

SBI-IFUSP




305M810T2783

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Luminescência Amarela em Nitreto de Gálio Cúbico

Ricardo Trentin

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Leite

Banca Examinadora: Prof. Dr. José Roberto Leite   
Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva  
Prof. Dr. José Cláudio Galzerani

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

*Sylvio Canuto*  
Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo  
1998



535.35  
T795L  
M  
ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

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

Trentin, Ricardo

Luminescência Amarela em Nitreto de Gálio Cúbico.  
São Paulo, 1998.

Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo.  
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais e  
Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Leite  
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Unitermos: 1. Banda Amarela; 2. Nitreto de Gálio;  
3. Interferência Óptica.

USP/IF/SBI-024/98



Ao meu pai (*in memoriam*), à minha mãe e à minha irmã.

# Agradecimentos

Eu gostaria de expressar minha gratidão ao meu orientador Prof. Dr. José Roberto Leite pelas suas idéias, encorajamento durante o período de meus estudos, e por acolher-me no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS).

Ao Dr. Américo S. Tabata, pela co-orientação sempre presente e de forma amigável, essencial para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rolf Enderlein por discussões sempre tão esclarecedoras.

Ao Prof. Alain André Quivy, pelos conselhos e apoio.

Aos demais professores do LNMS que direta ou indiretamente colaboraram com o meu trabalho.

À Enza E. de Matteis, pela atenção e prontidão.

Aos amigos Ademir, Alain, Alex, Alexandre, André Ferlauto, André G. de Moraes, Américo, Bia, César, Ciro e Andréia, Fábio, Geraldo, Glauco, Jô, Júlio, Juliano, Marcelo, Marco, Nilo Maurício, Sasha, Sandro, Paulinho, Sílvio, Thomaz, e Wagner pelo ótimo convívio.

Ao Marcos Frizzarini, pelo auxílio e interesse.

Ao Bernd Schöttker, pela sua ajuda quando estive presente.

Aos demais alunos do LNMS.

Ao meu amigo Francisco Malandrino.

Aos casais Dirce e Ciro Brugnaro, e Maria José e Olívio Pereira, pelo carinho com o qual sempre fui tratado.

Ao meu "irmão" Bruno.

À Melissa, pelo carinho, pela paciência, e pela compreensão durante a realização deste trabalho.

Às minhas queridas mãe e irmã, ao meu cunhado Marcos e toda à sua família.

Agradeço também às comunidades Linux e TeX.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo suporte financeiro.

Lucy: "What happens if you practice the piano for 20 years and then end up not being rich and famous?"

Schroeder: "The joy is in the playing."

-Peanuts

# Índice

Resumo	2
Abstract	3
Introdução Geral	4
<b>1 Nitretos do grupo III</b>	<b>7</b>
1.1 Técnicas de Crescimento . . . . .	8
1.1.1 Substratos para a epitaxia de nitretos . . . . .	11
1.2 Propriedades Estruturais . . . . .	13
1.3 Propriedades Químicas . . . . .	15
1.4 Propriedades Elétricas . . . . .	17
1.5 Propriedades Ópticas . . . . .	18
1.6 Heteroestruturas e Dispositivos . . . . .	19
<b>2 Luminescência Amarela</b>	<b>22</b>
2.1 Resultados Experimentais . . . . .	23
2.1.1 Dependência da banda amarela com a intensidade da energia de excitação na fotoluminescência . . . . .	23
2.1.2 Banda amarela em função da pressão hidrostática . . .	24
2.1.3 Fotocapacitância, espectroscopia de transiente de nível profundo, e fotoluminescência em função da energia de excitação . . . . .	26
2.1.4 Espectroscopia Raman ressonante e fotocondutividade	29
2.1.5 Aniquilação de pósitrons . . . . .	31
2.2 Mecanismo de Recombinação da Banda Amarela . . . . .	32
2.2.1 Natureza Microscópica . . . . .	32
2.2.2 Efeito de dopagem na Intensidade da Luminescência Amarela . . . . .	36
2.2.3 Mecanismo de Recombinação . . . . .	37

---

<b>3</b>	<b>Caracterização Óptica da Banda Amarela</b>	<b>41</b>
3.1	Crescimento e Caracterização Estrutural . . . . .	41
3.2	Medidas Raman . . . . .	43
3.3	Fotoluminescência . . . . .	45
3.3.1	Arranjo Experimental . . . . .	45
3.3.2	Resultados . . . . .	46
3.3.3	Discussão . . . . .	47
3.4	Refletividade . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Modelamento Teórico dos Espectros</b>	<b>50</b>
4.1	Modelamento Teórico do Espectro de Fotoluminescência . . . . .	51
4.2	Modelamento Teórico dos Espectros de Reflexão . . . . .	54
4.3	Índice de refração $n$ do <i>GaAs</i> . . . . .	56
4.4	Resultados e Discussão . . . . .	57
	<b>Conclusão Geral</b>	<b>64</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>66</b>

# Lista de Figuras

0.1	Exemplos de aplicações de LEDs coloridos. Semáforo em fase de teste em cidade japonesa. O semáforo usa LEDs azul-verde ( <i>InGaN/AlGaN</i> ), amarelo ( <i>AlInGaP</i> ), e vermelho ( <i>AlGaAs</i> ) no lugar de lâmpadas convencionais. Tela colorida que utiliza LEDs azul, verde, e vermelho. <sup>[1]</sup> . . . . .	5
1.1	Esquema do sistema de crescimento MBE Riber32. A fonte de plasma não é mostrada. <sup>[5]</sup> . . . . .	9
1.2	Esquema da fonte de plasma compacta. 1) <i>flange</i> ; 2) envólucro de nitreto de boro pirolítico; 3) entrada de $N_2$ gasoso; 4) gás de $N_2$ com pureza igual a 99,999 %; 5) abertura ( $27 \times 0,3 \text{ mm}$ ); 6) anéis para microondas; 7) sistema automático de sintonia; 8) entrada de $N_2$ líquido para o sistema de resfriamento; 9) fibra óptica para monitoramento do plasma. <sup>[5]</sup> . . . . .	10
1.3	Estruturas cristalinas a) wurtizita e b) zinblende. <sup>[23]</sup> . . . . .	14
1.4	<i>Esquerda</i> : Emissão azul pulsada de um <i>laser</i> de diodo operando com injeção de corrente de $1,5 \text{ A}$ . <sup>[1]</sup> <i>Direita</i> : Esquema da estrutura do LD de <i>InGaN/GaN</i> . . . . .	21
2.1	Intensidade do pico de PL em função da intensidade de excitação para a emissão de energia próxima ao <i>gap</i> (linha pontilhada) e para a luminescência amarela (linha sólida). <sup>[41]</sup> . . . . .	24
2.2	Comparação da dependência com a pressão da YL em dois tipos diferentes de amostras de <i>GaN</i> . Dados para cristal tipo <i>bulk</i> são ilustrados com quadrados abertos. Triângulos abertos correspondem as amostras crescidas por MBE. A linha tracejada serve como guia para os olhos. O <i>inset</i> mostra o espectro da YL de uma amostra <i>bulk</i> para diferentes magnitudes de pressão hidrostática. <sup>[42]</sup> . . . . .	25

2.3	<i>Esquerda:</i> espectros de fotocapacitância de duas amostras não dopadas de <i>GaN</i> . <i>Direita:</i> espectros de fotocapacitância tomadas a 20 K após a iluminação das amostras com diferentes energias de excitação. <sup>[44]</sup> . . . . .	26
2.4	Espectros de DLTS mostrando vários processos de emissões eletrônicas. Uma resposta plana entre 300–540 K é observada em <i>c</i> ). <sup>[44]</sup> . . . . .	28
2.5	Espectros de PL tomados com várias energias de excitação: 2,41 eV; 2,54 eV; 2,7 eV; e 3,7 eV. <sup>[44]</sup> . . . . .	29
2.6	<i>Esquerda:</i> espectros de Raman de amostras sem e com epifilme de <i>GaN</i> . <i>Direita:</i> fatores de aumento da intensidade do modo $E_2$ e do modo $A_1(LO)$ em função da energia de fóton normalizada usando a linha Raman de um cristal de $BaF_2$ , onde os triângulos e os pontos sólidos representam dados para os modos $E_2$ e $A_1(LO)$ , respectivamente. <sup>[45]</sup> . . . . .	30
2.7	Espectro de fotocondutividade de uma amostra não dopada de <i>GaN</i> tomada em temperatura ambiente. <sup>[45]</sup> . . . . .	31
2.8	A intensidade da luminescência amarela contra a concentração de $V_{Ga}$ em camadas epitaxiais de <i>GaN</i> . O <i>inset</i> mostra os espectros de luminescência das quatro amostras estudadas, indexadas de acordo com o aumento da concentração de $V_{Ga}$ . <sup>[49]</sup>	32
2.9	<i>a)</i> Energia de formação em função da energia de Fermi para defeitos nativos (vacâncias de <i>Ga</i> ), <i>O</i> e <i>Si</i> doadores e o complexo $V_{Ga} - O_N$ . <i>b)</i> as concentrações de equilíbrio correspondentes. <sup>[29]</sup>	35
2.10	<i>Esquerda:</i> Espectros de PL de filmes de <i>GaN</i> dopados com <i>Se</i> com a taxa de fluxo de $H_2Se$ indicada como 3, 5, 10, e 20 SCCM. Os espectros foram tomados em 10 K usando como fonte de excitação a linha 325 nm de um laser de <i>He - Cd</i> . <sup>[45]</sup> <i>Direita:</i> Espectros de PL sobre excitação acima e abaixo do gap para amostras dopadas com <i>Mg</i> . A banda amarela somente é observada para excitações com energias menores do que a energia da banda relacionada com <i>Mg</i> (2,9 – 3 eV). <sup>[38]</sup>	36
2.11	<i>Esquerda:</i> Modelo de banda associado à luminescência amarela proposto por Ogino e Aoki. <sup>[51]</sup> A banda amarela é devida a uma transição radiativa de um doador raso com energia de 25 meV, para um aceitador a 860 meV acima da banda de valência. <i>Direita:</i> O modelo proposto por Glaser e colaboradores <sup>[52]</sup> para a recombinação envolvendo um par doador-raso-aceitador-profundo. . . . .	37

- 2.12 Modelo de banda da luminescência amarela, o qual explica o mecanismo de transição. A luminescência amarela é devida a uma recombinação radiativa entre elétrons de um nível aceitador raso ou elétrons da banda de condução com buracos dos níveis aceitadores profundos. BC e BV indicam respectivamente, banda de condução e banda de valência. . . . . 39
- 3.1 Espectro de difração de raio-X da amostra de *GaN/GaAs* caracterizada. . . . . 42
- 3.2 Espectros Raman da amostra de *GaN* cúbico. Três comprimentos de ondas de *laser* diferentes são mostrados um sobre o outro: (a) 5145 Å, (b) 4880 Å, e (c) 4579 Å. As medidas foram tomadas em temperatura igual a 300 K. . . . . 43
- 3.3 Espectro Raman da amostra de *GaN* cúbico. Comprimento de onda do *laser* incidente é igual a 4.880 Å. O espectro foi tomado em 80 K. . . . . 44
- 3.4 Espectro de fotoluminescência da amostra de *GaN* cúbico. A luminescência amarela apresenta várias oscilações devido ao efeito de interferência óptica. . . . . 47
- 3.5 Espectro de reflexão da amostra de *GaN* cúbico. O espectro é totalmente modulado pelo efeito de interferência de luz do tipo Fabry-Pérot. . . . . 48
- 4.1 Representação da propagação da luminescência a partir de um centro emitindo no interior da camada de *GaN*. . . . . 52
- 4.2 Representação da geometria da propagação da luz. Todos os ângulos dentro da camada de *GaN* são iguais ao ângulo de refração da luz incidente. Todas as ondas refletidas propagam-se com o mesmo ângulo  $\alpha$ . . . . . 55
- 4.3 *Esquerda*: parte real  $\epsilon_1$  da função dielétrica  $\epsilon(w)$  para o *GaAs* (quadrados) e ajuste da curva através de um polinômio. *Direita*: parte imaginária  $\epsilon_2$  da função dielétrica  $\epsilon(w)$  para o *GaAs* (quadrados) e ajuste da curva através de um polinômio.<sup>[67]</sup> . . . 56
- 4.4 Módulo do índice de refração ( $n$ ) do *GaAs* em função da energia. 57
- 4.5 Espectros experimental e teórico de reflexão da amostra de *GaN* cúbico. Em linha pontilhada vermelha o espectro teórico e em linha cheia o experimental. . . . . 58
- 4.6 a) funções deltas centradas em  $z_0 = 0; d/4; d/2; 3d/4$ ; e  $d$ . b) espectros teóricos de fotoluminescência usando como função de distribuição de centros  $P(z_0)$  funções delta centradas em  $z_0$ . Os espectros estão deslocados para melhor visualização. . . 58



- 4.7 Esquema de um centro emissor localizado na interface do filme com o substrato. . . . . 59
- 4.8 a) Distribuição de centros emissores exponencial com comprimento de decaimento  $a = 0,05d; 0,2d; 0,5d; d; e 10d$ . b) Espectros calculados para as distribuições em a). . . . . 60
- 4.9 a) Distribuição de centros emissores tipo lorentziana em  $z_0 = d/2$ , com  $w = 0,05d; 0,2d; 0,5d; d; 10d$ . b) Espectros de interferência na luminescência de centros com distribuição lorentziana. 61
- 4.10 Comparação entre o espectro experimental com a luminescência amarela removida (linhas cheias) com os espectros calculados (linhas pontilhadas vermelhas). a) distribuição homogênea; b) distribuição lorentziana com  $w = 0,5d$  e c) distribuição exponencial de centros emissores com  $a = d$ . . . . . 62
- 4.11 Melhores ajustes para os espectros experimentais de fotoluminescência e reflexão. a) fotoluminescência, linha cheia pertence ao dado experimental e linha pontilhada vermelha a distribuição  $P(z_0)$  homogênea de centros participando da interferência na emissão da banda amarela em nossa amostra. b) reflexão, linha cheia representa o espectro experimental e o calculado é mostrado em linha pontilhada vermelha. . . . . 62

# Lista de Tabelas

1.1	Propriedades dos materiais comumente usados como substrato no crescimento de <i>GaN</i> . <sup>[19]</sup> Para efeito de comparação, parâmetros de rede, simetria e coeficiente de expansão térmica dos nitretos <i>GaN</i> , <i>AlN</i> , e <i>InN</i> são fornecidos. . . . .	12
1.2	Propriedades do <i>GaN</i> wurtizita <sup>[25]</sup> e zinblende. <sup>[23]</sup> . . . . .	16
1.3	Banda de energia proibida dos nitretos <i>GaN</i> , <i>AlN</i> , e <i>InN</i> (300 K). Amostras de <i>InN</i> cúbico de boa qualidade cristalina ainda não foram crescidas. <i>AlN</i> com simetria cúbica é esperado ter <i>gap</i> de energia indireto. <sup>[35]</sup> . . . . .	19

## Resumo

A luminescência amarela (YL, *yellow luminescence*) do *GaN* é uma banda larga de luminescência centrada em torno de 2,3 – 2,4 eV. Ela parece ter um comportamento universal como por exemplo ter sido observada em cristais de *GaN* tipo *bulk* tão bem como em camadas epitaxiais crescidas por diferentes técnicas como epitaxia por feixe molecular (MBE, *molecular beam epitaxy*), deposição de vapor químico de metais-orgânicos e epitaxia de fase vapor. Apesar de ser intensamente citada na literatura, a origem da YL ainda está sendo debatida. Até mesmo a posição dos níveis eletrônicos que participam da YL é motivo de controvérsia. A natureza microscópica é igualmente incerta.

Nesse trabalho investigamos a YL em *GaN* cúbico usando as técnicas de fotoluminescência e reflexão. A amostra foi crescida pela técnica de MBE.

Nós observamos que o espectro de luminescência da camada epitaxial de *GaN* mostra uma forte modulação na intensidade da luminescência amarela. A modulação é atribuída à cavidade do tipo Fabry-Pérot formada pelas interfaces semiconductor-ar e semiconductor-substrato. Um modelo teórico baseado no efeito de interferência óptica do tipo Fabry-Pérot é desenvolvido para determinar a função de distribuição de defeitos na nossa amostra. Análise dos dados experimentais em termos do modelo revela que a função de distribuição dos defeitos que causam a YL é homogênea através do epifilme. A detecção da YL com energia de excitação menor que energia da faixa proibida suporta o modelo de recombinação envolvendo um par doador-aceitador.

# Abstract

Yellow luminescence (YL) in *GaN* is an intrinsic broad luminescence band centered around 2.2 – 2.3 eV. It appears to be a universal feature as it has been observed in bulk *GaN* crystallinities as well as in epitaxial layers grown by different technique as molecular beam epitaxy (MBE), metallorganic chemical vapor deposition, and hybride vapor phase epitaxy. The intensity of the YL extended over a wide range. In very good samples no YL is observed. The origin of the YL is still being debated. Even the position of the electronic levels participating in the YL is controversial. The microscope nature is equally uncertain.

In this work we investigate the YL on cubic *GaN* using photoluminescence and optical reflection techniques. The sample was grown by the MBE technique.

We have observed that the luminescence spectrum of *GaN* epitaxial layer shows a strong intensity modulation of yellow luminescence transition. The modulation is attributed to Fabry-Pérot cavity formed by the semiconductor-air and semiconductor-substrate interface. A theoretical model based on Fabry-Pérot optical interference effect is developed to determine the defects distribution function in our sample. Analysis of the experimental data in terms of the model reveals that the defects distribution function causing the YL is homogeneous through the epilayer. The detection of the YL with below-the-gap excitation supports the donor-acceptor pair recombination model.

# Introdução Geral

Nitretos do grupo *III* são hoje o sistema mais promissor para aplicações em dispositivos semicondutores na região de comprimento de onda do azul e do ultra-violeta (UV). Os binários *GaN*, *AlN*, e *InN* formam ligas cujas bandas de energias proibidas (*gaps*) abrangem os valores de 1,9 eV para o *InN*, 3,4 eV para o *GaN*, e 6,2 eV para o *AlN*. Assim, os nitretos do grupo *III* podem ser utilizados na fabricação de dispositivos ópticos que possam operar desde o vermelho até o ultra-violeta.

Comprimentos de onda na região do azul e do UV são regiões de importância tecnológica. Dispositivos ópticos semicondutores rotineiramente operam na região de comprimento de onda do infravermelho (IR, *infrared*) ao verde. Se essa região pudesse ser expandida até a região de comprimento de onda do azul, componentes semicondutores poderiam então operar em todo o espectro visível o qual teria um grande impacto na tecnologia de tratamento de imagens e nas aplicações gráficas.

Contudo, até anos, atrás esforços para desenvolver a tecnologia de dispositivos semicondutores nessa região espectral não teve muito sucesso.

Com o avanço das técnicas de crescimento, como por exemplo epitaxia por feixe molecular (MBE, *molecular beam epitaxy*) e deposição química de metais-orgânicos (MOCVD, *metallorganic chemical vapor deposition*), hoje, já é possível fabricar estruturas baseadas em nitreto de gálio (*GaN*, *gallium nitride*) como diodos emissores de luz (LED, *light emitter diode*) e diodos laser (LD, *laser diodes*), que operam na região espectral do azul.

A maior parte dos LEDs e LDs que atualmente operam na região do comprimento de onda do azul são baseados em *SiC* e *ZnSe*. A resposta do olho humano cai rapidamente a partir do verde ( $\sim 530 \mu\text{m}$ ) quando o comprimento de onda diminui. Portanto, LEDs azuis devem emitir com mais potência para alcançar luminescência comparável. LEDs de *SiC* dificilmente alcançam altas potências de emissão por causa da sua baixa eficiência quântica devido o seu *gap* indireto de energia. Dispositivos de *ZnSe* degradam-se rapidamente sob tensão de corrente devido ao contatos de qualidade inferior e a fraqueza de suas ligações químicas, as quais promovem a geração de defeitos. Os nitre-

tos do grupo *III* não sofrem dos problemas acima. Os nitretos apresentam outras vantagens sobre *SiC* e *ZnSe*. Uma das principais vantagens dos nitretos sobre os outros candidatos para dispositivos emissores de luz na região do azul e UV reside na possibilidade do crescimento de heteroestruturas do tipo *AlGaN/GaN/InGaN*. Enquanto dispositivos baseados em *ZnSe* são limitados a região visível do espectro eletromagnético devido aos *gaps* relativamente pequenos, *lasers* baseados em ligas de nitretos podem operar em energias superiores a 4 eV.

Usando nitretos do grupo *III* nós já podemos fabricar fontes de luz de estado sólido de longa vida tais como LEDs e LDs altamente eficientes. Um problema que impedia a larga aplicação de LEDs era a falta de LEDs azuis e verdes. O azul e o verde mais o vermelho são as cores primárias, assim estas são necessárias para reproduzir todas as cores do espectro e alcançar a luz branca. Usando essas fontes de luz de estado sólido o consumo de energia iria reduzir-se para 1/10 em comparação com o consumo das lâmpadas comuns. Também, o tempo de vida dos LEDs baseados em nitretos do grupo *III* é mais do que  $10^6$  horas. Por outro lado, o tempo de vida de lâmpadas convencionais é menor do que  $10^3$  horas. Também, os nitretos do grupo *III* não são tóxicos para os humanos, em contraste aos materiais semicondutores convencionais do grupo *III - V* ou *II - VI*. Como a maioria dos semicondutores de *gap* largo, os nitretos são altamente resistentes à radiação, bem mais que o *GaAs* e *Si*, o que também faz com que eles sejam atrativos para aplicações espaciais.

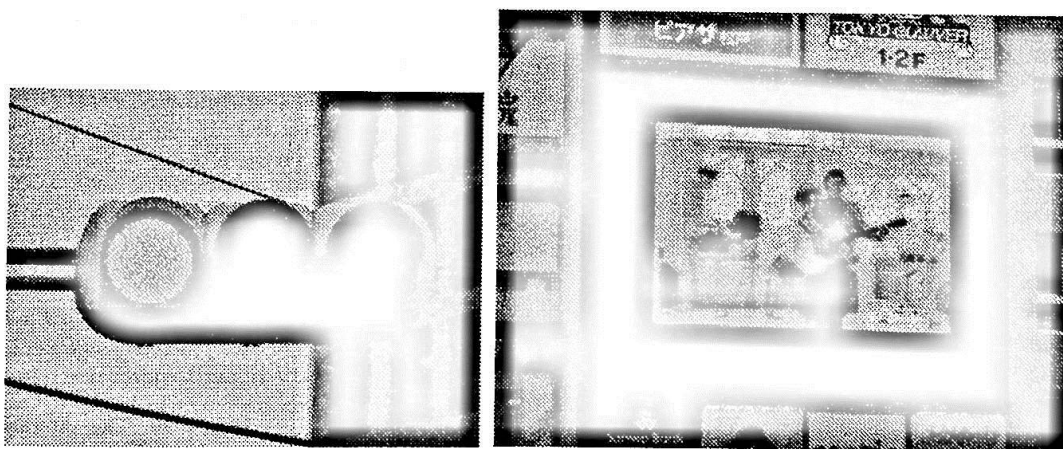


Figura 0.1: Exemplos de aplicações de LEDs coloridos. Semáforo em fase de teste em cidade japonesa. O semáforo usa LEDs azul-verde (*InGaN/AlGaN*), amarelo (*AlInGaP*), e vermelho (*AlGaAs*) no lugar de lâmpadas convencionais. Tela colorida que utiliza LEDs azul, verde, e vermelho.<sup>[1]</sup>

A incrível velocidade do avanço da fabricação de dispositivos baseados em *GaN* causou um problema de informação. Existe muito menos informação disponível sobre *GaN* do que sobre *Si* ou *GaAs*, e a maior parte dos atuais livros de semicondutores nem se quer mencionam *GaN*.

Um dos objetivos deste trabalho é contribuir para um melhor conhecimento do *GaN*.

Entre os vários fatores que limitam a aplicação óptica dos nitretos, a banda amarela é um dos mais importantes. Ela é uma larga emissão centrada em  $2,2\text{ eV}$  associada a defeitos profundos. Atuando como um centro de recombinação dentro do *gap*, ela faz com que os portadores tenham seu tempo de vida diminuída, comprometendo assim a eficiência radiativa das transições próxima ao valor da banda proibida.

A luminescência amarela parece ter um comportamento universal em amostras de *GaN* pois ela é observada em cristais tipo *bulk* tanto quanto em camadas crescidas epitaxialmente por diferentes técnicas como MBE, MOCVD, e epitaxia por fase vapor (VPE).

Apesar de ser extensivamente citada na literatura, a origem da luminescência amarela ainda está sendo discutida. Vários são os resultados contraditórios encontrados na literatura, como veremos nos capítulos a seguir.

A amostra de *GaN* cúbico utilizada nesse estudo foi crescida pela técnica de epitaxia MBE e foi caracterizada estruturalmente por difração de raios-X e espectroscopia Raman. Foram usadas duas técnicas de caracterização: fotoluminescência e reflexão óptica.

Espectros de luminescência de *GaN* apresentam interferência óptica de Fabry-Pérot na banda de luminescência amarela. A presença de interferência óptica na luminescência sugere que centros no interior da amostra são responsáveis pela emissão de luz.

Weber e colaboradores<sup>[2]</sup> propuseram um modelo para explicar os padrões de interferência de Fabry-Pérot nos espectros de luminescência de centros localizados no interior de filmes de *ZnSe* crescidos por MOVPE em substratos de *GaAs*. O modelo de Weber e colaboradores considera somente meios que não absorvem radiação.

Neste estudo derivamos uma expressão geral, incluindo absorção do campo eletromagnético pelo meio, para a forma de linha do espectro de fotoluminescência de centros radiativos localizados no interior da amostra. Para termos uma referência independente dos períodos e fases das oscilações de Fabry-Pérot obtidas no espectro de luminescência, analisamos simultaneamente espectros de reflexão da nossa amostra. Através da análise dos dados experimentais com o modelo estabeleceremos uma função de distribuição de centros emissores em nossa amostra.



# Capítulo 1

## Nitretos do grupo *III*

### Introdução

Conforme mencionamos na introdução geral deste trabalho, nitretos do grupo *III* são hoje o sistema mais promissor para aplicações em dispositivos semicondutores na região de comprimento de onda do azul e do UV. Na região de comprimento de onda do IR, vermelho, e verde os sistemas utilizados são os baseados no *As* e *P*. Os binários *GaN*, *AlN*, e *InN* podem formar ligas cujas bandas de energia proibidas (*gap*) abrangem o valor de 1,9 eV para o *InN*, 3,4 eV para o *GaN*, até 6,2 eV para o *AlN*. Assim, os nitretos do grupo *III* podem ser utilizados na fabricação de dispositivos ópticos que possam trabalhar desde o vermelho até o ultra-violeta.

Comprimentos de onda na região do azul e do UV são regiões de importância tecnológica, contudo até anos atrás esforços para desenvolver a tecnologia de dispositivos semicondutores nessa região espectral não teve muito sucesso. Dispositivos ópticos semicondutores rotineiramente operam na região de comprimento de onda do IR ao verde. Se essa região puder ser expandida até a região de comprimento de onda do azul, componentes semicondutores poderiam então operar em todo o espectro visível o qual teria um grande impacto na tecnologia de tratamento de imagens e nas aplicações gráficas.

Como a maioria dos semicondutores de *gap* largo, os nitretos são materiais de extrema dureza e sofrem menos danos devido à radiação quando comparados com materiais do tipo *GaAs* e *Si*, o que faz com que eles sejam atrativos também para aplicações espaciais.

Muitos esforços foram despendidos para crescer e caracterizar *GaN*, *AlN*, e *InN* nos anos 60 e 70. Contudo muitas dificuldades foram encontradas em obter material de alta qualidade. As amostras de *GaN* e de *InN* tinham



alta concentração residual de portadores do tipo  $n$  devido a defeitos nativos comumente pensados ser vacâncias de nitrogênio. Além disso, nenhum material adequado era disponível como substrato com um casamento de rede razoavelmente bom. Mesmo em filmes com baixa concentração de defeitos nativos, dopagem tipo  $p$  não era alcançada. Apesar dessas dificuldades e da falta de técnicas modernas de crescimento e caracterização, muito progresso foi feito em entender as propriedades desses materiais.

Nos últimos anos, um número notável de avanços foi divulgado no que concerne os nitretos do grupo *III*. Em filmes de  $GaN$  a concentração intrínseca de elétrons foi reduzida a valores de  $n \sim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e dopagem tipo  $p$  foi conseguida. Heteroestruturas de  $AlGaN/GaN$  tem sido crescidas em diversos laboratórios resultando em poços quânticos (QW, *quantum well*), assim como estruturas de alta mobilidade (HEMT, *high electron mobility transistor*). Esses avanços tem-se tornado grandes como resultado do aperfeiçoamento das técnicas de crescimento de cristais.

Neste capítulo faremos uma descrição dos principais tópicos envolvendo o crescimento, caracterização e propriedades físicas e químicas dos nitretos do grupo *III*.

## 1.1 Técnicas de Crescimento

Como o ponto de fusão do  $GaN$  é aproximadamente  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ , o crescimento de cristais a partir de líquido fundido (LPE, *liquid phase epitaxy*) é de extrema dificuldade.  $GaN$  é normalmente crescido usando técnicas de crescimento como epitaxia de fase vapor (VPE, *vapor phase epitaxy*). O método de crescimento VPE usa uma mistura em equilíbrio de gás contendo nitrogênio e  $Ga$ . Na prática, isso é alcançado pela deposição de  $GaN$  sobre um cristal de safira a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  usando uma mistura de  $GaCl_3$  e amônia como fontes dos gases de  $Ga$  e nitrogênio, respectivamente.

Devido a alta velocidade de crescimento no método VPE, vários  $\mu\text{m}/\text{min}$ , o controle preciso da espessura de finas camadas epitaxiais é quase que impossível, além do que, cristais de alta pureza não são facilmente crescidos devido a interação do gás  $HCl_3$  com o recipiente da reação.

Atualmente, técnicas como MBE, e MOCVD, são as técnicas mais utilizadas para o crescimento de nitretos de alta qualidade.

No passado, as primeiras investigações foram feitas em pequenos cristais ou em amostras em pó. Aproximadamente todas as amostras em pó eram sintetizadas em fornos colocando-se uma fonte de material apropriada num fluxo de amônia ( $NH_3$ ). O primeiro cristal de  $GaN$  foi crescido através da deposição de vapor químico por Maruska e Tietjen.<sup>[3]</sup> A taxa de crescimento

era alta o que permitiu o crescimento de filmes espessos, os quais eram menos influenciados pelo descasamento do parâmetro de rede e do coeficiente de expansão térmica entre o filme de  $GaN$  e o substrato. Usando a mesma técnica de crescimento, fluindo vapor de  $HCl$  sobre gálio metálico o qual reagia no substrato com amônia, Maruska e colaboradores posteriormente mostrou que  $Zn$  e  $Mg$  poderiam ser incorporados como dopantes evaporando-se simultaneamente  $Zn$  ou  $Mg$  no fluxo de vapor de  $HCl$ .<sup>[4]</sup>

A técnica de crescimento utilizada por Maruska foi a primeira versão do MOVPE. Na epitaxia por fase vapor de metais-orgânicos (MOVPE, *metal organic vapor phase epitaxy*), trimetil gálio, alumínio, e índio reagem com amônia no substrato o qual é aquecido a temperaturas da ordem de  $1000\text{ }^{\circ}C$ . Uma desvantagem do crescimento através do MOVPE é a alta temperatura do substrato necessária para termicamente dissociar a amônia. Devido a grande diferença dos coeficientes de expansão térmica entre o filme de nitreto com o substrato, o resfriamento após o crescimento introduz quantidades significantes de defeitos no filme. Além disso, altas temperaturas de crescimento encorajam efeitos não desejáveis como desadsorção de elementos dopantes e dos metais do grupo *III*, difusão, e segregação.

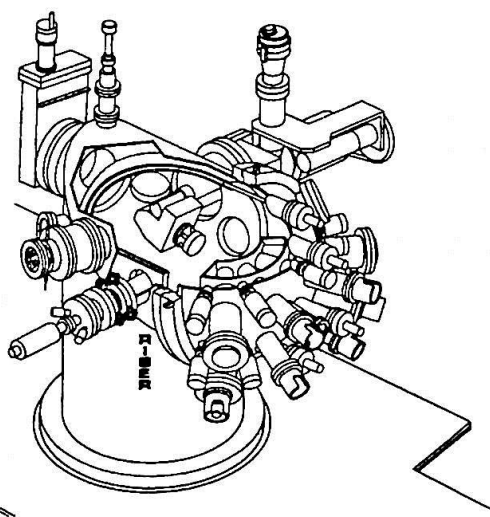


Figura 1.1: Esquema do sistema de crescimento MBE Riber32. A fonte de plasma não é mostrada.<sup>[5]</sup>

A técnica de MBE<sup>[6,7]</sup> permite o crescimento de nitretos em temperaturas mais baixas que as exigidas pelas técnicas de epitaxia de fase vapor.

O crescimento de cristais a temperaturas mais baixas aumenta a incorporação de nitrogênio reduzindo a dopagem tipo  $n$  não intencional. Possibilita também o crescimento de heterojunções atômicamente abruptas. Contudo, foi preciso encontrar novas fontes de  $N$  para fornecer átomos de nitrogênio para a reação com o  $Ga$ , devido a baixa reatividade do nitrogênio. A amônia foi substituída por hidrazinas mais reativas no crescimento por RMBE (*reactive molecular beam epitaxy*).<sup>[8]</sup> O método mais popular usado para obter-se nitrogênio reativo é através da excitação de plasma de nitrogênio através de microondas (ECR, *electron cyclotron resonance*) ou rádio frequência (RF, *radio frequency*).<sup>[9]</sup> A fonte de  $N$  ativado é colocada em uma das células de efusão do sistema MBE, figura 1.1. O fluxo de plasma fornece radicais atômicos, moleculares e iônicos de  $N$  para a superfície de crescimento. Um diagrama esquemático de uma fonte de  $N$  RF é mostrada na figura 1.2. A fonte de plasma é refrigerada com nitrogênio líquido e opera por meio de uma descarga elétrica no gás de nitrogênio, criada a partir da excitação por rádio frequência. A incandescência da descarga de plasma é monitorada por um detector de emissão óptica consistindo de um fotodiodo de  $Si$  e um circuito integrado corrente-voltagem que fornece a voltagem de saída proporcional a iluminação.

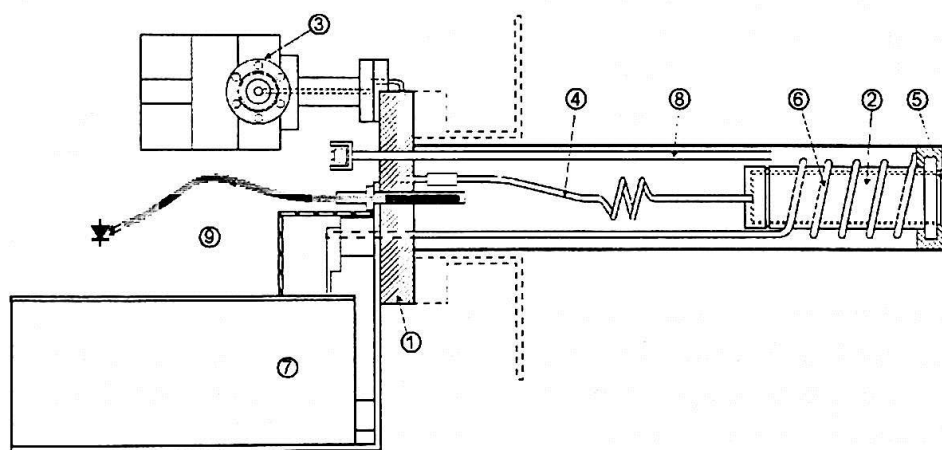


Figura 1.2: Esquema da fonte de plasma compacta. 1) flange; 2) envólucro de nitreto de boro pirolítico; 3) entrada de  $N_2$  gasoso; 4) gás de  $N_2$  com pureza igual a 99,999%; 5) abertura ( $27 \times 0,3 \text{ mm}$ ); 6) anéis para microondas; 7) sistema automático de sintonia; 8) entrada de  $N_2$  líquido para o sistema de resfriamento; 9) fibra óptica para monitoramento do plasma.<sup>[5]</sup>

Em operação normal, a taxa de crescimento de  $GaN$  é limitada pelo fluxo

de nitrogênio reativo de mais baixa energia cinética<sup>1</sup>. Se taxas maiores de crescimento são tentadas, aglomerados<sup>2</sup> de gálio formam-se sobre a superfície levando ao crescimento de uma superfície pobre morfologicamente. A taxa de crescimento pode ser aumentada excitando com maior energia o plasma, contudo crescimento nesse regime, íons energéticos são criados os quais degradam a qualidade do material pela introdução de defeitos pontuais.

Em técnicas de crescimento que usam fontes gasosas, como MOCVD e MOVPE, precauções devem ser tomadas para assegurar que a amônia e os metais-orgânicos, fontes dos elementos usados no crescimento altamente reativas, não reajam antes de alcançar o substrato, onde o crescimento ocorrerá.

Em 1991, Nakamura<sup>[10]</sup> cresceu filmes de *GaN* de altíssima qualidade sobre substratos de safira usando uma camada *buffer* de *GaN*. A camada *buffer* de *GaN*, geralmente com espessura de 250 Å, é depositada a 450 °C, bem abaixo da temperatura de crescimento do filme de *GaN* (~ 1000 °C). A camada *buffer* limita a propagação dos defeitos, que surgem na interface entre *GaN* e substrato devido a grande diferença do parâmetro de rede e do coeficiente de expansão térmica do *GaN* em relação ao substrato.

Hoje, todas as amostras de nitretos do grupo III são crescidas com camada *buffer*, independentemente da técnica de crescimento utilizada. Camada *buffer* já era empregada no crescimento de outras estruturas semicondutoras, como no crescimento de *GaAs* em substrato de *GaAs*, onde a camada *buffer* garante que defeitos do substrato ou da interface não se propague para as outras camadas.

### 1.1.1 Substratos para a epitaxia de nitretos

Uma das maiores dificuldades a qual retardou a pesquisa em *GaN* é a falta de um material adequado que serve como substrato. Este teria que ter parâmetro de rede e coeficiente de expansão térmica próximos aos do *GaN*. Primariamente o *GaN* foi crescido em safira, mais comumente na orientação (0001), mas também nas orientações (21 $\bar{3}$ 1), (110 $\bar{1}$ ), e (11 $\bar{2}$ 0).

Nitretos do grupo III tem também sido crescidos sobre *Si*,<sup>[11]</sup> *GaAs*,<sup>[11]</sup> *NaCl*,<sup>[12]</sup> *GaP*,<sup>[13]</sup> *InP*,<sup>[13]</sup> *SiC*,<sup>[14,15]</sup> *W*,<sup>[16]</sup> *ZnO*,<sup>[13]</sup> *MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*,<sup>[17]</sup> *TiO<sub>2</sub>*,<sup>[15]</sup> e *MgO*.<sup>[18]</sup>

A tabela 1.1 sumariza os parâmetros de rede e as características térmicas de um número de materiais usados como substrato no crescimento de nitretos. Pela falta de um substrato ideal, aproximadamente todo os nitretos do grupo

<sup>1</sup>Taxa de crescimento da ordem de 50 nm/h.

<sup>2</sup>*droplets*

Tabela 1.1: Propriedades dos materiais comumente usados como substrato no crescimento de  $GaN$ .<sup>[19]</sup> Para efeito de comparação, parâmetros de rede, simetria e coeficiente de expansão térmica dos nitretos  $GaN$ ,  $AlN$ , e  $InN$  são fornecidos.

Material do Substrato	Simetria	Parâmetro de rede	Coefficiente de expansão térmica
$GaN$ wurtizita	hexagonal	$a = 3,189 \text{ \AA}$ $c = 5,185 \text{ \AA}$	$5,59 \times 10^{-6} K^{-1}$ $3,17 \times 10^{-6} K^{-1}$
$AlN$ wurtizita	hexagonal	$a = 3,112 \text{ \AA}$ $c = 4,982 \text{ \AA}$	$4,2 \times 10^{-6} K^{-1}$ $5,3 \times 10^{-6} K^{-1}$
$InN$ wurtizita	hexagonal	$a = 3,538 \text{ \AA}$ $c = 5,7 \text{ \AA}$	
$GaN$ zinblende	cúbico	$a = 4,5 \text{ \AA}$	
$\alpha - Al_2O_3$	hexagonal	$a = 4,758 \text{ \AA}$ $c = 12,991 \text{ \AA}$	$7,5 \times 10^{-6} K^{-1}$ $8,5 \times 10^{-6} K^{-1}$
$Si$	cúbico	$a = 5,4301 \text{ \AA}$	$3,59 \times 10^{-6} K^{-1}$
$GaAs$	cúbico	$a = 5,6533 \text{ \AA}$	$6 \times 10^{-6} K^{-1}$
$6H - SiC$	hexagonal	$a = 3,08 \text{ \AA}$ $c = 15,12 \text{ \AA}$	
$3C - SiC$	cúbico	$a = 4,36 \text{ \AA}$	
$InP$	cúbico	$a = 5,8693 \text{ \AA}$	$4,5 \times 10^{-6} K^{-1}$
$GaP$	cúbico	$a = 5,4512 \text{ \AA}$	$4,65 \times 10^{-6} K^{-1}$
$MgO$	cúbico	$a = 4,216 \text{ \AA}$	$10,5 \times 10^{-6} K^{-1}$
$ZnO$	hexagonal	$a = 3,252 \text{ \AA}$ $c = 5,213 \text{ \AA}$	$2,9 \times 10^{-6} K^{-1}$ $4,75 \times 10^{-6} K^{-1}$
$MgAl_2O_4$	cúbico	$a = 8,083 \text{ \AA}$	$7,45 \times 10^{-6} K^{-1}$



*III* vem sendo crescido sobre substratos de safira apesar de seu descasamento de parâmetro de rede com os nitretos. A preferência por substratos de safira pode ser atribuída à sua vasta disponibilidade, sua simetria hexagonal, e sua fácil manipulação e limpeza pré-crescimento. Safira é também estável em altas temperaturas ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) requeridas para o crescimento epitaxial usando-se as técnicas de deposição química por fase vapor.

Foi estabelecido que a estrutura cristalina do *GaN* epitaxial é influenciada fortemente pelo material e orientação do substrato. A estrutura cristalina estável dos nitretos do grupo *III* é a estrutura wurtizita. Entretanto *GaN* e *InN* podem ter estrutura do tipo cúbica (zincblende) quando crescidos em substratos cúbicos. *GaN* cúbico tem sido crescido sobre *GaAs* na direção (001), em *SiC* cúbico, *MgO*, e (001) *Si*. Uma vantagem de usar substratos de *GaAs* ou *Si* é que o *GaN* pode ser depositado sobre uma superfície crescida homoepitaxialmente de alta qualidade cristalina em oposição à superfície de um substrato o qual possui um alto grau de impurezas e de defeitos.

Espera-se que os nitretos de forma zincblende possam mostrar uma maior condutividades tipo *p*<sup>[20,21]</sup> e um maior ganho óptico em poços quânticos,<sup>[22]</sup> em relação ao material hexagonal. Uma das maiores vantagens seria no processamento para a confecção de dispositivos ópticos. Cavidades ópticas de dispositivos emissores de luz, LEDs e LDs, são facilmente obtidas em estruturas cúbicas através da clivagem, enquanto que estruturas hexagonais, por seu baixo grau de simetria, são corroídas (*etching*) para a formação de cavidades ópticas

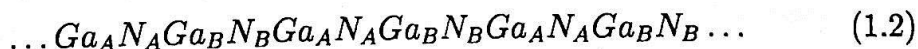
## 1.2 Propriedades Estruturais

Nitreto de gálio nuclea geralmente em dois politipos tetraedricamente ligados. *GaN* é comumente observado como politipo wurtizita, mas pode também cristalizar-se em um estado metaestável de estrutura zincblende (figura 1.3). Cristalograficamente, as estruturas zincblende e wurtizita estão correlacionadas. As ligações com os vizinhos próximos (tetraédricas) e distância são iguais. As estruturas começam a diferir somente quanto a posição dos segundos vizinhos.

Para a rede tipo zincblende a seqüência de empilhamento das camadas é



Enquanto que para a estrutura tipo wurtizita a seqüência de empilhamento muda para



Em geral, nitretos de forma wurtizita são crescidos sobre substratos hexagonais enquanto que nitretos de estrutura zinblende são crescidos sobre substratos cúbicos. A exceção é feita para o crescimento sobre safira ao longo da direção (0001) e faces (111) zinblende, as quais são normais a direção de empilhamento, e são portanto neutras ao politipismo.

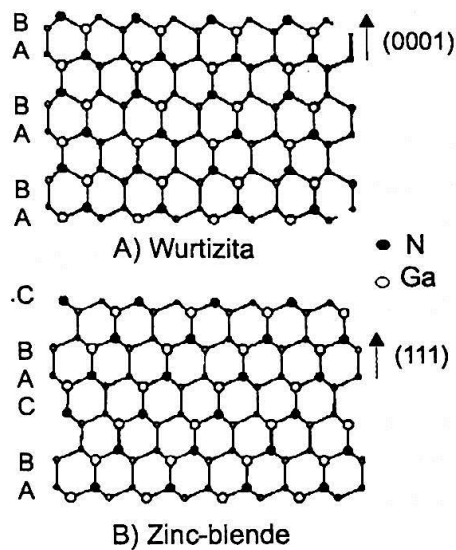


Figura 1.3: Estruturas cristalinas a) wurtizita e b) zinblende.<sup>[23]</sup>

A neutralidade ao politipismo pode ser entendido quando considera-se a natureza das estruturas cristalinas wurtizita e zinblende. Cada uma é subrede interpenetrante de materiais do grupo *III* e *V* na qual todo átomo é tetragonalmente coordenado com quatro átomos de espécies opostas. A estrutura cristalina difere somente em sua seqüência de empilhamento ao longo da direção (111). Portanto, crescer sobre o plano (111) não atua como um molde para o crescimento do tipo zinblende, e a estrutura de equilíbrio obtida é a wurtizita. Como o cristal do tipo zinblende empilha-se em um arranjo do tipo ABCABC... as posições dos vizinhos mais próximos são quase idênticas. Somente as posições relativas dos segundos vizinhos mais próximos diferem, o que explica a similaridade nas propriedades físicas das fases wurtizita e zinblende do nitreto de gálio.

Existem inúmeras razões para que o *GaN* zinblende tenha recebido menos atenção que o *GaN* de estrutura wurtizita. Uma é que a grande maioria dos nitretos são crescidos em substratos de safira o qual geralmente transfere sua simetria hexagonal para o filme epitaxial e outra é a estabilidade da fase wurtizita. A maior parte dos *GaN* zinblende são crescidos em

condições de desequilíbrio, deste modo um substrato cúbico não garante a estabilização da fase cúbica. É possível dessa forma crescer material de fase hexagonal em substrato cúbico.

O nitreto de gálio cúbico, contudo, possui melhores propriedades eletrônicas devido a redução do espalhamento de fônons no cristal, pois o material de fase cúbica possui uma maior simetria.<sup>[24]</sup> Espera-se também uma maior facilidade na dopagem de tipo  $p$  do  $GaN$  na fase cúbica.<sup>[20,21]</sup>

A tabela 1.2 sumariza algumas propriedades do nitreto de gálio na forma wurtzita e zinblende.

Altas densidades de defeitos planares são observados nos filmes de  $GaN$ , devido ao grande descasamento do parâmetro de rede. A concentração de defeitos decresce a medida que se afasta da interface filme/substrato. Powell e colaboradores<sup>[18]</sup> notaram a existência de pequenas regiões de fase hexagonal em cristais cúbicos de  $GaN$ .  $GaN$  crescido em  $GaAs$  tem um região altamente desordenada na interface do substrato, a partir de onde se originam a maioria dos defeitos.

Para melhor entendermos as propriedades do  $GaN$  cúbico as condições de crescimento devem ser otimizadas para que filmes finos, os quais são afetados pelos defeitos resultantes do desacordo das contantes de rede, possam ser crescidos e estudados.

Um dos desafios a ser vencido é a metaestabilidade da fase cúbica num crescimento o qual leva a formação de domínios. Contudo,  $GaN$  cúbico tornou-se um material viável para a aplicação em dispositivos da mesma forma que o  $GaN$  de fase wurtzita.

### 1.3 Propriedades Químicas

Devido à sua estabilidade química em temperaturas elevadas juntamente com seu largo  $gap$  faz com que o  $GaN$  seja um material atraente para dispositivos em operação em altas temperaturas e ambientes caústicos.

A estabilidade térmica do nitreto de gálio é um parâmetro crítico nas aplicações que requerem operação em altas temperaturas e altas potências. Contudo, a maioria dos pesquisadores estão interessados em aplicações em dispositivos ópticos. Enquanto a sua estabilidade térmica permite operação em altas temperaturas, sua estabilidade química representa um desafio tecnológico. Os filmes de nitreto de gálio oferecem resistência às técnicas de corrosão química (*etching*) normalmente usadas no processamento de semicondutores. *Etchings* baseados em  $Cl$  dão bons resultados, bem como corrosão por íons reativos (RIBE, *reactive ion beam etching*).

Contatos permanecem um fator limitante em todos os dispositivos de  $gap$



Tabela 1.2: Propriedades do *GaN* wurtizita<sup>[25]</sup> e zinblende.<sup>[23]</sup>

<b>Wurtizita</b>	
<i>gap</i>	$E_g(300K) = 3,39 \text{ eV}$
	$E_g(1,6K) = 3,50 \text{ eV}$
coeficiente de temperatura do <i>gap</i> ( $T > 180K$ )	$dE_g/(dT) = -6,0 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$
coeficiente de pressão do <i>gap</i> ( $T = 300K$ )	$dE_g/(dP) = 4,2 \times 10^{-3} \text{ eV/Kbar}$
constante de rede ( $T = 300K$ )	$a = 3,189 \text{ \AA}$
	$c = 5,185 \text{ \AA}$
coeficiente de expansão térmica	$\frac{\Delta a}{a} = 5,59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
condutividade térmica	$\kappa = 1,3 \text{ W/cm K}$
índice de refração	$n(1 \text{ eV}) = 2,33$
	$n(3,38 \text{ eV}) = 2,67$
constante dielétrica	$\epsilon_0 = 8,9$
	$\epsilon_0 = 9,5$
	$\epsilon_\infty = 5,35$
massa efetiva para elétrons	$m_e^* = 0,20 \pm 0,02 m_0$
modo de fônons ( $T = 300K$ )	$A_1(TO) = 532 \text{ cm}^{-1}$
	$E_1(TO) = 560 \text{ cm}^{-1}$
	$E_2 = 569 \text{ cm}^{-1}$
	$A_1(LO) = 710 \text{ cm}^{-1}$
	$E_1(TO) = 741 \text{ cm}^{-1}$
<b>Zinblende</b>	
<i>gap</i> ( $T = 300K$ )	$E_g = 3,40 \text{ eV}$
constante de rede ( $T = 300K$ )	$a = 4,5 \text{ \AA}$
pico doador-aceitador ( $T = 53K$ )	$3,196 \text{ eV}$
pico elétron livre-doador ( $T = 53K$ )	$3,262 \text{ eV}$
modos de fônons	$A_1(LO) = 740 \text{ cm}^{-1}$
	$E_1(TO) = 403 \text{ cm}^{-1}$

largo. Resultados recentes indicam que contatos podem ser facilmente formados tanto para material tipo  $n$  como para o tipo  $p$ . Resistências de contato de  $10^{-4}$  e  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  foram realizadas em  $\text{GaN}$  tipo  $n$  com metalizações de  $\text{Al}$  e  $\text{Au}$ .<sup>[26]</sup>

## 1.4 Propriedades Elétricas

$\text{GaN}$  não intencionalmente dopado apresenta dopagem residual de tipo  $n$  com concentrações  $n \sim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>[10]</sup> Nenhuma impureza foi encontrada em suficiente quantidade para proporcionar tal concentração de portadores. Atribui-se, dessa forma, a defeitos nativos, como por exemplo vacâncias de nitrogênio. Cálculos de níveis de defeitos nativos<sup>[27]</sup> em  $\text{GaN}$  mostraram que vacâncias de nitrogênio são impurezas doadoras com energia de ligação igual a  $40 \text{ meV}$ . Experimentalmente constatou-se uma forte correlação entre o fluxo  $N/\text{Ga}$  e a concentração de portadores. Contudo, Neugebauer e Van de Walle<sup>[28]</sup> através de cálculos baseados em primeiros princípios excluíram  $V_N$  como fonte da condutividade tipo  $n$  em  $\text{GaN}$ . Impurezas representam outra possibilidade para explicar essa característica residual de tipo  $n$ . Contaminação por  $O$  vindo do vapor de água pode ser a explicação, pois  $O$  gera estados doadores rasos em  $\text{GaN}$ .<sup>[29]</sup>

Desde as primeiras pesquisas em  $\text{GaN}$  nos anos 60, o maior problema era a produção de  $\text{GaN}$  tipo  $p$ . Por um longo tempo foi impossível obter-se filmes de  $\text{GaN}$  tipo  $p$ . As amostras tornavam-se altamente resistivas quando a dopagem tipo  $p$  era tentada. A falta de filmes de  $\text{GaN}$  tipo  $p$  impediu que dispositivos emissores de luz, como LEDs azuis e LDs, fossem construídos a partir dos nitretos do grupo III.

Em 1989, Akasaki e colaboradores<sup>[30]</sup> tiveram sucesso na dopagem tipo  $p$  de filmes de  $\text{GaN}$  com  $\text{Mg}$ , crescendo os filmes de  $\text{GaN}$  por MOCVD, e irradiando as amostras com feixe de elétrons com baixa energia (LEEBI, *low-energy electron-beam irradiation*). Após o crescimento, as amostras de  $\text{GaN}$  dopadas com  $\text{Mg}$  foram tratadas com LEEBI para obter filmes de  $\text{GaN}$  tipo  $p$  de baixa resistividade. A concentração de buracos e a mais baixa resistividade foram  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e  $12 \Omega\text{cm}$ , respectivamente.

O efeito do tratamento com LEEBI é suposto ser o deslocamento dos átomos de  $\text{Mg}$  devido à transferência de energia do feixe de elétrons do LEEBI. Os átomos de  $\text{Mg}$  ocupariam sítios diferentes daqueles dos átomos de  $\text{Ga}$  onde eles são aceitadores. Sobre o tratamento LEEBI, os átomos de  $\text{Mg}$  moveriam-se para ocupar exatamente os sítios de  $\text{Ga}$ .<sup>[1]</sup>

Entretanto, com o tratamento LEEBI somente uma fina região da su-

perície<sup>3</sup> pode ser fortemente tipo *p*. Isso porque a região de baixa resistividade dos filmes de *GaN* dopados com *Mg* depende da profundidade de penetração dos elétrons incidentes no tratamento LEEBI.

Em 1992, Nakamura e colaboradores<sup>[31]</sup> obtiveram *GaN* tipo *p* com baixa resistência tratando as amostras termicamente após o crescimento. Nakamura e colaboradores também elucidaram o mecanismo de compensação de buracos nas amostras de *GaN* tipo *p*.<sup>[32]</sup> Os filmes de *GaN* dopados com *Mg* apresentam alta resistividade logo após o crescimento, daí a necessidade do tratamento térmico ou LEEBI. Átomos de hidrogênio proveniente da dissociação da amônia, durante o crescimento ou aquecimento térmico na presença de  $NH_3$ , capturam átomos de *Mg* e formam complexos neutros  $H - Mg$  e as amostras tornam-se altamente resistivas e compensadas. Com o aquecimento térmico, sem a presença de  $NH_3$ , ou tratamento LEEBI os complexos neutros são desfeitos. A resistência torna-se baixa e a concentração de buracos aumenta.

Filmes de *GaN* tipo *n* com altas concentrações de elétrons são necessários para a confecção de dispositivos emissores de luz. Uma maior concentração de portadores tipo *n* garante que a recombinação ocorra na região tipo *p* do dispositivo, onde a emissão será predominantemente azul.<sup>[33]</sup> Quando a recombinação de portadores ocorre na região tipo *n* do *GaN*, transições com picos de emissão com menores comprimentos de onda, devido ao nível doador introduzido pela dopagem tipo *n*, competem com a emissão azul.

*GaN* tipo *n* com concentração de portadores na ordem de  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  é alcançado através da dopagem com *Si*.<sup>[34]</sup> Dopagem tipo *n* com *Ge* com concentração de portadores  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  provoca rachaduras na superfície dos filmes de *GaN*.<sup>[34]</sup> Tanto na dopagem com *Si* quanto na dopagem com *Ge* a concentração de portadores varia linearmente com o fluxo do elemento dopante.

## 1.5 Propriedades Ópticas

A propriedade mais importante do *GaN*, *AlN*, e *InN* são seus *gaps* de energia direto, o que permite uma emissão de luz eficiente. Os *gaps* dos nitretos com estrutura tipo wurtizita,  $\alpha - GaN$ , são maiores que as energias do *gap* dos materiais com estrutura tipo zinblende,  $\beta - GaN$ .

A tabela 1.3 mostra os valores dos *gaps* dos nitretos conhecidos até hoje com boa precisão.

A estrutura de bandas dos nitretos do grupo III é muito similar às dos semicondutores de estrutura tipo zinblende de *gap* direto tal como *GaAs*.

<sup>3</sup>  $\sim 0,2 \mu m$

Tabela 1.3: Banda de energia proibida dos nitretos  $GaN$ ,  $AlN$ , e  $InN$  (300 K). Amostras de  $InN$  cúbico de boa qualidade cristalina ainda não foram crescidas.  $AlN$  com simetria cúbica é esperado ter *gap* de energia indireto.<sup>[35]</sup>

Nitreto	Simetria	<i>gap</i>
$GaN$	hexagonal	3,5 eV
	cúbico	3,4 eV
$AlN$	hexagonal	6,2 eV
$InN$	hexagonal	1,9 eV

Uma diferença essencial é a degenerescência da banda de valência que é removida no  $GaN$  de estrutura tipo wurtizita devido a interação com o campo cristalino ( $\Delta E_{cr} = 22 \text{ meV}$ ). Como consequência direta, existem três bandas excitônicas, geralmente chamadas de bandas excitônicas A, B, e C. Com  $\Delta E_{AB} = 6 \text{ meV}$  e  $\Delta E_{BC} = 37 \text{ meV}$ . A interação *spin*-órbita no  $GaN$  de estrutura wurtizita é  $\Delta E_{so} = 48 \text{ meV}$ , e para  $\beta\text{-}GaN$   $\Delta E_{so} = 48 \text{ meV}$ .<sup>[36]</sup>

A tabela 1.2 traz valores das principais transições próximo ao *gap* das amostras de  $GaN$  hexagonais e cúbicas.

No próximos capítulos um estudo mais detalhado das propriedades ópticas do  $GaN$  será descrito.

## 1.6 Heteroestruturas e Dispositivos

A maioria dos dispositivos semicondutores são heterojunções obtidas a partir de suas ligas, como por exemplo  $GaAs/AlGaAs$ ,  $InGaAs/GaAs$ . O desenvolvimento de dispositivos baseados nos nitretos do grupo III depende fortemente das ligas que se podem formar a partir dos binários  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , da mesma maneira que são feitas ligas a partir do  $GaAs$ ,  $AlAs$  e  $InAs$ .

Entre as ligas de nitretos do grupo III,  $AlGaN$  e  $InGaN$  têm recebido grande atenção. Contudo, a variação da concentração de elétrons, mobilidade, resistividade, constante de rede, e o *gap*, em função da porcentagem dos elementos na liga não são muito conhecidos.

A maior parte dos LEDs e LDs que atualmente operam na região do

comprimento de onda do azul são baseados em  $SiC$  e  $ZnSe$ . A resposta do olho humano cai rapidamente a partir do verde ( $\sim 530 \mu m$ ) quando o comprimento de onda diminui. Portanto, LEDs azuis devem emitir com mais potência para alcançar luminescência comparável. LEDs de  $SiC$  dificilmente alcançam altas potências de emissão por causa da pequena eficiência quântica inerente do seu *gap* indireto de energia. Dispositivos de  $ZnSe$  degradam-se rapidamente sob tensão de corrente devido a problemas de contatos e a fraqueza de suas ligações químicas, as quais promovem a geração de defeitos. Os nitretos do grupo *III* não sofrem dos problemas mencionados acima.

Os nitretos apresentam outras vantagens sobre  $SiC$  e  $ZnSe$ . Uma das principais vantagens dos nitretos sobre os outros candidatos para dispositivos emissores de luz na região do azul e UV reside na possibilidade do crescimento de heteroestruturas do tipo  $AlGaN/GaN/InGaN$ . Enquanto dispositivos baseados em  $ZnSe$  são limitados à região visível do espectro eletromagnético devido aos *gaps* relativamente pequenos, *lasers* baseados em ligas de nitretos podem operar em energias superiores a 4 eV. A maior condutividade térmica e estabilidade estrutural permitem a operação de *lasers* em potências mais altas com degradação menos rápida que no  $ZnSe$ . O descasamento do parâmetro de rede entre  $AlN$  e  $GaN$  é muito menor do que entre  $ZnS$  e  $ZnSe$ , o que permite maior flexibilidade no projeto dos dispositivos.

Em relação aos contatos ôhmicos, dispositivos baseados em  $GaN$  são feitos para ambas as polaridades, enquanto que *lasers* baseados em  $ZnSe$  são severamente limitados pelas altas resistências dos contatos.

Os diodos emissores de luz são considerados a fonte de luz contínua do futuro, devido a sua alta eficiência na luminescência, rápido tempo de resposta, e longa vida útil. Por exemplo, a eficiência elétrica de uma luz 'branca' de filamento ou de gás atualmente por nós utilizadas, tem quase que metade da sua luminescência reduzida se um filtro de cor é empregado para produzir luz colorida, como é o caso dos semáforos.

Um problema o qual impedia a larga aplicação de LEDs coloridos era a falta de LEDs azuis e verdes. O azul e o verde mais o vermelho são as cores primárias, assim estes são necessários para reproduzir todas as cores do espectro e alcançar a luz branca. Se LEDs azuis e verdes de alto brilho fossem disponíveis, lâmpadas brancas de LEDs com alta disponibilidade e baixo consumo de energia poderiam ser usadas em diversos tipos de fontes de luz pela mistura dos LEDs de cores primárias, substituindo as lâmpadas de filamento e lâmpadas fluorescentes.

Tem-se buscado diodos *lasers* de pequeno comprimento de onda há anos. Parte do motivo da busca por esses dispositivos reside no armazenamento de dados em discos compactos (CD, *compact disk*). CDs atualmente usam a linha 780 nm (perto do infravermelho) para lerem dados. Usando compri-



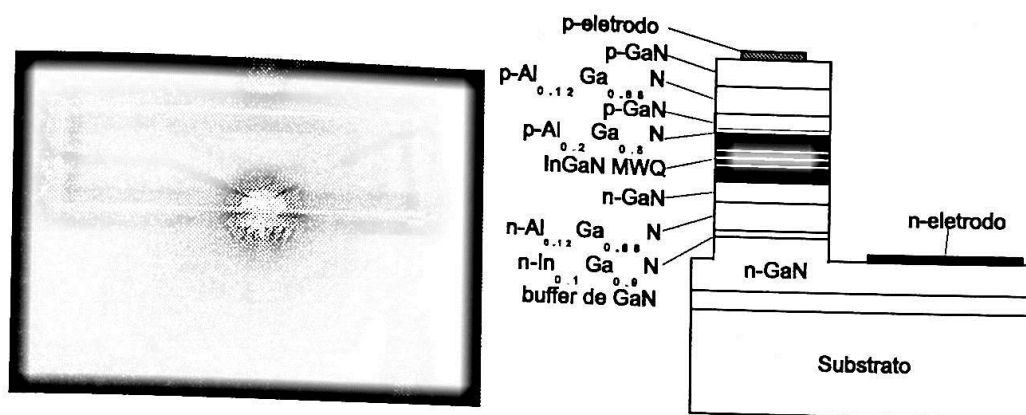


Figura 1.4: *Esquerda:* Emissão azul pulsada de um *laser* de diodo operando com injeção de corrente de 1,5 A.<sup>[1]</sup> *Direita:* Esquema da estrutura do LD de *InGaN/GaN*.

mentos de onda menores, poderíamos reduzir o tamanho do ponto de leitura no disco, aumentando a capacidade de armazenamento de dados em quatro ordens de grandeza que nos discos convencionais. Isso é o bastante para armazenar um filme de cinema em um CD ou em um DVD (*digital video disk*).

Nakamura e Fasol<sup>[1]</sup> em 1993 demonstraram o primeiro diodo emissor de luz com nível de potência dez vezes maior que os LEDs de *SiC*, com eficiência quântica maior que 0.18% (figura 1.4). Sua estrutura foi crescida sobre um substrato de safira usando uma camada *buffer* crescida a baixa temperatura e depois tratado com LEEBI para ativar os sítios aceitadores de *Mg*. O diodo *pn* emitia em 430 nm. Hoje, pode-se encontrar diodos azuis comercialmente. No final de 1997, foi anunciada a operação contínua de um diodo *laser* de *InGaN/GaN/AlGaIn* estimada em mais de 10.000 horas a 20 °C.<sup>[37]</sup>

Assim é de se esperar que em breve dispositivos baseados em nitreto de gálio juntarão-se aos baseados em *GaAs* e *InP* como um dos principais sistemas da indústria de semicondutores.

## Capítulo 2

# Luminescência Amarela

### Introdução

Entre os vários fatores que limitam a aplicação óptica dos nitretos, a banda amarela é uma das mais importantes. Ela é uma larga emissão centrada em 2,2 eV associada a defeitos profundos. Atuando como um centro de recombinação dentro do *gap*, ela faz com que os portadores tenham seu tempo de vida diminuída, comprometendo assim a eficiência radiativa das transições próxima ao valor da banda proibida.

A luminescência amarela parece ter um comportamento universal em amostras de *GaN* pois ela é observada em cristais tipo *bulk* tanto quanto em camadas crescidas epitaxialmente por diferentes técnicas como MBE, MOCVD, e VPE.

Apesar de ser extensivamente citada na literatura, a origem da luminescência amarela ainda está sendo discutida. Vários são os resultados contraditórios encontrados na literatura. Podemos citar como exemplo o efeito da dopagem na intensidade dessa luminescência. Uns citam<sup>[34]</sup> que a luminescência da banda amarela pode ser diminuída pela incorporação de dopantes do tipo *n* como o *Si* e *Ge*. Outros porém, citam<sup>[38]</sup> que em amostras do tipo *n* a incorporação de dopantes do tipo *p* (*Mg*) pode também diminuir a intensidade da banda amarela. Uma certeza, contudo, está em relação a amostras do tipo *p*, elas não apresentam luminescência amarela.

Em amostras de *GaN* do tipo *p*, foi observado um sinal de luminescência situado em 2,4 eV dentro da banda proibida.<sup>[39]</sup> Segundo os autores<sup>[40]</sup> a origem dessa luminescência estaria associada a impurezas que por sua vez estariam armadilhadas em discordâncias. Tais discordâncias surgem da tensão na interface filme/substrato devido ao grande descasamento do parâmetro de rede e do coeficiente de expansão térmica entre *GaN* e o substrato. Essa

luminescência em amostras de  $GaN$  do tipo  $p$  não tem nenhuma relação com a luminescência amarela vista em amostras de  $GaN$  do tipo  $n$ .

Como a luminescência amarela é detectada em amostras de  $GaN$  crescidos por várias técnicas e sobre diferentes tipos de substratos ( $SiC$ ,  $GaAs$ ,  $Al_2O_3$ ,  $GaN$ , etc), é sensível pensar que essa luminescência não está associada a defeitos extrínsecos tipo impurezas ou contaminação, mas sim a defeitos intrínsecos.

A incerteza sobre a natureza dos defeitos responsáveis pela banda amarela comprometem os avanços necessários para controlar e melhorar a qualidade das amostras de  $GaN$ . O objetivo do presente capítulo é relatar os dados experimentais e modelos teóricos existentes na literatura que descrevam a origem e o mecanismo de recombinação da luminescência amarela.

## 2.1 Resultados Experimentais

Nesta parte desse capítulo, iremos mostrar os mais importantes resultados experimentais citados na literatura sobre a banda amarela. Usaremos as conclusões de cada experimento para que, ao final deste capítulo, possamos justificar alguns dos modelos existentes para a origem da banda amarela, assim como para propôr um modelo desenvolvido por nós.

### 2.1.1 Dependência da banda amarela com a intensidade da energia de excitação na fotoluminescência

Iniciaremos nossa discussão pelos resultados obtidos por Singh e colaboradores<sup>[41]</sup> que estudaram filmes epitaxiais de  $GaN$  crescidos por MBE em substrato de safira na direção (0001).

A figura 2.1 mostra a intensidade da emissão próxima ao valor da banda proibida ( $gap$ ) (excitônica ou banda a banda) em função da intensidade de excitação. Também é mostrada a intensidade da luminescência amarela em função da intensidade de excitação.

A amostra foi excitada através de  $laser$  de  $N_2$  pulsado. Foi utilizado a linha 3371 Å que possui energia de fótons de 3,678 eV. Um conjunto de filtros de densidade neutra foi usado para atenuar a intensidade da luz do  $laser$  incidente para estudar a dependência da intensidade de PL em função da intensidade de excitação. Como pode ser observado na figura 2.1 a luminescência próxima à energia do  $gap$  varia linearmente com a intensidade da luz, consistente com a recombinação do tipo excitônica. Contudo, para a luminescência amarela a intensidade de PL inicialmente apresenta um aumento



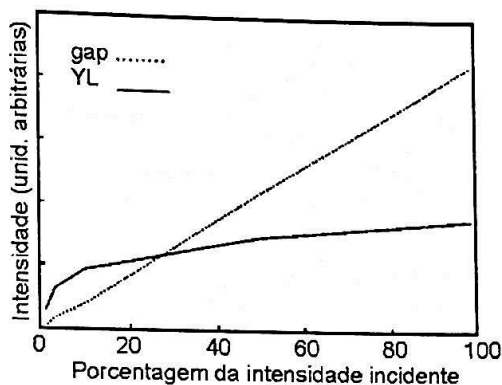


Figura 2.1: Intensidade do pico de PL em função da intensidade de excitação para a emissão de energia próxima ao *gap* (linha pontilhada) e para a luminescência amarela (linha sólida).<sup>[41]</sup>

e então tende a saturar quando a intensidade de excitação é aumentada. Este comportamento indica que a emissão está muito provavelmente associada a defeitos. O efeito de saturação em tais emissões é devido ao número finito de defeitos na amostra.

### 2.1.2 Banda amarela em função da pressão hidrostática

O comportamento da emissão de fotoluminescência em função da pressão hidrostática em amostras de *GaN* foi estudado por Suski e colaboradores.<sup>[42]</sup> A idéia do experimento foi a de comparar o comportamento da emissão amarela com o comportamento da emissão excitônica do *GaN* em função da pressão aplicada.

O principal efeito da pressão hidrostática aplicada em uma amostra é diminuir a distância entre os átomos. Uma menor separação atômica resulta, assim, em um maior *gap* de energia.<sup>[43]</sup>

Dois tipos de amostras foram utilizadas, cristais tipo *bulk* e camadas epitaxiais crescidas por MBE em substratos de safira. A fotoluminescência examinada foi excitada com a linha 325 nm de um *laser* de *He - Cd*. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, dentro de uma célula de diamante. Um pequeno pedaço de rubi foi colocado no interior da célula para monitorar a pressão.

A figura 2.2 mostra os espectros de PL da luminescência amarela medidos em várias pressões para o cristal tipo *bulk*. Em altas pressões a luminescência

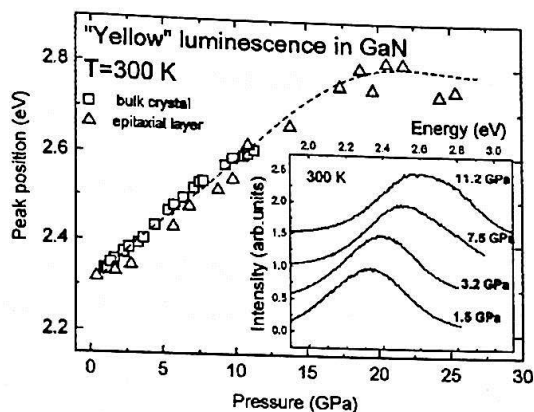


Figura 2.2: Comparação da dependência com a pressão da YL em dois tipos diferentes de amostras de *GaN*. Dados para cristal tipo *bulk* são ilustrados com quadrados abertos. Triângulos abertos correspondem as amostras crescidas por MBE. A linha tracejada serve como guia para os olhos. O *inset* mostra o espectro da YL de uma amostra *bulk* para diferentes magnitudes de pressão hidrostática.<sup>[42]</sup>

torna-se azul<sup>1</sup>, isto é, o espectro se desloca para altas energias. A posição energética associada ao máximo da luminescência em função da variação da pressão é examinada na figura 2.2 (quadrados). Deduz-se, a partir desses dados o coeficiente de pressão de  $30 \pm 2 \text{ meV/GPa}$  para a banda amarela, muito similar ao coeficiente associado a emissões excitônicas do *GaN* (em torno de  $40 \text{ meV/GPa}$ ).

O segundo experimento consistiu em medir a evolução da luminescência amarela em função da pressão em amostras epitaxiais crescidas por MBE. A dependência da emissão da banda amarela em função da pressão é mostrada na figura 2.2 (triângulos).

Observa-se que o comportamento da emissão da banda amarela com a pressão tanto para material volumétrico como para camadas epitaxiais possuem praticamente o mesmo comportamento, indicando assim, que tanto em materiais volumétricos como em camadas epitaxiais a banda amarela deva possuir a mesma origem física.

<sup>1</sup>Blueshift

### 2.1.3 Fotocapacitância, espectroscopia de transiente de nível profundo, e fotoluminescência em função da energia de excitação

Outro importante resultado citado na literatura é o do Calleja e colaboradores,<sup>[44]</sup> que estudaram camadas de *GaN* não dopadas crescidas por MOVPE sobre substrato de safira. As amostras possuíam espessuras entre 1 e 3  $\mu\text{m}$  e uma concentração residual de portadores (tipo *n*) entre  $10^{17}$  a  $10^{18} \text{ cm}^{-1}$ .

Os autores realizaram medidas de fotocapacitância utilizando barreiras tipo Schottky de *Au* e *Pt*, e contatos ôhmicos com *Ti* e *Al*. Um medidor de capacitância BOONTON 7200, um monocromador YVON-JOBIN, e uma lâmpada de tungstênio alimentada por uma fonte de 600 W foram usados para as medidas de capacitância de fotoemissão.

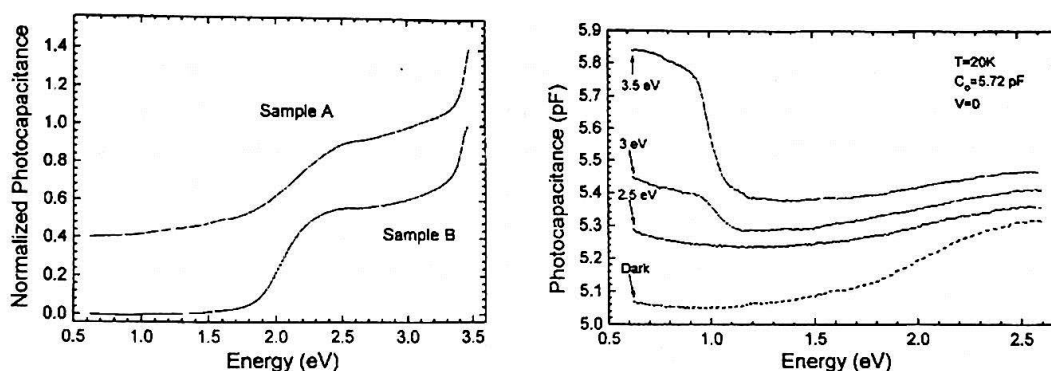


Figura 2.3: *Esquerda*: espectros de fotocapacitância de duas amostras não dopadas de *GaN*. *Direita*: espectros de fotocapacitância tomadas a 20 K após a iluminação das amostras com diferentes energias de excitação.<sup>[44]</sup>

Medidas de fotocapacitância foram realizadas sob duas condições. Na primeira a amostra foi simplesmente resfriada até 20 K no escuro. Na segunda condição, após ser resfriada no escuro a amostra foi iluminada com fótons de uma dada energia por meia hora, seguido por um período de uma hora sem iluminação para uma completa estabilização da capacitância.

A figura 2.3 mostra os resultados de fotocapacitância para duas amostras com diferentes concentrações de portadores. A figura a esquerda corresponde a primeira condição de medida. Neste caso para amostra do tipo *n*, inicialmente todos os níveis (ou armadilhas) dentro do *gap* estão populados com elétrons. Com a incidência de luz monocromática observa-se um aumento na capacitância da amostra, como um resultado do aumento da população de

elétrons livres na banda de condução. Este aumento é devido a emissão ou captura de elétrons ou buracos respectivamente pelos centros dentro do *gap*. Observa-se um aumento na fotocapacitância entre 2,0 – 2,5 eV (figura 2.3), mais precisamente por volta de 2,2 eV. O aumento próximo a 3,5 eV é devido a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, ou seja excitação próxima ao *gap*.

Os espectros na parte direita da figura 2.3 são resultados usando a segunda condição, onde foram tomados espectros com excitação de luz de energia 3,5 eV, 3 eV, 2,5 eV e sem excitação (*dark*).

Observa-se que para energia de excitação de 3 eV e maiores, uma diminuição abrupta na capacitância em 1 eV é detectada. O efeito de iluminarmos uma amostra é de esvaziar os centros dentro do *gap*. Assim, devemos interpretar este último resultado desta forma: como a amostra é do tipo *n*, a diminuição da fotocapacitância em 1 eV corresponde a promoção de elétrons da banda de valência para um estado profundo localizado a 1 eV acima da banda de valência. O fato da diminuição na capacitância ser detectada somente para amostras com fótons de energia de excitação superior a 2,5 eV significa que existe uma armadilha localizada próximo a  $E_c - 2,5$  eV que foi esvaziada por essa excitação luminosa ( $E_c$  é o fundo da banda de condução). Se considerarmos que o *GaN* possui um valor de *gap* de 3,4 eV, a armadilha a 2,5 eV da banda de condução seria o nível a 1 eV da banda de valência. Assim, podemos entender o espectro dessa maneira: inicialmente os níveis dentro do *gap* estão cheios, pois a amostra foi resfriada no escuro. Em seguida, com a iluminação, tais centros são esvaziados (somente para iluminação com energia acima de 2,5 eV). Quando a energia de excitação na fotocapacitância for igual a 1 eV, elétrons começam a popular centros profundos localizados nesta posição, diminuindo assim a capacitância. Para amostras que foram inicialmente excitadas com energia menor que 2,5 eV, os centros a 1 eV da banda de valência continuam ocupados e assim não podem capturar estes elétrons e a fotocapacitância não sofre alteração.

Outro tipo de medidas elétricas realizadas por Calleja e colaboradores<sup>[44]</sup> foi de espectroscopia de nível profundo (DLTS), que analisa o transiente de corrente ou de capacitância da amostra após ser estimulada por um pulso de curta duração de tensão ou de luz. Como a técnica não é tão corriqueiramente aplicada, detalharemos um pouco mais tal experimento.

Neste trabalho os autores estudam transientes de corrente após o estímulo através de um pulso de luz. Essencialmente a técnica de DLTS consiste em estabelecer uma corrente elétrica entre dois contatos ôhmicos. Uma fonte de luz pulsada ilumina a amostra, que é deixada sob uma tensão reversa de 5 V. Quando o pulso de luz é desligado, o decaimento da corrente é analisado. Se nenhum processo de emissão térmico está envolvido, ou seja, não houver

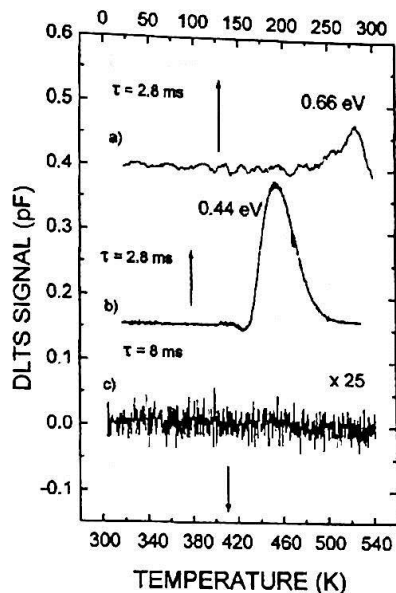


Figura 2.4: Espectros de DLTS mostrando várias processos de emissões eletrônicas. Uma resposta plana entre 300 – 540 K é observada em c).<sup>[44]</sup>

níveis dentro do *gap*, o decaimento da corrente não dependerá da temperatura, e um sinal plano de DLTS será gravado (figura 2.4). Contudo, se o pulso de luz fotoioniza uma armadilha a qual é capaz de termicamente capturar ou emitir elétrons a uma dada temperatura, o decaimento da corrente dependerá da temperatura, e um sinal de DLTS será mostrado (figura 2.4).

Os espectros de DLTS nas amostras de *GaN* mostraram respostas planas quando a luz de excitação é menor que 2,5 eV. Isto é, tal pulso de luz não foi capaz de fotoionizar nenhum centro profundo. Um pico foi observado para pulsos de luz de 2,8 eV, o que corresponde a um processo térmico com energia de ativação de 940 meV.

A forte similaridade com os dados obtidos por fotocapacitância e DLTS, sugere que esse processo térmico observado por DLTS envolve a mesma armadilha localizada em 1 eV acima da banda de valência identificada por fotocapacitância.

Finalmente, os autores realizaram medidas de fotoluminescência em função da energia de excitação.

A fotoluminescência foi excitada com várias energias e detectada com uma fotomultiplicadora de superfície de *GaAs*. Figura 2.5 mostra a evolução da YL para energias de excitação menores que o *gap*. Existe um claro deslo-

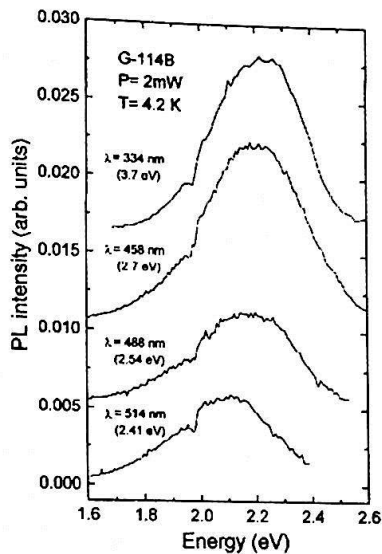


Figura 2.5: Espectros de PL tomados com várias energias de excitação: 2,41 eV; 2,54 eV; 2,7 eV; e 3,7 eV.<sup>[44]</sup>

camento para mais altas energias<sup>2</sup>. Como nenhum filtro foi usado, o que poderia distorcer os espectros, o deslocamento indica que o alargamento da YL é devido a emissão de várias armadilhas com pequeno espaçamento entre elas.

O alargamento da YL observada nos espectros de PL e o aumento da capacitância observado nos espectros de fotocapacitância entre 2,0 – 2,5 eV, são análogos. Eles podem ser explicados como uma emissão múltipla de várias armadilhas com espaçamento pequeno entre elas.

#### 2.1.4 Espectroscopia Raman ressonante e fotocondutividade

Chen e colaboradores<sup>[45]</sup> estudaram filmes de *GaN* crescidos por MOCVD em substratos de safira. Trietil gálio e amônia foram usados como fontes de *Ga* e *N*, respectivamente, e  $H_2$  ultra puro foi usado como gás de transporte. Um fina de camada *buffer* (500 Å) de *GaN* foi crescida em uma temperatura mais baixa (525 °C) antes do crescimento epitaxial do *GaN* a 1000 °C. A espessura típica dos filmes foi de 2 μm. Medidas de efeito Hall realizadas em temperatura ambiente revelaram um concentração de elétrons da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e uma mobilidade de  $360 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

<sup>2</sup>Blueshift.



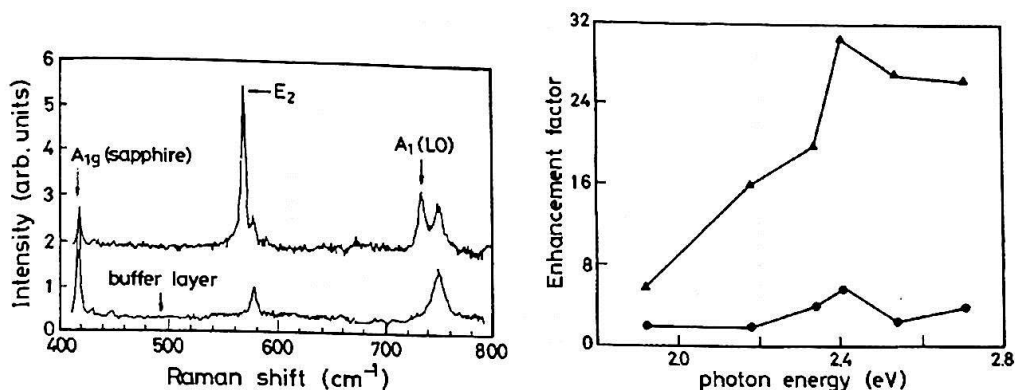


Figura 2.6: *Esquerda*: espectros de Raman de amostras sem e com epifilme de  $GaN$ . *Direita*: fatores de aumento da intensidade do modo  $E_2$  e do modo  $A_1(LO)$  em função da energia de fóton normalizada usando a linha Raman de um cristal de  $BaF_2$ , onde os triângulos e os pontos sólidos representam dados para os modos  $E_2$  e  $A_1(LO)$ , respectivamente.<sup>[45]</sup>

O espectro de Raman é mostrado na figura 2.6. A linha mais forte em  $567\text{ cm}^{-1}$  é o modo  $E_2$  de alta-freqüência pertencente ao cristal hexagonal. O pico  $418\text{ cm}^{-1}$  é do modo  $A_{1g}$  do substrato de safira. A linha  $736\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo  $A_1(LO)$ . A estrutura satélite logo acima do pico  $E_2$  em  $578\text{ cm}^{-1}$  e o pico em  $745\text{ cm}^{-1}$  são os modos  $E_2$  e  $A_1(LO)$  pertencendo a camada *buffer*, como pode ser observada no espectro de baixo da figura 2.6.

A figura 2.6 mostra o aumento relativo da intensidade dos modos  $E_2$  e  $A_1(LO)$  em função da energia de excitação. Pode-se ver claramente que o fator de aumento cresce rapidamente em  $2,2\text{ eV}$ , mostra um pico em  $2,4\text{ eV}$ , e então diminui. A partir desses dados é possível dizer que existe um nível ressonante próximo a  $2,2\text{ eV}$  no epifilme de  $GaN$ , na região próxima à banda amarela. Os sinais detectados  $E_2$  e  $A_1(LO)$  pertencem ao epifilme de  $GaN$  devido a pequena profundidade de penetração da luz do *laser* nestes intervalos de energia (da ordem de centenas de Angstroms). Podendo assim excluir a possibilidade de que tal nível ressonante, possivelmente associada a banda amarela provem da camada *buffer* ou da interface filme/substrato.

Chen e colaboradores também realizaram medidas de fotocondutividade. Contatos ôhmicos foram formados nos quatro cantos das amostras, depositando índio e aquecendo a amostra a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 segundos. Como fonte de excitação foi usada a luz de uma lâmpada de tungstênio dispersa em um monocromador. As amostras foram fixadas no porta amostra de um criostato de ciclo fechado de  $He$ .

A figura 2.7 ilustra um espectro típico de fotocondutividade de um filme



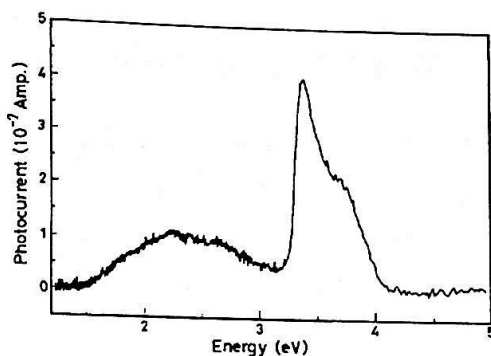


Figura 2.7: Espectro de fotocondutividade de uma amostra não dopada de *GaN* tomada em temperatura ambiente.<sup>[45]</sup>

de *GaN*. A forte emissão próxima a 3,5 eV é devido ao *gap* do material. Uma larga banda localizada na região do amarelo é observada. Os portadores de condução são elétrons, de acordo com as medidas de efeito Hall. Chen e colaboradores concluíram assim que a fotocondução observada, que causa a radiação amarela, é devida a excitação de elétrons de um estado localizado para a banda de condução. Deste modo, as medidas de fotocondutividade indicam a existência de um nível profundo localizado 2,3 eV abaixo da banda de condução.

### 2.1.5 Aniquilação de pósitrons

Neste tipo de experimento, os pósitrons são aniquilados quando são armadilhados por alguns defeitos. Como o pósitron possui carga positiva, eles são normalmente armadilhados em centros de carga negativa ou neutras.<sup>[46-48]</sup>

Saarinen e colaboradores<sup>[49]</sup> fizeram experimentos de aniquilação de pósitrons em amostras de *GaN* cúbico tipo *n* para tentar identificar os possíveis defeitos pontuais nativos existentes nesta camada.

A partir desse experimento, os autores chegaram as seguintes conclusões: que os defeitos dominantes em amostras de *GaN* eram do tipo  $V_{Ga}$  (vacância de gálio) com concentração da ordem de  $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  em ambos os tipos de amostras (*bulk* e epifilme). E também que  $V_{Ga}$  são negativamente carregadas e que suas concentrações estavam correlacionadas com a intensidade da luminescência da banda amarela, conforme figura 2.8. Mostrando assim que  $V_{Ga}$  deve participar do mecanismo da emissão da banda amarela.

Foram utilizadas amostras tipo *bulk* com concentração eletrônica em torno de  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  e camadas epitaxiais crescidas por MOCVD. As camadas

de  $GaN$  de  $2 \mu m$  foram caracterizadas por efeito Hall a  $300 K$ , revelando concentrações de portadores variando de  $3,7 \times 10^{17}$  a  $2,0 \times 10^{18} cm^{-3}$ .

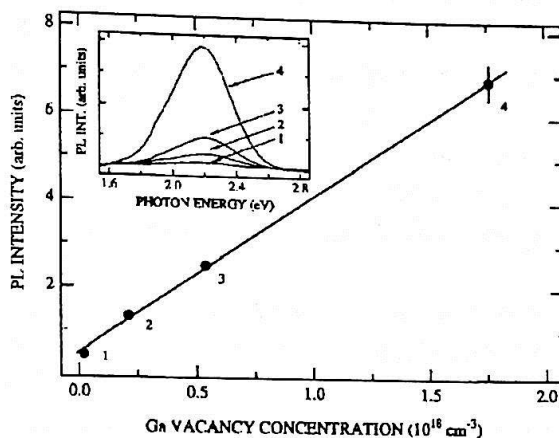


Figura 2.8: A intensidade da luminescência amarela contra a concentração de  $V_{Ga}$  em camadas epitaxiais de  $GaN$ . O *inset* mostra os espectros de luminescência das quatro amostras estudadas, indexadas de acordo com o aumento da concentração de  $V_{Ga}$ .<sup>[49]</sup>

Para associar os experimentos de aniquilação de pósitrons com a emissão da banda amarela, espectros de PL foram tomados com a excitação de um *laser* de  $He - Cd$ , usando-se a linha  $325 nm$ .

As camadas de  $GaN$  foram investigadas usando um feixe de energia variável de pósitrons, escolhendo a energia para que todos os pósitrons aniquilassem na camada de  $GaN$ .

Concentrações de vacâncias de gálio da ordem de  $10^{17} - 10^{18} cm^{-3}$  em ambos os tipos de amostras foram observadas. As  $V_{Ga}$  são negativamente carregadas e suas concentrações correlacionam com a intensidade da luminescência amarela, conforme figura 2.8.

## 2.2 Mecanismo de Recombinação da Banda Amarela

### 2.2.1 Natureza Microscópica

#### Impurezas

Como visto nos itens anteriores, a banda amarela é observada em amostras não intencionalmente dopadas e em amostras crescidas por diferentes técnicas.

Pode-se, pensar então, que a origem desta banda de luminescência esteja relacionada a uma impureza comum a todos os sistemas de crescimento ou uma fonte intrínseca, como defeitos pontuais ou defeitos extensos (discordância).

O fato de que a YL estar também presente em *GaN* tipo *bulk*, o qual possui uma densidade de defeitos extensos bem menores que em filmes epitaxiais, indica que tais defeitos extensos por si só não são a origem da YL. Contudo, é bem conhecido que defeitos extensos atuam como armadilhas para defeitos nativos ou impurezas.<sup>[29]</sup> O campo de tensão em torno dos defeitos extensos podem favorecer a formação de defeitos pontuais assim como armadilhar impurezas.

As impurezas incorporadas durante o crescimento vêm geralmente das fontes sólidas ou gasosas dos elementos que participam do crescimento. Por exemplo, na fonte de *Ga* é comum a presença de contaminantes do tipo *C*, *Mg*, *Cr*, e *Fe*. Outra fonte de contaminação são os cadinhos que servem como reservatório para as fontes sólidas. Os contaminantes mais presentes nos cadinhos são: *Li*, *B*, *Ti*, *Fe*, e *Cu*. Finalmente temos as janelas de quartzo das câmaras de crescimento, que poderiam contaminar as amostras com *Si* e *O*.

Entre as impurezas, *Mg*, *Li*, *Ca*, *B*, *Cu*, e *Na* possuem bandas próprias de luminescência.<sup>[50]</sup> Sendo assim, não seriam isoladamente responsáveis pela banda amarela. A possibilidade que *Al*, *Cr*, *Ti*, ou *Fe* produzam níveis de energia no *gap* é pequena.<sup>[51]</sup> Deste modo, *Si*, *O*, e *C* são as impurezas que sobraram, as quais têm a possibilidade de estarem relacionadas com a banda amarela.

Iniciaremos nosso estudo pelo elemento *C*. Neugebauer e Van de Walle<sup>[29]</sup> calcularam a energia de formação de diversos defeitos e complexos envolvendo o elemento *C*. Devemos lembrar que, uma energia de formação baixa implica em uma alta concentração de defeitos; já defeitos com alta energia de formação são pouco prováveis de se formarem. Neugebauer e Van de Walle<sup>[29]</sup> calcularam as energias de formação de defeitos mais prováveis envolvendo o *C* como: *C* no sítio de *Ga* ( $C_{Ga}$ ) e várias posições de *C* intersticial. Em todas essas configurações a energia de formação era alta, ou seja, improváveis de se formarem.

Para amostras do tipo *n*, na qual a banda amarela é mais comumente observada, os mesmos autores estabeleceram que *C* no sítio do *N* seria a posição mais estável do *C*. Eles também estabeleceram que tal defeito,  $C_N$ , seria um doador raso, e portanto, como vimos, não está diretamente envolvido na luminescência amarela. Assim, a presença do *C* nos materiais que exibem a banda amarela parece ser apenas coincidência, além disso, a banda amarela pode ser observada em amostras em que o *C* não está presente, como veremos a seguir.

Pankove e Hutchby<sup>[50]</sup> implantaram seletivamente íons para dopar amostras de  $GaN$ . O objetivo de tal experimento foi determinar o espectro de emissão de cada impureza.

Implantação iônica é um dos métodos mais adequados para introduzir uma concentração conhecida de um elemento em um sólido. Uma desvantagem de tal técnica é o grande dano induzido no material independentemente da espécie implantada. A região implantada é visivelmente escura e exibe propriedades altamente resistivas, devido a baixa mobilidade dos portadores. Além disso, muitos centros de recombinação não radiativas são gerados, fazendo o material não muito luminescente.

Vários íons foram implantados em diferentes regiões no mesmo substrato. Após um tratamento térmico para diminuir os danos causados pela implantação dos íons, todas as regiões exibiram um ou mais picos de emissão que diferiam da região de controle. As emissões mais eficientes foram obtidas com  $Zn$ ,  $Mg$ ,  $Cd$ ,  $C$ ,  $Li$ , e  $Si$ . Quase todas as regiões implantadas exibiram também uma banda de luminescência larga com pico centrado aproximadamente  $\sim 2,2$  eV. Pankove e Hutchby creditaram esta emissão a danos causados pelo impacto dos íons durante a implantação, como por exemplos vacâncias e interstícios.

### Defeitos nativos

Em amostras de  $GaN$  do tipo  $n$ ,  $V_{Ga}$  é o defeito nativo dominante, pois os outros defeitos nativos (vacância de  $N$ ,  $Ga$  intersticial, antisítio de  $N$ ), possuem energia de formação muito elevada, implicando em uma concentração muito pequena, podendo assim ser descartados como participantes da luminescência amarela.<sup>[28]</sup>

$V_{Ga}$  é caracterizada por gerar uma forte relaxação dos átomos vizinhos de  $N$ . Em  $GaN$  tipo  $n$ ,  $V_{Ga}$  é um estado de carga  $3-$ . A transição para o nível  $2-$  ( $E^{2-}/3-$ ) possui energia de aproximadamente  $\sim 1,1$  eV (tendo como referência o topo da banda de valência). Deste modo,  $V_{Ga}$  dá origem a um nível aceitador profundo.<sup>[29]</sup> A dependência com a pressão da banda amarela é similar a dependência com a pressão do topo da banda de valência, de acordo com os dados experimentais mostrados na seção 2.1. Esse comportamento pode ser atribuído a similaridade do estado de defeito com o estado do topo da banda de valência, que é caracterizado por estados do tipo  $p$  com 4 átomos de  $N$  como vizinhos.

Impurezas incorporadas durante o crescimento aumentam a formação de  $V_{Ga}$  pela formação de complexos energeticamente estáveis do tipo vacância-impureza. As impurezas mais prováveis para formarem estes complexos são impurezas do tipo doador, pois uma  $V_{Ga}$  é carregada negativamente e

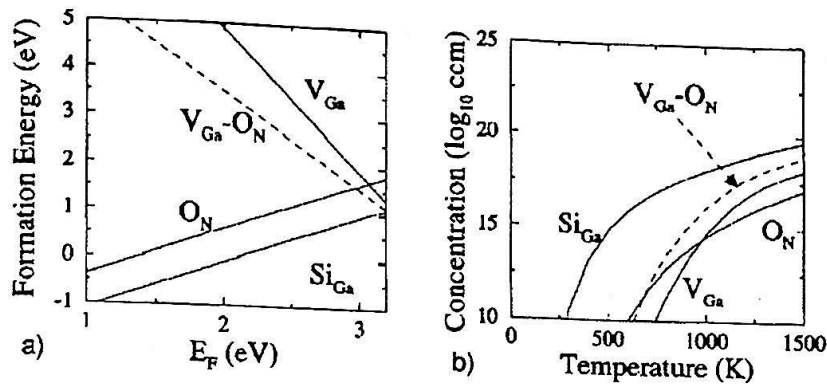


Figura 2.9: a) Energia de formação em função da energia de Fermi para defeitos nativos (vacâncias de  $Ga$ ),  $O$  e  $Si$  doadores e o complexo  $V_{Ga} - O_N$ . b) as concentrações de equilíbrio correspondentes.<sup>[29]</sup>

um doador é carregado positivamente atraindo-se mutuamente formando um complexo.  $Si$  e  $O$  são impurezas doadoras em  $GaN$ .<sup>[29]</sup> Os complexos  $V_{Ga} - Si_{Ga}$  e  $V_{Ga} - O_N$  agem como aceitadores duplos, como esperado, por trazer um aceitador triplo e um doador simples juntos. Na figura 2.9 é mostrada a energia de formação em função da energia de Fermi para o complexo  $V_{Ga} - O_N$ . Nota-se que sua energia de formação é mais baixa do que a da  $V_{Ga}$  isolada.

A transição  $E^{1-1/2-}$  para o complexo  $V_{Ga} - Si_{Ga}$  tem energia igual a 0,9 eV e 1,1 eV para  $V_{Ga} - O_N$ . Ambas estão muito próximas da transição  $E^{-2/-3}$  da  $V_{Ga}$ . Na seção 2.1, os experimentos de fotocapacitância tinham com hipótese a presença de vários níveis aceitadores com pequeno espaçamento entre eles o que explicaria o *blueshift* (deslocamento para altas energias) do pico de energia nas medidas de PL em função da energia de excitação, possivelmente estes níveis (complexos de  $V_{Ga} - O_N$  e  $V_{Ga} - Si_{Ga}$ ) poderiam estar envolvidos nessas transições.

Voltando a figura 2.9, percebemos um aumento na energia de formação da  $V_{Ga}$  e do complexo  $V_{Ga} - O_N$  com a diminuição da energia de Fermi, ou seja, diminuição da dopagem tipo  $n$ . Isso implica que a concentração de defeitos relacionados com  $V_{Ga}$  diminui rapidamente quando o nível de Fermi afasta-se da banda de condução, explicando porque a YL é observada somente em amostras do tipo  $n$  e em amostras levemente dopadas do tipo  $p$ .

Em conclusão, acreditamos que a origem do nível aceitador profundo que participa do processo da luminescência amarela tem como origem a  $V_{Ga}$  e seus complexos  $V_{Ga} - Si_{Ga}$  e  $V_{Ga} - O_N$ . Esta conclusão está em pleno acordo com



os dados experimentais e com os cálculos teóricos mostrados anteriormente.

### 2.2.2 Efeito de Dopagem na Intensidade da Luminescência Amarela

Sabemos agora que a origem microscópica da banda amarela é devido a  $V_{Ga}$ , na sua forma simples ou formando complexos, conforme o resultado do experimento de aniquilação de pósitrons,<sup>[49]</sup> confirmando previsões de cálculos teóricos.<sup>[29]</sup>

A dopagem tipo  $p$  aniquila a luminescência amarela. O aumento da concentração de buracos faz com que o nível de Fermi dirija-se em direção a banda de valência, aumentando a energia de formação de  $V_{Ga}$  (figura 2.9). Com energias de formação altas, as concentrações de vacâncias de gálio diminuem, até anular-se em amostras altamente dopadas.

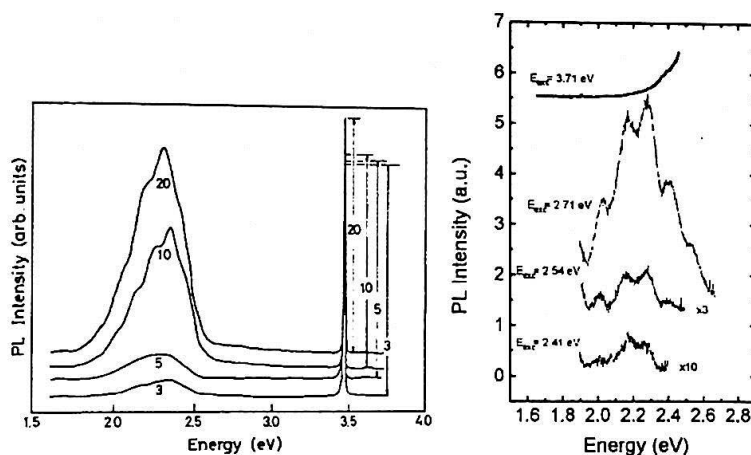


Figura 2.10: *Esquerda:* Espectros de PL de filmes de  $GaN$  dopados com  $Se$  com a taxa de fluxo de  $H_2Se$  indicada como 3, 5, 10, e 20 SCCM. Os espectros foram tomados em 10 K usando como fonte de excitação a linha 325 nm de um laser de  $He-Cd$ .<sup>[45]</sup> *Direita:* Espectros de PL sobre excitação acima e abaixo do gap para amostras dopadas com  $Mg$ . A banda amarela somente é observada para excitações com energias menores do que a energia da banda relacionada com  $Mg$  (2,9 – 3 eV).<sup>[38]</sup>

A  $V_{Ga}$  possui energia de formação pequena quando  $GaN$  é dopado tipo  $n$ . Espera-se, portanto, que com o aumento da concentração de portadores tipo  $n$  ocorra um aumento na concentração de  $V_{Ga}$  e assim um aumento na intensidade da banda amarela. Isto foi constatado por Sánchez e colaboradores<sup>[38]</sup> que estudaram amostras de  $GaN$  dopadas com  $Se$ . Os autores constataram

um aumento significativo na intensidade da banda amarela com o aumento na concentração de *Se*, como pode ser observado na figura 2.10.

Dopantes do tipo *p* como *Mg* não suprimem totalmente a luminescência amarela, como proposto por alguns autores. A figura 2.10 mostra que a banda amarela está presente em amostras tipo *n* mesmo dopadas com *Mg*. Contudo, para a luminescência ser vista, as amostras devem ser excitadas com energias abaixo da banda de energia relacionada com o *Mg*. Quando a excitação da PL é feita com energia acima do *gap*, 3,71 eV na figura 2.10, a banda amarela não é vista, pois o nível de energia formado no *gap* pela dopagem representa um caminho de recombinação mais eficiente.<sup>[38]</sup>

### 2.2.3 Mecanismo de Recombinação

Dois mecanismos de recombinação associados a banda amarela destacam-se na literatura. No primeiro, proposto por Ogino e Aoki,<sup>[51]</sup> a luminescência é originada na transição envolvendo a banda de condução ou de um estado doador raso para um estado localizado profundo. O segundo mecanismo, proposto por Glaser e colaboradores,<sup>[52]</sup> assume uma transição a partir de um nível profundo para um aceitador raso. O esboço dos mecanismos de recombinação envolvidos na luminescência da banda amarela é mostrado na figura 2.11.

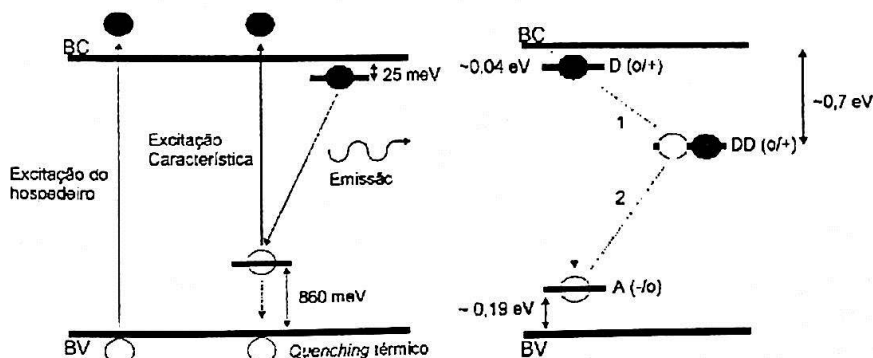


Figura 2.11: *Esquerda*: Modelo de banda associado à luminescência amarela proposto por Ogino e Aoki.<sup>[51]</sup> A banda amarela é devida a uma transição radiativa de um doador raso com energia de 25 meV, para um aceitador a 860 meV acima da banda de valência. *Direita*: O modelo proposto por Glaser e colaboradores<sup>[52]</sup> para a recombinação envolvendo um par doador-raso-aceitador-profundo.

Ogino e Aoki<sup>[51]</sup> estudaram o mecanismo da banda amarela em amostras sintetizadas por reação direta entre *Ga* e *NH<sub>3</sub>*. As técnicas empregadas



foram fotoluminescência e fotoluminescência de excitação. Para pesquisar a origem química das espécies envolvidas na banda amarela, amostras de  $GaN$  dopadas com  $Si$  e  $C$  foram crescidas. Os autores constataram que dopagem com  $C$  enfatiza a banda amarela. Este, contudo, é o único trabalho onde dopagem com  $C$  produz tal efeito. Enquanto dopagem com  $Si$  não teve nenhum efeito sobre a YL.

Através de medidas de fotoluminescência em função da energia de excitação, os autores concluíram que a luminescência amarela era devida a uma recombinação envolvendo um par doador-aceitador, pois observaram o deslocamento do pico de luminescência da banda amarela com o aumento da energia de excitação, comportamento típico de recombinação desse tipo.<sup>[43]</sup> Como constataram a dependência da intensidade da YL com a dopagem de  $C$ , atribuíram o nível aceitador profundo ao  $C$  e o nível doador raso a  $V_N$ .

Glaser e colaboradores através de experimento de fotoluminescência e ressonância magnética (ODMR, *optical detected magnetic resonance*) investigaram a YL de camadas epitaxiais de  $GaN$  crescidas por MOCVD. O modelo proposto, figura 2.11, incorpora um processo de dois estágios envolvendo três estados distintos: os estados doadores raso e profundo e um estado aceitador raso. A captura eletrônica ocorre a partir de um estado doador raso neutro  $D^0$  para um estado doador duplo profundo simplesmente ionizado  $(DD)^+$ , processo 1. Isso é seguido pela recombinação radiativa entre o estado doador profundo e um estado aceitador raso  $A^0$  com energia de transição de 2,2 eV, processo 2. A recombinação entre  $D^0 - A^0$  compete fracamente com a recombinação através do doador profundo. O processo 2 é responsável pela luminescência amarela. Glaser e colaboradores não identificam as espécies químicas envolvidas no modelo.

O modelo de recombinação proposto por Ogino e Aoki<sup>[51]</sup> é o que melhor explica a maior parte dos resultados experimentais e está de acordo com os resultados teóricos. Contudo, o modelo de recombinação não explica o *blueshift* do pico de energia da YL quando excitada com maiores energias. Foi proposto,<sup>[44]</sup> então, a existência de vários níveis aceitadores, o que explicaria o *blueshift* do pico de PL da YL. Em relação ao aceitador profundo, atribuído por Ogino e Aoki ao  $C$ , hoje é sabido que tal defeito é causado pela vacância de gálio.<sup>[49,29]</sup>

Baseando-se no modelo de Ogino e Aoki<sup>[51]</sup> e resultados mais atuais tanto experimental como teórico, proporemos um modelo de recombinação que é capaz de explicar os resultados experimentais e teóricos mostrados nesse capítulo. Um esquema do mecanismo de recombinação proposto é mostrado na figura 2.12.

A luminescência amarela vista em espectros de PL de amostras de  $GaN$  é devido principalmente a recombinação entre um par doador-raso-aceitador-

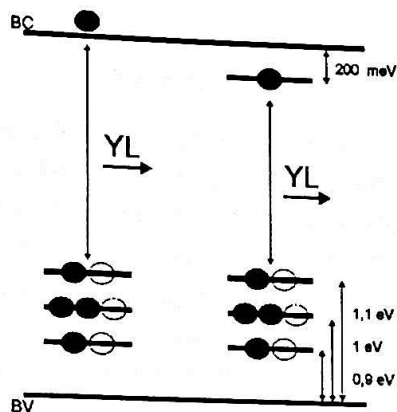


Figura 2.12: Modelo de banda da luminescência amarela, o qual explica o mecanismo de transição. A luminescência amarela é devida a uma recombinação radiativa entre elétrons de um nível aceitador raso ou elétrons da banda de condução com buracos dos níveis aceitadores profundos. BC e BV indicam respectivamente, banda de condução e banda de valência.

profundo. Usando a analogia em relação a recombinação entre pares doador-aceitador, a posição do pico de energia  $E_0$ , referente a YL, é dado por<sup>[53]</sup>

$$E_0 = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_p} \quad (2.1)$$

Onde  $E_D$  e  $E_A$  são os valores dos níveis de energia dos doadores e aceitadores, respectivamente,  $\epsilon$  é a constante dielétrica para baixas frequências, e  $r_p$  é a distância entre o doador e o aceitador quando a energia de transição é  $E_0$ . A energia do *gap* do GaN é 3,4 eV (300 K). O nível doador raso tem energia de ativação da ordem de 200 meV. As impurezas responsáveis por esse nível de energia seria o Si e/ou O. O nível aceitador devido a  $V_{Ga}$  possui energia  $\sim 1$  eV. Assumindo o termo de Coulomb sendo da ordem de 25 meV, o que representa  $r_p = 50$  Å, então  $E_0$  calculado usando a equação 2.1 é igual a 2,25 eV.

Com tempos de recombinação maiores, os níveis de energia iguais a 0,9 eV e 1,1 eV devido aos complexos  $V_{Ga} - Si_{Ga}$  e  $V_{Ga} - O_N$  também participam do mecanismo de recombinação. As energias de transição para os complexos são 2,3 eV e 2,1 eV

A recombinação entre elétrons da banda de condução com buracos dos níveis aceitadores também estariam presentes na banda amarela. A energia  $E_0$  da transição é descrita por

$$E_0 = E_g - E_A \quad (2.2)$$

Os picos de energia da YL são 2,3 eV, 2,4, e 2,5 eV para as transições  $bc-V_{Ga} - Si_{Ga}$ ,  $bc-V_{Ga}$ , e  $bc-V_{Ga} - O_N$ , respectivamente.

Com o aumento da energia de excitação as transições dominantes tornam-se as transições entre a banda de condução e e os níveis aceitadores formados pelas  $V_{Ga}$  e os complexos  $V_{Ga}$ -impurezas. Explicando o deslocamento para maiores energias do pico de PL da banda amarela.

O modelo apresentado explica corretamente os dados experimentais discutidos anteriormente na seção 2.1 e é consistente com os resultados teóricos mostrados na seção 2.2.1.

## Capítulo 3

# Caracterização Óptica da Banda Amarela

### Introdução

Neste capítulo descrevemos o crescimento e caracterização da amostra de *GaN* usada neste estudo. O epifilme de *GaN* foi caracterizado estruturalmente por difração de raio-X e espectroscopia Raman. Foram usadas duas técnicas de caracterização: fotoluminescência e refletividade óptica.

### 3.1 Crescimento e Caracterização Estrutural

A amostra desse estudo foi crescida pela técnica de epitaxia MBE em um sistema RIBER 32 do Laboratório de Optoeletrônica da Universidade de Paderborn, usando fontes de elementos sólido de *Ga* e *As* e como fonte de *N* ativado uma fonte de plasma Oxford Applied Research *CARS25*.

A fonte *coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS)* opera em 13,65 MHz e é refrigerada por nitrogênio líquido quando em operação. É capaz de operar continuamente entre 300 e 600 W de potência de rádio-freqüência.

O nitrogênio usado para o crescimento foi purificado usando uma grade de metal ativa. A taxa de fluxo na fonte *CARS* é controlada por meio de um controlador de fluxo de massa selado.

A camada de *GaN* cúbico foi depositada sobre um substrato de *GaAs* (001) com reconstrução de superfície ( $4 \times 2$ ). O crescimento do epifilme foi iniciado em condições ricas em *N*.

A estrutura cristalina do filme de *GaN* foi identificada por meios de experimentos de difração de raio-X (XRD, *x-ray diffraction*). As medidas foram realizadas em um difratômetro Philips *PW 1710* equipado com fonte

de radiação original de  $Cu K\alpha$ , empregando  $0,05^\circ$  de tamanho de passo na configuração  $2\theta$ .

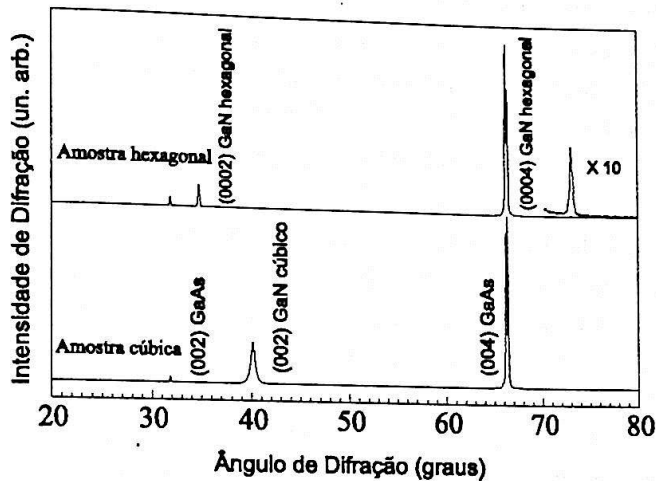


Figura 3.1: Espectro de difração de raio-X da amostra de  $GaN/GaAs$  caracterizada.

Figura 3.1 mostra o perfil de XRD da amostra de  $GaN/GaAs$ . Os picos de difração associados com os planos do substrato de  $GaAs$  (004) e (002) são claramente vistos em  $2\theta = 66,3^\circ$  e  $2\theta = 31,8^\circ$ , respectivamente. O dubleto no pico de maior intensidade  $66,3^\circ$  é devido as linhas de raio-X  $K - \alpha_1$  e  $K - \alpha_2$ . A fase cúbica da camada de  $GaN$  é identificada pelo pico de difração  $2\theta = 40,2^\circ$  de origem do plano (002) do  $GaN$  de estrutura de tipo zinblende.<sup>[54]</sup>

Para descartar a existência de domínios de fase hexagonal no filme de  $GaN$  cúbico, uma amostra de  $GaN$  de fase hexagonal foi crescida em regime inicial com um leve excesso de  $Ga$ . A amostra de fase hexagonal foi depositada em um substrato de  $GaAs$  de direção (001) com superfície de reconstrução  $4 \times 2$ .

Os experimentos de XRD foram conduzidos de tal forma a permitir a comparação direta entre os resultados obtidos para as amostras de  $GaN$  hexagonal e cúbico. No topo da figura 3.1 está o espectro de XRD da amostra de  $GaN$  hexagonal. Dois picos associados a fase hexagonal do filme são observados. O primeiro pico em  $2\theta = 34,7^\circ$  é associado ao plano (0002) e o outro em  $2\theta = 73,2^\circ$  é associado ao plano (0004).<sup>[54]</sup> Nenhum dos picos acima estão presentes na amostra de  $GaN$  cúbico.

Em conclusão, podemos afirmar que a camada de  $GaN$  é de fato do tipo zinblende com a superfície normal paralela ao eixo cúbico. Não existe mistura de estruturas cristalinas.

## 3.2 Medidas Raman

Espectros de espectroscopia Raman foram tomados na geometria de espalhamento em linha, com a luz incidente e a luz espalhada propagando quase que normal aos planos das camadas da amostra (*backscatering*).

Para indentificar a característica Raman dos comportamentos espectrais, três comprimentos de ondas diferentes de um *laser* de  $Ar^+$  foram usados para a excitação da amostra: 5145, 4880, e 4579 Å.

A luz incidente do *laser* foi polarizada, enquanto a luz espalhada era colhida sem qualquer polarização. Medidas foram feitas em temperatura ambiente e temperatura de nitrogênio líquido usando um espectrômetro de grade dupla Jobin-Yvon *U1000*, com resolução espectral de  $1,5\text{ cm}^{-1}$ . O sistema de detecção de sinal consiste de uma fotomultiplicadora de *GaAs*, refrigerada aproximadamente  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , seguida por um contador de fótons.

Para evitar o superaquecimento da amostra, a potência de saída do *laser* foi menor que  $200\text{ mW}$  e o feixe incidente foi focado com lentes cilíndricas. Espectros típicos de medidas Raman são mostrados na figuras 3.2 e 3.3.

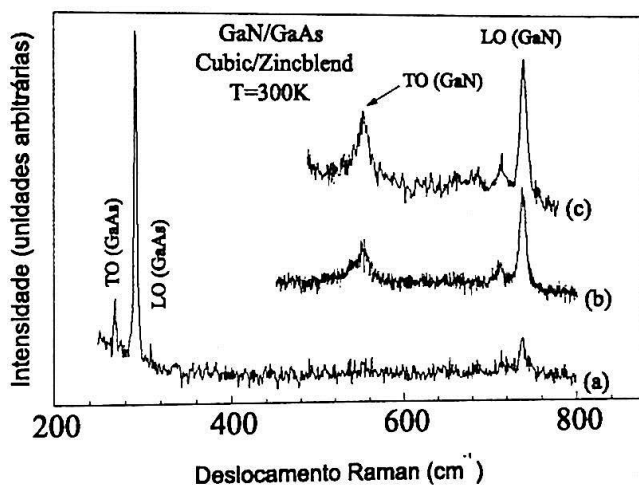


Figura 3.2: Espectros Raman da amostra de *GaN* cúbico. Três comprimentos de ondas de *laser* diferentes são mostrados um sobre o outro: (a) 5145 Å, (b) 4880 Å, e (c) 4579 Å. As medidas foram tomadas em temperatura igual a 300 K.

*GaN* de estrutura tipo zinblende possui um modo de fônon óptico no centro  $\Gamma$  da zona de Brillouin (BZ). O modo pertence a representação irreduzível tridimensional (3D)  $T_2$  do grupo tetraédrico  $T_d$ . O ramo transversal-óptico (TO) desse modo é proibido, quando o feixe é perpendicular à (001), e o



ramo longitudinal-óptico (LO) permitido na geometria de espalhamento em linha, as configurações permitidas são  $z(xy)\bar{z}$  e  $z(yx)\bar{z}$ .

Figura 3.2 mostra espectros Raman da amostra de *GaN* cúbico em  $T = 300\text{ K}$ , tomados com três comprimentos de onda de *laser* diferentes. O modo LO ocorre em  $741\text{ cm}^{-1}$  e é visto em todos os três espectros. O modo TO o qual é nominalmente proibido mas torna-se permitido devido a perturbação de curto alcance, mostra uma fraca estrutura em  $555\text{ cm}^{-1}$ . O modo TO somente é visto nos dois espectros tomados com comprimentos de onda menores, ou seja, com energias de fóton próximas ao *gap* fundamental do *GaN* cúbico ( $3,4\text{ eV}$ ). O aumento em ressonância das estruturas relacionadas com o *GaN* com o aumento do comprimento de onda do *laser* é visto em todos os espectros Raman. Além dos modos do *GaN*, os modos LO e TO, ou da camada *buffer*, ou do substrato de *GaAs* estão presentes nos espectros da figura 3.2. O modo LO é muito mais forte que o modo TO, pois o modo LO é permitido enquanto o modo TO é proibido.

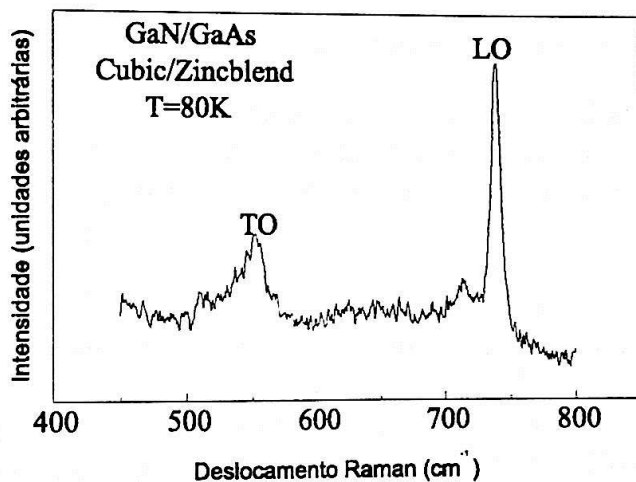


Figura 3.3: Espectro Raman da amostra de *GaN* cúbico. Comprimento de onda do *laser* incidente é igual a  $4.880\text{ \AA}$ . O espectro foi tomado em  $80\text{ K}$ .

Espectro Raman da amostra de *GaN* cúbico, tomado a  $T = 80\text{ K}$  é mostrado na figura 3.3. O comprimento de onda incidente do *laser* é o mesmo que no espectro (b) da figura 3.2. A taxa sinal/ruído é melhorada quando comparada com os espectros tomados a temperatura ambiente. O modo LO aparece em  $743\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\text{ cm}^{-1}$  acima do valor encontrado em temperatura ambiente, e o modo TO em  $552\text{ cm}^{-1}$ ,  $3\text{ cm}^{-1}$  abaixo do valor em temperatura ambiente. Pequenos picos ocorrem abaixo dos picos dos modos LO e TO em, respectivamente,  $714\text{ cm}^{-1}$  e  $512\text{ cm}^{-1}$ . Estruturas similares são vistas em



temperatura ambiente na figura 3.2. Eles não podem ser explicados por qualquer modo de fônons cúbico e até mesmo hexagonal.<sup>[54]</sup>

### 3.3 Fotoluminescência

O fenômeno de luminescência, isto é, a emissão de luz<sup>1</sup> por átomos, moléculas, ou matéria condensada excitada é causado por transições radiativas entre níveis de energia da espécie excitada.<sup>[55]</sup> O comportamento do espectro de luminescência do sistema em estudo está conectado com as possíveis transições eletrônicas entre níveis eletrônicos. Dependendo da maneira como a amostra é excitada, diferentes processos de luminescência podem ocorrer.

Por exemplo, nos semicondutores a luminescência é causada por:

- elétrons livres ou buracos ocupando níveis de energia na banda de condução e de valência, respectivamente,
- elétrons ou buracos ligados para impurezas ionizadas, e,
- éxcitons<sup>2</sup> os quais podem mover-se pela rede cristalina, ditos éxcitons livres, ou estarem localizados pela interação com um defeito pontual ativo da rede ou pela interação com as interfaces no semicondutor, ditos éxcitons ligados.

A PL tem a habilidade de discriminar entre espécies envolvidas nos diferentes processos de recombinação e pode proporcionar informações simultâneas sobre diversos centros na estrutura cristalina.<sup>[56]</sup>

Portanto, a PL é capaz de proporcionar uma grande variedade de informações sobre processos eletrônicos em semicondutores. Nossa discussão focalizará tanto implemento experimental quanto o teórico da fotoluminescência aplicada ao estudo da YL no *GaN* cúbico.

#### 3.3.1 Arranjo Experimental

Na fotoluminescência três processos podem ser identificados:

- criação do par elétron-buraco pela absorção da luz de excitação,
- recombinação radiativa dos pares elétron-buraco,
- emissão da radiação de recombinação da amostra.

<sup>1</sup>O termo luz inclui também radiação infravermelha e ultravioleta.

<sup>2</sup>Par elétron-buraco ligado pela interação Colombiana.

A excitação é feita por meio de um laser de argônio com comprimento de onda de 4880 Å que pode gerar potências de saída superiores a algumas dezenas de *watts*. A energia do fóton é igual a 2,54 eV. Os elétrons na banda de valência são excitados para a banda de condução em grande número e em um estado de desequilíbrio. Quando os elétrons retornam para os vários estados de menor energia, através de recombinações radiativas, fótons de várias energias são emitidos. Eles foram analisados então por um monocromador de grade dupla Jobin-Yvon, modelo *U1000*, com uma grade de 1200 *sulcos/mm*, possibilitando uma resolução de 0,1 meV. Uma fotomultiplicadora tipo *GaAs* da *RCA*, detecta o sinal de PL que então é amplificado por um *lock-in*, este conectado a um microcomputador responsável pelo controle do experimento e pelo armazenamento dos dados adquiridos.<sup>[57]</sup>

Na obtenção de espectros de fotoluminescência, devemos considerar a absorção da luz de excitação pela amostra e a difusão dos portadores em estado de desequilíbrio induzida pela excitação. O fóton emitido devido a recombinação radiativa dentro do sólido tem a probabilidade de ser absorvido enquanto emerge do sólido e também existe a probabilidade de ser refletido ao encontrar a superfície do mesmo. Portanto, o espectro de luminescência emitido pela superfície, por onde a radiação de excitação entra na amostra, pode ser diferente do espectro de luminescência emitido por uma região mais interna da amostra.

A maior parte da excitação do semicondutor é restrita a uma região dentro do comprimento de absorção da superfície iluminada. Desde que a radiação é sujeita a reabsorção, ela não propagará para longe dessa região. Segue-se então que a recombinação radiativa escapa através da superfície iluminada. A fotoluminescência coletada a partir da superfície que é iluminada pelo laser, é referida como fotoluminescência de superfície de frente e é preferível à fotoluminescência de superfície oposta e a fotoluminescência de transmissão por causa da redução da reabsorção. Contudo, o método de superfície de frente dificulta a eliminação da luz do laser refletida pela amostra na fenda do monocromador. Como essa luz deve ser evitada, por sua intensidade ser bem maior que o sinal de luminescência da amostra, incorpora-se um filtro de banda na entrada da fenda do monocromador.

### 3.3.2 Resultados

O espectro de fotoluminescência em temperatura ambiente da amostra de *GaN* cúbico é mostrado na figura 3.4. O espectro mostra somente a banda amarela, com emissão centrada em  $\sim 2,05$  eV e com largura total a meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) de  $\sim 0,4$  eV. Inspeção do espectro de PL na figura 3.4 revela uma pronunciada modulação da intensi-

dade da luminescência amarela. O efeito de interferência no espectro de PL da amostra é devido ao efeito de cavidade de tipo Fabry-Pérot<sup>[58]</sup> formada pelas superfícies refletoras ar/GaN e GaN/GaAs.

O espaçamento em energia entre os picos de máximo é em torno de  $\sim 145 \text{ meV}$ . Ar, GaN, e GaAs possuem índices de refração diferentes. O ar possui índice de refração  $n_0 = 1$ , GaN cúbico tem índice de refração  $n_1 = 2,9$ <sup>[25]</sup> e  $n_2$ , índice de refração do GaAs depende do comprimento de onda quando iluminado com luz com fótons de energia maior que o seu *gap* ( $\sim 1,42 \text{ eV}$  em  $300 \text{ K}$ <sup>[43]</sup>). Para uma energia de fóton próxima a  $2 \text{ eV}$   $n_2 \sim 4$ .

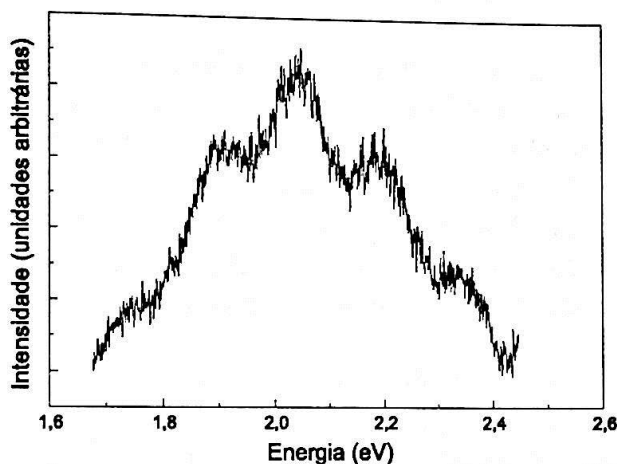


Figura 3.4: Espectro de fotoluminescência da amostra de GaN cúbico. A luminescência amarela apresenta várias oscilações devido ao efeito de interferência óptica.

Padrões de interferência de Fabry-Pérot são vistos em espectros de reflexão,<sup>[59-62]</sup> como na figura 3.5.

### 3.3.3 Discussão

Pela localização do pico de emissão, abaixo do *gap*, podemos concluir que estados profundos de característica doadora ou aceitadora participam do processo de recombinação radiativa. A fotoluminescência da amostra de GaN cúbico foi excitada com a linha  $4880 \text{ \AA}$ , com energia correspondente a  $2,54 \text{ eV}$ , portanto abaixo do *gap* fundamental de energia do GaN ( $3,2 \text{ eV}$ ).

Sabemos que as amostras de GaN não intencionalmente dopadas apresentam concentrações de portadores tipo *n* da ordem de  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  nas melhores amostras. Então, em temperatura ambiente, como foi obtido o espectro de PL da banda amarela, o nível de Fermi está acima do meio do *gap*

e o nível profundo, portanto, deve ser do tipo aceitador. Com a excitação da amostra com o *laser*, elétrons do nível aceitador são excitados para a banda de condução, e recombinam-se radiativamente com os buracos deixados no próprio nível, conforme o modelo que apresentamos na seção 2.2.3.

### 3.4 Refletividade

Usou-se, para a medida de refletividade da amostra de *GaN* cúbico, uma lâmpada de filamento de tungstênio de banda larga mecanicamente pulsada, colocando-se um *chopper* mecânico na saída da lâmpada, para evitarmos sinais oriundos de outras fontes a não ser da própria lâmpada. A luz pulsada foi dirigida diretamente para a amostra com incidência aproximadamente  $6^\circ$  fora da normal, e a luz refletida pela amostra foi coletada pelo monocromador. Como sistema de detecção, foi usada uma fotomultiplicadora de superfície de *GaAs* refrigerada a água e pelo efeito Peltier. O sinal foi amplificado e tratado usando-se um *lock-in*. A lâmpada foi mantida a uma voltagem constante em torno de 24 V, o que gerava uma potência na superfície da amostra de alguns *mW*.

Após tomarmos o espectro da amostra de *GaN*, a luz da lâmpada foi dirigida diretamente para a entrada do monocromador para obtermos um espectro do nosso aparato. Para mantermos a fenda do monocromador com a mesma abertura usamos filtros neutros de densidade, a fim de evitarmos a saturação do sinal no *lock-in* e danos a fotomultiplicadora.

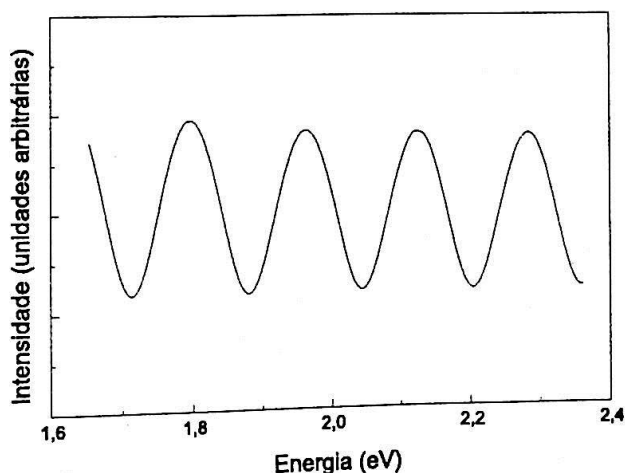


Figura 3.5: Espectro de reflexão da amostra de *GaN* cúbico. O espectro é totalmente modulado pelo efeito de interferência de luz do tipo Fabry-Pérot.

A figura 3.5 mostra o espectro de reflexão da amostra usada nesse trabalho. O espectro foi normalizado pelo sinal resposta do aparato. A intensidade é relativa, pois usamos filtros de densidade em frente a entrada do monocromador.

O espectro não apresenta nenhum sinal de estrutura, apenas oscilações do tipo Fabry-Pérot.<sup>[58]</sup> Isso era de se esperar, pois estamos trabalhando abaixo do *gap* do material *GaN* e o filme funciona como uma cavidade formada pelas superfícies de ar/*GaN* e *GaN/GaAs*, como anteriormente citado. A separação entre os picos de máximo no espectro de reflexão é  $\sim 160$  meV.

Percebe-se no espectro de reflexão na figura 3.5 que existe uma pequena diminuição na intensidade dos picos de máximo das oscilações no lado de altas energias. As oscilações têm sua intensidade amortecida com a diminuição do comprimento de onda da luz de prova, pois esta se aproxima do *gap* da amostra onde já não é mais transparente a luz.



## Capítulo 4

# Modelamento Teórico dos Espectros

### Introdução

Mostramos que espectros de luminescência de  $GaN$  cúbico apresentam interferência óptica de Fabry-Pérot na banda de luminescência amarela. Recentemente a presença deste tipo de interferência foi também observado por outros autores para o  $GaN$  principalmente na fase wurtzita.<sup>[44,45,63-66]</sup> A presença de interferência óptica na luminescência sugere que centros no interior da amostra são responsáveis pela emissão de luz.

Damos um passo adiante no entendimento da origem da banda amarela interpretando através de um modelo teórico os padrões de interferência de Fabry-Pérot observados nos espectros de luminescência dessa amostra. Para explicar estes padrões de interferência generalizamos o modelo recentemente proposto por Weber e colaboradores<sup>[2]</sup> para explicar efeitos similares observados em filmes de  $ZnSe$  crescidos por MOVPE em substratos de  $GaAs$ . O modelo proposto por esses autores considera somente meios que não absorvem radiação.

Neste capítulo derivamos uma expressão geral, incluindo absorção do campo eletromagnético pelo meio, para a forma de linha do espectro de fotoluminescência de centros radiativos localizados no interior da amostra. Para termos uma referência independente dos períodos e fases das oscilações de Fabry-Pérot obtidas no espectro de luminescência, analisamos simultaneamente espectros de reflexão da nossa amostra. Através da análise dos dados experimentais com o modelo tentaremos estabelecer uma função de distribuição de centros emissores em nossa amostra.



## 4.1 Modelamento Teórico do Espectro de Fotoluminescência

Para um meio isotrópico, as leis do eletromagnetismo são representadas pelas seguintes relações<sup>[58]</sup>

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (4.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (4.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi\sigma\vec{E}}{c} + \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (4.4)$$

Onde os símbolos têm seus significados usuais. Para um meio em que não há cargas, as relações 4.1, 4.2, 4.3, e 4.4 conduzem diretamente às equações diferenciais de Maxwell, representando a propagação de uma onda eletromagnética em um determinado meio

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \nabla^2 \vec{E} \quad (4.5)$$

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \nabla^2 \vec{H} \quad (4.6)$$

As equações de onda 4.5 e 4.6 mostram que ondas propagam-se com velocidade  $c/\sqrt{\mu\epsilon}$ . Desde que, em frequências ópticas o valor de  $\mu$  para todos os materiais semicondutores é aproximadamente 1, a velocidade de propagação é  $c/\sqrt{\epsilon}$  onde  $\epsilon$  é a função dielétrica que depende da frequência da onda de luz. A partir da definição do índice de refração, temos o conhecido resultado  $n = \sqrt{\epsilon}$ .<sup>[58]</sup>

O problema em se determinar a luz refletida na interface separando dois meios é tratado com a aplicação de condições de contorno às soluções das equações de Maxwell. As condições de contorno requerem que as componentes tangenciais dos vetores de campo elétrico  $\vec{E}$  e do campo magnético  $\vec{H}$  sejam contínuas na interface.

O eixo  $z$  do nosso sistema de coordenadas cartesianas é perpendicular à superfície, com o eixo  $z$  positivo apontando do vácuo (meio 0) para dentro da camada de  $GaN$  (meio 1) e substrato (meio 2).

Os índices de refração complexos dos três meios são denotados por  $n_0$ ,  $n_1$ , e  $n_2$ , e os números de onda complexos das ondas eletromagnéticas  $\vec{E}(\vec{x})$ ,  $\vec{H}(\vec{x})$  nesses meios são denotados por  $q_0$ ,  $q_1 \equiv q$ ,  $q_2$ , respectivamente.



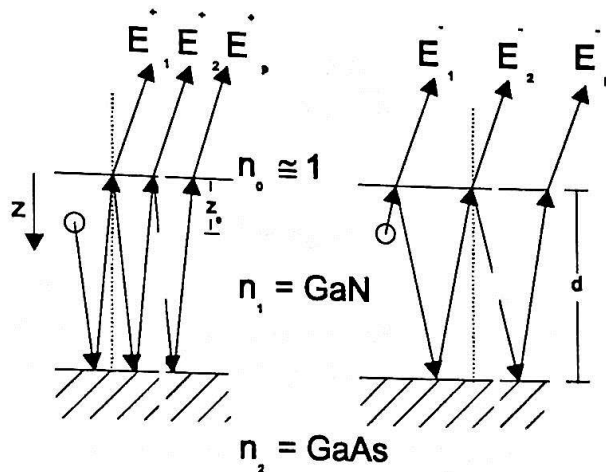


Figura 4.1: Representação da propagação da luminescência a partir de um centro emitindo no interior da camada de GaN. Luz propagando-se ao longo de duas direções diferentes,  $\vec{E}^+(z)$  e  $\vec{E}^-(z)$ , dá origem a interferência.

O campo elétrico  $\vec{E}(\vec{x})$  emitido por um centro luminescente (figura 4.1) tem simetria esférica. Em distâncias macroscópicas a partir do seu centro, as ondas esféricas do campo elétrico  $\vec{E}(\vec{x})$  pode ser aproximado por um conjunto de ondas planas de números de onda  $q$ , com cada onda viajando em uma diferente direção. Precisamos considerar somente duas dessas ondas, uma onda a qual propaga-se na direção positiva do eixo  $z$  com componente paralela do campo elétrico  $\vec{E}^+(\vec{x})$ , e a outra onda a qual propaga-se na direção negativa do eixo  $z$  com componente paralela de campo elétrico  $\vec{E}^-(\vec{x})$ . Para um centro localizado em  $x = y = 0$ ,  $z = z_0$  tem-se

$$\vec{E}^+(\vec{x}) \equiv \vec{E}^+(z) = \vec{A}e^{i\vec{q}(z-z_0)} \quad (4.7)$$

$$\vec{E}^-(\vec{x}) \equiv \vec{E}^-(z) = \vec{A}e^{-i\vec{q}(z-z_0)} \quad (4.8)$$

Onde  $|\vec{A}|$  é a amplitude. As duas ondas planas são transmitidas através, ou são refletidas pelas interfaces (1/0) e (1/2). Reflexão na interface ( $k/l$ ) de uma onda plana propagando-se a partir do meio  $k$  em direção ao meio  $l$  pode ser descrita pelo fator de reflexão complexo  $r_{kl}$ <sup>[58]</sup>

$$r_{kl} = \frac{n_k - n_l}{n_k + n_l} \quad (4.9)$$

Transmissão através da interface é determinada pelo fator de transmissão complexo  $t_{kl}$ <sup>[58]</sup>

$$t_{kl} = \frac{2n_{kl}}{n_k + n_l} \quad (4.10)$$

Com

$$1 + r_{kl} = t_{kl} \quad (4.11)$$

Os fatores de reflexão 4.9 e transmissão 4.10 descrevem o valor absoluto e as fases dos campos de radiação refletidos e transmitidos.

Para índices reais de refração  $n_{k,l}$ , a mudança de fase do campo refletido é 0 se  $n_k > n_l$ , e  $\pi$  se  $n_k < n_l$ .

A luz emitida pelo centro no interior da amostra, figura 4.1, pode viajar em direção a interface *GaN*/vácuo (1/0) com a componente paralela do campo elétrico  $\vec{E}^-(z)$  ou pode viajar em direção a interface *GaN*/*GaAs* (1/2) com a componente paralela do campo elétrico  $\vec{E}^+(z)$ . Vamos considerar a luz escapando para o vácuo. Na interface formada pelo *GaN*/vácuo a luz é dividida em duas ondas planas, uma refletida e outra transmitida para o vácuo,  $\vec{E}_1^-(z)$ . A componente refletida dirige-se para a interface filme/substrato e é dividida em duas ondas planas, uma transmitida para a região do substrato, e a outra refletida de volta para a camada de *GaN* e o processo de divisão de onda que permanece no interior do filme continua como indicado na figura 4.1. O mesmo processo de divisão das componentes paralelas do campo elétrico ocorre para a luz do centro que é emitida em direção ao substrato de *GaAs*. Cada uma das duas ondas planas  $\vec{E}^+(z)$  e  $\vec{E}^-(z)$ , portanto, dá origem a uma seqüência de ondas planas  $\vec{E}_p^+(z)$  e  $\vec{E}_p^-(z)$  escapando da camada de filme após  $p$  reflexões internas nas duas interfaces, com  $p = 1, \dots, \infty$ , como mostra a figura 4.1.

Logo acima da superfície do filme, em  $z = 0_+$ , tem-se

$$\vec{E}_p^+(0_+) = t_{10}[r_{10}r_{12}e^{i2qd}]^p r_{12}e^{iq(ed-z_0)} \vec{A} \quad (4.12)$$

$$\vec{E}_p^-(0_+) = t_{10}[r_{10}r_{12}e^{i2qd}]^p r_{12}e^{iqz_0} \vec{A} \quad (4.13)$$

O campo total  $\vec{E}(z)$  em  $z = 0_+$  é a soma de todas as componentes do campo das equações 4.12 e 4.13, portanto

$$\vec{E}(0_+) = \sum_{p=0}^{\infty} \vec{E}_p^+(0_+) + \sum_{p=0}^{\infty} \vec{E}_p^-(0_+) \quad (4.14)$$

Somando-se a série geométrica 4.14 tem-se

$$\vec{E}(0_+) = \frac{r_{12}e^{iq(2d-z_0)} + e^{iqz_0}}{1 - r_{10}r_{12}e^{i2qd}} \vec{A} \quad (4.15)$$

A intensidade de radiação  $I(\omega)$  devido ao campo  $\vec{E}(0_+)$  é dado por

$$I(\omega) = I_0 \left| \frac{r_{12}e^{iq(2d-z_0)} + e^{iqz_0}}{1 - r_{10}r_{12}e^{i2qd}} \right|^2 \quad (4.16)$$

Onde  $I_0$  significa um fator de intensidade sendo independente da frequência  $\omega$  da luz. Expressão 4.16 descreve a interferência tipo Fabry-Pérot da luz emitida através dos fatores de fase que dependem da espessura da camada  $d$  e a distância  $z_0$  do centro radiativo a partir da superfície.

A expressão 4.16 é a soma coerente de todas as componentes paralelas a  $z$  do campo elétrico  $\vec{E}(\vec{x})$  devido a um único centro luminescente. Enquanto as componentes  $\vec{E}^+(z)$  e  $\vec{E}^-(z)$  devido a um centro são coerentes, possuem a mesma fase, a emissão de outros centros não têm necessariamente a mesma fase. É necessário somar a contribuição na luminescência de todos os centros na amostra incoerentemente. Com  $P(z_0)dz_0$  centros emissores em  $z_0$ , a intensidade é  $I(\omega)P(z_0)dz_0$ , e para uma distribuição  $P(z_0)dz_0$  de centros, a intensidade em  $z = 0_+$  é dada por

$$I(\omega) = I_0 \int_0^d dz_0 P(z_0) \left| \frac{r_{12}e^{iq(2d-z_0)} + e^{iqz_0}}{1 - r_{10}r_{12}e^{i2qd}} \right|^2 \quad (4.17)$$

A expressão 4.17 será usada para analisar a forma das linhas experimentais de fotoluminescência da nossa amostra. A função de distribuição dos centros  $P(z_0)$  será usada como uma função de ajuste.

## 4.2 Modelamento Teórico dos Espectros de Reflexão

Uma expressão teórica para o coeficiente de reflexão  $R(\omega)$  pode ser derivado de maneira similar ao feito na seção 4.1. A figura 4.2 mostra a geometria envolvida.

É importante notar que agora temos somente uma onda plana, a qual é fornecida pela luz da lâmpada de prova do experimento de reflexão. Portanto, a interferência aqui surge devido as múltiplas reflexões da luz no interior do filme de  $GaN$ .

Seja  $\vec{E}^i$  a componente paralela do campo elétrico que incide sobre a amostra perpendicularmente, ou seja  $\alpha = \beta = 0$ . A onda diretamente refletida tem uma componente paralela de campo

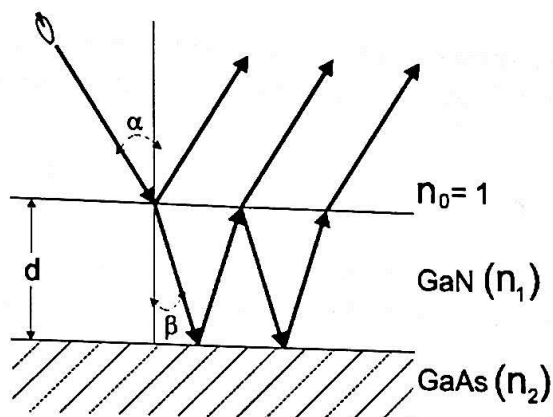


Figura 4.2: Representação da geometria da propagação da luz. Todos os ângulos dentro da camada de *GaN* são iguais ao ângulo de refração da luz incidente. Todas as ondas refletidas propagam-se com o mesmo ângulo  $\alpha$ .

$$\vec{E}_{dir}^r = r_{01} \vec{E}^i(z) \quad (4.18)$$

Além de ser diretamente refletida, a onda incidente pode primeiro ser transmitida através da interface (0/1), ser refletida na interface (1/2), e então, depois de  $p$  reflexões internas nas duas interfaces, escapar da camada de *GaN*. A componente do campo elétrico correspondente é denotada por  $\vec{E}_p^r(z)$ . Em  $z = 0_+$  tem-se

$$\vec{E}_p^r(0_+) = t_{01} r_{12} e^{i2qd} [r_{10} r_{12} e^{i2qd}]^p t_{10} \vec{A} \quad (4.19)$$

O campo elétrico total refletido  $\vec{E}^r(z)$  em  $z = 0_+$  é

$$\vec{E}^r(0_+) = \vec{E}_{dir}^r(0_+) + \sum_{p=0}^{\infty} \vec{E}_p^r(0_+) \quad (4.20)$$

Somando a série geométrica na equação 4.20, e usando a relação 4.11 para expressar  $t_{01} t_{10}$  como  $1 + r_{01} r_{10}$ , obtem-se

$$\vec{E}^r(0_+) = \frac{r_{01} + r_{12} e^{i2qd}}{1 - r_{10} r_{12} e^{i2qd}} \vec{A} \quad (4.21)$$

O coeficiente de reflexão segue-se como

$$R(\omega) = \left| \frac{r_{01} + r_{12} e^{i2qd}}{1 - r_{10} r_{12} e^{i2qd}} \right|^2 \quad (4.22)$$

A expressão 4.22 será usada para analisar o espectro de reflexão da nossa amostra. A espessura do filme  $d$  será usada como parâmetro de ajuste.

### 4.3 Índice de refração $n$ do $GaAs$

A resposta de meios semicondutores não magnéticos ( $\mu = 1$ ) a perturbações com frequência  $\omega$  é representada pela função dielétrica complexa<sup>[43]</sup>

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.23)$$

Onde  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são as partes real e imaginária da função dielétrica. A parte imaginária  $\varepsilon_2$  está relacionada com a absorção de energia pelo meio.

A figura 4.3 traz  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  para o  $GaAs$ . Os dados experimentais (quadrados)<sup>[67]</sup> mostram que na região entre 1,5 e 2,5 eV, região da luminescência amarela no  $GaN$ , o  $GaAs$  absorve luz. Portanto, precisamos obter uma expressão analítica para o índice de refração  $n$  para o  $GaAs$  para usarmos no cálculo dos espectros de luminescência e reflexão.

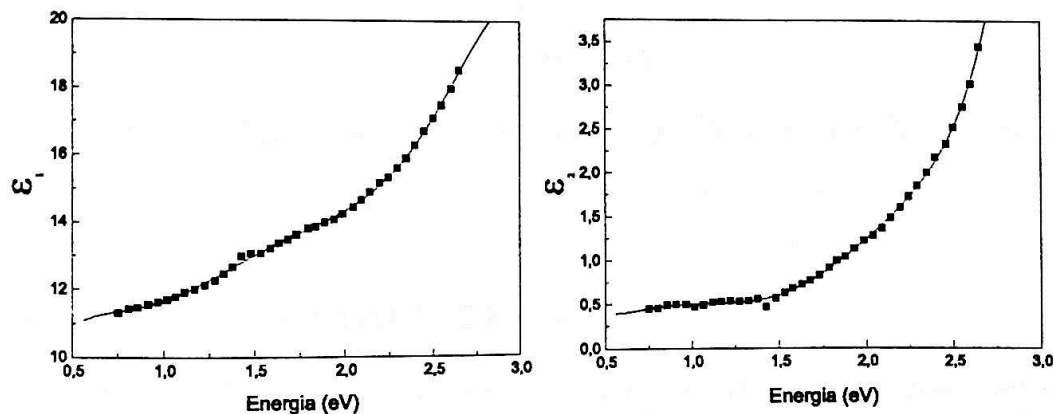


Figura 4.3: *Esquerda:* parte real  $\varepsilon_1$  da função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  para o  $GaAs$  (quadrados) e ajuste da curva através de um polinômio. *Direita:* parte imaginária  $\varepsilon_2$  da função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  para o  $GaAs$  (quadrados) e ajuste da curva através de um polinômio.<sup>[67]</sup>

Através do ajuste de um polinômio do terceiro grau, como mostrado na figura 4.3, chegamos a uma expressão analítica para  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$ .

O índice de refração complexo pode ser escrito como<sup>[43]</sup>

$$n = \eta - i\kappa \quad (4.24)$$

Onde  $\eta$  e  $\kappa$  estão relacionados com  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  dá seguinte forma<sup>[68]</sup>

$$\eta^2 = \frac{\epsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (4.25)$$

$$\kappa = \frac{\epsilon_2}{2n} \quad (4.26)$$

A figura 4.4 mostra o índice de refração  $n$  em função da energia que será usada nos cálculos dos espectros de luminescência e reflexão.

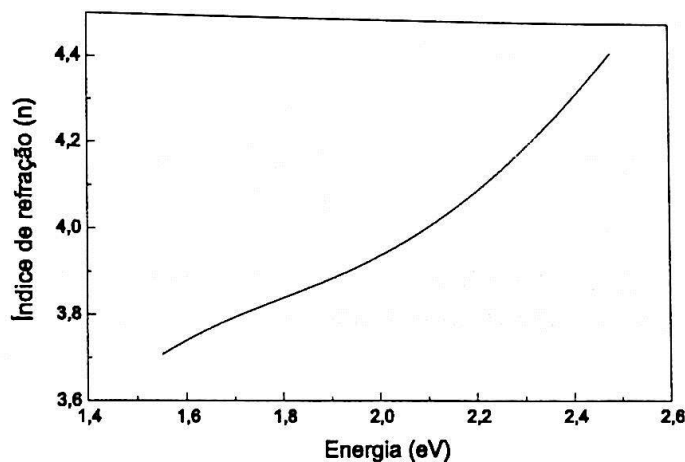


Figura 4.4: Módulo do índice de refração ( $n$ ) do  $GaAs$  em função da energia.

## 4.4 Resultados e Discussão

A figura 4.5 mostra o espectro experimental de reflexão da nossa amostra em linha cheia e em linha pontilhada vermelha o espectro teórico calculado usando a equação 4.22.

A espessura do filme  $d$  foi usada como parâmetro de ajuste. O valor encontrado para a espessura é  $d = 1,41 \mu m$ , muito próximo do valor nominal  $d_{nominal} = 1,4 \mu m$ .

O valor  $d = 1,41 \mu m$  será usado como parâmetro fixo para o cálculo dos espectros de fotoluminescência, onde a função de distribuição dos centros no interior da amostra será usada como um parâmetro de ajuste.

Para analisar a dependência do espectro de PL com a distribuição de centros radiativos  $P(z_0)$ , iniciaremos usando o caso limite de uma distribuição tipo  $\delta$  posicionada em um determinado  $z_0$ .

Na figura 4.6 mostramos os resultados para  $z_0 = 0; d/4; d/2; 3d/4; e d$ , onde  $z_0 = 0$  significa a distribuição  $\delta$  posicionada na superfície da amostra e



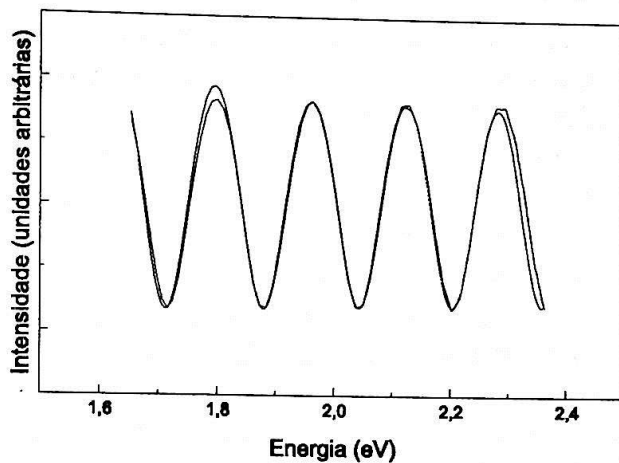


Figura 4.5: Espectros experimental e teórico de reflexão da amostra de  $GaN$  cúbico. Em linha pontilhada vermelha o espectro teórico e em linha cheia o experimental.

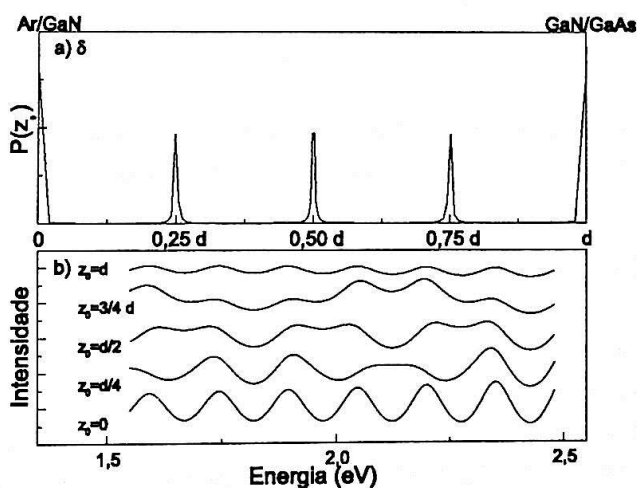


Figura 4.6: *a)* funções deltas centradas em  $z_0 = 0; d/4; d/2; 3d/4; e d$ . *b)* espectros teóricos de fotoluminescência usando como função de distribuição de centros  $P(z_0)$  funções delta centradas em  $z_0$ . Os espectros estão deslocados para melhor visualização.

$z_0 = d$  a distribuição  $\delta$  na interface filme/substrato. Enquanto as posições de máximos e mínimos de PL são iguais em todos os casos, somente para  $z_0 = 0$  e  $z_0 = d$  tem-se intensidades diferentes. A emissão devido a centros localizados na interface filme/substrato,  $z_0 = d$ , tem uma de suas componentes do campo elétrico  $\vec{E}^+(z)$  propagando-se para o substrato onde é totalmente absorvida devido a espessura  $\sim 450 \mu m$ , figura 4.7. Nesse caso, a interferência óptica em  $z = 0_+$  ocorre devido a múltiplas reflexões da componente do campo elétrico  $\vec{E}^-(z)$  nas duas interfaces. A fase permanece a mesma, pois a luz refletida em  $(1/2)$  sofre um acréscimo na sua fase de  $\pi$  ( $n_1 > n_2$ ). Assim, a sua intensidade é menor que as demais distribuições.

Os períodos de Fabry-Pérot  $\Delta\omega(z_0)$  para centros em  $z_0$  são  $\Delta\omega(0) = \Delta\omega(d) = (\pi c/nd)$ . Para  $z_0 = (d/2)$ , a intensidade dos picos vizinhos de PL estão alternando, com a intensidade de cada segundo pico quase desaparecendo, e o período de Fabry-Pérot dobrando,  $\Delta\omega(d/2) = (2\pi c/nd)$ . Para  $z_0 = (d/4)$  e  $z_0 = (3d/4)$ , somente cada quarto pico não sofre mudanças ao todo, os períodos de Fabry-Pérot são  $\Delta\omega(d/4) = \Delta\omega(3d/4) = (4\pi c/nd)$ . Para frações

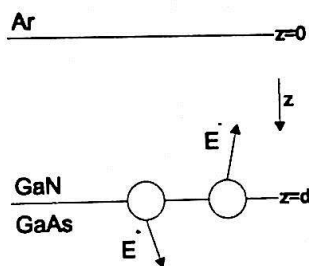


Figura 4.7: Centro emissor localizado na interface do filme com o substrato. A componente  $\vec{E}^+(z)$  é totalmente absorvida.

inteiras de  $z_0 = (d/l)$ , tem-se  $\Delta\omega(d/l) = (l\pi c/nd)$ . Se  $z_0$  não é uma fração inteira de  $d$ , não existe periodicidade.

Analizaremos agora outro tipo de distribuição. Vamos considerar uma distribuição de centros  $P(z_0)$  tipo exponencial, ou seja, os centros estão distribuídos mais densamente perto da superfície da amostra, tendo um decaimento tipo exponencial ao passo que penetramos na amostra. A figura 4.8, item a), mostra o perfil da distribuição tipo exponencial. O comprimento de decaimento  $a$  determina o quanto os centros penetram na amostra. Para  $a$  pequeno, os centros estão distribuídos em sua maior parte próximos a superfície do filme. Comprimento de decaimento grande significa que os centros estão homoganeamente distribuídos pela amostra.

Notamos na figura 4.8, um deslocamento para maiores energias dos picos de máximo e mínimo quando o comprimento de decaimento  $a$  aumenta.

Função exponencial com comprimento de decaimento maior representa uma concentração maior de centros emissores próximos a superfície, enquanto para comprimento de decaimento  $a$  menores a distribuição exponencial tende a centros distribuídos homogêneo pelo filme. Distribuições exponenciais na interface formada pelo filme e substrato dão os mesmos resultados que os apresentados para distribuições que decaem de um máximo a partir da superfície. Esse resultado é devido a simetria, pois o caminho óptico que dá origem a defasagem das ondas planas são os mesmos. É interessante observar que este tipo de simulação é sugerido implicitamente por vários autores que admitem a existência de um número maior de defeitos próximo à região da interface *GaN*/substrato.

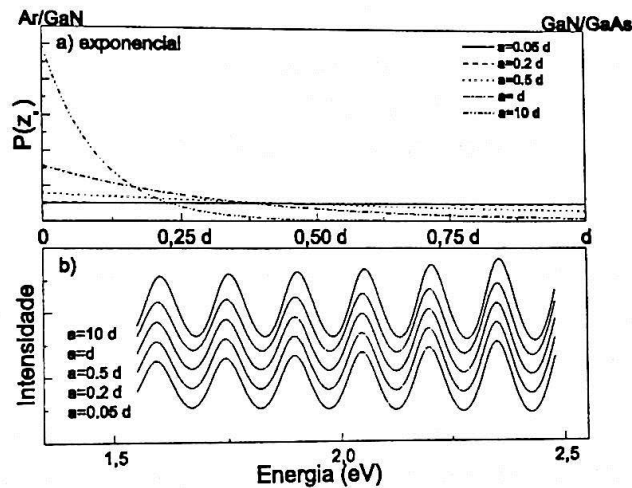


Figura 4.8: a) Distribuição de centros emissores exponencial com comprimento de decaimento  $a = 0,05d; 0,2d; 0,5d; d; e 10d$ . b) Espectros calculados para as distribuições em a).

Finalmente, vamos estudar funções de distribuição tipo lorentzianas centradas em  $z_0 = d/2$  como mostradas na figura 4.9. Foram usadas largura a meia altura  $w = 0,05d; 0,2d; 0,5d; d; e 10d$ . Não há deslocamento dos picos de máximo e mínimo ao todo. Para lorentzianas com pequeno valor de  $w$ , como  $w = 0,05d$  na figura 4.9, a distribuição tende a uma função  $\delta$  centrada em  $z_0 = d/2$ . Os picos de mínimos vizinhos não possuem a mesma intensidade. Lorentzianas com  $w = d$  e  $w = 10d$  são praticamente distribuições homogêneas. Distribuições lorentzianas localizadas em outras posições também foram calculadas. Os resultados não diferem dos resultados encontrados aqui para lorentziana centrada no meio da amostra.

Para uma melhor comparação entre os espectros teóricos de interferência

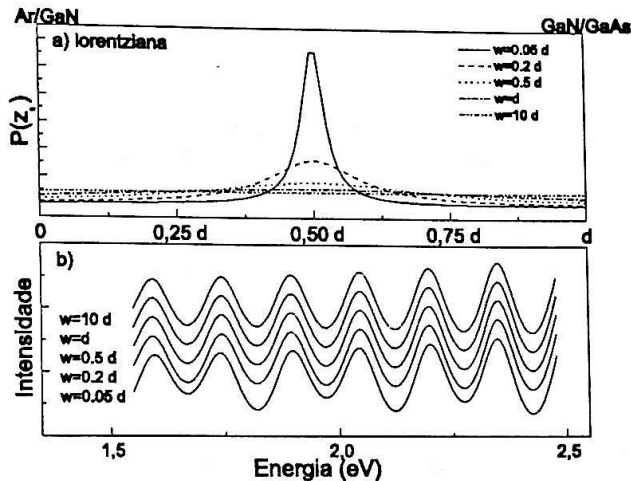


Figura 4.9: a) Distribuição de centros emissores tipo lorentziana em  $z_0 = d/2$ , com  $w = 0,05d; 0,2d; 0,5d; d; 10d$ . b) Espectros de interferência na luminescência de centros com distribuição lorentziana.

na emissão de centros na amostra de *GaN* com o espectro experimental de luminescência, a banda de luminescência amarela foi subtraída da curva experimental de fotoluminescência, restando somente a parte oscilatória do espectro.

A figura 4.10 mostra o ajuste de três tipos diferentes de distribuição  $P(z_0)$ . No topo da figura 4.10 é mostrado o ajuste da distribuição homogênea de centros. A fase está em total acordo com picos de máximo e mínimo coincidentes. A intensidade do último pico de máximo é um pouco maior que a intensidade do pico de máximo do espectro experimental.

Em *b)*, a distribuição lorentziana com  $w = 0,5d$  em  $z_0$  não se ajusta tão bem. Na região de  $1,8 eV$  a fase da oscilação começa a não se ajustar. Dois picos de mínimo,  $2,3 eV$  e  $1,8 eV$  têm suas intensidades menores do que a calculada.

A distribuição exponencial com comprimento de decaimento  $a = d$  possui um pico de máximo ( $1,9 eV$ ) com diferença na fase entre as linhas experimental e teórica. Somente o pico de máximo em  $\sim 2,05 eV$  tem o valor de sua intensidade razoavelmente bem ajustado. Percebe-se que com a diminuição da energia as fases entre os espectros vão se distanciando, com o pico teórico deslocado para maiores energias.

A figura 4.11 mostra em *a)* o ajuste do espectro de luminescência da amostra de *GaN* cúbico supondo os centros estarem distribuídos homogeneamente pela amostra. No espectro teórico acrescentamos uma gaussiana

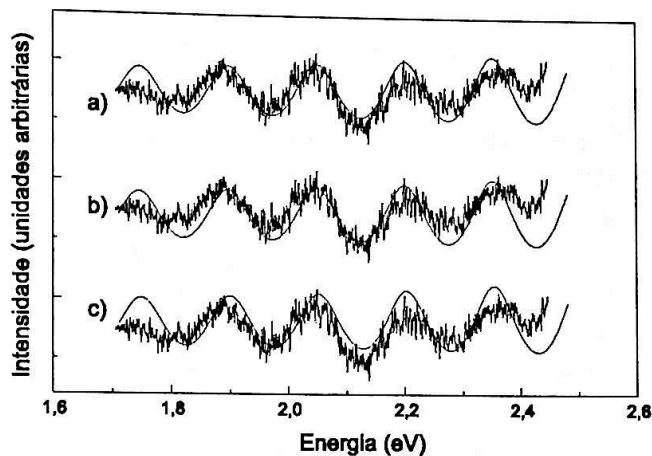


Figura 4.10: Comparação entre o espectro experimental com a luminescência amarela removida (linhas cheias) com os espectros calculados (linhas pontilhadas vermelhas). *a)* distribuição homogênea; *b)* distribuição lorentziana com  $w = 0,5d$  e *c)* distribuição exponencial de centros emissores com  $a = d$ .

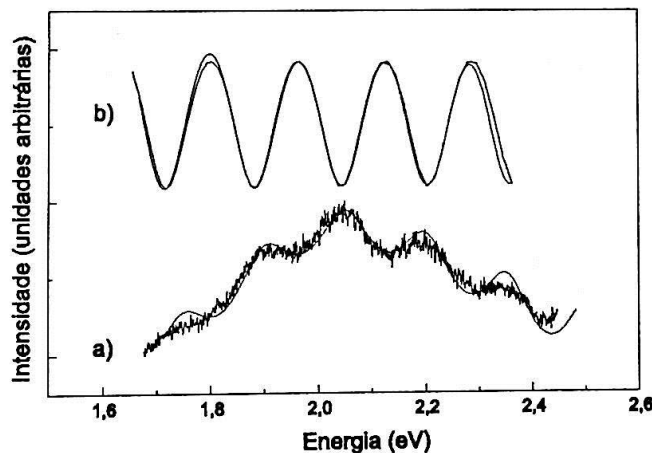


Figura 4.11: Melhores ajustes para os espectros experimentais de fotoluminescência e reflexão. *a)* fotoluminescência, linha cheia pertence ao dado experimental e linha pontilhada vermelha a distribuição  $P(z_0)$  homogênea de centros participando da interferência na emissão da banda amarela em nossa amostra. *b)* reflexão, linha cheia representa o espectro experimental e o calculado é mostrado em linha pontilhada vermelha.

para simular a banda amarela. Em *b*) mostramos o espectro de reflexão óptica.

Pode-se observar que um deslocamento de fase de  $\pi$  ocorre entre os espectros de PL e de reflexão, conforme mostrado na figura 4.11. O deslocamento é devido a uma mudança adicional de fase de  $\pi$  da luz refletida em comparação com a luz emitida. Se analisarmos as equações 4.22 e 4.17, notamos que na expressão 4.22 existe no numerador o fator de reflexão  $r_{01}$ , enquanto na expressão 4.17 para  $I$  aparece '1'.

Em conclusão, nesse capítulo desenvolvemos um modelo teórico para explicar o fenômeno de interferência de tipo Fabry-Pérot na emissão da banda amarela, levando em consideração a absorção de luz nos meios. O modelo tem como parâmetro de ajuste a função de distribuição dos centros emissores.

Para fazermos um estudo independente da fase e da espessura do filme, uma expressão para a reflexão óptica também foi desenvolvida.

Quatro tipos de distribuições  $P(z_0)$  foram usadas. Função  $\delta$  localizada em  $z_0 = 0; d/4; d/2; 3d/4; e d$ . Distribuição tipo exponencial com comprimento de decaimento  $a = 0,05d; 0,02d; 0,5d; d; e 10d$ , e distribuição tipo lorentziana com largura  $w = 0,05d; 0,2d; 0,5d; d e 10d$ , e homogênea.

A análise dos dados experimentais com o modelo sugere que a distribuição dos centros emissores na amostra seja homogênea. Seria necessário a análise de mais dados experimentais com o modelo para podermos concluir com segurança como estão distribuídos pela amostra os centros emissores responsáveis pela luminescência amarela. Estas experiências estão em andamento.



## Conclusão Geral

Os nitretos do grupo *III* são interessantes, desafiadores e de importância tecnológica pela sua aplicação na construção de dispositivos ópticos dentro de todo espectro eletromagnético visível. Por essa razão, considerável esforço está sendo dirigido para entender as propriedades fundamentais do  $GaN$ ,  $AlN$ ,  $InN$  e de suas ligas e heteroestruturas. Muitas de suas propriedades físicas estão se tornando conhecidas e foram apresentadas nesse trabalho, enquanto outras ainda necessitam mais estudos.

Os principais resultados experimentais e teóricos sobre a luminescência amarela em nitreto de gálio foram mostrados e discutidos.

Através da comparação de resultados teóricos e experimentais da literatura estudamos a composição química da origem da banda amarela. Foram consideradas todas as fontes prováveis, desde contaminantes a defeitos nativos. Concluimos que  $V_{Ga}$  e complexos do tipo  $V_{Ga}$ -impureza, provavelmente  $Si$  e  $O$ , geram os níveis de energia que participam do processo de emissão da banda amarela.

Em todos os modelos presentes na literatura dois destacam-se. O primeiro envolvendo um par doador-raso-aceitador-profundo proposto por Ogino e Aoki.<sup>[51]</sup> Os autores acreditavam que  $V_N$  geravam o doador raso e  $C$  o aceitador profundo. Enquanto Glaser e colaboradores,<sup>[52]</sup> no segundo modelo proposto na literatura, preocupavam-se somente com o mecanismo de recombinação e não com a fonte dos níveis envolvidos no processo de recombinação radiativa. Glaser e colaboradores propuseram um modelo de recombinação com três estágios: elétrons localizados em um estado de tipo doador raso são capturados por um doador profundo, em seguida, elétrons nesse nível recombinam-se radiativamente com buracos localizados em um estado de massa efetiva.

As falhas em ambos os modelos foram apontadas e discutidas. Baseando-se no primeiro modelo, proposto por Ogino e Aoki,<sup>[51]</sup> juntamente com conclusões alcançadas com a análise de experimentos e resultados teóricos publicados na literatura, um modelo para a emissão da banda amarela foi proposto. Em nosso modelo, a recombinação radiativa ocorre entre elétrons na

banda de condução e/ou elétrons armadilhados em um nível doador raso, de origem devido a *Si* e *O*, com buracos localizados em níveis aceitador profundo formados por  $V_{Ga}$ ,  $V_{Ga} - O_N$ , e  $V_{Ga} - Si_{Ga}$ .

Difração de raio-X e espectroscopia Raman mostraram que a amostra de *GaN* cúbico, crescida por MBE, não apresenta fases hexagonais. Fotoluminescência e refletividade foram empregadas para caracterizar o epifilme. O espectro de fotoluminescência mostrou uma forte modulação óptica na emissão da banda amarela. A modulação é devido ao efeito de interferência de Fabry-Pérot na cavidade formada pelas interfaces ar/*GaN* e *GaN/GaAs*. Tendo isso em mente, desenvolvemos um modelo teórico para explicar a forma da linha do espectro de fotoluminescência, baseando-se em uma proposta feita por Weber e colaboradores.<sup>[2]</sup> O modelo proposto por Weber explica a interferência na linha de fotoluminescência da emissão de centros em *ZnSe*. Contudo, tal modelo não considera a absorção dos meios que formam a cavidade. O modelo proposto em nosso trabalho é mais abrangente, considera a absorção de luz pelos meios que formam a cavidade e tem como parâmetro a distribuição de centros na amostra.

Consideramos vários tipos de distribuições de centros: planos de centros emissores representados por funções  $\delta$ , exponencial, lorentziana, e homogênea. A análise do espectro experimental de fotoluminescência com as curvas teóricas calculadas com o modelo usando as distribuições acima, sugerem que os centros envolvidos no processo de emissão da banda amarela estão distribuídos homoganeamente pela camada de *GaN* cúbico.

Em resumo, uma visão geral sobre a pesquisa envolvendo nitretos do grupo *III* foi apresentada. A luminescência amarela presente nos espectros de fotoluminescência de amostras de *GaN* foi estudada. Um modelo para o processo de recombinação radiativa foi elaborado e as espécies químicas que dão origem aos níveis foram discriminadas. Finalmente, a interferência óptica na emissão da banda amarela foi usada para determinar a distribuição dos centros envolvidos no processo de luminescência amarela. Encontramos indicações que a distribuição dos centros de defeitos na amostra estudada é uniforme. Como extensão deste trabalho, novas amostras de *GaN* estão sendo crescidas para análise mais detalhada de como estes centros estão sistematicamente distribuídos.

# Bibliografia

- [1] Nakamura, S. e Fasol, G. (1997), *The Blue Laser Diode*, Springer-Verlag, Berlin.
- [2] Weber, Th., Stolz, H., Von der Osten, W, Heuken, M., e Heime, K. (1995), *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 1113.
- [3] Maruska, H.P., e Tietjen, J.J. (1969), *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327.
- [4] Maruska, H.P., Rhines, W.C., e Stevenson, D.A. (1972), *Mater. Res. Bull.* **7**, 777.
- [5] Busch, J. (1996), *Molekularstrahlepitaxie von Cl-dotiertem n - ZnSe*, dissertação de mestrado, Universidade de Paderborn, Alemanha.
- [6] Parker, E.H.C. (1985), *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum Press, New York.
- [7] Sitter, H. (1996), *Molecular Beam Epitaxy*, Springer Series in Materials Science 7, Springer, New York.
- [8] Okumura, H., Misawa, S., e Yoshida, S. (1991), *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1058.
- [9] Paisley, M.J., Sitar, Z., Posthill, J.B., e Davis, R.F. (1989), *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 701.
- [10] Nakamura, S. (1991), *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705.
- [11] Sheng, T.Y., Yu, Z.Q., e Collins, G.J. (1988), *Appl. Phys. Lett.* **52**, 576.
- [12] Knights, J.C., e Lujan, R.A. (1978), *J. Appl. Phys.* **49**, 1291.
- [13] Born, P.J., e Robertson, D.S. (1980), *J. Mater. Sci.* **15**, 3003.

- [14] Telles, L.K., Scolfaro, L.M.R., Enderlein, R., Leite, J.R., Josiek, A., Schikora, D., e Lischka, K. (1996), *J. Appl. Phys.* **80**, 6322.
- [15] Sitar, Z., Paisley, M.J., Yan, B., e Davis, R.F. (1990), *Mater. Soc. Symp. Proc.* **162**, 537.
- [16] Rutz, R.F. (1976), *Appl. Phys. Lett.* **28**, 379.
- [17] Duffy, M.T., Wang, C.C., O'Clock, G.D., Jr., McFarlane III, S.H., e Zanzucchi, P.J. (1973), *J. Electron. Mater.* **2**, 359.
- [18] Powell, R.C., Tomasch, G.A., Kim, Y.-W., Thorton, J.A., e Greene, J.E. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **162**, 525.
- [19] Landolt-Börnstein (1982), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series, Volume 17, Semiconductors, Eds. Madelung O., Schulz, M., Weiss, H., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [20] Brandt, O., Yang, H., Kostial, H., e Ploog, K.H. (1996), *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2707.
- [21] Lin, M.E., Xue, G., Zhou, G.L., Greene, J.E., e Morkoç, H. (1993), *Appl. Phys. Lett.* **63**, 932.
- [22] Ahn, D., e Park, Seoung-Hwan (1996), *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3303.
- [23] Morkoç, H., Strite, S., Gao, G.B., Lin, M.E., Sverdlov, B., e Burns, M. (1994), *J. Appl. Phys.* **76**, 1363.
- [24] Das, P., e Ferry, D.K. (1976), *Solid-State Electron* **19**, 851.
- [25] Strite, S., e Morkoç, H. (1992), *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, volume 10, 1237.
- [26] Foresi, J.S., e Moustakas, T.D. (1993), *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2859.
- [27] Jenkins, D. W., e Dow, J.D. (1989), *Phys. Rev. B* **39**, 3317.
- [28] Neugebauer, J., e Van de Walle, C.G. (1994), *Phys. Rev. B* **50**, 8067.
- [29] Neugebauer, J., e Van de Walle, C.G. (1996), *Appl. Phys. Lett.* **69**, 503.
- [30] Akasaki, I., Amano, H., Kito, M., e Hiramatsu, K. (1991), *J. Lumin.* **48/49**, 666.

- [31] Nakamura, S., Mukai, T., Senoh, M., e Iwasa, N. (1992), Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L139.
- [32] Nakamura, S., Iwasa, N., Senoh, M., e Mukai, T. (1992), Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258.
- [33] Nakamura, S., Mukai, T., e Senoh, M. (1991), Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1998.
- [34] Nakamura, S., Mukai, T., e Senoh, (1992), Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2883.
- [35] Rubio, A., Corkill, J.L., Cohen, M.L., Shirley, E.L., e Louie, S.G. (1993), Phys. Rev. B **48**, 11810.
- [36] Chen, G.D., Smith, M., Lin, J.Y., Jiang, H.X., Wei, Su-Huai, Asif Khan, M., e Sun, C.J. (1996), Appl. Phys. Lett. **68**, 2784.
- [37] Compound Semiconductor **6**, páginas 4-5, 1997.
- [38] Sánchez, F.J., Calle, F., Basak, D., Tijero, J.M.G., Sánchez-García, M.A., Monroy, E., Calleja, E., Muñoz, E., Beaumont, B., Gibart, P., Serrano, J.J., e Blanco, J.M. (1997), MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **2**, 28.
- [39] Wang, C., As, D.J., Schöttker, B., Schikora, D. e Lischka, K. submetido ao J. Appl. Phys..
- [40] Lischka, K. comunicação privada.
- [41] Singh, R., Molnar, R.J., Ünlü, M.S., e Moustakas, T.D. (1994), Appl. Phys. Lett. **64**, 336.
- [42] Suski, T., Perlin, P., Teisseyre, H., Leczcynski, M., Grzegory, I., Jun, J., Bockowski, M., Porowski, S., e Moustakas, T.D. (1995), Appl. Phys. Lett. **67**, 2188.
- [43] Pankove, J. (1971), *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York.
- [44] Calleja, E., Sánchez, F.J., Basak, D., Sánchez-García, M.A., Muñoz, E., Izpura, I., Calle, F., Tijero, J.M.G., Sánchez-Rojas, J.L., Beaumont, B., Lorenzini, P., e Gibart, P. (1997), Phys. Rev. B **55**, 4689.

- [45] Chen, H.M., Chen, Y.F., Lee, M.C., e Feng, M.S. (1997), Phys. Rev. B **56**, 6942.
- [46] Dannefaer, S., Puff, W., e Kerr, D. (1997), Phys. Rev. B **55**, 2182.
- [47] Brandt, W. e Reinheimer, J. (1970), Phys. Rev. B **2**, 3104.
- [48] Kahana, S. (1963), Phys. Rev. **129**, 1622.
- [49] Saarinen, K., Laine, T., Kuisma, S., Nissilä, J., Hautojärvi, Dobrzynski, L., Baranowski, J.M., Pakula, K., Stepniewski, R., Wojdak, M., Wysmolek, A., Suski, T., Leszczynski, M., Grzegory, I., e Porowski, S. (1997), Phys. Rev. Lett. **79**, 3030.
- [50] Pankove, J.I., e Hutchby, J.A. (1976), J. Appl. Phys. **47**, 5387.
- [51] Ogino, T. e Aoki, M. (1980), Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 2395.
- [52] Glaser, E.R., Kennedy, T.A., Doverspike, K., Bowland, L.B., Gaskill, D.K., Freitas Jr., J.A., Asif Khan, M., Olson, D.T., Kuznia, J.N., e Wickenden, D.K. (1995), Phys. Rev. B **51**, 13326.
- [53] Thomas, D.G., Hopfield, J.J., e Augustyniak, W.M. (1965), Phys. Rev. **140**, A202.
- [54] Tabata, A., Enderlein, R., Leite, J.R., da Silva, S.W., Galzerani, J.C., Schikora, D., Kloidt, M., e Lischka, K. (1996), J. Appl. Phys. **79**, 4137.
- [55] Herman, M.A., Bimberg, D., e Christen, J. (1991), J. Appl. Phys. **70**, R1.
- [56] Perkowitz, S. (1993), *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, Academic Press, New York.
- [57] Martini, S. (1997), *Propriedades de poços quânticos de InGaAs/GaAs crescidos por MBE sobre substratos desorientados de GaAs*, dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil.
- [58] Born, M., e Wolf, E. (1964), *Principles of Optics*, Pergamon Press Oxford, New York.
- [59] Yoon, S.F., Li, X.B., e Kong, M.Y. (1997), J. Cryst. Growth **180**, 27.



- [60] Pakula, K., Wysmolek, A., Korona, K.P., Baranowski, J.M., Stepniewski, R., Grzegory, I., Bóckowski, M., Jun, J., Krukowski, S., Wróblewski, M., e Porowski, S. (1996), *Solid State Commun.* **97**, 919.
- [61] Lacklison, D.E., Orton, J.W., Harrison, I., Cheng, T.S., Jenkins, L.C., Foxon, C.T., e Hooper, S.E. (1995), *J. Appl. Phys.* **78**, 1838.
- [62] Lambrecht, W.R.L., Segall, B., Rife, J., Hunter, W.R., e Wichenden, D.K. (1995), *Phys. Rev. B* **51**, 13516.
- [63] Grieshaber, W., Schubert, E.F., e Goepfert, I.D. (1996), *J. Appl. Phys.* **80**, 4615.
- [64] Götz, W. e Johnson, N.M. (1996), *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3144.
- [65] Ponce, F.A., Bour, D.P., e Götz, W. (1996), *Appl. Phys. Lett.* **68**, 57.
- [66] Billeb, A., Grieshaber, W., Stocker, D., e Schubert, E.F. (1997), *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2790.
- [67] Dietz, N. e Lewerenz, H.J. (1992), *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2403.
- [68] Enderlein, R. comunicação privada.