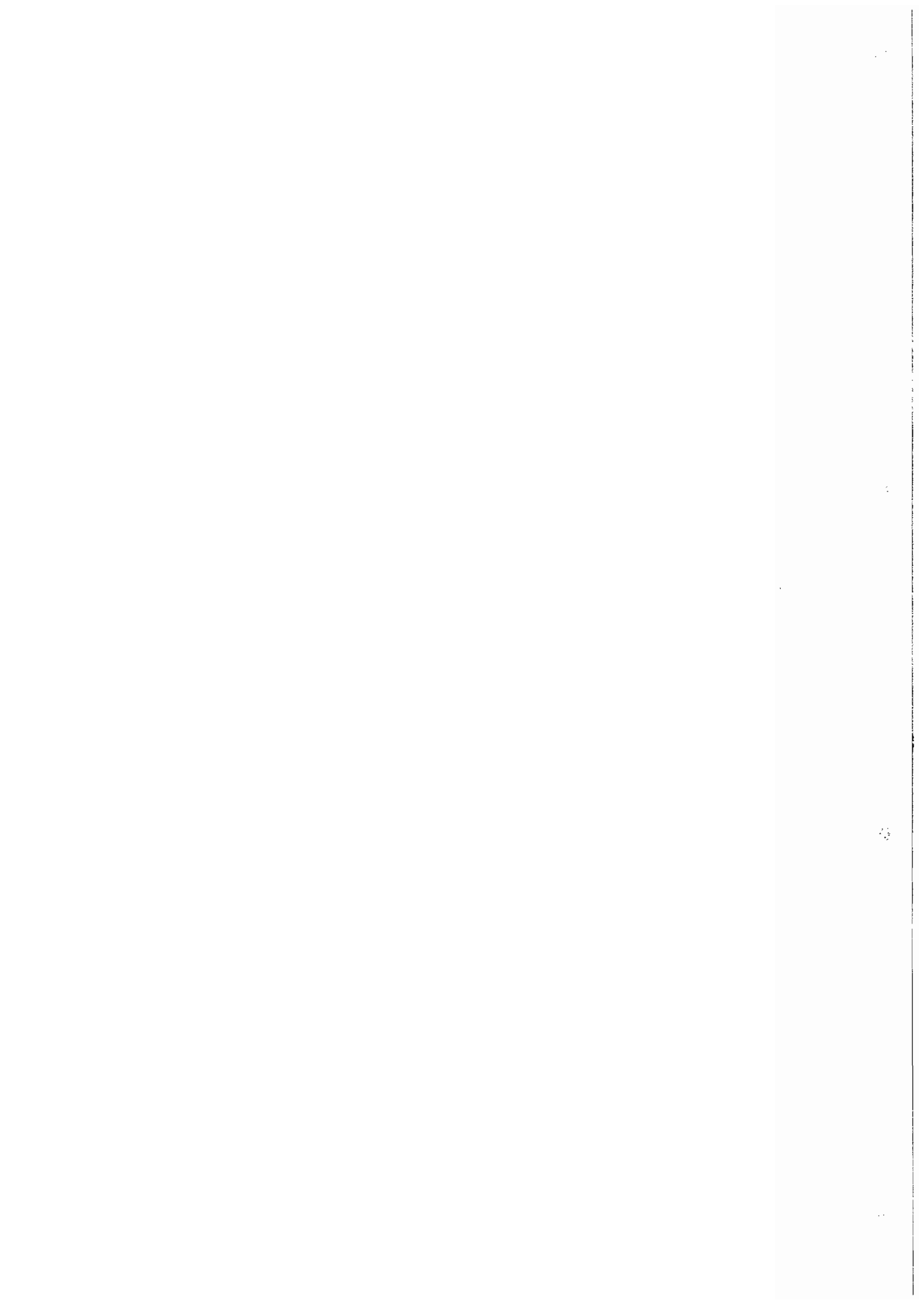
Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from Brazilian funding agencies SEPLANTEC/CADCT (Bahia), CAPES, CNPq and FAPESP (São Paulo), Swedish Research Council for Engineering Sciences (TFR) and Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

References

- [1] S. Nakamura, Semic. Sci. Technol. 14 (1999) R27.
- [2] S. Nakamura, S. Fasol, The Blue Laser Diode, Springer, Berlin, 1997.
- [3] D.J. As, A. Richter, J. Busch, M. Lübbbers, J. Mimkes, K. Lischka, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 13.
- [4] V. Lemos, E. Silveira, J.R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L.M.R. Scolfaro, T. Frey, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 3666.
- [5] B. Monemar, J. Mat. Sci. 10 (1999) 227.
- [6] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten, J. Appl. Phys. 87 (2000) 965.
- [7] A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D.J. As, K. Lischka, J. Cryst. Growth 201/202 (1999) 396.
- [8] A. Ferreira da Silva, Bo E. Sernelius, J.P. de Souza, H. Boudinov, H. Zheng, M.P. Sarachik, Phys. Rev. B60 (1999) 15824.
- [9] A. Ferreira da Silva, C. Persson, M.C.B. Marcussen, E. Veje, A.G. de Oliveira, Phys. Rev. B 60 (1999) 2463.
- [10] C. Moysés Araújo, J. Souza de Almeida, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, Bo E. Sernelius, J. Pereira de Souza, H. Boudinov, Phys. Rev. B 62 (2000) 12882.
- [11] J.R.L. Fernandez, V.A. Chitta, E. Abramof, A. Ferreira da Silva,

449	J.R. Leite, A. Tabata, D.J. As, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, MRS	505
450	Internet J. Nitride Semicond. Res. 595 (2000) W3–40.	506
451	[12] D.J. As, A. Richter, J. Busch, B. Schöttker, M. Lübbers, J. Mimkes,	507
452	D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhart, B.K. Meyer,	508
453	M.R.S. Internet, J. nitride, Semicond. Res. 595 (2000) W3–81.	509
454		510
455		511
456		512
457		513
458		514
459		515
460		516
461		517
462		518
463		519
464		520
465		521
466		522
467		523
468		524
469		525
470		526
471		527
472		528
473		529
474		530
475		531
476		532
477		533
478		534
479		535
480		536
481		537
482		538
483		539
484		540
485		541
486		542
487		543
488		544
489		545
490		546
491		547
492		548
493		549
494		550
495		551
496		552
497		553
498		554
499		555
500		556
501		557
502		558
503		559
504		560
	[13] E. Burstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.	
	[14] T.M. Moss, Proc. Phys. Soc. London. Sect. B 67 (1954) 775.	
	[15] U. Lindefelt, J. Appl. Phys. 84 (1998) 2628.	
	[16] C. Persson, A. Ferreira da Silva, R. Ahuja, B. Johansson, (to appear in	
	J. Cryst. Growth).	



HOLE MOBILITY IN ZINCBLLENDE GaN

Clóves G. Rodrigues,¹ J. R. L. Fernandez,² Valder N. Freire,^{3*}

Áurea R. Vasconcellos,⁴ J. R. Leite,² V. A. Chitta,² and Roberto Luzzi⁴

¹*Núcleo de Pesquisa em Física, Departamento de Física, Universidade Católica de Goiás,
Caixa Postal 86, 74605-010 Goiânia, Goiás, Brazil*

²*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318,
05315-970 São Paulo, São Paulo, Brazil*

³*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030,
60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil*

⁴*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165,
13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

(October 10, 2001)

Abstract

We consider the nonequilibrium thermodynamic state of carriers in III-nitrides, and calculate the mobility of holes in cubic GaN layers under electric fields of low intensity. The contribution of different scattering mechanisms to the mobility is analyzed, and the relevance of each one is characterized. Satisfactory agreement with recently published experimental data is obtained.

Typeset using REVTeX

*Electronic mail: valder@fisica.ufc.br

I. INTRODUCTION

After the successful development of III-nitrides-based lasers [1–4], considerable effort is being centered on taking advantage of their thermal stability, high-breakdown voltage, and transport characteristics, for the implementation of high-power and high-temperature electronics, principally in the microwave power range of electronic applications [1,5,6]. Seeking device optimization, a key aspect is the search to increase the carriers' mobility, which can be pursued through the improvement of the growth techniques, with, *e.g.*, reduction of dislocations and point defects, dimensional reduction (going from bulk to two dimensional heterostructure-based devices), and choice of the crystalline phase, once III-nitrides in the zincblende (cubic) phase have better electronic transport properties than the hexagonal (wurtzite) phase, in either the steady state [7] or the transient regime [8,9].

In the last few years, a marked increase in the electron mobility, \mathcal{M}_e , in bulk wurtzite GaN films was obtained, with presently record values of about $1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 300 K, and $7300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 77 K in samples with carrier densities of the order of 10^{18} cm^{-3} [10–13]. On the other hand, due to difficulties in the growing processes, there exist scarce measurements of mobility in bulk zincblende films, but mobility values of about $530 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 300 K and $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 77 K have been obtained in samples with carrier densities of the order of 10^{18} cm^{-3} [14–16]. The theoretical analysis of the experimental results has been generally based on the Boltzmann-equation formalism, within or beyond the relaxation-time approximation, with an agreement varying from broad [17–19] to very good [20], the latter attained when a two-layer model is considered to correct for the degenerate n -type region with a high density of dislocations (interface layer) [12,13,21]. Generally, one or more open parameters are used to take into account effects like degenerate layers, carrier compensation, dislocations, etc., in an effort to improve agreement with experimental data.

A recent two-dimensional Monte Carlo simulation indicating that a 50% gain in performance can be obtained for a zincblende-GaN MESFET as compared with one based in wurtzite-GaN [22], and the fact that have been attained good improvements on the growth

techniques of zincblende GaN [23], suggests that the zincblende family of these materials may provide technological advantages. This has stimulated us to consider the carriers' mobility in III-nitrides performing a parameter-free calculation. The results we obtain compare well with recently published experimental data [16]. The theoretical analysis we perform is based on a nonequilibrium statistical ensemble formalism (dubbed MaxEnt-NESOM for short) [24], which provides microscopic foundations to irreversible thermodynamics (the macroscopic nonequilibrium state of carriers and phonons, in electronic devices, for instance) [25], and for a nonlinear quantum kinetic theory [24,26]. Such approach to the transport problem was recently used to describe the Urbach tail [27] and the onset of velocity overshoot in III-nitride semiconductors [28] under an electric field.

II. MOBILITY CALCULATION BASED ON A NONLINEAR QUANTUM KINETIC THEORY

In the presence of an electric field \mathbf{F} , which drives the system out of equilibrium, the nonequilibrium thermodynamic (macroscopic) state of carriers in homogeneous III-nitrides layers can be characterized by a set of time-dependent thermodynamic variables (varying in time as a result of the relaxation (dissipative) processes that are unfolding in the system), which are

$$\{E_c(t), n_c(t), \mathbf{P}_c(t), E_{LO}(t), E_{TO}(t), E_{AC}(t)\}, \quad (1)$$

namely, respectively: the energy, $E_c(t)$, the density, $n_c(t)$, the linear momentum, $\mathbf{P}_c(t)$, of the carriers; and the energies of longitudinal optical, $E_{LO}(t)$, transverse optical, $E_{TO}(t)$, and acoustic phonons, $E_{AC}(t)$. They have associated a set of intensive nonequilibrium variables (the Lagrange multipliers that the variational MaxEnt-NESOM introduces) which are designated by

$$\{\beta_c(t), -\beta_c(t)\mu_c^*(t), -\beta_c(t)\mathbf{v}_c(t), \beta_{LO}(t), \beta_{TO}(t), \beta_{AC}(t)\}, \quad (2)$$

usually referred to as the reciprocal of a carriers' quasitemperature $\beta_c^{-1}(t) = k_B T_c^*$, a quasi-chemical potential $\mu_c^*(t)$, a drift velocity $\mathbf{v}_c(t)$, and the reciprocal quasitemperatures of LO, TO, and AC phonons [29,30].

The equations of evolution for these variables, obtained in the MaxEnt-NESOM-based kinetic theory are [29,30]

$$\frac{d}{dt} E_c(t) = -\frac{e\mathbf{F}}{m_c^*} \cdot \mathbf{P}_c(t) - J_{E_c}^{(2)}(t) ; \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} n_c(t) = 0 , \quad (4)$$

i.e. $n_c(t)$ constantly equal to n_c in the doped material at a given temperature;

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}_c(t) = -n_c e\mathbf{F} - \mathbf{J}_{\mathbf{P}_c}^{(2)}(t) - \mathbf{J}_{\mathbf{P}_c, imp}^{(2)}(t) ; \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} E_\eta(t) = J_{E_\eta}^{(2)}(t) - J_{E_\eta, AN}^{(2)}(t) , \quad (6)$$

with $\eta = \text{LO}$ and TO ;

$$\frac{d}{dt} E_{AC}(t) = J_{E_{AC}}^{(2)}(t) + \sum_{\eta} J_{E_\eta, AN}^{(2)}(t) - J_{E_{AC}, dif}^{(2)}(t) . \quad (7)$$

In Eq. (3) the first term on the right accounts for the rate of energy transferred from the electric field to the carriers, while the second term accounts for the transfer of the excess energy of the carriers (received through the first term) to the phonons. Equation (4) accounts for the fact that the concentration n_c of carriers is fixed. In Eq. (5) the first term on the right is the driving force generated by the presence of the electric field, while the other two are the rate of momentum that the carriers exchange with phonons and impurities, respectively. In Eq. (6) and Eq. (7) the first term on the right describes the rate of change of the energy of the phonons due to interaction with the electrons. More precisely they account for the gain of energy transferred to them from the hot carriers, and then $J_{E_{LO}}^{(2)}(t) + J_{E_{TO}}^{(2)}(t) + J_{E_{AC}}^{(2)}(t) = J_{E_c}^{(2)}(t)$. The second term in Eq. (6) accounts for the rate of transfer of energy from the optical phonons to the acoustic ones. The contribution

$J_{E\eta,AC}^{(2)}(t)$ is the same but with different sign in Eq. (6) and (7), as a result that energy is transferred from the optical phonons to the acoustical ones. Finally, for the diffusion of heat from the AC phonons to the reservoir accounts the last term in Eq. (7), and all $J_{ELO,TO,AC}^{(2)}(t)$ are positive quantities.

Before proceeding further, we notice that the linear momentum and the drift velocity are related by the expression $\mathbf{P}_c(t) = n_c m_c^* \mathbf{v}_c$, where m_c^* is the effective mass of the carriers, and the equation of evolution for \mathbf{P}_c , Eq. (5), can be transformed into one for the drift velocity, namely, as shown in [30],

$$\frac{d}{dt} \mathbf{v}_c(t) = -(e/m_c^*) \mathbf{F} - \frac{\mathbf{v}_c(t)}{\tau_{P_c}(t)}, \quad (8)$$

where $\tau_{P_c}(t)$ is a time-evolving (with the nonequilibrium macrostate of the system) momentum (or velocity) relaxation time. Equation (8) can be retransformed into an integral equation of the form

$$\mathbf{v}_c(t) = (e/m_c^*) \tau_{cc}(t) \mathbf{F}, \quad (9)$$

where

$$\tau_{cc}(t) = \exp\{-\Psi_c(t)\} \int_0^t \exp\{\Psi_c(t')\} dt', \quad (10)$$

is a so-called current characteristic time. In the above equation,

$$\Psi_c(t) = \int_0^t dt' [\tau_{P_c}(t')]^{-1}, \quad (11)$$

and the initial condition $\mathbf{v}_c(0) = 0$ has been used.

We can then define a current density, namely

$$\mathbf{I}_c(t) = -n_c e \mathbf{v}_c(t) = \sigma_c(t) \mathbf{F}, \quad (12)$$

thus introducing a time-dependent conductivity

$$\sigma_c(t) = (n_c e^2 / m_c^*) \tau_{cc}(t), \quad (13)$$

which allows for the calculation of the carriers' mobility through the definition

$$\mathcal{M}_c = \frac{|\mathbf{v}_c|}{|\mathbf{F}|} = \frac{e}{m_c^*} \tau_{cc}(t) = en_c \sigma_c(t). \quad (14)$$

With the application of a constant in time (and uniform) electric field, a steady state sets in after a transient period (typically of the order of subpicoseconds) [28]. Then all variables become time independent (in particular the current characteristic time), and Eq. (13) becomes the usual Drude-like conductivity, with τ_{cc} becoming the momentum relaxation time.

As an illustration of a mobility calculation based on the theory just described, we consider the steady state of p -doped GaAs (concentration of holes equal to $0.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) at room temperature, under the action of electric fields with intensities in the range up to 100 kV/cm. Solving Eqs. (3) to (7) in the steady state, we can find the dependence on the electric field strength of the intensive nonequilibrium thermodynamic variables of Eq. (2) [30]. In Fig. 1 is shown the behavior of the holes' quasitemperature and their mobility. We can notice the expected increase of the carrier quasitemperature, which can be adjusted by the second-degree polynomial $T_c^*(\mathbf{F}) = T_0 + C_1 F + C_2 F^2$, where $C_1 = 0.4 \text{ Kcm/kV}$ and $C_2 = 0.003 \text{ K(cm/kV)}^2$. On the other hand, the hole mobility is near Ohmic (a constant independent of the field) at low fields, *i.e.* up to approximately 5 kV/cm, and decreasing thereafter.

III. MOBILITY OF HOLES IN CUBIC GAN

Let us now apply the theory to analyse an experimental measurement reported in Ref. [16]. In that case the sample consists of intrinsic cubic GaN (c-GaN) MBE-grown epitaxial layers 0.8 μm thick. Hall measurements at 0.5 T magnetic field were performed to obtain hole concentrations and mobilities in the temperature range 10–350 K. Due to the presence of an intrinsic acceptor level, the background hole concentration changed from $p = 3.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ at 100 K to $p = 2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ at 350 K, and an acceptor concentration $N_A = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ was estimated for the nominally undoped sample.

The electric field applied to the c-GaN MBE-grown epitaxial layers is weak, and the carriers' system is in conditions corresponding to the lower part of the Ohmic region. Hence, under so weak excitation, in what regards the nonequilibrium thermodynamic state of the system, we can consider that $T_c^* \simeq T_{LO}^* \simeq T_{TO}^* \simeq T_{AC}^* \simeq T_0 \simeq 300$ K, in what concerns the quasitemperatures of holes and phonons. On the concentration n_c of holes, we recall that the impurity concentration N_A is roughly $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and therefore n_c is smaller than this value (*i.e.* it is the concentration of the carriers freed in thermal ionization of the impurity states), the whole ionization occurring at Mott transition point, which corresponds to approximately a temperature of 1930 K [31]. The density of mobile holes is determined from the experiment, and shown in Fig. 2. It can be noticed a smooth increase at low temperatures, say, up to 260 K, followed by an exponential growth for temperatures above 260 K, satisfying an Arrhenius-like law characterized by an excitation energy, E_A , of approximately 166 meV. Solving Eqs. (3) to (7) for the range of temperatures in the interval 80 K – 350 K, the above given concentration of impurities, the values of the holes' concentration as given by Fig. 2, and the c-GaN parameters as given in Table I, we obtain, in the limit of weak fields (lower part of the Ohmic region of the conductivity), the mobility as shown by the full line in Fig. 3.

Insert here Table I

It can be noticed in Fig. 3 a good qualitative and semiquantitative agreement between the theoretical and experimental results. The differences that can be noticed at the lower and the higher temperatures can be ascribed to indeterminacies in the theoretical calculation due to: (i) the inaccuracy existing so far concerning to the value of the hole effective mass [39,40]; (ii) at low temperatures, the inaccuracy in the value of the density of impurities (the corresponding scattering operator is sensible to it; it can be shown that if instead of the reported estimated value of $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ is used $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, the agreement becomes better); (iii) at high temperatures, there is a predominance of the scattering due to Fröhlich interaction, which in the calculations has been used in the form of a bare Fröhlich potential,

but at the involved holes' concentrations, screening effects may become relevant, and then the resulting mobility would increase, leading to a better agreement with the experimental results (we have verified this in a rough modelling); (iv) finally, we have assumed the Hall scattering factor $r_H = 1$ in the expression $\mu_H = r_H \mathcal{M}_c$, where μ_H is the experimental Hall data mobility, when comparing the theoretical result with the experimental data. If the weak temperature dependence of the Hall factor is considered (a variation of the order of 10%), a better agreement can be obtained since r_H can be considerably higher than 1 at low temperature, but very close to 1 at high temperature [41].

A detailed analysis of the theoretical results (see Fig. 4) shows that at low temperatures, scattering by impurities is the leading mechanism determining the mobility (as expected, once this is the domain of the so-called residual resistivity [42]). For intermediate to high temperatures (roughly above 200 K in Fig. 4) the leading mechanism determining the mobility is the one due to scattering by phonons; but out of all the possibilities, namely, deformation potential, piezoelectric, and polar interaction, the latter – *i.e.* Fröhlich potential involving the LO phonons – provides by large the main contribution (to be expected in these strong polar semiconductors). We call the attention to the fact that the mobility follows a Mathiessen-like rule, *i.e.* the reciprocal of the total mobility is the sum of the reciprocals of the contributions associated to the different scattering mechanisms, namely

$$\frac{1}{\mathcal{M}_c} = \frac{1}{\mathcal{M}_{po}} + \frac{1}{\mathcal{M}_{imp}} + \frac{1}{\mathcal{M}_{pz}} + \frac{1}{\mathcal{M}_{dp}}, \quad (15)$$

where indices po , imp , pz , and dp stand for the contributions from polar optical (Fröhlich), impurities, piezoelectric, and deformation potential contributions, respectively.

IV. CONCLUDING REMARKS

Despite the continuing improvement on the growth techniques of III-nitrides during the last years, basic data resulting from optical and transport characterization remains yet highly dependent on the sample used in the experiments. In general, an improved fitting of Hall

mobility data, for example, is attained when fine details of the samples – like the existence of interfacial layers with a high density of dislocations, which give rise to a n -type charged region – are taken into account by theoretical models, as in the two-layer model sample description [12,13,21]. This explain why records on the carriers' Hall mobility are being reported frequently, while the basic mechanisms allowing a deep understanding are still a point of debate, in either doped [12,13,17–21] or undoped GaN samples [43,44].

In this work, we have presented a new approach for the theoretical description of the carriers' mobility in III-nitrides. It is based on the nonequilibrium statistical ensemble formalism, which is finding considerable success in the study of irreversible phenomena, for example, describing the Urbach tail [27] and the onset of velocity overshoot in III-nitride semiconductors [28] under an electric field. Our numerical solution of the transport equations for holes in c-GaN showed that the dependence of their mobility with the lattice temperature (at low fields) may change an order of magnitude when going from low temperatures (scattering by impurities predominates) to, say, room temperatures (when scattering by LO phonons via Fröhlich potential predominates). It has been shown that the scattering by impurities is sensibly dependent on the density of impurities, and the scattering by polar LO phonons is sensible to the density of mobile carriers and also to the temperature, in that they determine the screening parameter in Fröhlich potential. Evidently, going over conditions of not too low-field intensities, the mobility – as already noticed in the first part of this work – becomes dependent on the whole characterization of the nonequilibrium thermodynamic state of the system, as described by the set of variables of Eq. (2), requiring the complete solution of the equations of evolution of the nonequilibrium macrostate of the system, Eqs. (3) to (7), as partially illustrated in Fig. 1.

It can be noticed that the theoretical results we have derived compare well with the experimental data of Fernandez *et al.* [16], without using any adjustable parameter. This means that we have probably retained the most important features of the Hall mobility problem of holes in c-GaN under a low electric field, while indicating factors like the absence of a precise knowledge of the holes effective mass, the inaccuracy in the determination of

the impurities density, influence of screening effects, and the temperature dependence of the Hall scattering, as necessary for an improved description. Our results are stimulating in the sense to encouraging the search for new data on carriers' mobility in bulk III-nitrides to be explained on the basis of the theory presented in this work, and the possibility in the next future to investigate the role of the scattering by dislocations on the mobility of III-nitrides [45–49] within the scheme presented here.

V. ACKNOWLEDGMENTS

It is gratefully acknowledge financial support received from the São Paulo State Research Foundation (FAPESP). Four of the authors (VNF, ARV, JRL, RL) are National Research Council (CNPq) research fellows.

REFERENCES

- [1] S. J. Pearson, Ed., articles in *GaN and Related Materials*, in the Series Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices (Gordon and Breach, New York, 1997).
- [2] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [3] S. N. Mohammad and H. Morkoç, *Prog. Quantum Electron.* **20**, 361 (1996).
- [4] I. Akasaki and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5393 (1997), and references therein.
- [5] M. S. Shur and M. A. Khan, *Mat. Res. Bull.* **22** (2), 44 (1997).
- [6] S. Keller, Y. F. Wu, G. Parish, N. Q. Ziang, J. J. Xu, B. P. Keller, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *IEEE Transactions on Electronic Devices* **48**, 552 (2001).
- [7] J. Kolnik, I. H. Oguzman, K. Brennan, R. Wang, P. P. Ruden, and Y. Wang, *J. Appl. Phys.* **78**, 1033 (1995).
- [8] B. E. Foutz, L. E. Eastman, U. V. Bhapkar, and M. S. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1999 (1997).
- [9] E. W. S. Caetano, R. N. Costa Filho, V. N. Freire, and J. A. P. da Costa, *Solid State Commun.* **110**, 469 (1999).
- [10] D. C. Look and R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3377 (1997).
- [11] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, A. W. Saxler, S. S. Park, and J. Y. Hahn, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2879 (2000).
- [12] A. Saxler, D. C. Look, S. Elhami, J. Sizelove, W. C. Mitchel, C. M. Sung, S. S. Park, and K. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1873 (2001).
- [13] D. C. Look and J. R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1133 (2001).
- [14] J. G. Kim, A. C. Frenkel, H. Liu, and R. M. Park, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 91 (1994).
- [15] D. L. Rode and D. K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1972 (1995).

- [16] 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 Semic. Research* **5**, U191 (2000).
- [17] B. K. Ridley, B. E. Foutz, and L. F. Eastman, *Phys. Rev. B* **61**, 16862 (2000).
- [18] J. W. Orton and C. T. Foxon, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 310 (1998).
- [19] V. W. Chin, T. L. Tansley, and T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994).
- [20] S. Dhar and S. Ghosh, *J. Appl. Phys.* **86**, 2668 (1999).
- [21] D. C. Look and R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3377 (1997).
- [22] F. Dessenne, D. Cichocka, P. Desplanques, and R. Fauquembergue, *Mat. Sci. Eng. B* **50**, 315 (1997).
- [23] D. J. As, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, V. Cimalla, J. Pezoldt, R. Goldhahn, S. Kaiser, and W. Gebhardt, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1686 (2000); H. F. Liu, H. Chen, L. Wan, Z. Q. Li, Q. Huang, J. M. Zhou, *J. Crystal Growth* **227**, 390 (2001); J. Suda, T. Kurobe T, S. Nakamura, H. Matsunami, *Jap. J. Appl. Phys.* **39**, L1081 (2000); J. Wu, F. H. Zhao, K. Onabe, Y. Shiraki, *J. Crystal Growth* **221** 276 (2000); H. Okumura, H. Hamaguchi, T. Koizumi, K. Balakrishnan, Y. Ishida, M. Arita, S. Chichibu, H. Nakanishi, T. Nagamoto, S. Yoshida, *J. Crystal Growth* **189/190**, 390 (1998).
- [24] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Foundations of a nonequilibrium statistical ensemble formalism* (Kluwer Academic, Dordrecht, in press); also a review at E-Print xxx.lanl.gov/cond-mat/9909160 (1999); and *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* **38**, 887 (1990); *ibid* **43**, 265 (1995); *J. Mod. Phys. B* **14**, 3189 (2000).
- [25] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos, and J. G. Ramos, *Statistical Foundations of Irreversible Thermodynamics* (Teubner–BertelsmannSpringer, Stuttgart, 2000); also *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* **47**, 937 (1990); *Rivista del Nuovo Cimento* **24** (3), 1-70 (2001).

- [26] L. Lauck, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Physica A* **168**, 789 (1990).
- [27] C. G. Rodrigues, A. R. Vasconcellos, R. Luzzi, and V. N. Freire, *J. Appl. Phys.* **90**, 1879 (2001).
- [28] C. G. Rodrigues, A. R. Vasconcellos, R. Luzzi, and V. N. Freire, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1893 (2000).
- [29] V. N. Freire, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Phys. Rev. B* **39**, 13264 (1989).
- [30] C. G. Rodrigues, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi, *Transp. Theor. Stat. Phys.* **29**, 733 (2000).
- [31] A. V. Andrade, Ph. D. thesis (Unicamp, Campinas, São Paulo, Brazil, 2001).
- [32] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, and M. van Schilfgaarde. *Phys. Rev. B* **56**, 7363 (1997), and references therein.
- [33] K. Miwa and A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* **48**, 7897 (1993).
- [34] A. S. Barker Jr. and M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [35] S. Strite and H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).
- [36] H. Hahn and R. Juza, *Z. Allg. Inorg. Chem.* **244**, 111 (1940).
- [37] M. Smith, G. D. Chen, J. Z. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, A. Salvador, W. Kim, O. Aktas, A. Botchkarev, and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3387 (1995).
- [38] I. H. Oguzman, J. Kolnik, K. F. Brennan, R. Wang, T.-N. Fang, and P. P. Ruden , *J. Appl. Phys.* **80**, 4429 (1996).
- [39] C. Persson, A. F. da Silva, R. Ahuja, and B. Johansson, *J. Crystal Growth* **231**, 397 (2001).
- [40] A. Kasic, M. Schubert, S. Einfeldt, D. Hommel, and T. E. Tiwald, *Phys. Rev. B* **62**, 7365 (2000).

- [41] D. C. Look, J. R. Sizelove, S. Keller, Y. F. Yu, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Solid State Commun.* **102**, 297 (1997).
- [42] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons: the Theory of Transport Phenomena in Solids* (Clarendon, Oxford, 1960).
- [43] G. Li, S. J. Chua, and W. Wang, *Solid State Commun.* **111**, 659 (1999).
- [44] Z. Bougrioua, J.-L. Fravacque, I. Moerman, P. Demeester, J. J. Haris, K. Lee, G. van Tendeloo, O. Lebedev, and E. J. Thrush, *Phys Stat. Sol. (b)* **216**, 571 (1999).
- [45] N. G. Weimann and L. E. Eastman, *J. Appl. Phys.* **83**, 3656 (1998).
- [46] H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 821 (1998).
- [47] J.-L. Fravacque, Z. Bougrioua, and I. Moerman, *Phys. Rev. B* **63**, 115202 (2001).
- [48] J. S. Speck and S. J. Rosner, *Physica B* **273-274**, 24 (1999).
- [49] D. C. Look and J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1237 (1999).

FIGURES

FIG. 1. Electric field dependence of the steady state holes' quasitemperature and mobility in GaAs in the conditions indicated in the text.

FIG. 2. The concentration of holes in terms of the lattice temperature in c-GaN in the experimental conditions of Ref. [16].

FIG. 3. Temperature dependence of the mobility in c-GaN in the conditions of the experiment of Ref. [16]. Full line is the MaxEnt-NESOM-based theoretical mobility; dots are experimental data from Ref. [16].

FIG. 4. Contribution to the mobility from the different scattering mechanisms [see Eq. (15)].

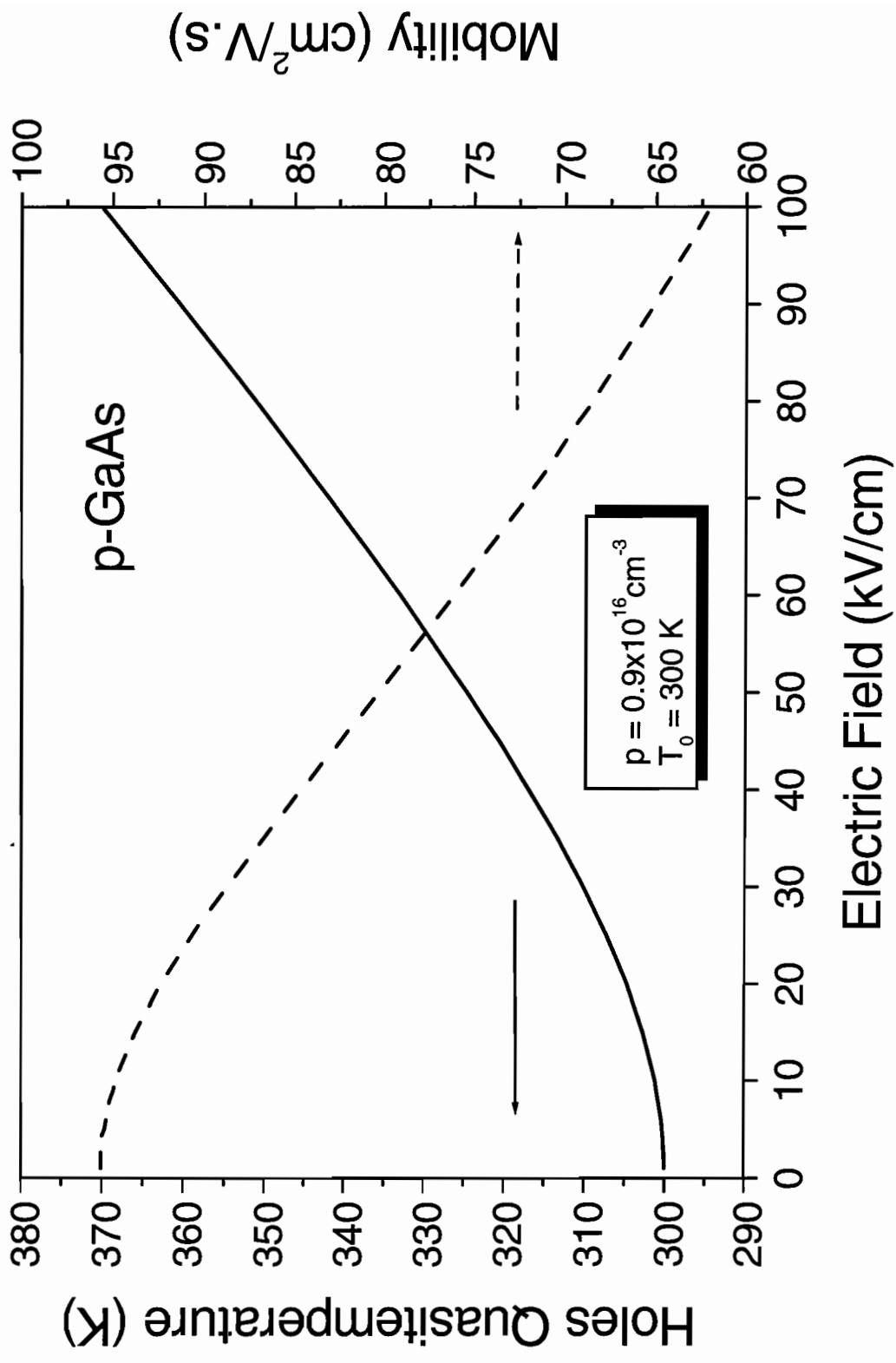
TABLES

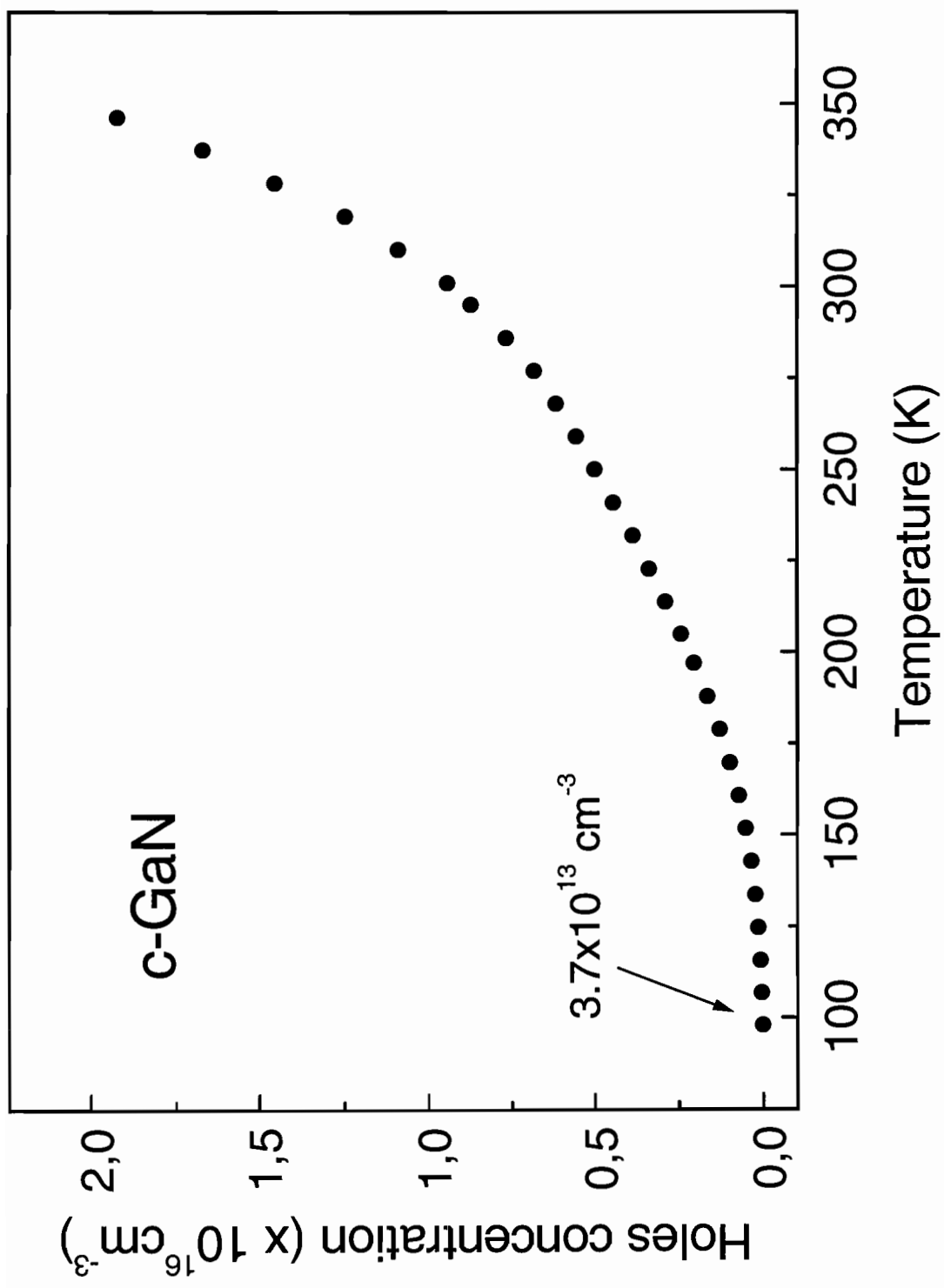
TABLE I. Parameters of the c-GaN used in the numerical solution of the transport equations.

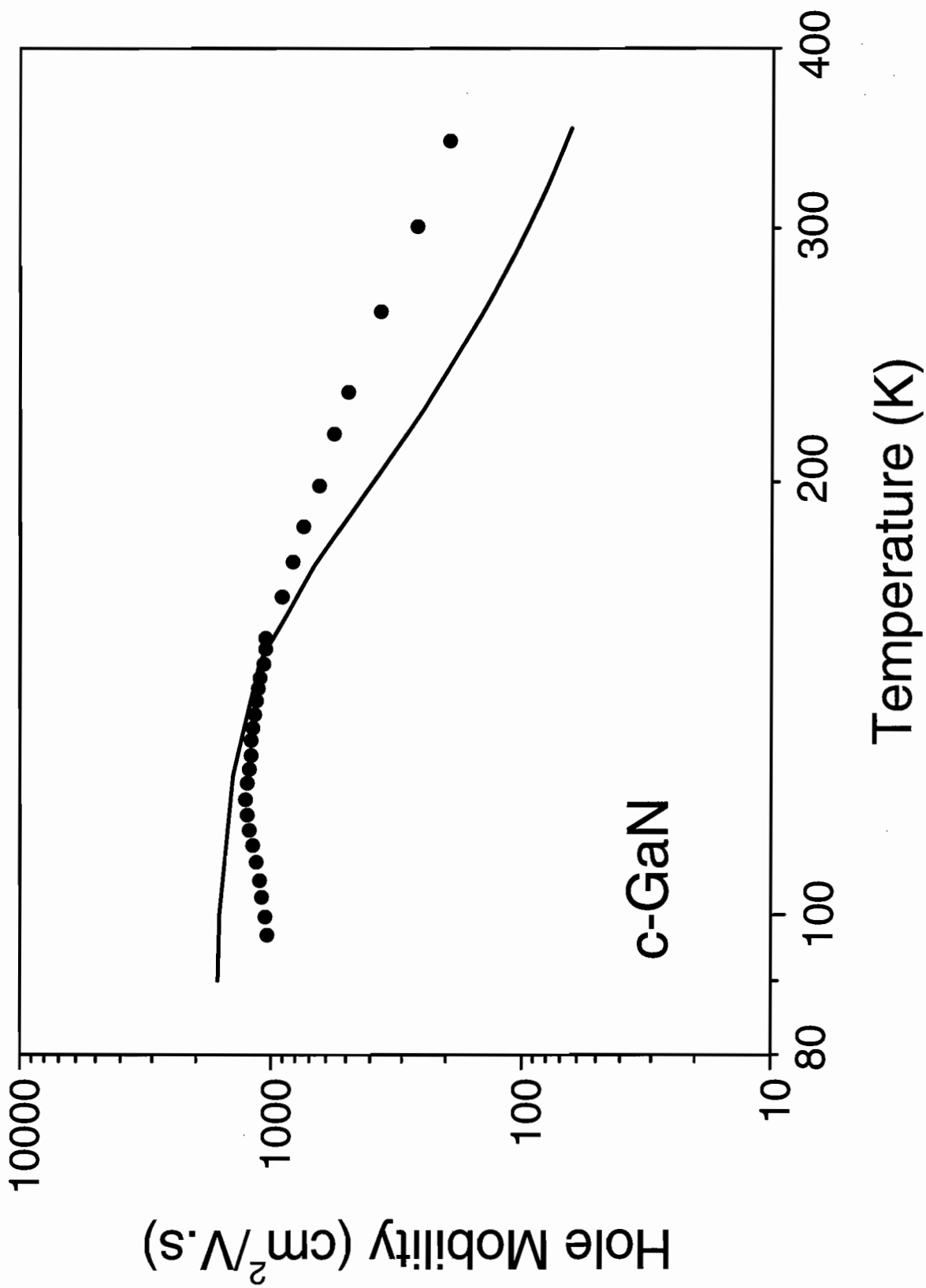
Hole effective mass (m_0)	0.86	(<i>a</i>)
c-GaN Lattice Constant (\AA)	4.5	(<i>b</i>)
LO-Phonon Energy (meV)	92	(<i>c</i>)
Optical Dielectric Constant ϵ_∞	5.35	(<i>d</i>)
Density (g/cm^3)	6.09	(<i>e</i>)
Static Dielectric Constant ϵ_0	9.5	(<i>c</i>)
Sound Velocity (cm/s)	4.4	(<i>d</i>)
Piezoelectric Constant (C/m^2)	0.56	(<i>f</i>)
Band Gap Energy (eV)	3.4	(<i>g</i>)
Acoustic Def. Potential E_{1h} (eV)	4.02	(<i>h</i>)

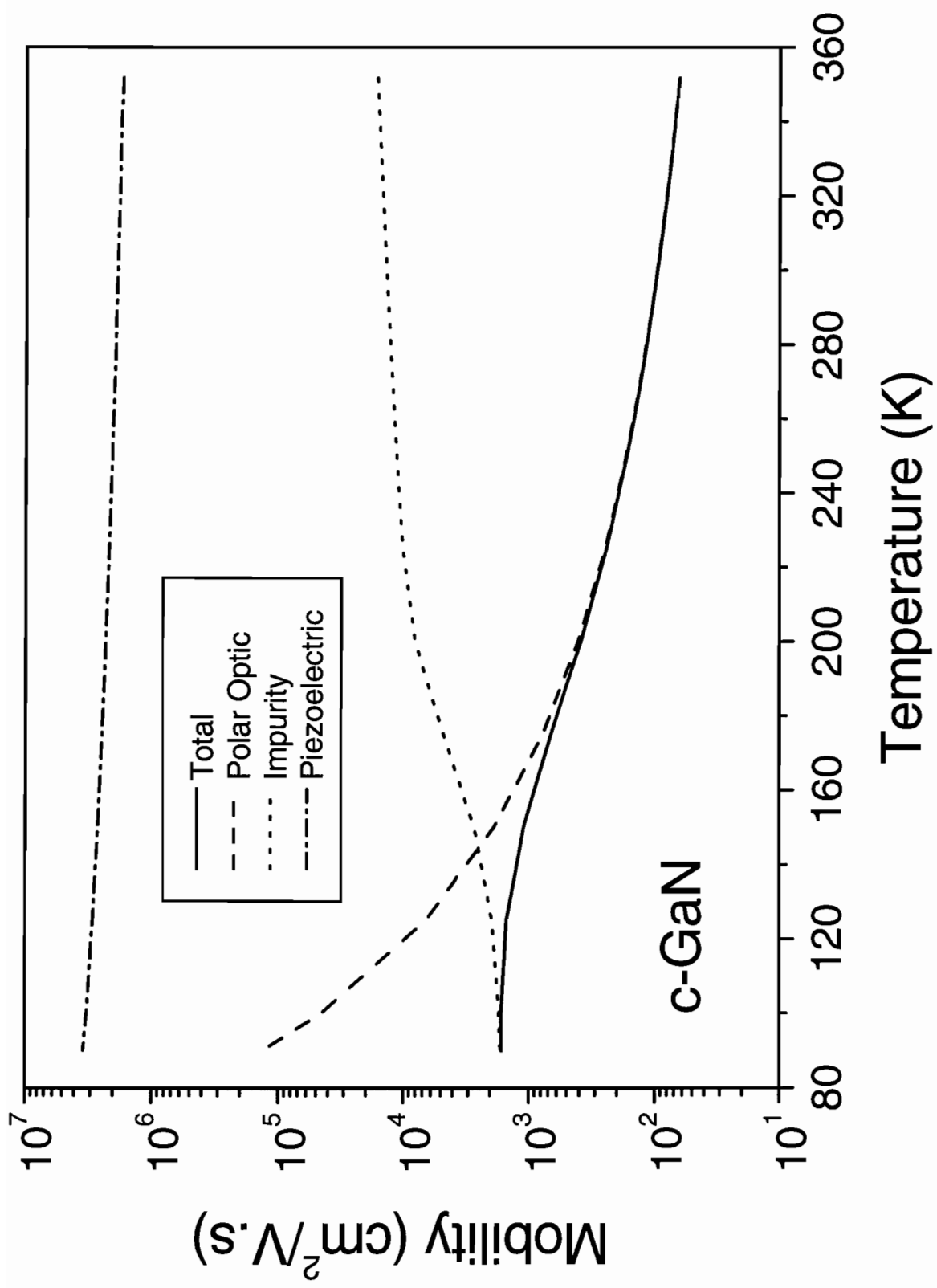
(*a*) From Ref. [32]; (*b*) From Ref. [33]; (*c*) From Ref. [34]; (*d*) From Ref. [35];

(*e*) From Ref. [36]; (*f*) From Ref. [19]; (*g*) From Ref. [37]; (*h*) From Ref. [38].









Raman study of collective plasmon-LO phonon excitations in cubic GaN and $Al_xGa_{1-x}N$ epitaxial layers

Yu. A. Pusep, M. T. O. Silva, J. R. L. Fernandez, V. A. Chitta and J. R. Leite

*Instituto de Física da Universidade de São Paulo,
Caixa Postal 66318, 05315-970
São Paulo, SP, Brazil*

T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka

Universität Paderborn, FB6 Physik, D-33095 Paderborn, Germany

(Dated: 10.05.2001)

The plasmon-longitudinal optical (LO) phonon collective excitations were studied by Raman scattering in cubic GaN doped with Si and in intrinsically doped cubic $Al_xGa_{1-x}N$ alloys. The specific asymmetry of the corresponding Raman lines, associated with the dispersion of the coupled excitations was clearly detected in GaN. The spatial coherence of the relevant coupled oscillations was determined from the comparison of the experimental Raman spectra with the calculated ones. A broad line, which was previously attributed to the overdamped plasmon-LO phonon oscillations, was also observed in the GaN and $Al_xGa_{1-x}N$ samples in the range between the transversal optical (TO) and LO phonon frequencies.

PACS:78.30.Fs, 72.10.Di, 72.10.Fk

Both the hexagonal and cubic modifications of gallium nitride have been extensively studied due to their important potentiality for applications in short-wavelength optoelectronic devices and high voltage, high temperature and high frequency electronic devices¹⁻⁴. One of the most powerful methods to explore crystal structure is Raman scattering of phonons. The hexagonal and cubic phases of GaN reveal different phonon spectra⁵, therefore, an indication of the crystal structure can be achieved easily. Moreover, Raman scattering of the plasmon-like oscillations can be successfully used in order to study and characterize the collective excitations of free carriers in doped crystals.

While the phonon-plasmon coupling was undoubtedly detected in hexagonal GaN⁶⁻⁹, only two papers on this subject^{10,11} were published in cubic GaN. However, the samples used in these experiments had only a small doping range and therefore no pronounced modifications of the LO phonon Raman lines with the doping level were detected.

In this work we present results of the investigation of cubic GaN crystals doped with Si in a wide interval of concentrations, from 10^{16} to 10^{20} cm^{-3} . Intrinsic samples are found to have residual p-type concentrations of about 4.6×10^{13} cm^{-3} at 100 K and 1.0×10^{16} cm^{-3} at 300K. Extrapolation of our Hall data to the low temperature $T=10$ K leads to the value 4.0×10^{13} cm^{-3} for the hole concentration in the intrinsic GaN samples. Slightly doping with Si produced compensated p-type samples. Both, the n and p-types GaN were probed

in our Raman scattering experiments. The GaN layers were grown on GaAs(001) substrates by molecular beam epitaxy (MBE) in a Riber 32 system equipped with elemental solid sources of Ga and Si and an Oxford Applied research CARS25 rf activated N_2 plasma source. Details of the growth of cubic GaN layers are described in Refs.¹² and¹³ and the doping with Si is discussed in Ref.¹⁴. The Hall carrier concentrations and mobilities were measured and the results reported in Ref¹⁵. Polarized back-scattering Raman spectra were obtained at $T=10$ K with a *Instruments S.A. T6400* triple grating spectrometer supplied with a CCD detector cooled by nitrogen. The 476.4 nm line of an Ar^+ laser was used for excitation.

We found strongly asymmetrical Raman lines associated with the plasmon-like excitations in the n-type GaN:Si with the concentrations about 10^{18} cm^{-3} . The analysis of the shape of these lines allowed us to obtain such important parameters of the collective excitations in the cubic GaN as their characteristic frequencies, dampings and spatial correlation lengths.

In doped polar semiconductors like GaN, the Coulomb interaction between LO phonons and plasmon oscillations of free carriers leads to the coupled collective plasmon-LO phonon modes. There are the low frequency (ω^-) and the high frequency (ω^+) plasmon-LO phonon modes, which can be detected by Raman scattering. The frequency positions of these modes strongly depend on the concentration of carriers. In the light doped GaN the coupled vibrations reveal the plasmon-like and the phonon-

like character for the low frequency and high frequency modes, respectively. On the contrary, in the heavily doped GaN the low frequency mode possess the phonon-like character, while the high frequency one is of the plasmon-like mode⁸.

The phonon-like vibrations obey the Raman selection rules determined by the crystal symmetry, while the plasmon-like oscillations are mostly revealed in polarized spectra when both the incident and the scattered polarizations of the light are parallel¹⁶. In addition, the origin of the Raman lines caused by the coupled modes follows from the line shape. As it has been shown¹⁷, in the presence of disorder breaking the Raman selection rules, the character (phonon-like or plasmon-like) of the coupled modes is associated with the specific asymmetrical shape of the corresponding Raman lines. Therefore, the probing of the Raman selection rules together with the analysis of the frequency positions and the shapes of the relevant Raman lines can serve as signatures of their plasmon-like character.

The cross-polarized $z(x,y)\bar{z}$ (where x, y, z and \bar{z} denotes the [100], [010], [001], and [00 $\bar{1}$] crystal directions, respectively) Raman spectra of doped GaN samples are depicted in Fig. 1. The disorder activated TO phonons were detected in all samples at 554 cm^{-1} . The Lorentzian-type Raman line due to the LO phonon was found in the intrinsic GaN ($p = 4.0 \times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$) at 742 cm^{-1} . In the doped sample ($n = 1.4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) this line revealed both a slight high frequency shift and strong asymmetrical shape caused by the dispersion of plasmons. As it was mentioned above, these are the signatures of the presence of plasmons. Thus, this mode was assigned to ω^+ coupled mode. No coupled ω^+ modes were detected in the GaN layers with the concentrations of electrons higher than 10^{19} cm^{-3} . However, weak broad lines were observed close to the TO phonon lines in the samples with extremely high doping levels, which can be attributed to the low frequency ω^- modes. Their positions were found in good agreement with the calculated frequencies of the ω^- modes (shown by arrows in Fig. 1).

Before continuing with the analysis of the Raman spectra of GaN shown in Fig. 1 we present the results obtained for $Al_xGa_{1-x}N$ alloy epilayers which were also grown by MBE using an elemental solid source of Al. The layers were grown on GaAs(001) substrates on top of a GaN buffer with a thickness of about 350 nm. Details of the growth and structural properties of the samples analysed here are given in Ref.¹⁸. The layers are found to be intrinsically doped, with high electron concentration, probably due to oxygen contamination. The Raman spectra measured in the range of the optical vibrations of GaN for the alloys with different contents of Al, $x=0.09, 0.12, 0.16$ and with corresponding electron concentration $n=3.4 \times 10^{20}, 6.1 \times 10^{20}, 6.2 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ are depicted in Fig. 2. As seen in Figs. 1 and 2, a common feature observed in the Raman spectra of the GaN and $Al_xGa_{1-x}N$ layers is the broad line lying in the frequency range between the TO and LO phonon frequencies. The

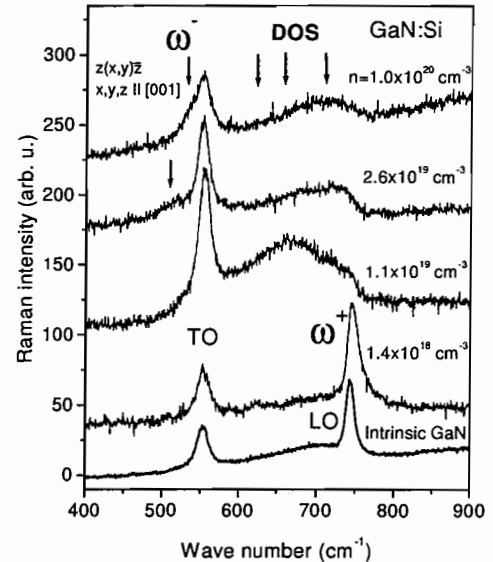


FIG. 1: Cross-polarized $z(x,y)\bar{z}$ Raman intensities of the cubic GaN:Si with different doping concentrations measured at $T=10\text{ K}$ in the range of the optical lattice vibrations. The arrows in the frequency range between the TO and LO phonons show the maxima of the one-phonon density of states (DOS). n is the electron concentration in the layer.

origin of this line was previously attributed to the overdamped plasmon-LO phonon oscillations taking place in the doped GaN¹⁰ and $Al_xGa_{1-x}N$ ¹⁵ layers. However, the results discussed here add some informations we need to take into account in order to fully characterize this broad line: firstly, this line was observed in all samples studied by us including intrinsic GaN and GaN of both n- and p-types; secondly, the intensity of this line increases with the Al content in the alloy, although the electron concentration in the layers is almost the same. A careful analysis of our data shows that there is no clear correlation of the characteristic features of this line, such as the intensity and the frequency position, with the concentration of free carriers.

One possible mechanism which may play a role in the origin of this broad line is the first-order Raman scattering caused by the phonon density of states, which is activated by defects in the layers. The rise of the intensity of the broad line with the increase of the Al content in the alloy shown in Fig. 2 can be associated with the enhancement of the alloy random potential, which causes the breaking of the Raman selection rules, leading to Raman scattering due to phonon with large wave vectors. According to the calculations for cubic GaN²⁰, the one-phonon density of states reveals maxima at the frequen-

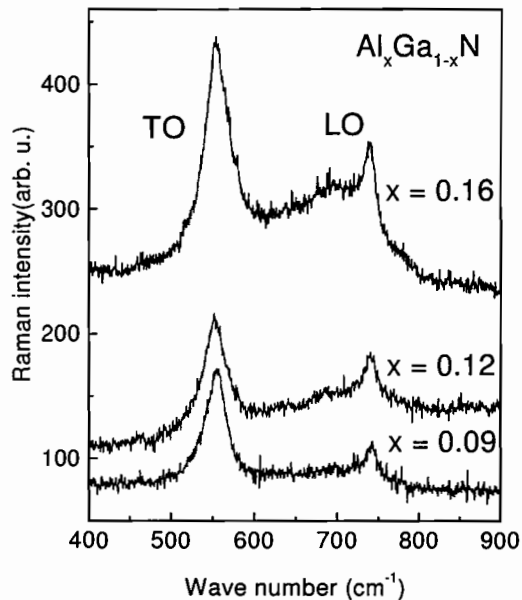


FIG. 2: Cross-polarized $z(x, y)\bar{z}$ Raman intensities of the cubic intrinsic $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, with different contents of Al, measured at $T=300$ K in the range of the optical lattice vibrations.

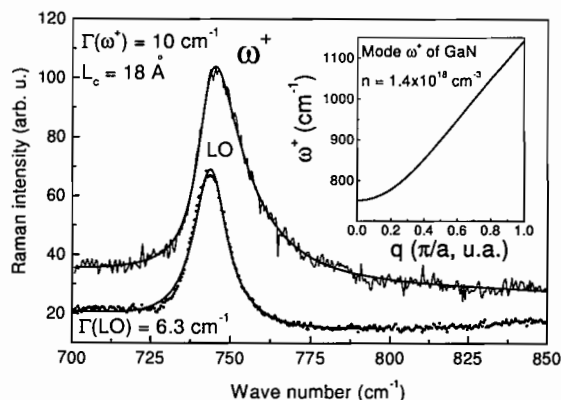


FIG. 3: Raman intensities of the intrinsic (dots) GaN ($p = 4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) and the doped (narrow line) cubic GaN:Si ($n = 1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) measured at $T = 10$ K in the range of the LO phonon. The thick lines are the calculated intensities: in the doped GaN it was calculated as explained in the text, while the Lorentzian fit was utilized for the intrinsic GaN. The insertion shows the dispersion of the ω^+ mode calculated by RPA in GaN with the electron concentration $n = 1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

cies shown by arrows in Fig. 1 in the range between the

TO and LO phonon energies.

We turn now to the analysis of the ω^+ coupled mode observed in the GaN Raman spectra shown in Fig. 1. The analysis of the asymmetrical shape of this mode for the sample with electron concentration $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ was made by using the expressions derived in Ref¹⁷. Essential for this analysis, the dispersion of the plasmon-LO phonon coupled vibrations, shown in the insertion to Fig. 3, were calculated in the random-phase approximation (RPA) as in¹⁷. The value $a = 4.52 \text{ \AA}$ was used for the lattice parameter of cubic GaN³. Fig. 3 shows both the experimental Raman intensity of this mode and the theoretical best fit of the data. As a result of such fitting, the correlation length $L_c = 18 \text{ \AA}$ and the damping constant $\Gamma(\omega^+) = 10 \text{ cm}^{-1}$ of the relevant collective excitations were determined. The value of L_c characterizes a length where the collective oscillations are coherent. A relatively small value of the correlation length implies in a mostly phonon-like character of the collective coupled excitations in the moderately doped GaN. This is in agreement with the selection rules found for the corresponding Raman line: it was observed in the cross-polarized Raman spectra with $x, y \parallel [001]$ when the LO phonons are active, while the plasmons are not.

It is worth mentioning that a similar asymmetry of the LO phonon line was observed in doped cubic GaN in¹¹. However, it was interpreted by a rather artificial way as a superposition of different contributions including the LO phonon of the undoped cubic GaN, the $E_1(\text{LO})$ phonon of the residual hexagonal undoped GaN phase and the ω^+ mode of the doped cubic GaN.

To conclude we would like to emphasize that the results presented in this paper undoubtedly evidence the presence of the coupled plasmon-LO phonon modes in doped cubic GaN which are strongly influenced by a structural disorder. The large doping range covered in our experiments allowed a clear identification of the plasmon-phonon modes. The fact that the broad line observed in the Raman spectra of GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ shows no correlation with the concentration of free carriers lead to the conclusion that it may not originated from plasmon-phonon coupling as previously assumed. We suggest that this broad line originates from defects or structural disorder which activated first-order Raman scattering caused by the crystal phonon density of states.

I. ACKNOWLEDGMENTS

We would like to acknowledge the financial support from FAPESP and DFG.

contact author:pusep@if.sc.usp.br

REFERENCES

- ¹ S. Strite and H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 1237 (1992).
- ² S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- ³ J. Orton and C. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1 (1998).
- ⁴ P. Kung and M. Razeghi, *Opto-Electronics Review* **8**, 201 (2000).
- ⁵ 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).
- ⁶ T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide and K. Manabe, *J. Appl. Phys.* **75**, 1098 (1994).
- ⁷ P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliencio, J. C. Chervin, T. Suski, I. Grzegory and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2524 (1995).
- ⁸ H. Harima, H. Sakashita, T. Inoue and S. Nakashima, *J. Crystal Growth* **189/190**, 672 (1998).
- ⁹ N. Wieser, M. Klose, R. Dassow, F. Scholz and J. Off, *J. Crystal Growth* **189/190**, 661 (1998).
- ¹⁰ M. Ramsteiner, O. Brandt and K. H. Ploog, *Phys. Rev.* **B58**, 1118 (1998).
- ¹¹ G. Bentoumi, A. Deneuve, E. Bustarret, B. Daudin, G. Feuillet, E. Martinez, P. Aboughe-Nze and Y. Monteil, *Thin Solid Films* **364**, 107 (2000).
- ¹² D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow and F. Henneberger, *Phys. Rev.* **B54**, R8381 (1996).
- ¹³ B. Schöttker, J. Köhler, D. J. As, D. Schikora and K. Lischka, *Mater. Sci. Forum* **264-268**, 1173 (1998).
- ¹⁴ D. J. As, A. Richter, J. Bush, B. Schikora, B. Schöttker, M. Lübbbers, J. Mimkes, D. Schikora, K. Lischka, W. Kriegseis, W. Burkhardt and B. K. Meyer, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **5S1**, W3.81 (2000).
- ¹⁵ 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).
- ¹⁶ *Light Scattering in Solids*, ed. by M. Cardona (Springer-Berlin 1975).
- ¹⁷ Yu. A. Pusep, M. T. O. Silva and N. T. Moshegov, J. C. Galzerani, *Phys. Rev.* **B61**, 4441 (2000).
- ¹⁸ 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).
- ¹⁹ J. R. L. Fernandez, A. Tabata, V. A. Chitta, D. J. As, T. Frey, O. C. Noriega, M. T. O. Silva, E. Abramof, D. Schikora, K. Lischka and J. R. Leite, *Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, IPAP Conf. Series 1* pp. 661 (2000).
- ²⁰ K. Karch, J.-M. Wagner and F. Bechstedt, *Phys. Rev.* **B57**, 7043 (1998).