

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

FOTOLUMINESCÊNCIA DE FILMES EPITAXIAIS  
DE GaN CÚBICO INTRÍNSECOS E DOPADOS

ANGELA MARÍA ORTIZ DE ZEVALLOS MÁRQUEZ

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. José Roberto Leite (IFUSP)  
Prof. Dr. Antonio Yukio Ueta (LAS-INPE)  
Prof. Dr. Horacio Wagner Leite Alves (FUNREI)

SBI-IFUSP



305M810T3674

*Jose Roberto Leite*

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

Trabalho financiado  
Pela FAPESP

*Armando Corbani Ferraz*  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação

São Paulo

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3674  
*ex. 1*

2051

M  
ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

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

Zevallos Márquez, Angela María Ortiz de

Fotoluminescência de Filmes Epitaxiais de GaN Cúbico  
Intrínseco e Dopados. São Paulo 2002.

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

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Leite  
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

- Unitermos: 1. Fotoluminescência;  
2. Nitreto de Gálio Cúbico;  
3. GaN não Intencionalmente Dopado;  
4. GaN Dopado;  
5. Nitretos Semicondutores do Grupo-III.

USP/IF/SBI-032/2002

*A mis papás Margot y  
Juan, mi hermana Karina y  
para la mamá Victoria.*

*A meus pais, Margot e  
Juan, à minha irmã Karina  
e para a mamãe Victoria.*

## Agradecimentos

Ao Prof. José Roberto Leite pela orientação e apoio prestado na realização deste trabalho junto ao grupo do LNMS.

Ao Prof. Dr. Américo Tabata da UNESP, Bauru, S.P., pela maneira com que conduziu este trabalho com paciência, objetividade e clareza nas discussões.

Aos Professores e colegas de trabalho do grupo pela receptividade.

À Mônica pelas gentilezas.

À Márcia, Lino e Celso, pela amizade dada desde o momento que nos conhecemos.

Aos companheiros do Alessandro Volta Bloco "C": Adriano, Marcelo, Maurício, Eduardo, Herbert, Daniel, Ivam, Fred, Carrijo, Fábio, Rivelino, Andrei, Thaciana, Eudes, Karina, Valdemir, Gustavo.

Aos meus amigos Sarita, Rafael (rafo) e Jorge pela sinceridade, carinho e confiança com que sempre me brindaram.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

# Abstract

The photoluminescence (PL) technique was used to study the optical properties of cubic GaN grown by molecular beam epitaxy (MBE). The electrical conductivity and carrier concentrations for the samples were determined by Hall effect measurements.

We start by first investigating the radiative recombination processes taking place in the undoped samples. These processes were identified in the PL spectra obtained by varying the laser excitation power and the samples temperature. The activation energies of the excitons (free and bound), of the neutral donor  $D^0$  and neutral acceptor  $A^0$  related to the  $D^0-A^0$  transition and of the acceptor  $A_I$  related to the  $e-A_I$  transition were determined.

Next, the PL spectra of the Mg-doped and Si-doped GaN were obtained varying the excitation laser power and the samples temperature. As expected, the Mg-doped samples showed a p-type conductivity while the Si-doped samples displayed both, n-type and p-type conductivities. We believe that the behavior of the Si-doped samples are due to the fact that for some samples the residual concentration of p-type dopants were not fully compensated by Si impurities. The activation energies of the excitons (free and bound), of the neutral donor  $D^0$  and the neutral  $A^0$  related to the  $D^0-A^0$  transition and of the acceptor  $A_I$  related to the  $e-A_I$  transition were also determined for the doped GaN samples.

# Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades óticas de amostras de nitreto de gálio cúbico (GaN) crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE). Para isso fazemos uso da técnica de fotoluminescência (PL), assim como também da técnica de efeito Hall para determinar o tipo de condutividade e densidade de portadores presentes no conjunto de amostras estudadas.

Numa primeira parte deste trabalho, estudamos amostras de GaN não intencionalmente dopadas através dos processos de recombinação observados nos espectros de PL, quando aplicadas diferentes potências de excitação, assim como ao variar a temperatura das amostras. Determinamos as energias de ativação da transição associada ao éxciton (livre ou ligado), do doador neutro  $D^0$  e do aceitador neutro  $A^0$  associados à transição doador-aceitador  $D^0-A^0$  e do aceitador  $A_I$  associado à transição  $e-A_I$ .

Na segunda parte, estudamos a influência da incorporação dos dopantes Mg e Si no GaN através das transições presentes nos espectros de PL ao variar a potência do laser de excitação e a temperatura da amostra. As amostras de GaN dopadas com Mg, como é de esperar, apresentam uma condutividade tipo-p. Já as amostras de GaN dopadas com Si apresentam dois tipos de condutividade, tipo-p e tipo-n. Acreditamos que este tipo de comportamento seja devido ao nível de dopagem não ter sido suficientemente alto para superar a concentração intrínseca tipo-p de algumas das amostras de GaN. Da mesma forma, nas amostras não intencionalmente dopadas determinamos as energias de ativação da transição associada ao éxciton (livre ou ligado), do doador neutro  $D^0$  e do aceitador  $A^0$  associados à transição doador-aceitador  $D^0-A^0$  e do  $A_I$  associado à transição  $e-A_I$ .

# Índice

<b>Introdução Geral.....</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## Capítulo I

<b>Crescimento das amostras de GaN cúbico e princípios da fotoluminescência.....</b>	<b>6</b>
--	----------

I-1 Crescimento das amostras.....	7
I-1.1 Crescimento das amostras de GaN.....	7
I-1.2 Crescimento das amostras dopadas.....	10
I-2 Fotoluminescência.....	10
I-2.1 Princípios básicos.....	11
I-2.2 Arranjo experimental da técnica de PL do LNMS.....	14
I-3 Caracterização elétrica.....	15
I-3.1 Efeito Hall em semicondutores.....	16
I-3.2 Configuração de van der Pauw.....	17
I.3.3 Arranjo experimental utilizado no Efeito Hall - van der Pauw.....	19
I-3.3.1 <i>Preparação dos contatos ôhmicos nas amostras.....</i>	<i>19</i>
I-3.3.2 <i>Medidas da resistividade e do efeito Hall.....</i>	<i>19</i>
I.3.4 Propriedades elétricas das amostras de GaN.....	20

## Capítulo II

<b>Fotoluminescência de GaN intrínseco .....</b>	<b>22</b>
--	-----------

II-1 Espectros de Fotoluminescência.....	22
--	----

II-2 Análise dos resultados.....	25
II-2.1 Análise dos resultados de PL em função da potência de excitação.....	25
II-2.2 Análise dos resultados de PL em função da temperatura da amostra.....	27
II-2.2.1 <i>Variação da intensidade de PL em função da temperatura.....</i>	<i>29</i>
II-2.2.2 <i>Variação de energia das transições de PL em função da temperatura.....</i>	<i>32</i>

## Capítulo III

### **Fotoluminescência de GaN dopado.....41**

III-1 Espectros de Fotoluminescência.....	41
III-2 Análise dos resultados para as amostras de GaN dopadas com Mg.....	48
III-2.1 Análise dos resultados de PL em função da potência.....	48
III-2.2 Análise dos resultados de PL em função da temperatura da amostra.....	50
III-2.2.1 <i>Variação da intensidade PL em função da temperatura.....</i>	<i>52</i>
III-2.2.2 <i>Variação de energia das transições de PL em função da temperatura.....</i>	<i>53</i>
III-3 Análise dos resultados para as amostras de GaN dopadas com Si.....	55
III-3.1 Análise dos resultados de PL em função da potência.....	57
III-3.2 Análise dos resultados de PL em função da temperatura da amostra.....	58
III-3.2.1 <i>Variação da intensidade de PL em função da temperatura.....</i>	<i>61</i>
III-3.2.2 <i>Variação de energia das transições de PL em função da temperatura.....</i>	<i>62</i>

### **Conclusões e Perspectivas.....64**

### **Referências bibliográficas.....67**

# Introdução Geral

Os nitretos semicondutores do grupo III, nitreto de alumínio (AlN), nitreto de gálio (GaN) e nitreto de índio (InN) estão entre os semicondutores mais importantes, do ponto de vista tecnológico, devido a seu “*gap*” direto que vai de  $6,2eV$  a  $1,95eV$ , na região espectral da luz visível até o ultravioleta (UV). Eles formam um grupo de ligas ternárias que tornou possível o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos. Seu uso permitiu a fabricação de LEDs (*Light Emission Diodes*) que emitem na faixa do verde-azul e LDs (*Laser Diodes*) que emitem na faixa do azul ao ultravioleta (UV). Além disso, devido a sua alta durabilidade e luminosidade eles são considerados ideais para serem utilizados como fontes luminosas e serem aplicados em sistemas ópticos de comunicação. Como exemplo, temos as ligas de nitreto de gálio alumínio (AlGaN), com uma ampla extensão de “*gaps*” de energia. Sendo assim, elas são bons candidatos para a fabricação de fotodetectores de radiação UV oferecendo uma mínima interferência da luz visível. Outra aplicação de importância dos nitretos, está na fabricação de dispositivos eletrônicos de alta frequência e alta potência para uso em altas temperaturas [1, 2].

O estudo dos nitretos do grupo III iniciou no ano de 1938 com os estudos de Juza e Hahn sobre a estrutura cristalina e constante de rede do GaN [3]. No ano de 1959, Grimmeiss e Koelmans estudaram a fotoluminescência (PL) de cristais de GaN [4]. Estes foram preparados fazendo-se passar gás amônia sobre o gálio metálico quente. Esta técnica primeiramente foi utilizada por Juza e Hahn. Só na década de 70, com o aparecimento de modernas técnicas de crescimento epitaxial, é que se inicia um estudo mais profundo destes materiais. Sendo de particular interesse o

GaN por apresentar um “gap” de energia próxima ao ultravioleta, razão pela qual era visto como um bom candidato para aplicações em dispositivos dentro desta faixa de luz. Entre os vários trabalhos apresentados na época, podemos destacar o de Maruska e Tietjen [5], do ano de 1969, que usaram a técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) para preparar filmes de GaN sobre substrato de safira ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para estudar suas propriedades ópticas e elétricas. Este trabalho conduziu a fabricação do primeiro LED emitindo luz azul no ano de 1971 (Pankove, Miller e Berkeyhe) [6, 7]. Contudo, estes primeiros dispositivos optoeletrônicos tinham pouca eficiência e curto tempo de vida. Só com o aparecimento de técnicas mais modernas como o MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) ou MOVPE (*Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*) foi possível obter maiores progressos. Assim, no ano de 1995, Nakamura e colaboradores conseguiram fabricar os primeiros LEDs comerciais com emissão no azul [8, 9].

Devido ao avanço na tecnologia da optoeletrônica e eletrônica na última década, estes semicondutores têm recebido grande atenção da comunidade científica. Trabalhos teóricos e experimentais têm sido feitos com a finalidade de compreender melhor as propriedades básicas destes materiais.

Os nitretos do grupo III cristalizam-se nas estruturas “*wurzite*” (hexagonal) e “*zinc-blende*” (cúbica). A estrutura “*wurzite*” corresponde a sua estrutura estável e a estrutura “*zinc-blende*” ou cúbica uma estrutura metaestável. Sendo a “*wurzite*” uma fase estável, a maioria dos dispositivos eletrônicos são fabricados atualmente neste tipo de estrutura, assim como a maioria dos trabalhos encontrados na literatura se referem ao material nesta estrutura. Contudo, muitos trabalhos também podem ser encontrados para nitretos na estrutura “*zinc-blende*” (cúbica). O interesse no estudo de nitretos na estrutura cúbica é tanto do ponto de vista de física básica como também de interesse tecnológico. Como exemplo, podemos

citar uma fácil dopagem de elétrons e buracos de alta mobilidade e a possibilidade mais fácil de clivagem do material.

O grupo do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo vem trabalhando nestes materiais, tanto teórica como experimentalmente. Estes estudos se realizam com a finalidade de compreendermos as propriedades ópticas, elétricas e estruturais dos compostos binários nitreto de alumínio (AlN), nitreto de gálio (GaN) e nitreto de índio (InN), assim como de suas ligas ternárias ( $In_xGa_{1-x}N$  e  $Al_xGa_{1-x}N$ ).

Os materiais estudados no LNMS são crescidos no Laboratório de Optoeletrônica da Universidade de Paderborn, Alemanha. A estrutura crescida é cúbica (estrutura metaestável), em virtude das vantagens que têm este tipo de estrutura em relação à estrutura hexagonal (estrutura estável), como mencionado acima. Além disso, na estrutura cúbica os nitretos não apresentam polarização espontânea e campos piezoelétricos que aparecem naturalmente na estrutura hexagonal.

Aqui apresentamos um breve resumo dos trabalhos realizados no LNMS no que concerne aos resultados experimentais obtidos para os materiais nitretos.

- a) **Compostos binários.** Os estudos do InN [10, 11] e GaN [12, 13] foram centrados no crescimento e estudo das propriedades estruturais, vibracionais e elétricas. Nos trabalhos desenvolvidos estudou-se o crescimento dos filmes de InN [10] e GaN [13] crescidos em substratos de GaAs (001) pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE). Através das técnicas de difração por raios-X (XRD), Raman e micro-Raman foram determinados os parâmetros de rede e modos óticos vibracionais [11, 12]. As propriedades

elétricas foram estudadas através da técnica de efeito Hall. Resistividade, concentração e mobilidade dos portadores foram determinados para estes materiais [14].

- b) **Ligas ternárias.** O estudo das ligas ternárias é dirigido às ligas de  $In_xGa_{1-x}N$  [15-19] e  $Al_xGa_{1-x}N$  [20-22] sendo que o estudo desta última liga iniciou-se recentemente. Nos trabalhos desenvolvidos na liga de InGaN foram estudadas suas propriedades estruturais, vibracionais e ópticas. Através de técnicas como difração de raios-X foram determinadas a estrutura cristalina e parâmetro de rede de ligas com concentrações de In que variam de  $0,07 < x < 0,45$  e com concentrações de alumínio que variam de  $0,07 < x < 0,20$ . Medidas de micro-Raman e Raman-ressonante forneceram os valores das frequências dos fônons óticos longitudinal (LO) e transversal (TO) para as ligas. Destes resultados, assim como de medidas de fotoluminescência, foi evidenciada a formação de estruturas ricas em In (separação de fase) nas ligas de InGaN.

Neste trabalho estudaremos os processos radiativos presentes em filmes de GaN não intencionalmente dopados e dopados com magnésio (Mg) e silício (Si). O Mg é um dopante tipo-p em GaN e o Si é um dopante tipo-n. Faremos uso da técnica da fotoluminescência (PL), em função da potência do laser de excitação e da temperatura da amostra, com a finalidade de estudar as emissões associadas às transições próximas às bandas de valência e condução (éxcitons livres e ligados a impurezas rasas).

Esta dissertação de mestrado é dividida em três capítulos, nos quais são vistos:

- Capítulo I: Descrevemos as condições de crescimento e as amostras de GaN usadas neste trabalho. Em seguida apresentamos um estudo dos mecanismos de fotoluminescência. Nesta parte do capítulo são descritos conceitos gerais da fotoluminescência, assim como da técnica experimental utilizada em nosso trabalho.
- Capítulo II: Apresentamos os resultados experimentais de PL obtidos nas amostras de GaN não intencionalmente dopadas. Neste ponto é feita uma comparação com alguns resultados obtidos na literatura. Também apresentamos uma análise dos resultados de PL em função da potência do laser de excitação e da temperatura da amostra.
- Capítulo III: Apresentamos os resultados experimentais de PL obtidos para amostras de GaN dopadas com Si e Mg. Analogamente ao capítulo II, apresentamos uma análise dos resultados de PL em função tanto da potência do laser de excitação como também da temperatura da amostra.
- Segue uma conclusão geral dos resultados obtidos e sugestões para melhorar o trabalho desenvolvido assim como propostas para novos trabalhos baseados nos nitretos estudados.

# Capítulo I

## Crescimentos das amostras de GaN cúbico e princípios da fotoluminescência

Neste capítulo descreveremos brevemente a técnica utilizada no crescimento das amostras de GaN cúbico a serem utilizadas neste trabalho. As amostras foram caracterizadas através da técnica do efeito Hall para conhecermos as suas propriedades elétricas. Assim algumas considerações gerais sobre a técnica do efeito Hall são também apresentadas.

Numa segunda parte deste capítulo, fazemos uma descrição dos conceitos gerais da fotoluminescência (PL), assim como apresentamos uma descrição da técnica utilizada para realizar as medidas de PL.

## I-1 Crescimento das amostras

Crescer filmes finos de boa qualidade de GaN assim como dos outros nitretos semicondutores do grupo III tem sido e é na atualidade uma das grandes preocupações dos grupos que trabalham com estes materiais.

As primeiras amostras de GaN foram obtidas fazendo-se passar um gás amônia ( $\text{NH}_3$ ) sobre gálio metálico (Ga) aquecido [5, 23, 24]. Atualmente as técnicas de crescimento mais utilizadas são: a *Halide Vapor Phase Epitaxy* (HVPE), *Metal Organic Vapor Phase Epitaxy* (MOVPE) e *Molecular Beam Epitaxy* (MBE). Estas técnicas produzem os filmes de melhor qualidade atualmente.

No entanto as técnicas de crescimento não são o único fator que determina a qualidade dos nitretos. A procura de um substrato adequado constitui um problema adicional no crescimento dos nitretos do grupo III. Diferentes tipos de substratos têm sido utilizados tanto para a fase hexagonal ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6H-SiC, AlN, ZnO), como para a fase cúbica (Si, GaAs, 3C-SiC, InP, GaP, MgO,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) [25, 26].

### I-1.1 Crescimento das amostras de GaN

A epitaxia por feixe molecular (MBE) utilizada para crescer nossas amostras, é um processo físico de deposição no qual um feixe de moléculas reage numa superfície (substrato) o qual é mantido em altas temperaturas (400 – 800 °C) sobre condições de ultra-altovácuo ( $<10^{-10}$  torr) [27].

No crescimento de nossas amostras foi utilizada a técnica de *plasma assisted* MBE utilizando um sistema Riber-32 equipado com fontes convencionais de Ga, As, Mg, Si e uma fonte de plasma ativado de nitrogênio CARS 25 rf (*radio frequency*). Este tipo de equipamento possui

duas câmaras de ultra-altovácuo, uma câmara de entrada e saída e uma câmara para o crescimento das amostras. Na câmara de crescimento se encontram as células de efusão com obturadores individuais além de um obturador principal para bloquear o fluxo das fontes na direção da amostra. Nesta encontram-se também um termopar e um pirômetro localizados no porta amostras que permite conhecer a temperatura da amostra durante o crescimento. Para o controle do processo de crescimento é utilizada a difração de elétrons refletidos de alta energia RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) técnica usada frequentemente para este tipo de crescimento (o sistema é apresentado na figura I-1).

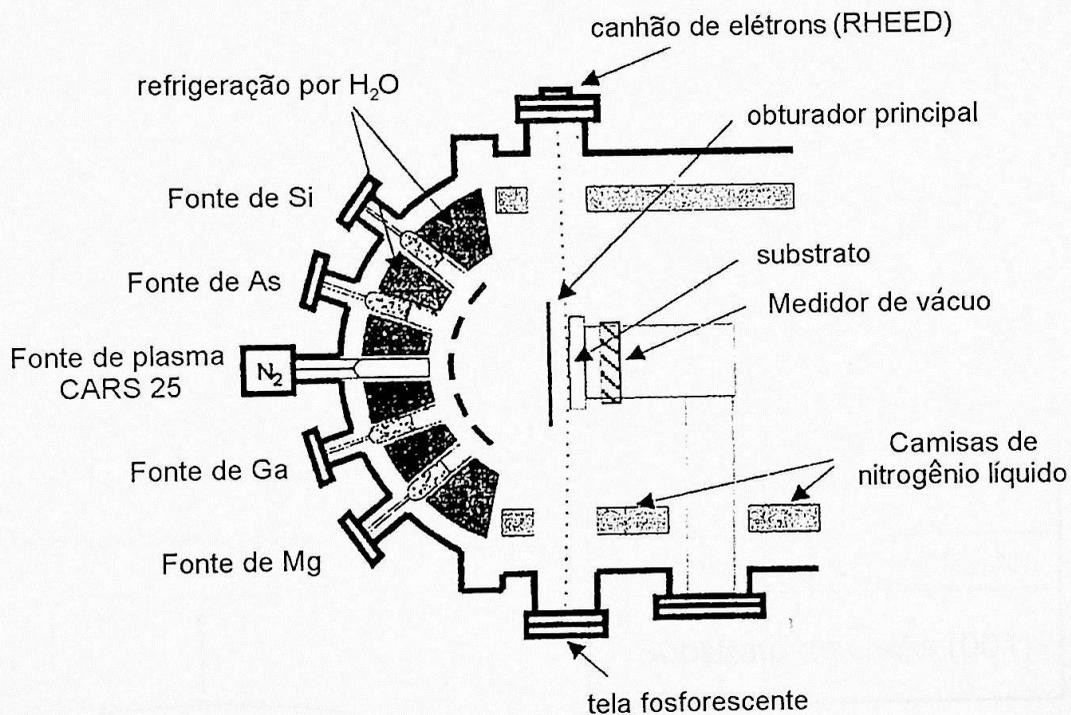


Figura I - 1: Esquema da câmara de crescimento MBE.

O crescimento das amostras de GaN é feito em substratos de GaAs (001) semi-isolante. Um esquema do crescimento é mostrado na figura I-2. Previamente ao crescimento do filme de GaN é crescida uma camada *buffer* de GaAs a uma temperatura de 600°C com uma espessura que pode variar entre 0,6 e 1 µm. Feito isso, inicia-se o processo de crescimento do GaN. Inicialmente forma-se na camada de GaAs algumas monocamadas de GaN (10 a 20 monocamadas) pela simples troca do As pelo N a uma temperatura do substrato de 600°C. Este processo é chamado de nucleação, ou nitridação. É neste ponto que o crescimento propriamente dito inicia-se, elevando-se a temperatura do substrato entre 700 e 720°C com a abertura das células de Ga e N. A razão de crescimento é de cerca de 0,07 µm/h sendo que as nossas amostras possuem uma espessura média de cerca de 0,8 µm. Durante todas estas etapas do crescimento os fluxos de Ga e N são variados de modo a garantir o crescimento estequiométrico do filme [25].

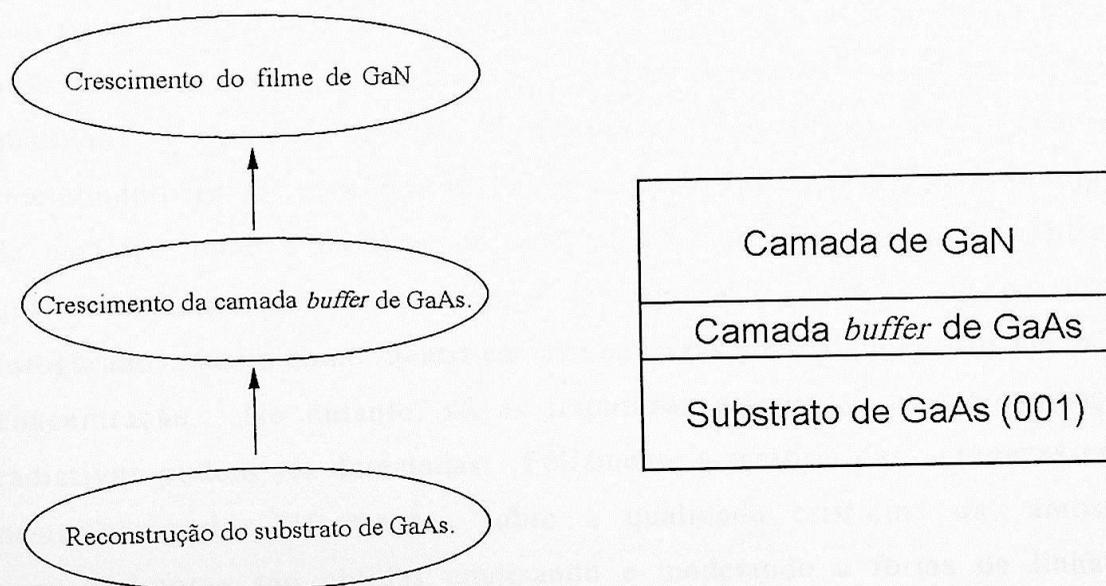


Figura I - 2: Esquema do crescimento das amostras de GaN.

## **I-1.2 Crescimento das amostras dopadas**

As amostras de GaN dopadas com magnésio (Mg) e silício (Si) estudadas neste trabalho também foram crescidas em substratos semi-isolantes de GaAs (001). A temperatura do substrato foi de 720°C. Para a dopagem com Mg a temperatura da fonte foi variada entre 300 a 450°C, e para a dopagem com Si a temperatura da fonte foi variada entre 750 a 1100°C. A variação na temperatura das fontes de Mg e Si corresponde à variação do fluxo do dopante. Desta forma, pode-se ter algum controle dos níveis de dopagem do material, tipo-p (Mg) e tipo-n (Si).

## **I-2 Fotoluminescência**

A técnica de fotoluminescência (PL) é um dos métodos mais úteis e não destrutivos usados no estudo e na caracterização de semicondutores. Este estudo envolve tanto a caracterização de processos radiativos intrínsecos, envolvendo estados eletrônicos, quanto estudos de processos radiativos extrínsecos envolvendo impurezas, as quais afetam a qualidade e o desempenho de dispositivos a base destes materiais semicondutores. Os espectros de PL são equivalentes a uma impressão digital da amostra, onde é possível obter detalhes sobre a estrutura eletrônica, a qualidade cristalina, os processos de captura e emissão de portadores foto-gerados, assim como identificar as impurezas e em alguns casos medir sua concentração. No entanto, só as impurezas associadas às recombinações radiativas podem ser detectadas. Felizmente a maioria das impurezas entra nesta categoria. Informações sobre a qualidade cristalina das amostras semicondutoras são obtidas analisando e modelando a forma de linha da emissão de fotoluminescência. Além de não ser destrutiva e não necessitar de contatos elétricos o aparato experimental desta técnica é simples (ver detalhes na figura I-5), podendo ser realizadas medidas em função da energia de excitação e em função da temperatura.

## I-2.1 Princípios básicos

A excitação óptica de um semicondutor e a subsequente emissão da radiação deste é conhecido como fotoluminescência [28]. Quando um elétron se encontra em um estado de energia mais alto do que um possível estado de menor energia, ele como todo tipo de partícula, tende a voltar ao seu estado de equilíbrio. Neste processo de relaxação há uma emissão de radiação eletromagnética que está associada à diferença de energia entre os estados final e inicial. Quando um semicondutor é excitado por uma radiação eletromagnética, com energia maior que o seu "gap" (banda de energia proibida, entre o estado de valência e condução), pares de elétron-buraco são gerados, estes relaxam por processos que podem ser radiativos ou não radiativos. Fótons são emitidos nas recombinações radiativas. Enquanto que em processos não radiativos o excesso de energia é distribuído para a rede na forma de vibrações (fônons). Em experiências de fotoluminescência ambos processos ocorrem. Após serem fotocriados, elétrons e buracos relaxam via emissão de fônons até o mínimo da banda condução e máximo da banda de valência, respectivamente. Em seguida são

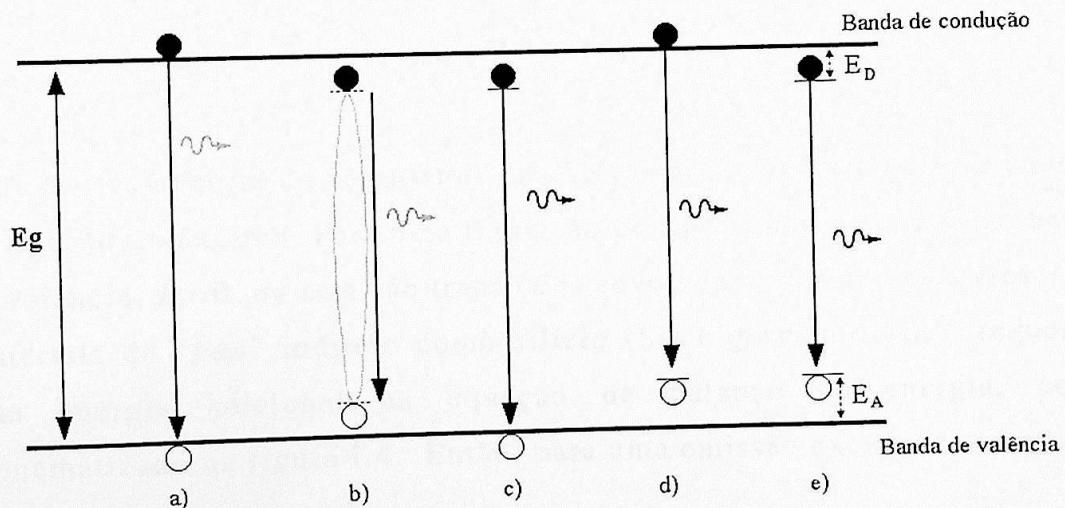


Figura I - 3: Processos de recombinação observados na fotoluminescência: a) recombinação banda-banda; b) recombinação éxciton livre; c) recombinação de um doador neutro para a banda de valência; d) recombinação da banda de condução para um aceitador neutro; e) recombinação doador aceitador.

relaxados via emissão de fótons. A energia desse fóton emitido depende dos processos de recombinação associados.

Na figura I-3 são ilustrados cinco processos de recombinação mais conhecidos [29].

Os processos de recombinação radiativos podem ser divididos em duas classes: intrínsecos e extrínsecos [30, 31]. Os processos de recombinação intrínsecos envolvem as emissões de éxcitons (livres ou ligados) e as emissões da banda de condução para a banda de valência. Já os processos envolvendo transições de uma banda para níveis de impurezas (do tipo banda de condução-aceitador, banda de valência-doador, etc.) ou envolvendo somente impurezas (do tipo doador-aceitador) são conhecidos como processos extrínsecos.

É importante considerar se o material semiconductor é de "gap" direto ou indireto, já que os processos radiativos são fortemente afetados pelo "gap". Em um semiconductor de "gap" direto como o Arseneto de Gálio (GaAs) e o Nitreto de Gálio (GaN), a transição é vertical (no espaço  $k$ ). A conservação da energia necessita, para uma transição tipo excitônica, que:

$$h\nu = E_g - E_x \quad (\text{I - 1})$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton emitido,  $E_g$  a energia do "gap" e  $E_x$  a energia de ligação do éxciton. Para uma transição do tipo banda de condução banda de valência,  $E_x=0$ , ou seja são transições envolvendo portadores livres.

Materiais de "gap" indireto como silício (Si) e germânio (Ge), requerem uma energia adicional na equação de balanço de energia, como esquematizado na figura I-4. Então, para uma emissão excitônica temos:

$$h\nu = E_g - E_x \pm E_p \quad (\text{I - 2})$$

onde  $E_p$  é a energia de um fônon, e os sinais positivos e negativos indicam a emissão ou a absorção deste, respectivamente.

Para as emissões envolvendo defeitos (processos extrínsecos) devemos considerar na equação de balanço de energia a energia associada a estes defeitos, assim numa transição tipo doador aceitador, temos:

$$h\nu = E_g - E_a - E_d \quad (\text{I - 3})$$

onde  $E_a$  é a energia de ligação do aceitador e  $E_d$  a energia de ligação do doador. Para o caso de uma transição do tipo banda de condução aceitador,  $E_d = 0$ , e para uma transição do tipo banda de valência doador  $E_a = 0$ . Outros tipos de transições existem, porém com uma frequência menor de ocorrência. Finalmente, temos que salientar que estas equações são válidas apenas para temperatura  $T=0$ . Para temperaturas diferentes de zero devemos também considerar o efeito desta principalmente no valor de  $E_g$  como veremos mais adiante.

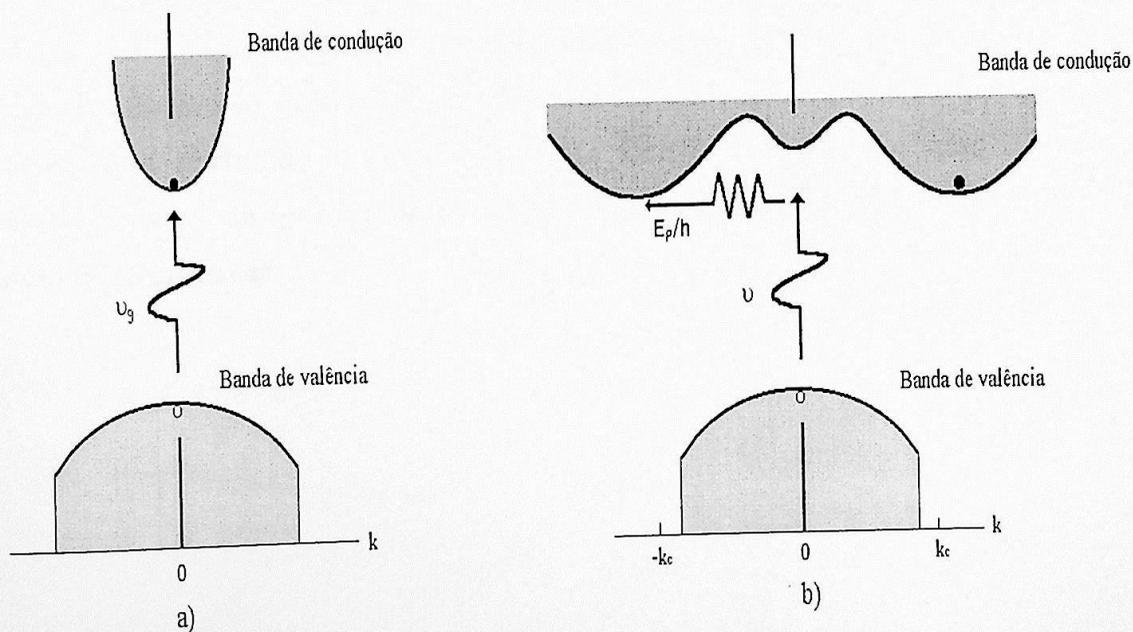


Figura I - 4: a) Gap direto; b) Gap indireto

## I-2.2 Arranjo experimental da técnica de PL do LNMS

O arranjo experimental de PL do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) é mostrado na figura I-5. Neste experimento, a fonte de excitação é um laser de He-Cd modelo KI3501R-G da KIMMON Inc., que emite no comprimento de onda de  $325nm$  ( $3,8eV$ ) com potência máxima de  $50mW$ . Utilizamos um conjunto de espelhos (especiais para a região do ultravioleta) para direcionar o feixe do laser para a amostra, a qual encontra-se num criostato JANIS tipo dedo-frio. É possível trabalhar num intervalo de temperatura de  $4,5K$  a  $300K$ . O criostato tem duas câmaras, a primeira delas para fazer um pré-resfriamento usando nitrogênio líquido ( $N_2$ ), e uma segunda câmara preenchida com hélio líquido ( $He$ ). O criostato conta com um controlador de temperatura através do qual pode-se elevá-la por aquecimento do porta amostras.

O sinal de PL é recolhido por um conjunto de lentes que introduz o sinal num espectrômetro SPEX modelo 500M ( $0,5m$  de distância focal). O sinal é então espalhado por uma rede de difração de  $1200\text{ gr/mm}$  com "blaze" em  $500nm$ , que possibilita trabalharmos na região espectral de  $250nm$  até  $750nm$ . Na fenda de saída temos um detector apropriado para a região espectral de nosso interesse, ou seja, um tubo fotomultiplicador de GaAs da Hamamatsu resfriado a água e a efeito Peltier. O sinal é amplificado e tratado através da técnica de detecção síncrona utilizando-se "chopper" e Lock-in (Stanford).

## I-3.1 Efeito Hall em semicondutores

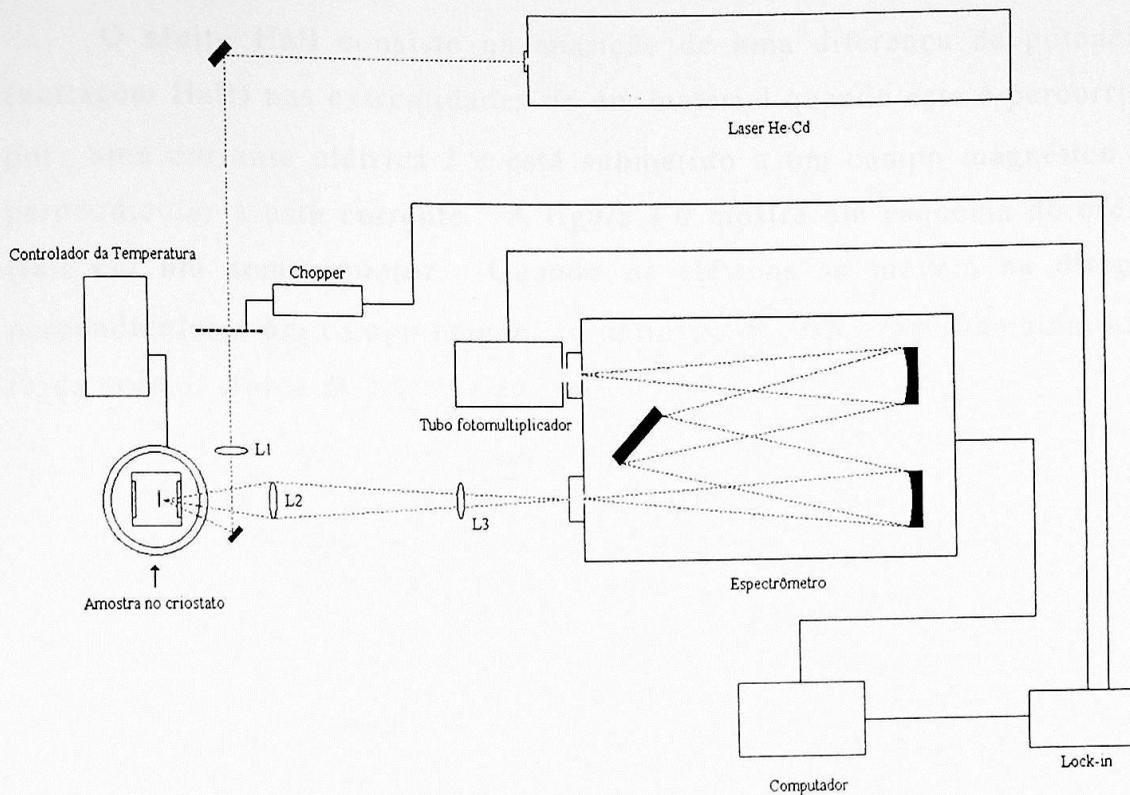


Figura I - 5: Esquema do arranjo experimental utilizado na aquisição dos dados experimentais de fotoluminescência.

### I-3 Caracterização elétrica

O efeito Hall é uma técnica importante no estudo das propriedades de transporte de muitos materiais especialmente dos semicondutores. Através dele é possível determinar a mobilidade, a resistividade e a concentração de portadores a uma temperatura dada.

Neste item apresentamos os resultados das medidas de efeito Hall obtidas em nossas amostras.

### I-3.1 Efeito Hall em semicondutores

O efeito Hall consiste na aparição de uma diferença de potencial (voltage Hall) nas extremidades de um material quando este é percorrido por uma corrente elétrica  $I$  e está submetido a um campo magnético  $\vec{B}$  perpendicular a esta corrente. A figura I-6 mostra um esquema do efeito Hall em um semicondutor. Quando os elétrons se movem na direção perpendicular a um campo magnético aplicado  $\vec{B}$ , estes experimentam uma força normal (força de Lorentz eq. I-4).

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (I - 4)$$

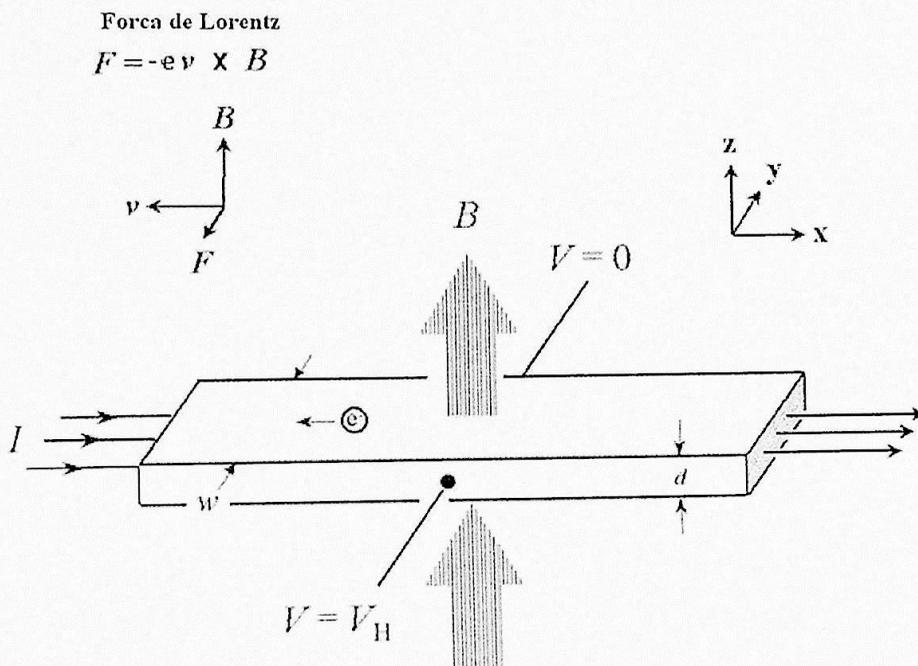


Figura I - 6: Esquema do efeito Hall em um semicondutor.

Os elétrons sujeitos a força de Lorentz se deslocam produzindo um excesso de carga nos lados da amostra. Estas cargas produzem uma diferença de potencial, que tem uma magnitude de  $\frac{I|\vec{B}|}{ned}$ , onde  $I$  é a corrente,  $|\vec{B}|$  é o módulo do campo magnético,  $d$  a espessura da amostra,  $e$  a carga elétrica elementar e  $n$  a densidade de portadores.

Através da medida da voltagem Hall ( $V_H$ ) é possível conhecer a densidade de portadores  $n$  (eq. I-5). O resultado obtido da resistência da amostra de igual forma permitirá conhecer a mobilidade dos portadores (eq. I-6).

$$n = \frac{IB}{(-e)|V_H|} \quad (\text{I} - 5)$$

$$\mu = \frac{|V_H|}{RIB} = \frac{1}{((-e)nR)} \quad (\text{I} - 6)$$

### I.3.2 Configuração de van der Pauw

Para determinar a mobilidade ( $\mu$ ) e a densidade de portadores ( $n$ ) é necessária a combinação de medidas da resistividade e medidas Hall. Neste ponto apresentamos a técnica desenvolvida por van der Pauw. Esta configuração torna possível medir a resistência mesmo em amostras de forma irregular. Na configuração van der Pauw (ver figura I-7) os contatos e as amostras têm que ter as seguintes características:

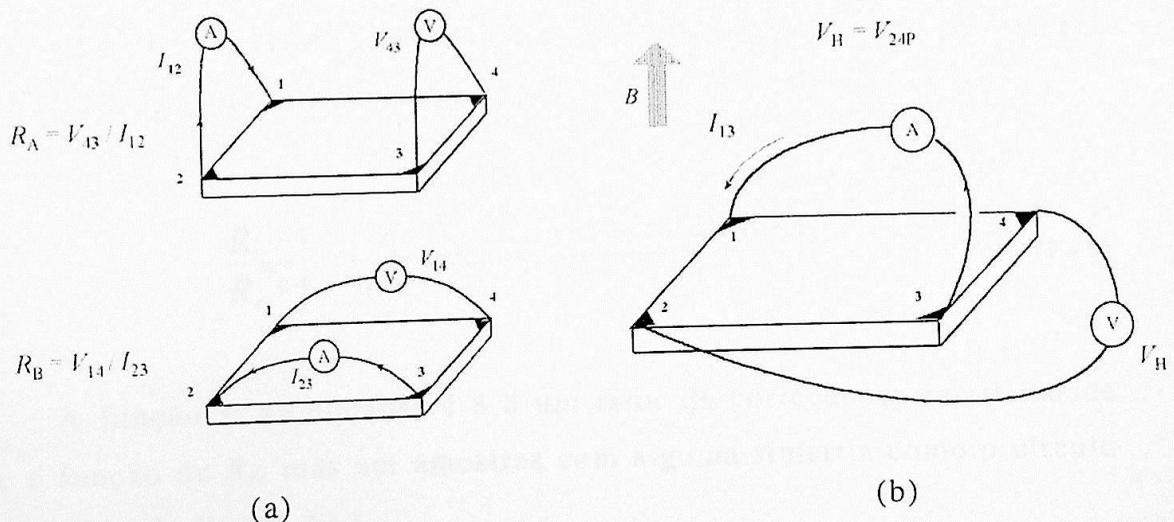


Figura I - 7: (a) Esquema da configuração van der Pauw usada na determinação das resistências; (b) Esquema van der Pauw usado na determinação da voltagem Hall.

- Os contactos ôhmicos devem se situar no contorno da amostra.
- Os contatos têm que ser pequenos comparados com o tamanho da amostra.
- A amostra tem que ser homogênea e de espessura constante.

Para obter a resistividade, primeiro é necessário conhecer dois valores de resistências ( $R_A$  e  $R_B$ ). Na figura I-7a é apresentada a forma como estas são medidas (eq I-7).

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (\text{I - 7})$$

$$R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}}$$

A resistividade então é dada por:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{(R_A + R_B)}{2} F \quad (\text{I - 8})$$

onde  $d$  é a espessura da amostra e  $F$  é uma função da relação  $R_r = R_{12,34} / R_{23,41}$  que satisfaz a equação:

$$\frac{R_r - 1}{R_r + 1} = \frac{F}{\ln(2)} \operatorname{arccosh} \left( \frac{\exp(\ln(2) / F)}{2} \right) \quad (\text{I - 9})$$

A função  $F$  da equação I-8 é um fator de correção na resistividade que é função de  $R_r$ , mas em amostras com alguma simetria como o círculo ou o quadrado  $R_r=1$  e  $F=1$ .

O objetivo das medidas Hall utilizando a técnica de van der Pauw é determinar a densidade de portadores ( $n$  ou  $p$ ) e a mobilidade ( $\mu$ ) medida através da voltagem Hall  $V_H$  (figura I-7b).

### **I-3.3 Arranjo experimental utilizado no Efeito Hall – van der Pauw**

Para as medidas de efeito Hall usamos a configuração van der Pauw. Para a aquisição dos dados experimentais foram utilizados; a) um sistema BIO RAD para a preparação dos contatos ôhmicos nas amostras, b) um Sistema de Medidas Hall – van der Pauw modelo H-50 da MMR Technologies Inc., todos estes equipamentos são parte do Laboratório de novos Materiais Semicondutores (LNMS).

#### *I-3.3.1 Preparação dos contatos ôhmicos nas amostras.*

Para poder realizar as medidas do efeito Hall é necessário primeiro preparar as amostras colocando nelas quatro contatos ôhmicos (configuração van der Pauw). Os contatos de Índio (In) são aplicados na amostra numa atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) para evitar a presença de oxigênio ( $O_2$ ) ou outros gases que compõem o ar e que possam danificar a amostra durante o processo de soldagem do In. Eles são soldados à temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  num sistema de aquecimento.

#### *I-3.3.2 Medidas da resistividade e do efeito Hall.*

As medidas da resistividade e do efeito Hall foram realizadas à temperatura ambiente ( $\approx 300\text{K}$ ). Para as medidas da resistividade, uma corrente elétrica da ordem de  $1\mu\text{A}$  é aplicada entre dois contatos consecutivos  $I_{21}$  medindo-se a voltagem entre os outros dois contatos  $V_{34}$ . Em seguida, inverte-se a polaridade da corrente ( $I_{12}$ ) e mede-se  $V_{43}$ . Oito

medidas de voltagens e corrente elétrica são feitas com a finalidade de verificar a boa qualidade dos contatos ôhmicos e a uniformidade da amostra, obtendo valores de resistência de:  $R_{21,34}$ ,  $R_{12,43}$ ,  $R_{32,41}$ ,  $R_{23,14}$ ,  $R_{43,12}$ ,  $R_{34,21}$ ,  $R_{14,23}$ ,  $R_{41,32}$ . A resistividade da amostra é obtida a partir da equação I-8.

O procedimento seguido para as medidas do efeito Hall consistiu em aplicar um campo magnético  $\vec{B}$  de 0,35T, e uma corrente  $I_{13}$ , para posteriormente medir as voltagens entre os pontos 24, 42, 13 e 31. De igual forma, foram feitas medidas de voltagens nos pontos antes mencionados para correntes elétricas  $I_{31}$ ,  $I_{42}$  e  $I_{24}$ . O mesmo procedimento foi seguido invertendo o campo magnético ( $\vec{B}$ ).

### I.3.4 Propriedades elétricas das amostras de GaN

As propriedades elétricas das amostras de GaN não dopadas intencionalmente e dopadas com Si e Mg estudadas nesta dissertação, são apresentadas na tabela I-1. É possível observar que nem todas as amostras puderam ser medidas. Isto devido a problemas estruturais (tamanho das amostras) ou por ter uma dopagem inferior ao limite de detecção do equipamento que é de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Conhecer as propriedades elétricas das amostras nos permitirá ver a influência dos portadores (dopante na amostra) nos processos de emissão estudados.

Tabela I-1: Características elétricas das amostras de GaN não dopadas intencionalmente e dopadas com Mg (GnM) e Si (GnS).

Amostra	Resistividade ( $\text{Ohm.cm}$ )	Mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Densidade de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ )	Coef. Hall ( $\text{cm}^{-3}/\text{Coul}$ ). $10^3$	Tipo de portador
Rn11			$3,60 \times 10^{14}$		
Gn15			$4,60 \times 10^{15}$		buracos
Gn96	82,76	88,68	$8,50 \times 10^{14}$	7339	buracos

GnM218					buracos
GnM246					buracos
GnM253	0,34	253,66	$7,82 \times 10^{16}$	80	buracos
GnM259	0,53	222,80	$5,14 \times 10^{16}$	120	buracos
GnM261	9,75	245,30	$2,60 \times 10^{15}$	239	buracos
GnM278	2,56	48,40	$5,03 \times 10^{16}$	120	buracos
GnM291					buracos
GnS356			$< 10^{15}$		elétrons
GnS357	5400		$< 10^{15}$		buracos
GnS359	1,70	83,20	$7,50 \times 10^{16}$		buracos
GnS374	2,22	40,71	$7,27 \times 10^{16}$		buracos
GnS385	6,80	38,00	$2,30 \times 10^{16}$		buracos
GnS394	$1,79 \times 10^{-3}$	50,72	$6,54 \times 10^{19}$	0,11	elétrons

# Capítulo II

## Fotoluminescência de GaN intrínseco

Este capítulo tem como objetivo estudar os processos radiativos presentes em amostras não intencionalmente dopadas de GaN (Rn11, Gn15 e Gn96) , quando excitadas opticamente (fotoluminescência). Assim, medidas de PL foram realizadas tanto em função da potência como em função da temperatura.

### II-1 Espectros de Fotoluminescência

Para estudar as amostras de GaN investigamos o comportamento dos espectros de PL obtidos em função da potência do laser de excitação e em função da temperatura da amostra. Realizamos as medidas nas seguintes condições experimentais:

- Na variação da potência do laser de excitação nós trabalhamos a uma temperatura  $4,5K$  enquanto que a potência variou de  $25Wcm^{-2}$  a  $0,025Wcm^{-2}$ . Para obter potências menores utilizamos filtros de densidade neutra.
- Nas medidas de PL em função da temperatura da amostra, a potência do laser de excitação utilizada foi de  $25Wcm^{-2}$  e a temperatura foi variada no intervalo de  $4,5K \leq T \leq 300K$  (a amostra encontra-se num criostato tipo dedo frio). A razão de utilizarmos uma potência de excitação relativamente alta nessas experiências em função da temperatura é

devido ao fato de nessas amostras a emissão de PL ser relativamente baixa, principalmente em temperaturas elevadas  $T \geq 150K$ , onde os processos radiativos diminuem consideravelmente.

As amostras são excitadas como descrito no item I-2.2 com um laser de He-Cd com comprimento de onda  $325nm$  ( $3,8eV$ ).

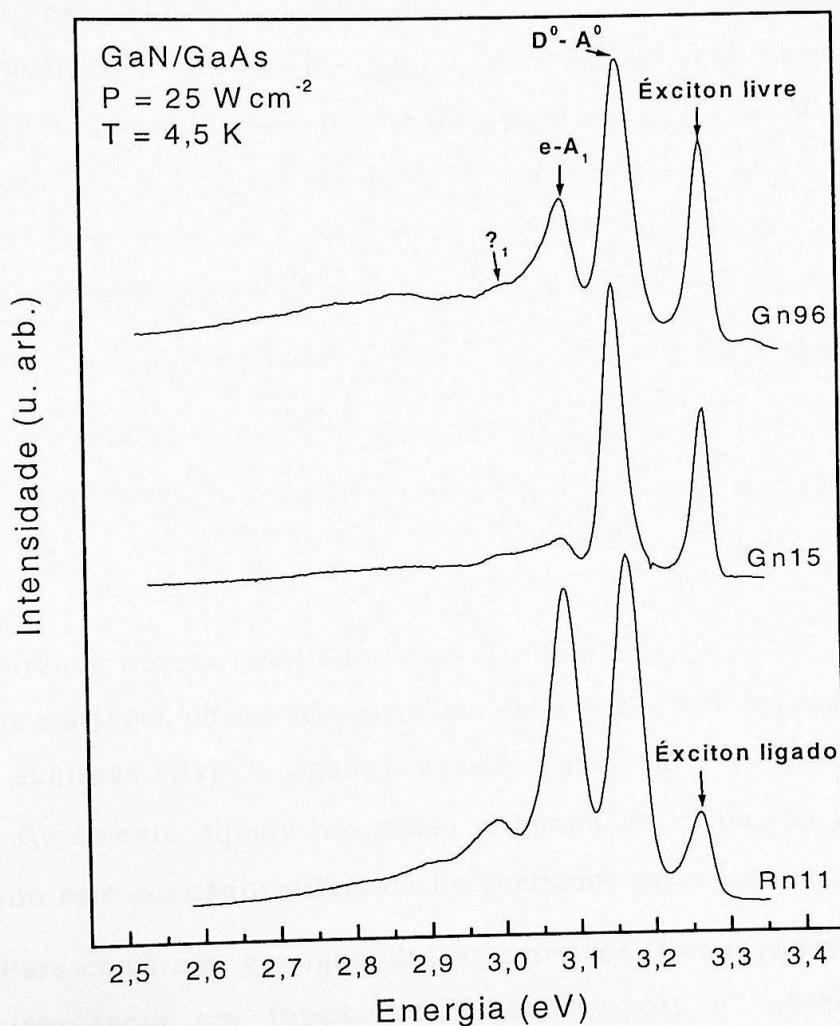


Figura II - 1: Espectro de PL das amostras não intencionalmente dopadas de GaN/GaAs.

Na figura II-1, apresentamos os espectros de PL obtidos a baixa temperatura ( $T=4,5K$ ) e com uma potência de excitação do laser de  $25Wcm^{-2}$ , para as amostras de GaN intrínseco (não dopado). Os espectros foram normalizados, para uma melhor visualização, porém não houve uma grande variação na intensidade absoluta de uma amostra para a outra. Podemos observar nestes espectros que cada amostra apresenta no mínimo quatro picos, os quais acreditamos estar em associados às transições de éxciton (livres e ligados), doador-aceitador ( $D^0-A^0$ ), elétron-aceitador ( $e-A_1$ ) e transições envolvendo diferentes tipos de aceitadores. Na tabela II-1 apresentamos os valores em energia das transições observadas nas diferentes amostras, assim como, alguns dados encontrados na literatura. Usamos a seguinte notação: ( $D^0-h$ ) significa uma transição envolvendo um doador neutro e a banda de buracos, ( $e-A^0$ ) transição entre um aceitador neutro e a banda de condução, ( $LO_x$ ) fônon réplica da emissão excitônica, ( $D^0-A^0$ ) doador neutro e aceitador neutro, ( $e-A_1$ ) banda de condução com um outro aceitador diferente de  $A^0$ , ( $LO_{D-A_1}$ ) fônon réplica da emissão doador-aceitador, ( $D-A_1$ ) doador com um segundo aceitador, ( $D-A_2$ ) doador com um terceiro aceitador e ( $D-A_3$ ) doador com um quarto aceitador.

Comparando nossos resultados com os citados na literatura, podemos dizer que das emissões observadas parecem estar bem estabelecidas: aquela associada a éxcitons (livre e ligado), aquela associada a doador aceitador ( $D^0-A^0$ ) e finalmente aquela associada a banda de condução aceitador ( $e-A_1$ ), sendo este aceitador diferente do aceitador associado na transição ( $D^0-A^0$ ). Para confirmar a origem dessas emissões, foram feitas medidas de fotoluminescência em função da potência, pois é sabido que a intensidade de PL das emissões excitônicas tem um comportamento linear em função da potência e as emissões associadas às impurezas saturam para

altas potências, isto se a concentração dessas não for elevada. Não foi possível identificarmos as emissões a  $2,99eV$ ,  $2,90eV$  e  $2,79eV$ .

**Tabela II - 1: Transições observadas e encontradas na literatura nas amostras de GaN cúbico não intencionalmente dopadas. A região cinza mostra os resultados obtidos por nós.**

Strite (1991) [32]	Florez (1994) [33]	Menniger (1996) [34,35]	As (1997) [36]	Wu (1997) [37]	Xu (2000) [38]	Rn11	Gn15	Gn96	Origem
3,267		3,272	3,271	3,274	3,268		3,272	3,275	Éxciton livre
		3,263	3,262			3,258			Éxciton ligado
	3,291	3,234							$D^0-h$
		3,208							$e-A^0$
		3,185							$LO_x$
3,183	3,173	3,150	3,150	3,178	3,150	3,166	3,151	3,163	$D^0-A^0$
3,096									?
		3,080		3,088	3,081	3,082	3,084	3,086	$e-A_1$
		3,064							$LO_{DA}$
				3,056					$D-A_1$
		2,990				2,988	2,990	2,996	$?_1$
					2,926				$D-A_2$
						2,900			$?_2$
					2,821				$D-A_3$
								2,795	$?_3$

## II-2 Análise dos resultados

### II-2.1 Análise dos resultados de PL em função da potência de excitação

A figura II-2 mostra o espectro de PL da amostra (Rn11) em função da potência. Observa-se a princípio para as cinco potências que a forma dos espectros não muda, a exceção da intensidade absoluta. Se assumirmos que

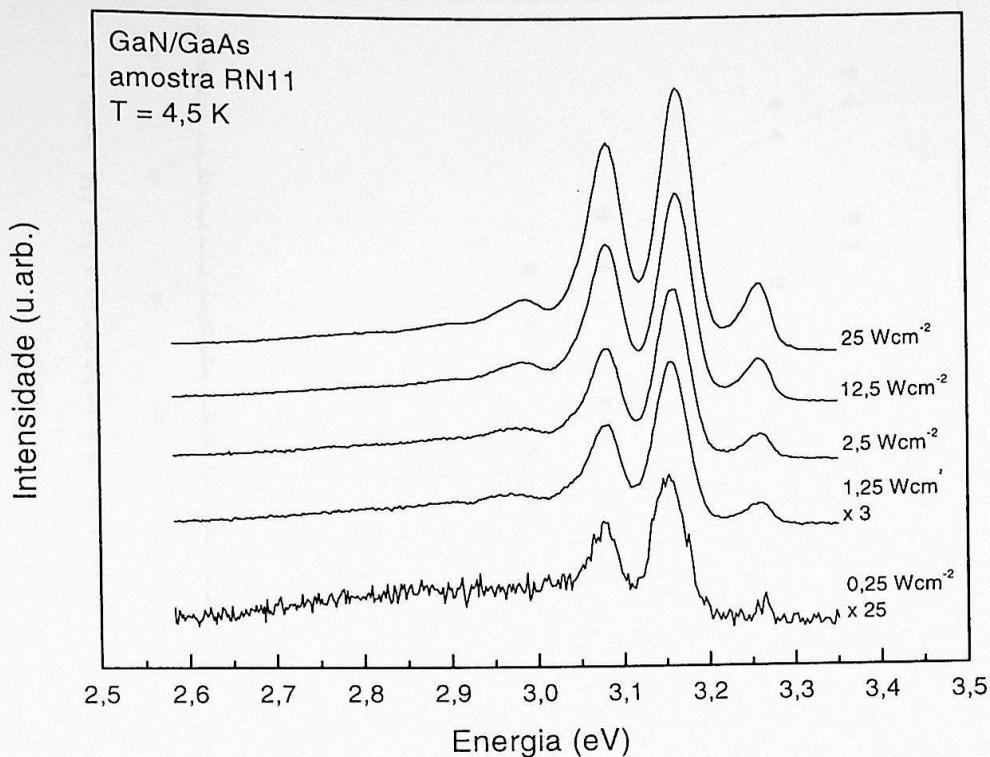


Figura II - 2: Espectro de PL de uma amostra de GaN/GaAs em função da potência de excitação.

algumas dessas emissões são devidas à impurezas, este resultado seria uma indicação que as concentrações dessas impurezas neste material poderiam ser altas, já que o fenômeno da saturação não está presente. Na figura II-3, mostramos o gráfico da intensidade integrada de cada pico em função da potência num gráfico di-logarítmico.

Neste gráfico enfatizamos as quatro emissões mais importantes. A emissão excitônica está representada por quadrados, já o doador-aceitador por círculos, o elétron-aceitador por triângulos para cima e uma quarta emissão não identificada, por triângulos para baixo. Podemos notar que, como esperado, somente a emissão associada ao éxciton tem um comportamento linear, que as outras todas apresentam para uma alta excitação, o fenômeno da saturação, ou seja, foge do comportamento linear, o que é característico das emissões envolvendo impurezas. Observamos

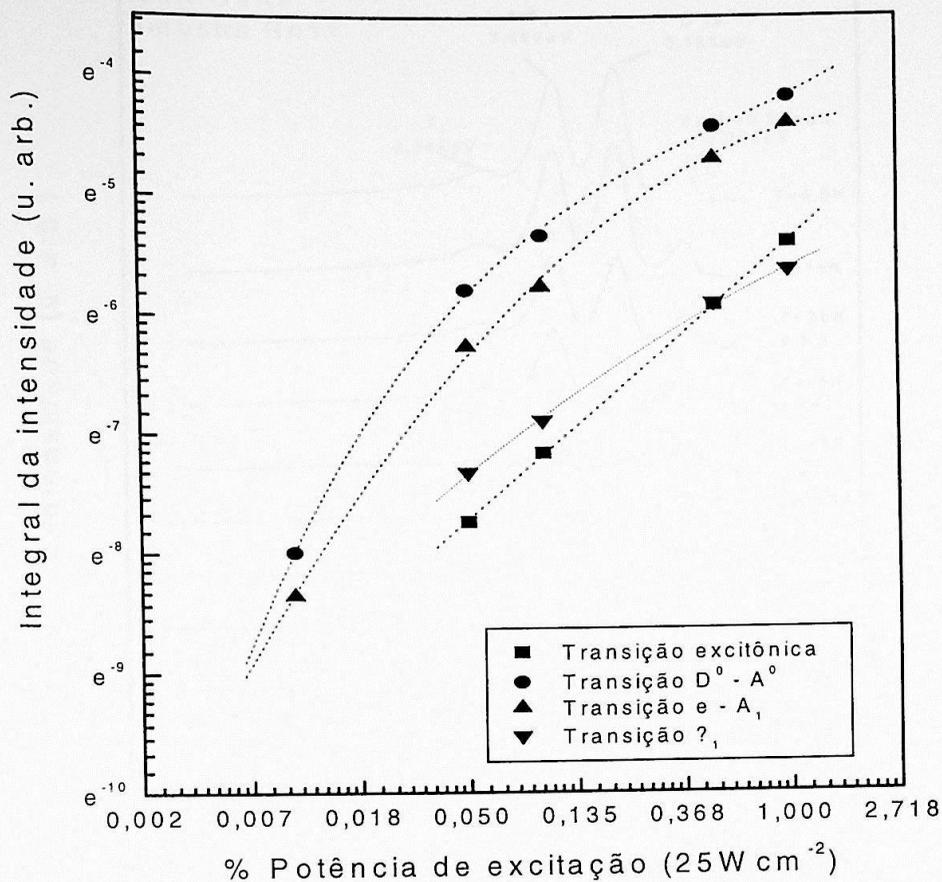


Figura II - 3: Gráfico da intensidade de PL versus a potência de excitação na amostra RN11.

também este tipo de comportamento para as outras amostras estudadas (Gn15, Gn96).

## II-2.2 Análise dos resultados de PL em função da temperatura da amostra

A figura II-4 mostra os espectros de PL de uma amostra de GaN/GaAs (Rn11) não intencionalmente dopada em função da temperatura, para uma potência de excitação de  $25Wcm^{-2}$ . Observa-se que com o aumento da temperatura os picos deslocam-se para energias menores e vão diminuindo de intensidade. Para temperaturas entre 50K a 75K a transição associada ao  $D^0 - A^0$  desaparece, passando a ser uma transição do tipo  $e - A^0$ , que desaparece perto do 105K como observado na figura II-4. A transição

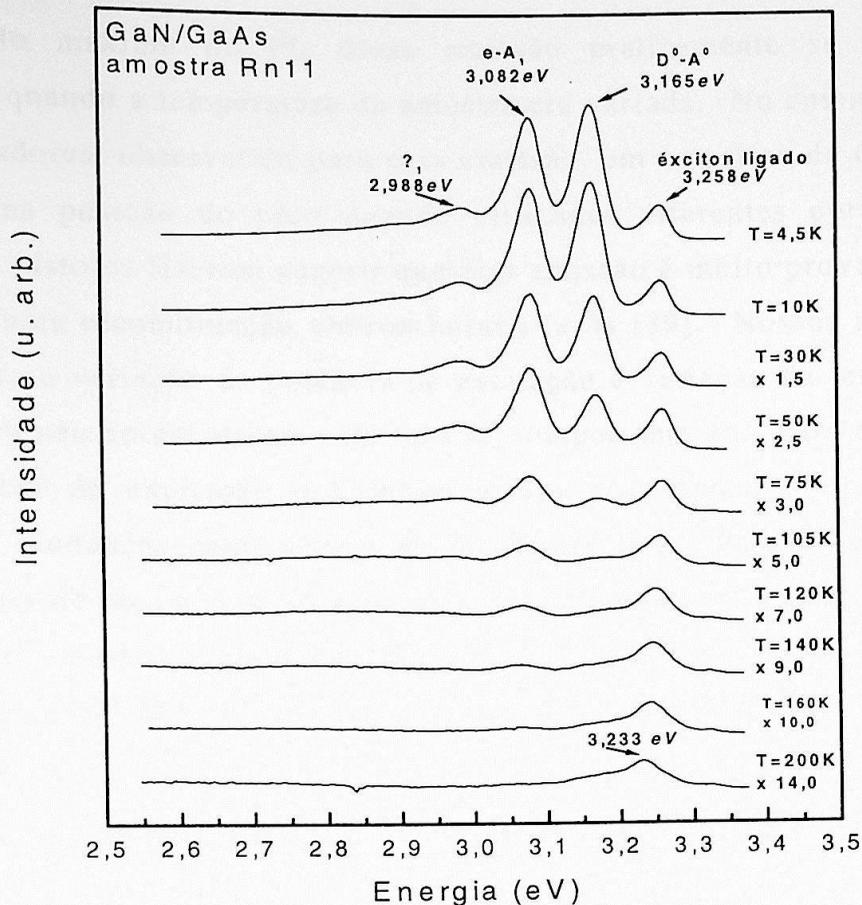


Figura II - 4: : Espectro de PL de uma amostra de GaN/GaAs em função da temperatura da amostra.

( $e-A_1$ ) desaparece para uma temperatura um pouco maior ( $\sim 140K$ ). Para temperaturas acima de  $160K$  somente a emissão associada ao éxciton sobrevive, estando ela presente mesmo para a temperatura de  $300K$ . O desaparecimento das emissões associadas a defeitos com o aumento da temperatura, é devido ao escape desses portadores de seus respectivos centros de recombinação para a banda de condução ou de valência. Este escape é possível graças à energia térmica adquirida pelos portadores (ionização de defeitos).

É importante mencionar que a transição identificada como  $?_1$  ( $2,99eV$ ) Menninger e colaboradores [35] a associam a uma réplica fônon da emissão  $e-A_1$ . Eles chegaram a esta conclusão ao constatar que a diferença entre a

posição do máximo de PL dessa emissão praticamente se mantinha constante quando a temperatura da amostra era variada. No entanto, Wang e colaboradores, observaram para essa emissão, em amostras de GaN, uma variação na posição do pico quando utilizadas diferentes potências de excitação. Isto os fizeram sugerir que esta emissão é muito provavelmente devido a uma recombinação elétron-buraco ( $e-h$ ) [39]. Nossos resultados de PL para a variação da potência de excitação e variação da temperatura da amostra não apresentaram este tipo de comportamento. Para a variação da potência de excitação o comportamento dos espectros obtidos não apresenta mudanças como observado na figura II-2. Para a variação da temperatura da amostra se observa uma dependência com a temperatura na energia de separação destas emissões. Assim, baseados nesses resultados não podemos identificar com clareza a origem dessa transição.

### II-2.2.1 Variação da intensidade de PL em função da temperatura

A relação entre a intensidade de PL e a temperatura é dada pela distribuição de Boltzmann [36]:

$$I(T) = \frac{I_0}{\left[1 + C e^{-E_{at}/k_B T}\right]} \quad (\text{II} - 1)$$

onde  $I(T)$  é a intensidade integrada do pico de PL em função da temperatura,  $I_0$  é a intensidade a  $T = 0K$ , que para termos práticos, aqui é tomado em  $T = 4,2K$ ,  $C$  é uma constante que independe da temperatura e está relacionada ao nível de Fermi dos portadores,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $E_{at}$  é a energia de ativação térmica dos portadores. Assim, se nós colocarmos num gráfico a intensidade de PL das transições, ou seja  $I(T)$  versus o inverso da temperatura veremos que para baixas temperaturas ( $T < 30K$ ), ou para  $1/T$  grandes, teremos que a intensidade  $I$  é praticamente constante e que para altas temperaturas (ou  $1/T$  pequenos)

a curva ( $I \times T$ ) é uma reta em que o coeficiente angular está relacionado com a energia de ativação do processo térmico associado. A figura II-5a, mostra a intensidade de PL integrada versus o inverso da temperatura para a transição excitônica da amostra Rn11. A curva mostrada é um ajuste teórico da equação II-1, que nos possibilitou encontrar um valor de energia de ativação igual a  $26\text{meV}$ , que está associada com a energia de ligação dos éxcitons. Este valor está em acordo com cálculos teóricos da energia de dissociação, usando-se a teoria da massa efetiva [36]. A figura II-5b, mostra um mesmo tipo de gráfico, agora para a transição doador aceitador ( $D^0-A^0$ ). Usando o mesmo procedimento acima achamos uma energia de ativação de aproximadamente  $24\text{meV}$ . Esta energia de ativação está associada ao doador, já que geralmente o doador tem uma energia de ativação menor que o aceitador, assim o doador é o primeiro a ser ativado. No caso do GaN espera-se um aceitador com uma energia de ativação entre  $100\text{meV}$  a  $200\text{meV}$ .

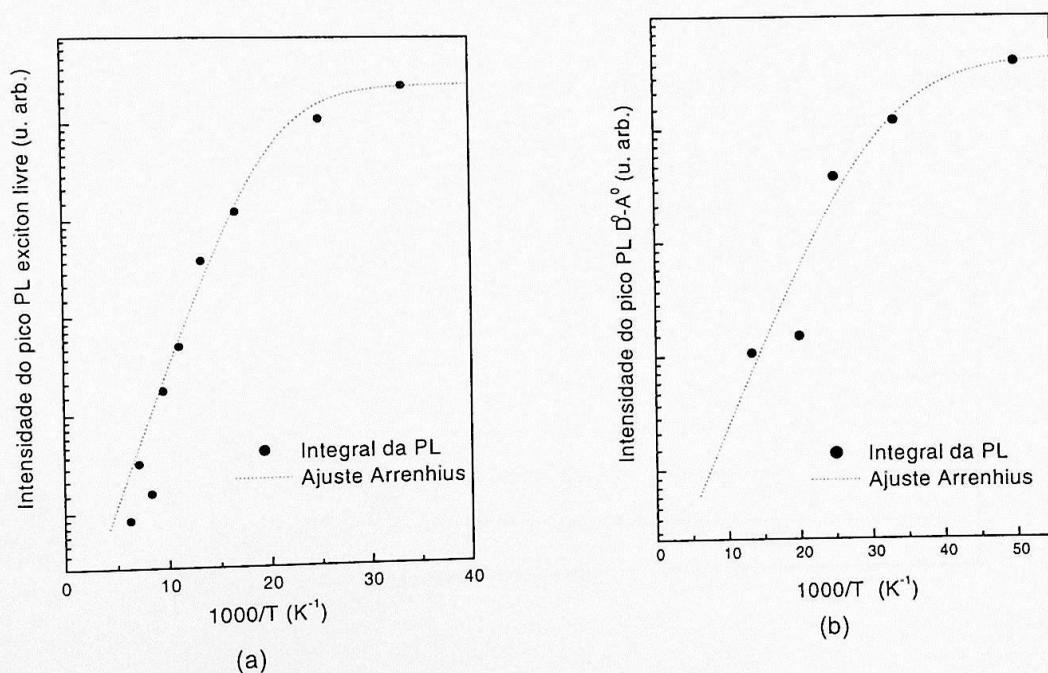


Figura II - 5: (a) Variação da intensidade de PL para a transição éxciton livre em função do inverso da temperatura; (b) Variação da intensidade de PL para a transição  $D^0-A^0$  em função do inverso da temperatura.

Nós apresentamos o método utilizado para a determinação das energias de ativação ( $E_{at}$ ) dos éxcitons e dos doadores ( $D^0$ ) na amostra Rn11, através de uma análise de variação da intensidade do espectro de PL em função da temperatura da amostra. Seguindo este procedimento também calculamos as energias de ativação para as demais amostras não intencionalmente dopadas (Gn15, Gn96).

Na tabela II-2 apresentamos essas energias de ativação para os éxcitons e doadores ( $D^0$ ) nas nossas amostras, assim como alguns valores encontrados na literatura. Fazendo uma comparação das energias é possível ver, que para os éxcitons as energias de ativação concordam muito bem. No entanto as energias de ativação das impurezas doadoras ( $D^0$ ) variam em relação aos resultados encontrados na literatura. Acreditamos que essa diferença esteja associada a diferentes doadores por nós estudados em relação aos outros doadores, pois é sabido que amostras de GaN contêm uma série de defeitos que se comportam como doadores.

**Tabela II - 2: Energias de ativação do éxciton e doador  $D^0$  para as amostras de GaN não dopadas intencionalmente.**

Amostra	Energia de ativação do éxciton (meV)	Energia de ativação da impureza doadora $D^0$ (meV)
Rn11	26	24
Gn15	26	---
Gn96	27	26
Ref. [34]	25 - 28	68
Ref. [36]	26	25
Ref. [40]	---	>60

### II-2.2.2 *Variação da energia das transições de PL em função da temperatura*

Com o aumento da temperatura num material semiconductor, produz-se uma expansão da constante de rede e um aumento das oscilações dos átomos em torno da sua posição de equilíbrio na rede cristalina. Isto conduz a uma diminuição da energia do "gap" do material semiconductor. A variação da temperatura não afeta somente a energia do "gap", ela também tem influência sobre todas as emissões presentes no semiconductor, como visto no item anterior.

Diferentes modelos descrevem a dependência da energia das transições (éxcitons livres ou ligados, doador aceitador, elétron aceitador, fônons replicas das emissões, etc) presentes num material semiconductor em função da temperatura. No item a seguir iremos analisar alguns deles.

- *Transições excitônicas*

A dependência da emissão excitônica com a temperatura pode ser observada na figura II-6. Seu comportamento é descrito pela equação  $h\nu = E_g - E_x$  (eq. I-1), onde  $E_g$  é a energia do "gap" e  $E_x$  a energia de ligação do éxciton.

Nas emissões envolvendo éxcitons a dependência da energia com a temperatura é geralmente descrita pela equação de Varshni que é utilizada principalmente para material volumétrico [41]. Tal equação descreve o comportamento da variação da banda proibida ( $E_g$ ) em função da temperatura. Não levando, assim, em conta a energia para a formação dos éxcitons. Ou seja, ela descreve o comportamento das transições elétron livre buraco livre ou transição banda a banda. Assim, nas transições envolvendo éxcitons, esta equação superestima o valor medido principalmente em baixas temperaturas, como vemos na figura II-6. O modelo de Varshni é um modelo semi-empírico e tem, deste

modo, recebido várias críticas sendo que outros modelos foram propostos [42, 43]. O modelo que parece melhor descrever nossos dados experimentais é o modelo que usa a distribuição elétron-fônon para propor uma equação  $E_g(T)$  [44]. Aqui descreveremos nossos resultados experimentais usando estas duas equações ou seja: a equação de Varshni e o modelo elétron-fônon. Na figura II-6 apresentamos os ajustes dos dados experimentais obtidos por estas equações (eq. II-2 e eq. II-3).

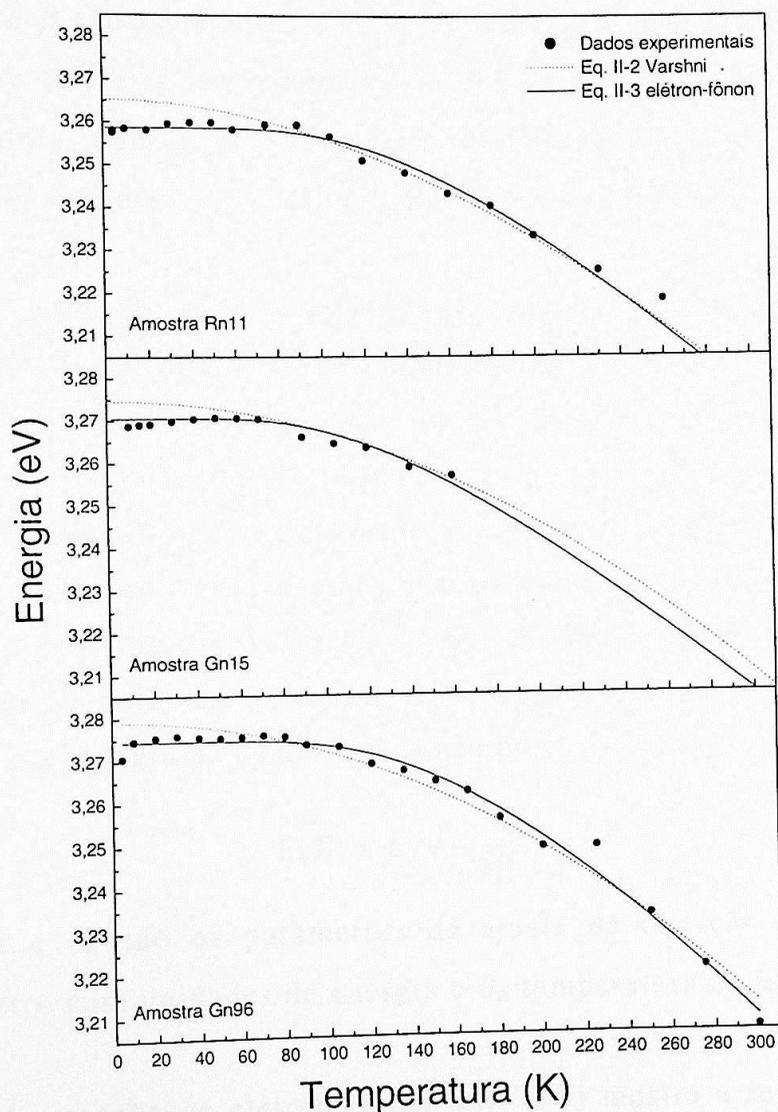


Figura II - 6: Energia do pico de PL em função da temperatura para a transição excitônica nas amostras.

Faremos uma breve descrição destes dois modelos a seguir.

A relação de energia  $E_g$  com a temperatura para um semicondutor volumétrico (isto é, onde fenômenos de confinamento não são levados em conta) proposta por Varshni é dada por:

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{II} - 2)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes e  $E_0$  é o valor de  $E_g$  em  $T=0K$ . A primeira constante ( $\alpha$ ) está associada com a entropia  $S(\infty)$  no limite em que a temperatura tende para o infinito  $T \rightarrow \infty$ . A segunda constante ( $\beta$ ) é um parâmetro que está associado à temperatura de Debye  $\theta_D$ .

A equação de elétron-fônon é baseada na estatística de Bose-Einstein para a distribuição populacional de fônons em função da temperatura. Introduzida por Korona e colaboradores [44], esta equação se baseia no fato que a variação do "gap" em função da temperatura é devido essencialmente a dois fatores: o primeiro associado a variação da constante de rede do material em função da temperatura e a segunda, devido a contribuição da interação elétron-fônon. Sendo que este último é o processo dominante. Assim,  $E_g$  seria proporcional à distribuição de fônons e a energia do "gap" seria dada por:

$$E(T) = E_0 - \frac{\kappa}{e^{\theta_E/T} - 1} \quad (\text{II} - 3)$$

onde  $\kappa$  e  $\theta_E$  são os parâmetros de ajuste da equação. Sendo  $\kappa$  um parâmetro com unidades de energia e  $\theta_E$  temperatura de Einstein.

A equação de elétron-fônon (eq. II-3) mostra a relação existente entre a temperatura e a energia do "gap" a qual é linear para as altas temperaturas e tende a ser assintoticamente constante para o limite de baixas temperaturas ( $T < 50K$ ). Assim, para altas temperaturas ela prevê

um comportamento semelhante aquele previsto pela equação de Varshni. Ela contudo pode subestimar a relação energia-temperatura se a dispersão na amostra pelo feixe de luz incidente for baixa onde neste caso haveria uma diferença na distribuição de energia dos fônons de baixa energia em comparação com os de alta energia [42].

Na figura II-6, observa-se que para altas temperaturas os dois modelos descrevem bem nossos resultados experimentais. Contudo, uma diferença na energia  $E_x$  para as baixas temperaturas nos dois ajustes é claramente observada, sendo que o melhor ajuste é aquele relacionado ao modelo do elétron-fônon. Como dito, assim como o modelo de Varshni, o modelo elétron-fônon também descreve o valor da energia da banda proibida, ou seja o "gap" em função da temperatura. Assim é de se esperar que estes dois modelos não se ajustem de maneira satisfatória para valores de baixa temperatura, onde fenômenos excitônicos são mais pronunciados. Ou seja, a diferença entre o valor esperado e, o valor medido está associado à energia de ligação dos éxcitons que diminui o valor da energia de transição.

• Transição "Doador-Aceitador" ( $D^0-A^0$ )

A figura II-7, mostra a posição do pico que associamos ao  $D^0-A^0$  em função da temperatura. Contrariamente às emissões excitônicas a energia da emissão  $D^0-A^0$  aumenta com o aumento da temperatura. Este é um típico comportamento esperado para este tipo de emissão.

A equação que governa uma transição  $D^0-A^0$  é uma função de  $E_g$ ,  $E_A$  e  $E_D$  assim como da distância  $r$  entre os doadores e os aceitadores:

$$E_{D-A} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon \cdot r} \quad (\text{II - 4})$$

onde  $E_{D-A}$  é a energia de emissão da excitação,  $E_g$  é a energia do "gap",  $E_D$  e  $E_A$  são as energias de ionização do doador e aceitador,

respectivamente. O último termo ( $e^2/\epsilon.r$ ) corresponde à interação Coulombiana entre os doadores e aceitadores (quando estes estão carregados),  $e$  é a carga eletrônica e  $\epsilon$  a constante dielétrica. Como a razão de recombinação dos pares mais distantes é pequena, com o aumento de temperatura estas transições tendem a saturar, restando somente as transições de pares próximos que faz com que a energia de transição aumente. O termo Coulombiano em baixa temperatura contribui com aproximadamente uma dezena de  $meV$  à transição [34].

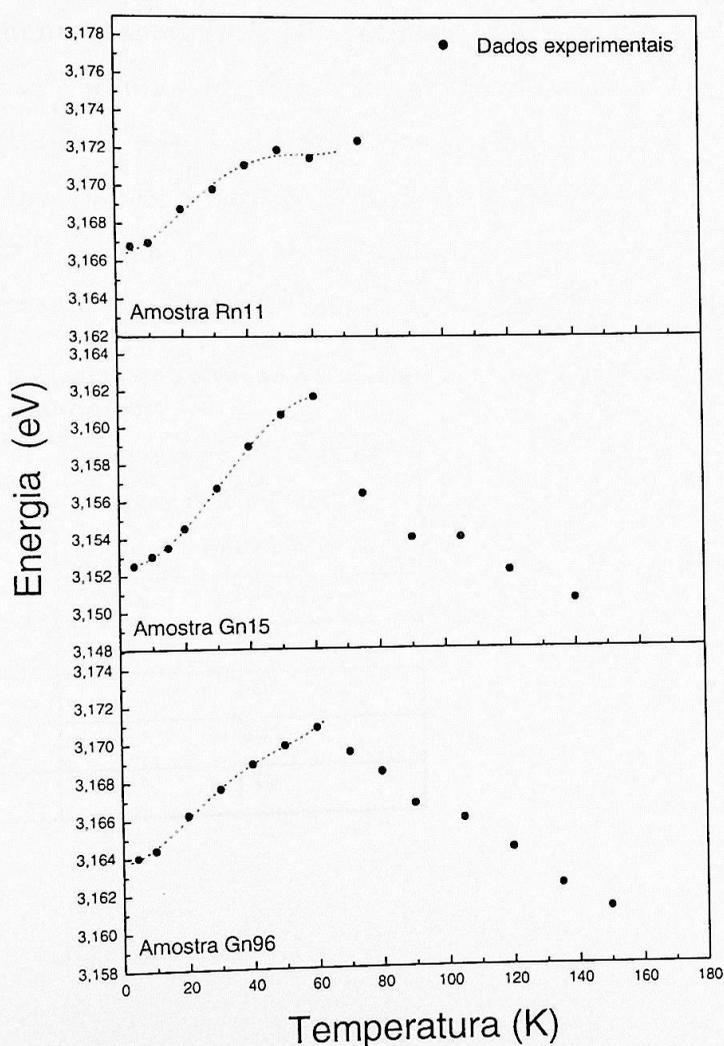


Figura II - 7: : Energia do pico de PL em função da temperatura para a transição doador-aceitador ( $D^0-A^0$ ) nas amostras.

Estimamos assim uma energia de ionização do aceitador de  $E_A=104meV$  (amostra Rn11). Tal valor foi obtido da seguinte forma: Partindo da equação (eq. I-7) temos para o  $E_g=3,258eV+26meV=3,284eV$ , onde  $26meV$  é a energia de formação dos éxcitons,  $E_D=24meV$  a energia de ativação dos doadores, deduzido no item anterior é  $E_{D-A}=3,165 eV$  em  $T=4,5K$ . Na tabela II-3 apresentamos os resultados obtidos para energia de ativação do aceitador  $A^0$  para nossas amostras.

Na figura II-7 é possível observar um aumento na energia da emissão de PL da transição  $D^0-A^0$  para uma temperatura de  $4,5K - 60K$  comportamento esperado é já explicado por nós neste item. Mas para temperaturas acima de  $60K$  a energia da emissão diminui, este comportamento é explicado pela transformação desta emissão em uma outra. A baixa temperatura temos como emissão dominante a  $D^0-A^0$ , mas com o aumento da temperatura, os doadores se ionizam e a transição agora é devido a banda de condução doadora ou  $e-A^0$  [45].

**Tabela II - 3: Energias de ativação do aceitador  $A^0$  para as amostras de GaN não dopadas intencionalmente.**

Amostra	Energia de ativação da impureza aceitadora $A^0$ (meV)
Rn11	~ 104
Gn15	---
Gn96	~ 120
Ref. [34]	~ 94
Ref. [36]	~ 130

• Transições Elétron-Aceitador ( $e-A_1$ )

A figura II-8 mostra a energia do pico de PL para as emissões por nós associados à transição elétron-aceitador ou seja uma transição envolvendo a banda de condução (elétrons livres) com portadores armadilhados nos aceitadores\*. O comportamento desta transição em função da temperatura é descrito pela seguinte expressão:

$$E_{e-A} = E_g - E_A + nkT \quad (\text{II} - 5)$$

onde  $E_A$  é a energia de ativação das impurezas e  $nkT$  provém da distribuição térmica dos portadores livres (elétrons). O valor  $n$  depende da densidade de estados, e se consideramos bandas parabólicas o valor mais aceito é 0,5 [46, 47]. Podemos observar que a curva ajusta-se bem com nossos dados experimentais. Dela extraímos um valor de energia de ligação para este aceitador ( $E_A$ ). Os resultados para cada uma de nossas amostras são apresentados na tabela II-4, onde também se apresentam os resultados encontrados na literatura.

**Tabela II - 4: Energias de ativação aceitador  $A_1$  para as amostras de GaN não dopadas intencionalmente.**

Amostra	Energia de ativação da impureza aceitadora $A_1$ (meV)
Rn11	~ 200
Gn15	~ 217
Gn96	~ 216
Ref. [35]	~ 220
Ref. [37]	~ 212
Ref. [39]	220

\* Não confundir com a transição  $e-A^0$  mencionada anteriormente.

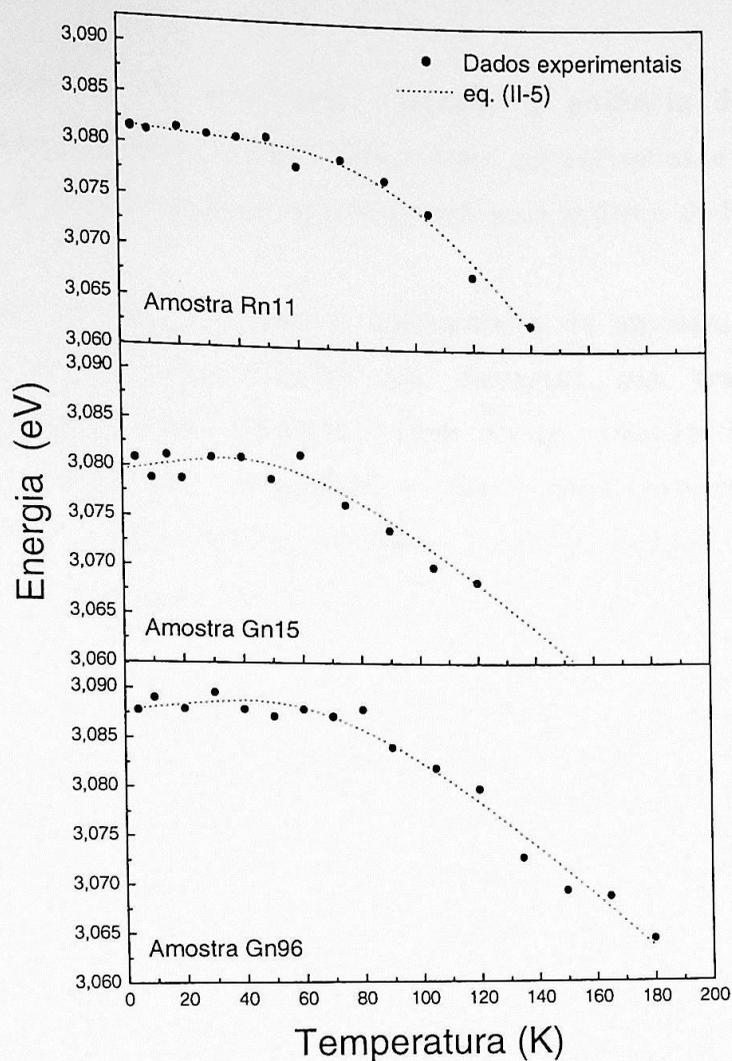


Figura II - 8: Energia do pico de PL em função da temperatura para a transição elétron-aceitador ( $e-A_1$ ) nas amostras.

Vemos que um bom acordo entre nossos dados e os da literatura é encontrado. Desta primeira parte do trabalho podemos dizer que:

Medidas de PL, com variação na potência de excitação e variação na temperatura das amostras foram realizadas em amostras de GaN crescidas pela técnica de rf-MBE. Nestas identificamos transições do tipo éxciton livre e ligado, doador-aceitador ( $D^0-A^0$ ), elétron-aceitador ( $e-A_1$ ), que são apresentadas na tabela II-1.

Pelas medidas de PL realizadas variando a potência de excitação nas amostras achamos uma relação linear para as emissões excitônicas e não linear para as outras, quando apresentadas num gráfico di-logarítmico.

Nas medidas de PL, variando a temperatura da amostra, realizamos um ajuste teórico da dependência das energias das transições com a temperatura assim como do comportamento da variação da intensidade de PL com o inverso da temperatura o que tornou possível determinar as energias de ativação para os éxcitons livres e ligados e das impurezas doadoras ( $D^0$ ) e aceitadoras ( $A^0, A_1$ ).

Numericamente encontramos os seguintes dados;

- Energia de ligação dos éxcitons      $\sim 26meV$
- Energia do doador  $D^0$                       $\sim 24meV$
- Energia do aceitador  $A^0$                   $\sim 104meV$
- Energia do aceitador  $A_1$                   $\sim 200meV$

# Capítulo III

## Fotoluminescência de GaN dopado

No capítulo anterior estudamos as propriedades ópticas do GaN não intencionalmente dopado. Neste capítulo passaremos a estudar os materiais dopados, pois estes são os que têm interesse tecnológico na fabricação de dispositivos eletrônicos como também optoeletrônicos. Estruturas do tipo junção p-n são a base para dispositivos como LEDs e LDs. Assim conhecer as propriedades físicas desses materiais é vital para a fabricação de dispositivos de melhor desempenho.

Em materiais como o GaN a dopagem tipo-n é feita através da introdução do elemento Si que substitui o elemento Ga fornecendo um elétron de condução. Já para a dopagem tipo-p o elemento mais comum para a dopagem é o Mg que entra no lugar do Ga gerando os buracos de valência.

Neste capítulo estudamos as propriedades ópticas do GaN, tipo-p e tipo-n utilizando a caracterização através de medidas de fotoluminescência (PL).

### III-1 Espectros de Fotoluminescência

Estudamos amostras de GaN:Mg e GaN:Si com diferentes níveis de dopagem (tabela I-1), realizando medidas de PL tanto em função da

potência de excitação como em função da temperatura da amostra. As condições experimentais utilizadas para estas amostras, são as mesmas utilizadas para as amostras não intencionalmente dopadas e que se encontram detalhadas no item II-1.

As figuras III-1 e III-2 apresentam os espectros de PL para as amostras de GaN dopadas com Mg e Si, respectivamente, onde normalizamos a intensidade de cada espectro para uma melhor visualização.

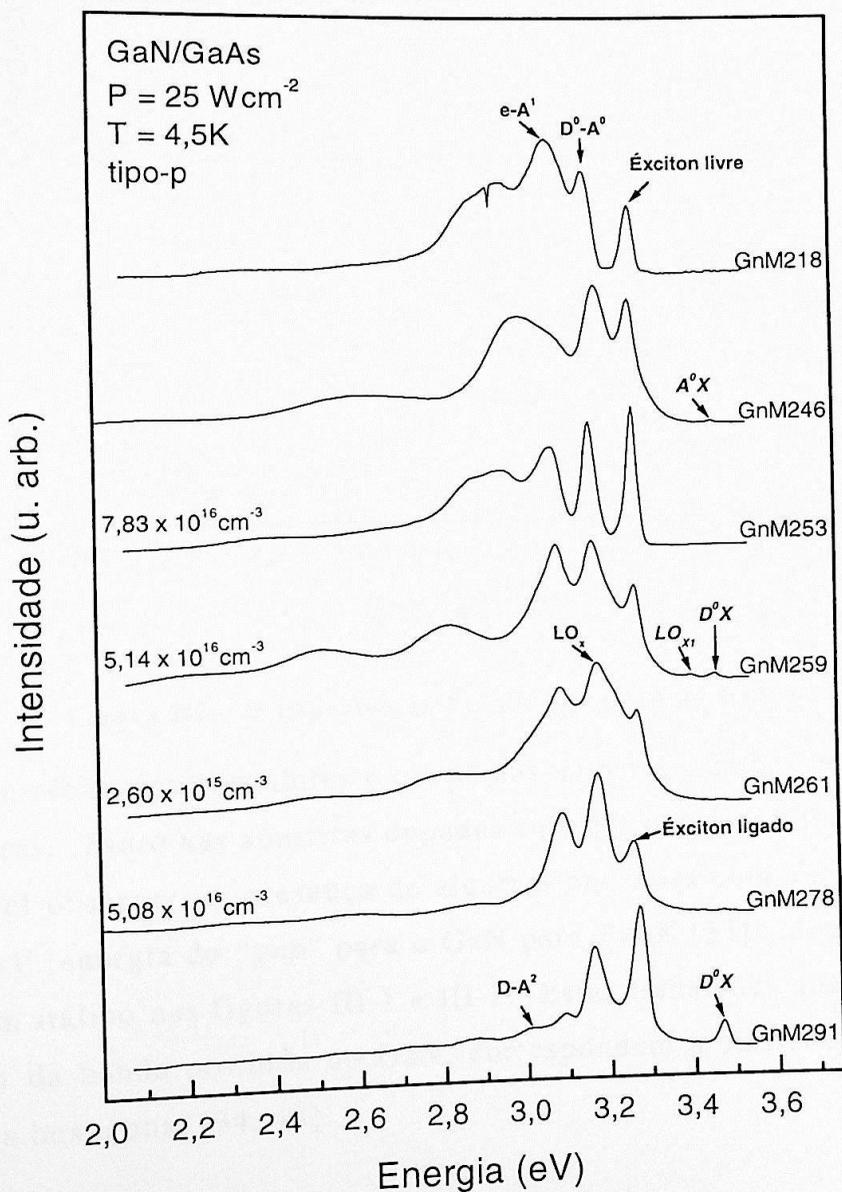


Figura III - 1: Espectro de PL das amostras de GaN:Mg.

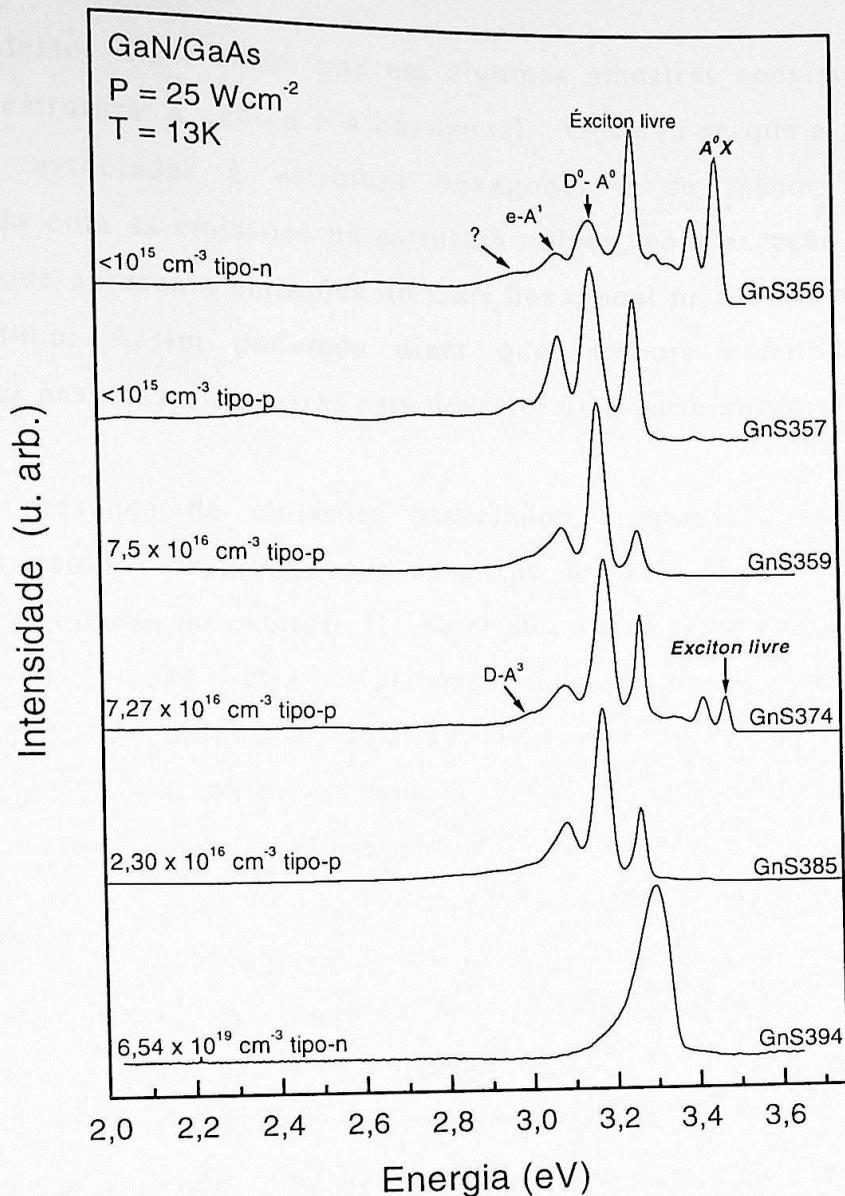


Figura III - 2: Espectro de PL das amostras de GaN:Si.

A concentração dos portadores e o tipo das amostras também são indicados nas figuras. Tanto nas amostras dopadas com Mg como nas dopadas com Si é possível observar a presença de algumas emissões com energia superior a  $3,302 \text{ eV}$  (energia do "gap" para o GaN para  $T=0\text{K}$  [33]) identificadas por letras em itálico nas figuras III-1 e III-2. Estas transições que estão acima do valor da banda proibida do GaN, correspondem a emissões do GaN na estrutura hexagonal [34, 48].

Podemos dizer então que em algumas amostras coexistem os dois tipos de estrutura: a cúbica e a hexagonal. Observa-se que a maioria das emissões associadas à estrutura hexagonal é de menor intensidade comparada com as emissões na estrutura cúbica, com exceção da amostra GnS356 que apresenta emissões do GaN hexagonal na mesma ordem que o GaN cúbico. Assim podemos dizer que, embora existindo estrutura hexagonal nas nossas amostras esta deve ser uma parte minoritária.

A presença de emissões associadas à estrutura hexagonal nas amostras não foi observada nas amostras de GaN não intencionalmente dopadas estudadas no capítulo II. Contudo, numa primeira análise, parece não existir relação entre a presença das estruturas hexagonais e a introdução de dopantes nas amostras. Isto é deduzido da observação que para a amostra com maior intensidade de PL para as estruturas hexagonais (GnS356) a concentração de portadores é a menor  $<10^{15} \text{cm}^{-3}$ , no entanto na amostra GnS357 que possui concentração de portadores similar, a intensidade destas emissões é muito pequena. Além disso, estas emissões também não foram observadas na amostra com maior número de dopantes (GnS394). O que nos leva a pensar que a presença destas estruturas hexagonais está ligada a fatores que não são a presença de Mg ou Si. Achamos assim que um desequilíbrio na estequiometria durante o crescimento seria a causa do aparecimento desta fase minoritária. O estudo de emissões de fotoluminescência de GaN na fase hexagonal foi extensivamente feito na literatura, por isso não será feito nesta dissertação de mestrado. Nosso foco será as emissões do GaN na fase cúbica.

Tabela III - 1: Transições encontradas em eV nas amostras de GaN:Mg.

Origem	GnM218	GnM246	GnM253	GnM259	GnM261	GnM278	GnM291
$D^0X$				3,468	3,470	3,470	3,469
$A^0X$		2,461					
$LO_{x1}$				3,408			
Éxciton livre	3,272	3,267	3,271	3,272	3,275		3,273
Éxciton ligado						3,263	
$LO_x$		3,187					
$D^0-A^0$	3,163		3,167	3,171	3,179	3,175	3,16
					3,090	3,092	
$e-A_1$	3,073		3,073	3,081			3,079
$D-A_1$			3,044	3,054			3,500
$?_1$		3,006					
$D-A_2$	2,959		2,956				2,938
$?_2$			2,876			2,889	
$D-A_3$				2,824			
$?_3$					2,790		2,791
<b>a</b>						2,58	2,617
<b>b</b>				2,519	2,5		
<b>c</b>							2,447
<b>d</b>	2,337					2,309	

Tabela III - 2: Transições encontradas em eV nas amostras de GaN:Si.

Origem	GnS356	GnS357	GnS359	GnS374	GnS385
Éxciton livre				3,476	3,473
$D^0X$					
$A^0X$	3,471	3,47			
	3,43	3,412		3,422	3,412
	3,359			3,356	
		3,337			
	3,324				3,322
Éxciton livre	3,269	3,269	3,269	3,271	3,267
Éxciton ligado					
$LO_x$				3,185	
$D^0-A^0$	3,166	3,169	3,177		3,177
$e-A_1$	3,087	3,089	3,088	3,088	3,086
$\gamma_1$	2,995	2,995	2,999	3,011	
$\gamma_2$		2,900	2,911		2,9101
$D-A_3$			2,821	2,805	2,818
$\alpha$	2,666				
$\beta$			2,554		2,534
$\gamma$ (b)				2,515	
$\chi$ (c)		2,426			
$\delta$ (d)	2,328				
$\phi$		2,06		2,23	

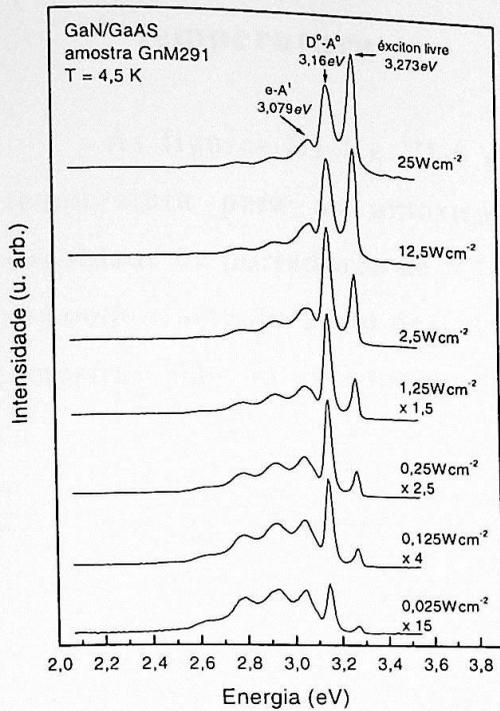
Como podemos observar nas figuras III-1 e III-2 as emissões dominantes ainda são as do GaN, e que para as amostras dopadas com Mg aparecem preponderantemente as seguintes transições: éxciton livre ( $\sim 3,27eV$ ), éxciton ligado ( $\sim 3,26eV$ ), réplica fônon da emissão excitônica -  $LO_x$  - ( $3,18eV$ ),  $D^0-A^0$  ( $\sim 3,17eV$ ),  $e-A_1$  ( $3,07eV$ ) e transições associadas a defeitos profundos (na faixa de  $2,9eV$  a  $2,3eV$ ). Para as amostras de GaN cúbico dopado com Si, as transições preponderantemente observadas foram as seguintes: éxciton livre ( $\sim 3,27eV$ ),  $LO_x$  ( $3,18eV$ ),  $D^0-A^0$  ( $3,17eV$ ),  $e-A_1$  ( $3,09eV$ ),  $D-A_3$  ( $2,80eV$ ). Igualmente nestas amostras encontramos várias outras transições relacionadas também a defeitos profundos no semicondutor. Estes resultados são sintetizados nas tabelas III-1 e III-2, respectivamente, para GaN:Mg e GaN:Si com suas possíveis origens, novamente as transições associadas à fase hexagonal estão identificadas por letras em itálico. A presença de éxcitons em estruturas dopadas é incomum, pois os átomos ionizados dos dopantes servem como centros espalhadores quebrando as ligações excitônicas. Contudo, em GaN a energia dos éxcitons é relativamente alta ( $\sim 25meV$ ). Assim temos que mesmo nestas estruturas dopadas podemos observar os éxcitons (livres ou ligados).

## III-2 Análise dos resultados para as amostras de GaN dopadas com Mg

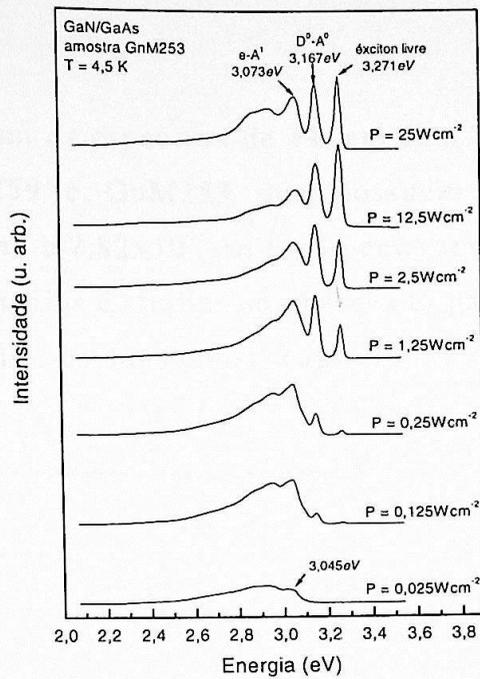
### III-2.1 Análise dos resultados de PL em função da potência

Na figura III-3a e III-3b apresentamos os espectros de PL em função da potência de excitação para duas amostras de GaN:Mg com a mais baixa (GnM291) e mais alta concentração de dopantes (GnM253). Para estas amostras e sob a condição de alta potência os espectros são dominados pela emissão excitônica e a transição doador-aceitador  $D^0-A^0$  (figura III-1). Diminuindo a potência de excitação, esses picos vão perdendo sua intensidade até que para a mais baixa potência de excitação o espectro é então dominado pela emissão envolvendo impurezas, principalmente aceitadoras ( $3,07eV - e-A_1$ ), na amostra GnM253. Já para a amostra GnM291 a transição associada ao éxciton livre e a do  $D^0-A^0$  não chegam a desaparecer, comportamento já visto nas amostras não intencionalmente dopadas. Isto é uma das indicações que temos para saber que o magnésio é um dos aceptores presentes na amostra. Contudo, ele não é o responsável pela transição  $D^0-A^0$  em  $3,17eV$ , pois tal transição está presente tanto nas amostras não intencionalmente dopadas como nas amostras dopadas com silício. Nós achamos que tal aceitador deva estar associado com algum tipo de defeito intrínseco.

Comparando os espectros das duas amostras de GaN:Mg pode-se observar que para a amostra com mais alto grau de dopantes (GnM253) a emissão em aproximadamente  $2,9eV$  transforma-se numa larga banda indo de  $2,60eV$  até  $2,98eV$ . Tentativamente, achamos que esta banda deva estar associada à formação de mini-bandas, devido á alta concentração de dopantes, ou possa estar envolvida com diferentes estados eletrônicos do magnésio.



(a)



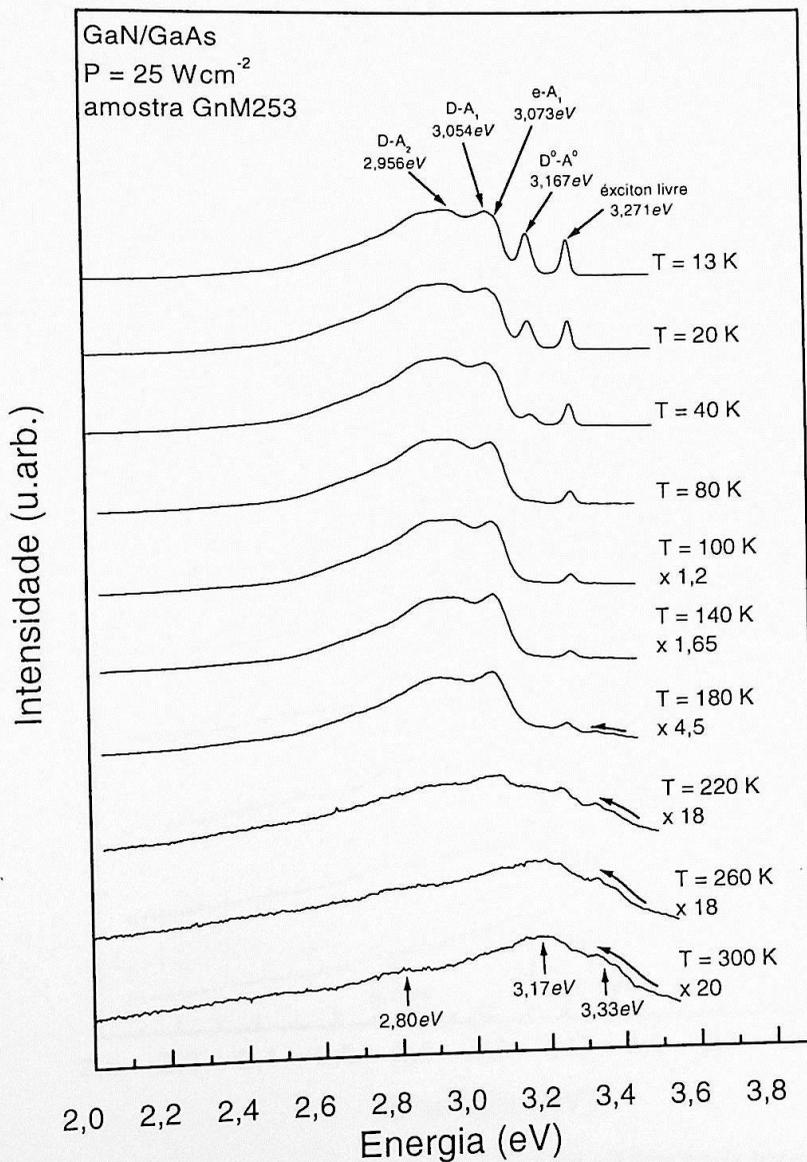
(b)

Figura III - 3: (a) Espectros de PL para uma amostra com baixa concentração de dopantes em função da potência de excitação; (b) Espectros de PL para uma amostra com alta concentração de dopantes em função da potência de excitação.

Na amostra com baixo grau de dopantes (GnM291) outras transições identificadas com as letras **a**, **b**, **c** e **d** na tabela III-1 e que correspondem a energias da ordem de  $2,60\text{eV}$ ,  $2,50\text{eV}$ ,  $2,45\text{eV}$  e  $2,30\text{eV}$  respectivamente, tornam-se visíveis. Estas transições poderiam estar associadas à presença de magnésio na amostra, pois como visto nas amostras não intencionalmente dopadas para baixas potências de excitação (figura II-2) estas transições não são observadas.

### III-2.2 Análise dos resultados de PL em função da temperatura

As figuras III-4 e III-5 apresentam os espectros de PL em função da temperatura para as amostras GnM259 e GnM253 que possuem uma densidade de portadores de  $5,14 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e  $7,82 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente. O comportamento geral destas duas amostras é similar ao observado para as amostras não intencionalmente dopadas estudadas no capítulo anterior.



INSTITUTO DE FISICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3674

ex. 1

Figura III - 4: Espectro de PL da amostra GnM253 em função da temperatura.

Encontramos as transições associadas ao éxciton livre ( $3,27eV$ ),  $D^0-A^0$  ( $3,17eV$ ) e  $e-A_1$  ( $3,09eV$ ) como sendo as dominantes em baixas temperaturas para a amostra GnM259 e as transições éxciton livre ( $3,27eV$ ) e  $D^0-A^0$  ( $3,17eV$ ) como as dominantes, na amostra GnM253. Observamos que a transição  $D^0-A^0$  desaparece a uma temperatura de  $80K$  em ambas, já a transição que classificamos como excitônica em baixa temperatura desaparece próximo a temperaturas de  $200K$ . A transição  $D-A_1$  é observada até a temperatura de  $140K$ , após este valor os doadores são ionizados e a transição torna-se uma transição  $e-A_1$ , ou seja, da banda de condução ao nível do aceitador.

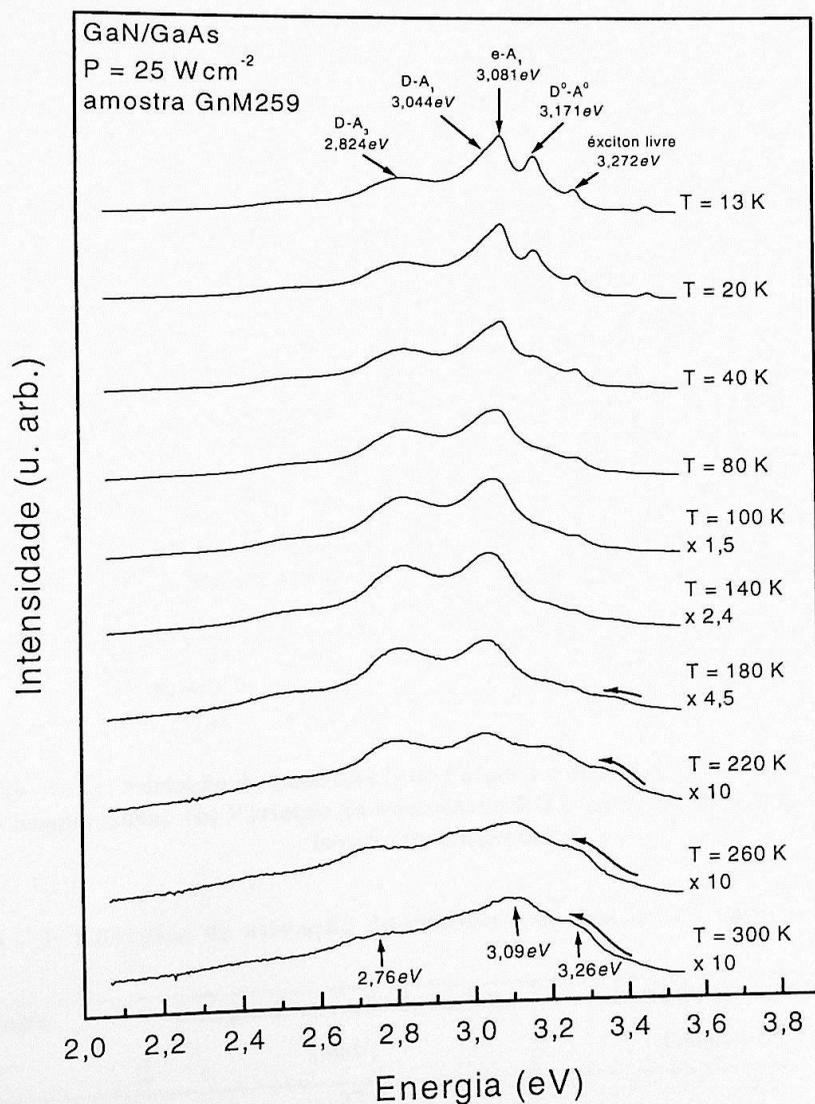


Figura III - 5: Espectro de PL da amostra GnM259 em função da temperatura.

### III-2.2.1 Variação de intensidade de PL em função da temperatura

No capítulo II estudamos o comportamento da intensidade de PL em função da temperatura nas amostras de GaN não intencionalmente dopadas através da distribuição de Boltzmann (eq. II-1). Da mesma forma, neste capítulo estudaremos a variação da intensidade de PL em função da temperatura para as amostras de GaN dopadas com Mg. Na figura III-6 apresentamos os resultados obtidos para a amostra GnM253. Na tabela III-3 os resultados obtidos para as energias de ativação (éxciton e  $D^0-A^0$ ) usando um ajuste de Arrhenius para uma distribuição de Boltzmann nas amostras GnM253 e GnM259.

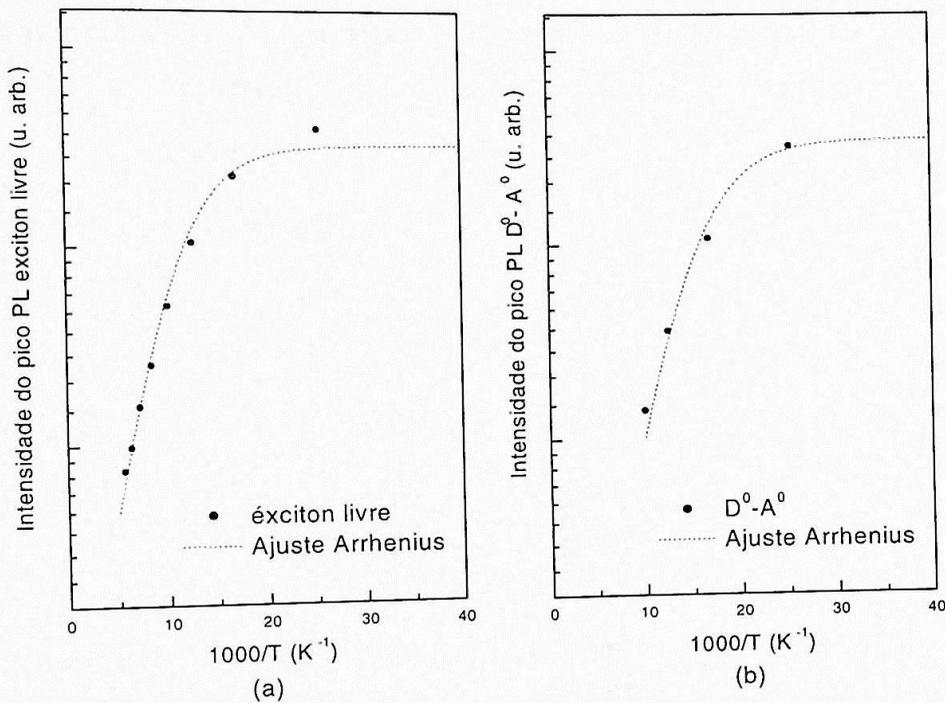


Figura III - 6: (a) Variação da intensidade de PL para a transição éxciton livre em função do inverso da temperatura; (b) Variação da intensidade de PL para a transição  $D^0-A^0$  em função do inverso da temperatura.

Tabela III - 3: Energias de ativação do éxciton e do doador  $D^0$  para as amostras de GaN:Mg.

Amostra	Energia de ativação do éxciton (meV)	Energia de ativação da impureza doadora $D^0$ (meV)
GnM253	~27	24
GnM259	~25	---

Podemos observar que os resultados encontrados para as energias de ativação do éxciton livre e do doador neutro  $D^0$  coincidem com as energias encontradas para as amostras não intencionalmente dopadas indicando que a introdução de Mg não muda de forma considerável tais energias.

### III-2.2.2 Variação da energia das transições de PL em função da temperatura

Nas figuras III-4 e III-5 apresentamos os espectros de PL em função da temperatura para as amostras de GaN dopadas com Mg junto com uma possível origem das principais transições observadas. Neste item, descreveremos e discutiremos o comportamento destas transições mais detalhadamente. A figura III-7 mostra o comportamento da posição dos picos de PL das amostras: (a) GnM253 e (b) GnM259.

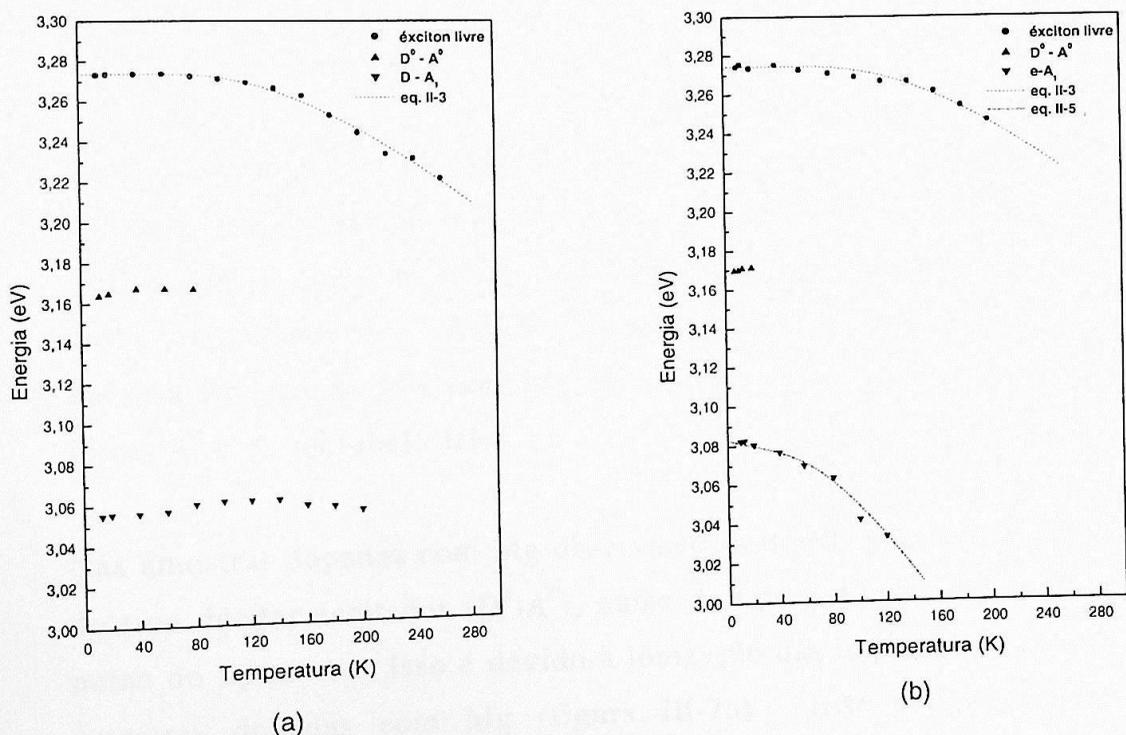


Figura III - 7: Energia das transições de PL em função da temperatura para amostras de GaN:Mg: a) com uma densidade de portadores de  $7,82 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (GnM253); b) com uma densidade de portadores de  $5,14 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (GnM259).

- Transições excitônicas

Os dados com maior energia na figura III-7 correspondem à transição associada ao éxciton. Esta transição segue essencialmente a dependência do “gap” com a temperatura. Do mesmo modo que para o GaN não intencionalmente dopado, o modelo que melhor descreveu o comportamento de nossos resultados experimentais das amostras dopadas foi o modelo conhecido com o elétron-fônon (eq. II-3), o qual foi discutido no capítulo anterior. Na figura III-7 mostramos uma curva baseada neste modelo, usando o método de mínimos quadrados.

- Transições “Doador Aceitador”

O comportamento da transição doador aceitador em função da temperatura é descrito pela equação II-4, que reescrevemos

$$E_{D-A} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon \cdot r}$$

onde:  $E_D$  e  $E_A$  são as energias de ligação do doador e do aceitador,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material e  $r$  a separação espacial entre o par, o último termo como visto no capítulo anterior corresponde a interação entre os portadores. Através dessa equação podemos determinar a energia de ligação dos aceptadores os quais estão identificados com as letras  $A^0$  e  $A_I$  na tabela III-4.

Nas amostras dopadas com Mg observamos a transformação das transições do tipo doador aceitador ( $D^0-A^0$ ), numa do tipo  $e-A^0$  e da transição  $D-A_I$ , numa do tipo  $e-A_I$ . Isso é devido à ionização das impurezas doadoras nas amostras dopadas com Mg (figura III-7a). Este comportamento foi observado nas amostras não intencionalmente dopadas.

• Transições "Elétron-Aceitador"

As transições elétron aceitador para as amostras GnM253 e GnM259 identificadas na tabela III-1 desaparecem rapidamente com o aumento da temperatura, assim só foi possível obter o comportamento em função da temperatura para a amostra GnM259 (fig III-7b). Para determinação da energia de ligação das diferentes impurezas aceitadoras utilizamos a equação II-5. As energias obtidas estão apresentadas nas tabela III-4.

Tabela III - 4: Energias de ativação das impurezas aceitadoras nas amostras de GaN:Mg em *meV*.

Amostra	$A^0$ *	$A_I$ *	$A_I$ **
GnM253	~117	~240	~225
GnM259	~112	~230	~216

### III-3 Análise dos resultados para as amostras de GaN dopadas com Si

Nas amostras de GaN dopadas com silício observamos um comportamento diferente em relação ao seu comportamento elétrico. Normalmente amostras dopadas com Si, apresentam uma condutividade do tipo-n. Porém nossos resultados do efeito Hall apresentaram para algumas amostras condutividade do tipo-p. Este comportamento da condutividade pode ser explicado de duas maneiras: a) amostras de GaN apresentavam um caráter intrínseco tipo-p. Assim achamos que para as amostras apresentarem atividade elétrica tipo-n, o nível de dopagem de silício terá que ser suficientemente grande para superar a concentração intrínseca tipo-p (compensação); b) a presença de uma alta concentração de impurezas aceitadoras (carbono, oxigênio) durante o crescimento das amostras [49]. Dessas duas hipóteses, a que acreditamos seja a mais plausível é a primeira.

\* Energia de ativação das impurezas aceitadoras  $A^0$ ,  $A_I$  determinadas das transições  $D^0-A^0$ ,  $D-A_I$ .

\*\* Energia de ativação da impureza aceitadora  $A_I$  determinada da transição  $e-A_I$ .

Comparando agora a influência da incorporação de dopantes nos espectros de PL, podemos notar que nas amostras dopadas com silício, os espectros de PL são praticamente idênticos aos espectros de PL das amostras não intencionalmente dopadas, isto porque tais amostras mesmo não dopadas apresentavam uma alta dopagem residual ( $>10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) comparável aos níveis de dopagem das amostras GaN:Si. A exceção fica com a amostra GnS394 que apresenta uma única transição larga devido a sua alta dopagem ( $>10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Para amostras semicondutoras de dopagem não muito alta, o espectro de PL é caracterizado pela presença de picos discretos associados a transições devido a impurezas. Quando aumentamos a concentração, inicialmente temos um alargamento da emissão associada à transição banda a banda, devido ao preenchimento da banda de condução ou de valência dependendo do tipo de dopantes [50, 51]. Aumentando ainda mais a concentração de dopantes, a emissão de impurezas rasas torna-se uma pequena banda e para concentração da ordem de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  esta banda junta-se com as emissões da transição banda a banda, formando uma única e larga banda, como observado para amostra GnS394. Devido a alta dopagem, as transições dominantes banda a banda apresentam um alargamento resultante do preenchimento da banda de condução [50, 51]. Além disso, para concentração da ordem de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , observa-se a união dessas transições com as associadas às impurezas rasas [52]. Este fenômeno é mais claro em materiais com dopagem tipo-n devido à baixa densidade de estados no fundo da banda de condução.

### III-3.1 Análise dos resultados de PL em função da potência

As figuras III-8 e III-9 apresentam os espectros de PL das amostras de GaN:Si tipo-p e tipo-n, respectivamente, em função da potência de excitação. Dividimos o estudo em amostra tipo-p e tipo-n para um melhor entendimento.

Nas amostras de GaN dopadas com silício tipo-p a transição dominante corresponde ao doador aceitador identificado como  $D^0-A^0$ . Já nas amostras tipo-n a transição dominante corresponde ao éxciton livre.

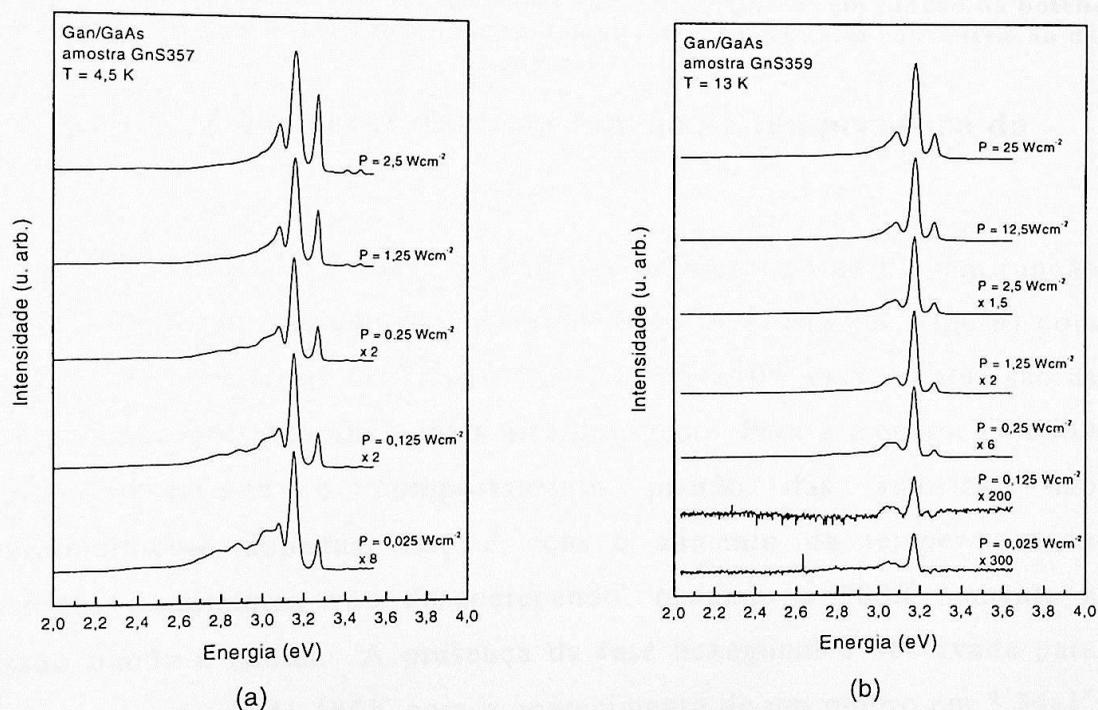


Figura III - 8 Espectros de PL das amostras de GaN:Si (tipo-p) em função da potência de excitação: a) com baixa concentração de dopantes; b) com alta concentração de dopantes

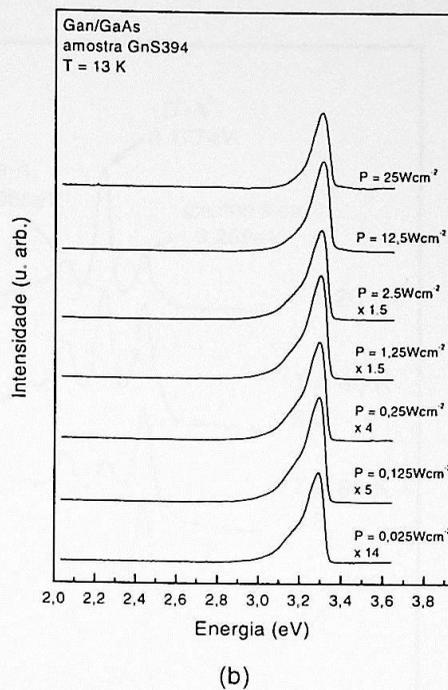
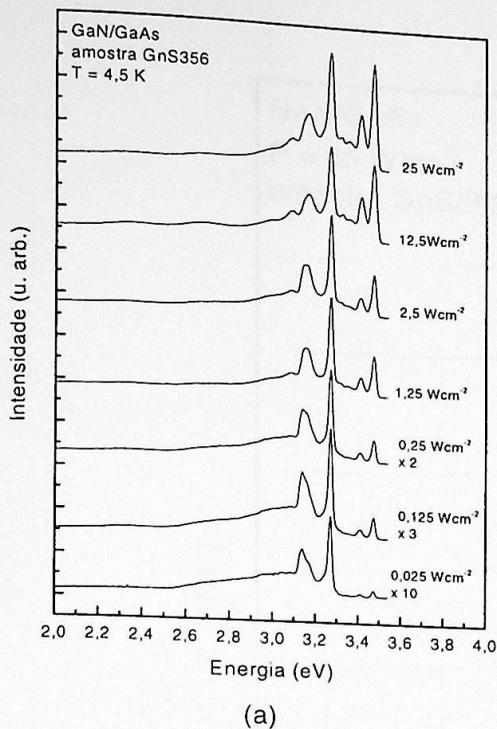


Figura III - 9: Espectros de PL das amostras de GaN:Si (tipo-n) em função da potência de excitação: a) com baixa concentração de dopantes; b) com alta concentração de dopantes.

### III-3.2 Análise dos resultados em função da temperatura da amostra

As figuras III-10 e III-11 apresentam os espectros de PL em função da temperatura para as amostras GnS359 (tipo-p) e GnS394 (tipo-n) com densidade de portadores de  $7,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e  $6,54 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Estas são as amostras que apresentaram a mais alta dopagem. Para a amostra GnS359 (tipo-p) observa-se o comportamento padrão das amostras não intencionalmente dopadas, isto é com o aumento da temperatura as transições dominantes vão desaparecendo, restando a 300K somente a emissão banda a banda. A presença da fase hexagonal é observada para temperaturas acima de 180K com o aparecimento de um ombro em 3,34eV. Além dessas, transições associadas a defeitos profundos situados em 2,18eV e 2,80eV, também são observadas.

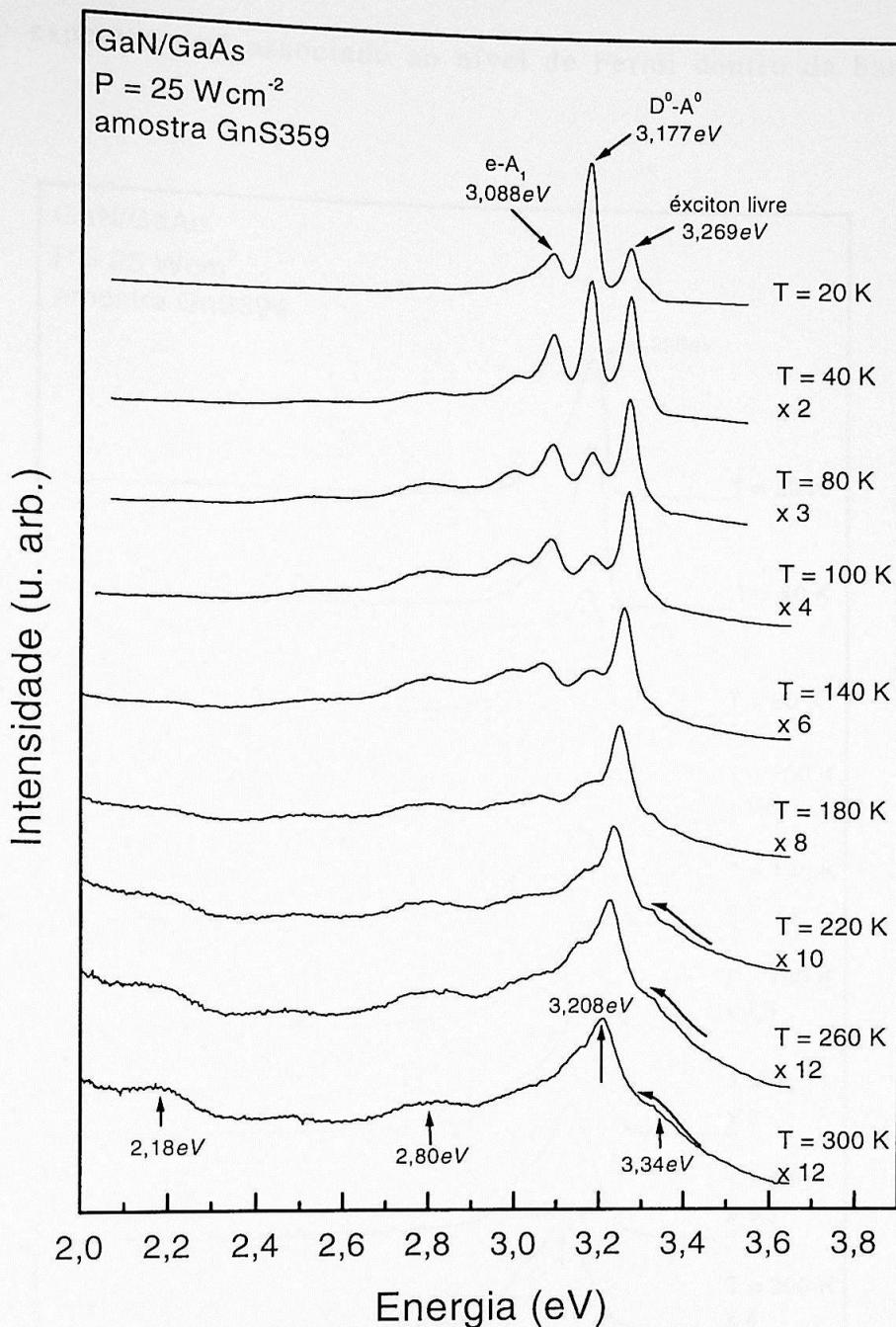


Figura III - 10: Espectro PL da amostra GnS359 em função da temperatura.

O largo espectro de PL da amostra GnS394 já foi anteriormente discutido, nesta parte iremos comentar sua evolução em função da temperatura. Iniciaremos pelo lado de altas energias do espectro. Observamos que à baixa temperatura o espectro de PL cai abruptamente e com o aumento da temperatura ele se torna menos abrupto. O lado de alta

energia do espectro está associado ao nível de Fermi dentro da banda de condução.

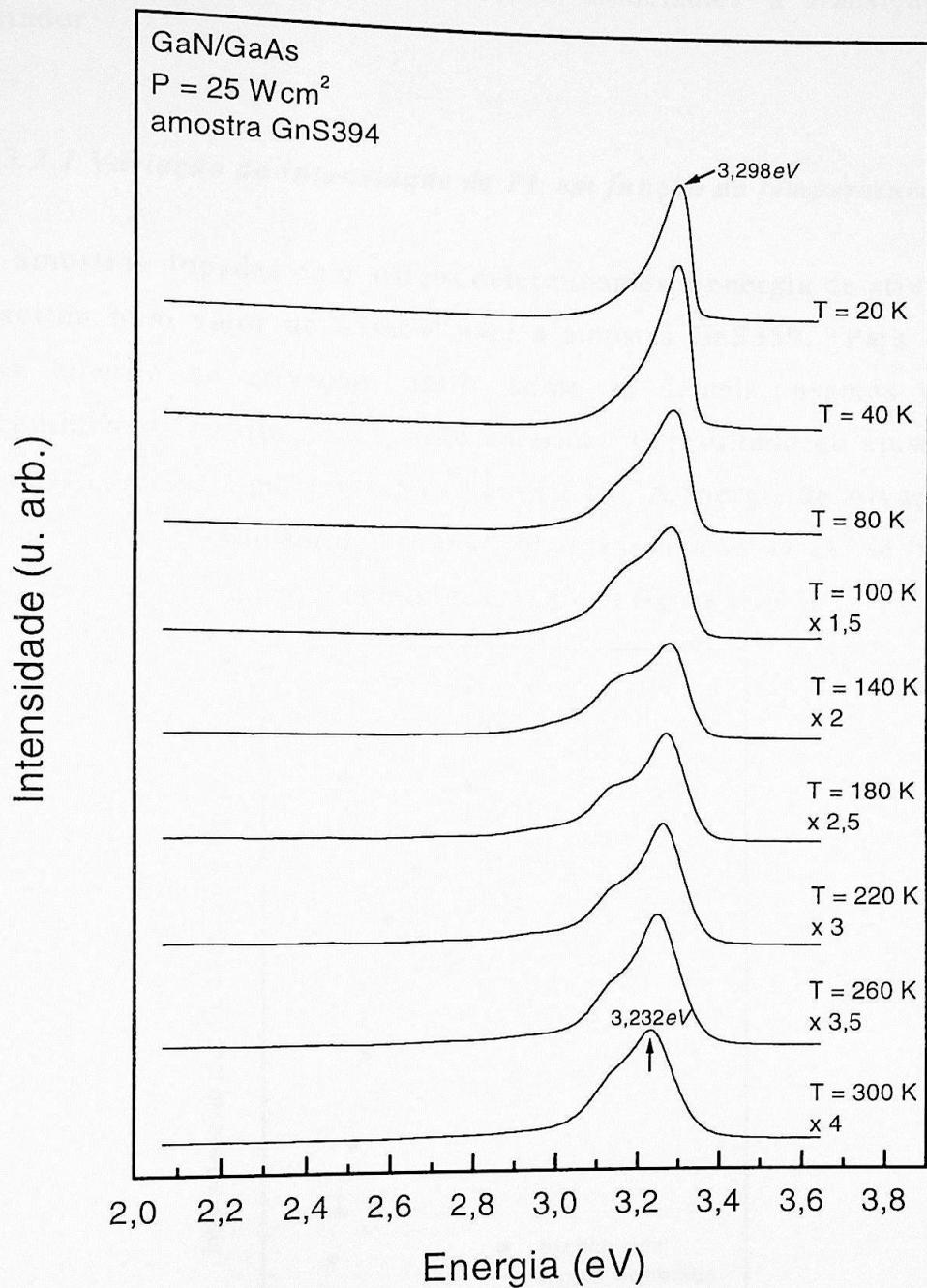


Figura III - 11: Espectro de PL da amostra GnS394 em função da temperatura.

Assim, com o aumento da temperatura espera-se que o nível de Fermi deixe de ser uma função abrupta passando a ter um decréscimo mais suave, como observado na figura III-11. Este fenômeno é conhecido como

“smear out” do nível de Fermi. Do lado de baixas energias observamos com o aumento da temperatura, a definição de um ombro no espectro de PL. Baseados na posição deste ombro, o associamos a transição doador aceitador.

### III-3.2.1 Variação da intensidade de PL em função da temperatura

Nas amostras dopadas com silício determinamos a energia de ativação para o éxciton num valor de 25meV para a amostra GnS359. Para o cálculo dessa energia de ativação, assim como as demais, usamos o mesmo procedimento descrito no capítulo anterior. O resultado do ajuste teórico dos nossos dados é mostrado na figura III-12. A energia de ativação para o doador neutro  $D^0$  não foi determinada pois a transição,  $D^0-A^0$  se transforma numa transição tipo  $e-A^0$ , como observado na figura III-13.

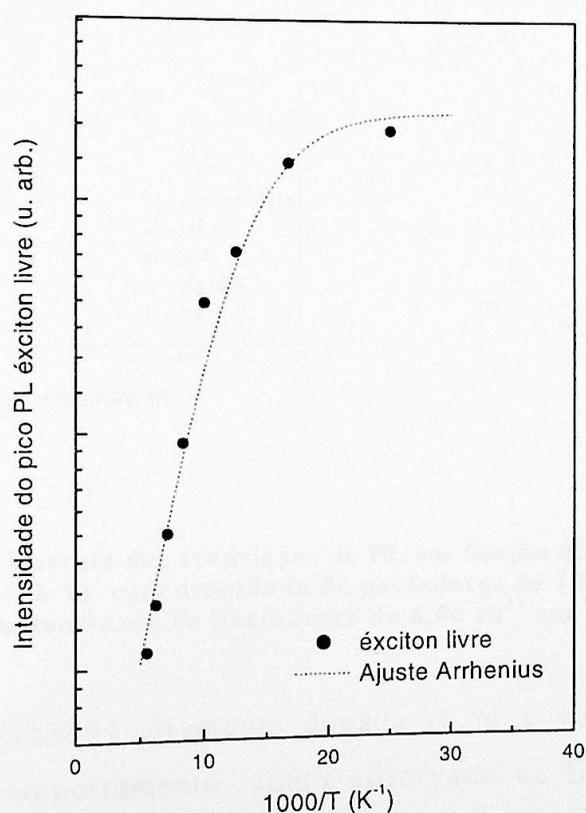
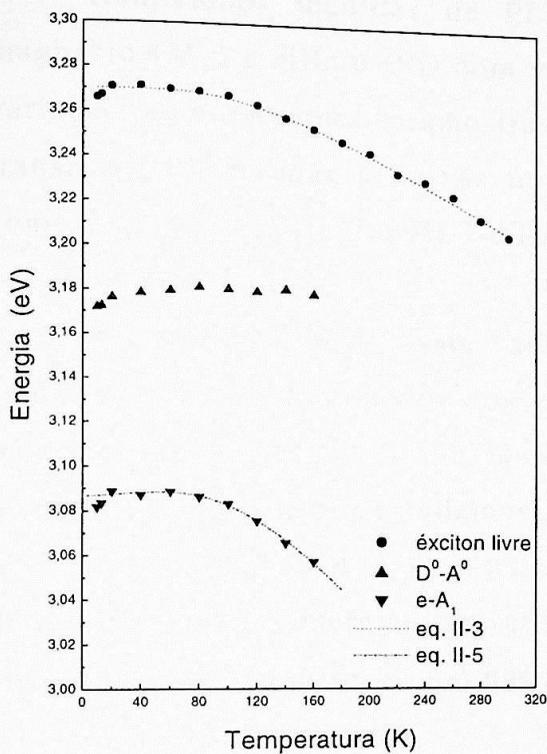


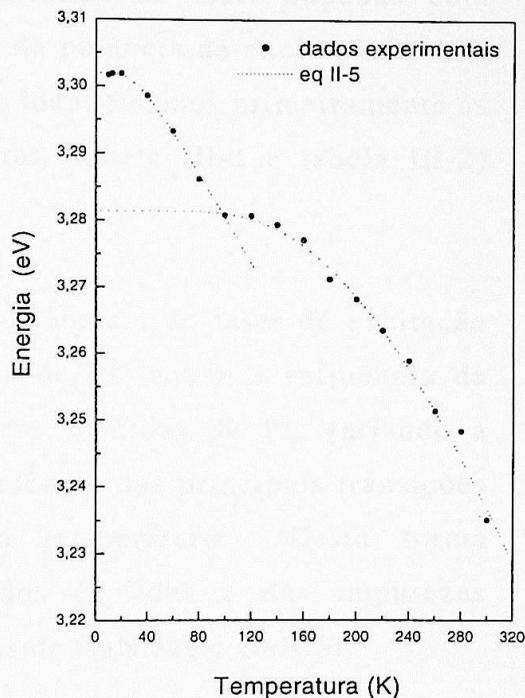
Figura III - 12: Variação da intensidade de PL para a transição do éxciton livre em função do inverso da temperatura.

### III-3.2.2 Variação de energia das transições de PL em função da temperatura

A figura III-13 mostra os resultados experimentais assim como seus ajustes teóricos para as amostras de GaN com silício GnS359 e GnS394. Para a amostra GnS359, do tipo-p, achamos uma energia de ativação para as impurezas aceitadoras  $A^0$  e  $A_1$  de  $102\text{meV}$  e  $206\text{meV}$ .



(a)



(b)

**Figura III - 13: Energia das transições de PL em função da temperatura para as amostras de GaN:Si: a) com densidade de portadores de  $7,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (GnS359); b) com densidade de portadores de  $6,54 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (GnS394).**

Já na amostra GnS394 altamente dopada ( $6,54 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) observamos outro tipo de comportamento, como observado na figura III-13b. Nesta figura mostramos a posição do máximo de intensidade em função da temperatura de acordo com os espectros da figura III-11. Pode-se observar nitidamente que para  $T > 80\text{K}$  os pontos experimentais seguem um

comportamento típico da curva do modelo elétron fônon para a variação do "gap" com a temperatura. Para temperaturas  $<80K$  os pontos experimentais fogem completamente desta curva. Como dito anteriormente, num sistema altamente dopado o lado de alta energia está associado com o nível de Fermi, assim o que vemos para  $T < 80K$  é simplesmente o comportamento deste em função da temperatura somado com a variação do "gap".

Realizamos medidas de PL em amostras de GaN dopadas com magnésio (Mg) e silício (Si) com variação da potência de excitação e com variação da temperatura da amostra. Nestas identificamos primeiramente as transições observadas a baixas temperaturas (tabela III-1 e tabela III-2) como indicado nas figuras III-1 e III-2.

Nas medidas de PL com variação da potência do laser de excitação estudamos o comportamento nos espectros de PL vendo a influência da incorporação do Mg e Si no GaN. Já nas medidas de PL variando a temperatura da amostra estudamos a dependência das principais transições (éxciton,  $D^0-A^0$ ,  $D-A_1$ , e  $e-A_1$ ) com a temperatura. Desta forma determinamos as energias de ativação dos éxcitons e das impurezas doadoras e aceitadoras ( $A^0$ ,  $A_1$ ) nas amostras de GaN:Mg e GaN:Si.

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram estudadas as propriedades óticas através da fotoluminescência (PL) de amostras de GaN cúbico crescidas sobre substratos de GaAs (001) pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE).

Estudamos assim um conjunto de amostras de GaN não intencionalmente dopadas e dopadas com magnésio (Mg) e silício (Si). Medidas de efeito Hall foram realizadas para determinar o tipo de comportamento elétrico e a densidade de portadores presentes nas amostras. Estes resultados são importantes para ver a influência da incorporação de dopantes nos processos luminescentes estudados.

Estudamos amostras de GaN não intencionalmente dopadas através dos espectros de PL obtidos, variando a potência da energia de excitação nas amostras e também variando a temperatura das amostras. Num gráfico di-logarítmico da intensidade da transição associada ao éxciton (livre ou ligado) em função da potência da energia de excitação é observado um comportamento linear e nas transições associadas à presença de impurezas ( $D^0-A^0$ ,  $e-A_1$ ) é observado o fenômeno de saturação ao desviar do comportamento linear.

Na análise de nossos resultados de PL, estudando o comportamento da variação da intensidade em relação ao inverso da temperatura, obtivemos as energias de ativação para a transição éxciton (livre ou ligado) e a energia de ativação para o doador neutro  $D^0$  associado à transição  $D^0-A^0$ . Foram também realizados ajustes teóricos da dependência das energias das transições com a temperatura, tornando possível determinar as energias de

ativação da impureza do aceitador neutro  $A^0$  associado à transição  $D^0-A^0$  e do aceitador identificado como  $A_1$  associado à transição  $e-A_1$ .

Analogamente às amostras de GaN não intencionalmente dopadas, são estudadas as amostras de GaN dopadas com Mg e Si através dos espectros de PL, variando a potência do laser de excitação nas amostras e variando a temperatura das amostras. Na análise dos espectros obtidos, se observa a presença das transições associadas ao éxciton, doador aceitador ( $D^0-A^0$ ,  $D-A_1$ ) e elétron aceitador ( $e-A^0$  e  $e-A_1$ ). Na análise dos espectros de PL em função da potência do laser de excitação observamos para as amostras dopadas com Mg a presença de transições na faixa  $2,3eV$  a  $2,9eV$ . Supomos que estas transições estão ligadas à presença de magnésio. Já para as amostras dopadas com Si é observado um comportamento semelhante ao das amostras não intencionalmente dopadas, isso devido que estas apresentam uma dopagem residual maior de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Só uma das amostras dopadas com Si tem um comportamento diferente, isto devido a sua alta dopagem ( $>10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) apresentando uma única transição produto do preenchimento da banda de condução.

Finalmente obtemos as energias de ativação do  $D^0$ ,  $A^0$ , e  $A_1$  para as amostras dopadas com Mg e com Si seguindo os mesmos métodos utilizados nas amostras não intencionalmente dopadas.

O estudo apresentado nesta dissertação sobre o GaN intrínseco e dopado tipo n e tipo p é essencial quando se tem como perspectiva o estudo dos poços quânticos de GaN/InGaN e AlGaN/GaN, elementos básicos dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Estando o GaN sempre presente, seja como barreira nos poços quânticos de GaN/InGaN, ou seja como poço nos poços quânticos de AlGaN/GaN, o conhecimento de suas propriedades básicas é fundamental para o entendimento dos diferentes mecanismos eletrônicos e optoeletrônicos envolvidos nos dispositivos baseados nestes materiais. Como o conhecimento das propriedades do GaN

ainda está em seu início, os resultados apresentados aqui abrem perspectivas para o entendimento das heteroestruturas que o envolvem. É nosso objetivo continuar o estudo das propriedades ópticas dos nitretos investigando as heteroestruturas mencionadas acima.

# Referências bibliográficas

- [1] J. W. Orton, C. T. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1 (1998).
- [2] J. Y. Duboz, *phys. stat. sol. (a)* **176**, 5 (1999).
- [3] R. Juza, H. Hahn, *Zeitsehr, Anorgan. Allgem. Chem.* **259**, 282 (1938).
- [4] H. G. Grimmeiss, H. Koelmans, *Z. Naturforsch* **14A**, 264 (1959).
- [5] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [6] J. I. Pankove, E. A. Miller, J. E. Berkeyhe, *RCA Rev.* **32**, 383 (1971).
- [7] J. I. Pankove, E. A. Miller, J. E. Berkeyhe, *Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions*, (ed. Ferd Willians), Plenum, New York (1972).
- [8] S. Nakamura, N. Iwasa, S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L797 (1995).
- [9] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kyoku, Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L79 (1995).
- [10] A. P. Lima, A. Tabata, J. R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schöttker, T. Frey, D. J. As , K. Lischka, *J. Crystal Growth* **201/202**, 396 (1999).

- [11] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. J. As, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [12] A. Tabata, R. Enderlein, J. R. Leite, S. W. da Silva, J. C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt, K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **79**, 4143 (1996).
- [13] A. Tabata, A. P. Lima, J. R. Leite, V. Lemos, D. Schikora, B. Schöttker, U. Köhler, D. J. As, K. Lischka, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 318 (1999).
- [14] J. R. L. Fernandez, V. A. Chitta, E. Abramof, A. Ferreira da Silva, J. R. Leite, A. Tabata, D. J. As, T. Frey, S. Schikora, K. Lischka, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **595**, W3-40 (2000).
- [15] A. Tabata, J. R. Leite, A. P. Lima, E. Silveira, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1095 (1999).
- [16] E. Silveira, A. Tabata, J. R. Leite, R. Trentin, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3602 (1999).
- [17] V. Lemos, E. Silveira, J. R. Leite, A. Tabata, R. Trentin, L. M. R. Scolfaro, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3666 (2000).
- [18] A. Tabata, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 769 (2002).

- [19] O. Husberg, A. Khartchenko, D. J. As, H. Vogelsang, T. Frey, D. Schikora, O. C. Noriega, A. Tabata, J. R. Leite, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1243 (2001).
- [20] T. Frey, D. J. As, M. Bartels, A. Pawlis, K. Lischka, A. Tabata, J. R. L. Fernandez, M. T. O. Silva, J. R. Leite, C. Haug, R. Brenn, *J. Appl. Phys.* **89**, 2631 (2001).
- [21] Yu. A. Pusep, M. T. O. Silva, J. R. L. Fernandez, V. A. Chitta, J. R. Leite, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **91**, xxx (2002).
- [22] J. R. L. Fernandez, A. Tabata, V. A. Chitta, D. J. As, T. Frey, O. C. Noriega, M. T. O. Silva, E. Abramof, D. Schikora, K. Lischka, J. R. Leite, *Proceedings of the International Workshop on Nitride Semiconductors*, 2002, IPAP Conference Series 1 p. 666.
- [23] J. I. Pankove, T. D. Moustakas, *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, San Diego, vol. **50** (1998)
- [24] S. Strite, H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10(4)**, 1237 (1992).
- [25] A. Pimenta Lima, "Crescimento por MBE: Super-redes de GaAs com dopagem planar de Si e Nitretos cúbicos do grupo III (GaN e InN)", tese de doutorado, Instituto de Física da USP, São Paulo, 1999.
- [26] D. J. As, K. Lischka, *phys. stat. sol. (a)* **176**, 475 (1999).
- [27] J. I. Pankove, T. D. Moustakas, *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, San Diego, vol. **57** (1999).

- [28] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York, 1975.
- [29] C. G. Pantano, "Secondary Ion Mass Spectroscopy", *Metals Handbook*, Am. Soc. Metals, **10**, 610 (1986).
- [30] J. Singh, "Semiconductor Optoelectronics", *Physics and Technology*, McGraw-Hill International Editions, New York, 1995.
- [31] V. C. Montanher, "Propriedades Óticas de Heteroestruturas Semicondutoras de AlGaAs/GaAs", dissertação de mestrado, Instituto de Física da USP, São Paulo, 1997.
- [32] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, David J. Smith, W. J. Choyke, H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 1924 (1991).
- [33] G. Ramírez-Florez, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Mártinez, R. C. Powell, J. E. Greene, *Phys. Rev.* **B50**, 8433 (1994).
- [34] J. Menninger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, K. Ploog, *Phys. Rev.* **B53**, 1881 (1996).
- [35] J. Menninger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 836 (1996).
- [36] D. J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schöttker, D. Schikora, K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1311 (1997).
- [37] J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2067 (1997).
- [38] X. L. Xu, C. D. Beling, S. Fung, Y. W. Zhao, N. F. Sun, T. N. Sun, Q. L. Zhang, P. C. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 152 (2000).

- [39] C. Wang, D. J. As, B. Schöttker, D. Schikora, K. Lischka, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 161 (1999).
- [40] U. Strauß, H. Tews, H. Riechert, R. Averbeck, M. Schienle, B. Jobst, D. Volm, T. Streibl, B. K. Meyer, W. W. Rühle, *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 637 (1997).
- [41] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [42] R. Pässler, *phys. stat. sol. (b)* **200**, 155 (1997).
- [43] R. Pässler, *phys. stat. sol. (b)* **216**, 975 (1999).
- [44] K. P. Korona, A. Wysmolek, K. Pakula, R. Stepniewski, M. Baranoswki, I. Grzegory, B. Lucznik, M. Wroblewski, S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 788 (1996).
- [45] G. B. Ren, D. J. Dewsnip, D. E. Lacklison, J. W. Orton, T. S. Cheng, C. T. Foxon, *Mat. Science and Engineering* **B43**, 242 (1997).
- [46] B. K. Meyer, D. Volm, A. Graber, H. C. Alt, T. Detchprohm, A. Amano, I. Akasaki, *Solid State Communications* **95(9)**, 597 (1995).
- [47] D. M. Eagles, *J. Phys. Chem. Solids* **16**, 76 (1960).
- [48] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, M. Hegems, *Phys Rev.* **B4**, 1211 (1971).
- [49] José Rafael León Fernández, "Propriedades elétricas e vibracionais de nitretos cúbicos do grupo III", tese de doutorado, Instituto de Física da USP, São Paulo, 2001.
- [50] E. Burstein, *Phys. Rev.* **83**, 632 (1954).

- [51] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London* **B67**, 775 (1954).
- [52] D. J. As, T. Simonsmeier, J. Busch, B. Burchardt, B. M. Meyer,  
*MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G 3.24 (1999).