

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

**Uma Contribuição para Caracterização de Níveis de Energia de
Impurezas em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ tipo n**

Fábio Garcia Gatti

OK

USP/IFSC/SBI



8-2-001319

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos
para a obtenção do título de mestre em Física Aplicada

Orientador Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

São Carlos

2000

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Gatti, Fábio Garcia

"Uma contribuição para Caracterização de Níveis de energia de Impurezas em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ tipo n."

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos - USP, 2000

Páginas : 102

Área: Física Aplicada

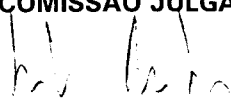
Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

1- Fotocondutividade persistente 2 - Espalhamento de Takimoto 3 - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$



**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FÁBIO
GARCIA GATTI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29 DE MARÇO DE 2000**

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi/UNESP



Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães/IFSC-USP



Prof. Dr. Yuri A Pusep/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Pablo Venegas e a André Malvezzi por me ajudarem a superar alguns entraves computacionais e fotográficos.

A Renato Ghiotto pelas boas discussões na graduação, que me fizeram ter confiança no caminho a pós.

A Evandro Morais que foi meu fiel companheiro de laboratório, sem o qual a coleta de algumas medidas se tornariam impraticáveis.

A Wladerez que nunca me deixou ilhado em Bauru.

A meu orientador Luis Vicente de Andrade Scalvi, que perdeu noites de sono deliberando sobre minha dissertação; sem o qual toda essa pesquisa se tornaria manca. Também pela possibilidade de usar o equipamento em Bauru.

A meus irmãos e a Mila.

Obviamente a Sandra, minha noiva e futura esposa (patroa), (que me mataria se a esquecesse neste momento) pois sua ajuda nos momentos finais foi imprescindível.

A CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

A meus pais, por tornarem possível minha caminhada na pós-graduação.

E finalmente a um homem que enquanto esteve presente trabalhou com o propósito de se tornar inesquecível para mim, meu avô.

ÍNDICE

Lista de Tabelas e Figuras.....	i
Notação.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
Introdução.....	1

Capítulo I

1.1 – Considerações Gerais sobre $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	4
1.2 - Centro DX.....	8
1.3 - Modelo de Chadi e Chang.....	13
1.4 - Vacância de Arsênio (As).....	17

Capítulo II – Espalhamento de Elétrons em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

2.1 – Espalhamento devido a Impurezas Ionizadas.....	20
2.11 – Aproximação de Bohr.....	22
2.12 – Aproximação de Conwell-Weisskopf.....	24
2.13 – Aproximação de Brooks-Herring.....	26

2.14 – Aproximação de Takimoto.....	30
2.2 – Espalhamento Polar Ótico.....	40
2.3 – Espalhamento devido a Dipolos em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	42
2.4 – Outras Equações Envolvidas na Simulação do Decaimento da Fotocondutividade Persistente.....	47
 Capítulo III – Enfoque Experimental	
3.1 – Sobre as amostras.....	50
3.2 – Fotocondutividade (Aspectos Teóricos).....	54
3.3 – Montagem Experimental.....	56
 Capítulo IV – Resultados	
4.1 – Energia de Ativação.....	59
4.2 – Dados sobre Fotocondutividade.....	66
4.3 – Decaimento da Fotocondutividade Persistente.....	79
 Conclusão	 92
Apêndice 1.....	96
Apêndice 2.....	98
Apêndice 3.....	99
Referências.....	100

LISTA DE TABELAS

	Páginas
TABELA 2.1 – valores das aproximações pelo pico de raiz de três da integral de Takimoto, valores da integral sem aproximação e erro entre ambas.....	33
TABELA 2.2 – Fator de correção da equação (2.31).....	41
TABELA 4.1 – Energia do pico da derivada em função da temperatura.....	78
TABELA 4.2 – dados das variáveis presentes nas simulações de decaimento da fotocondutividade.....	92

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Constante de rede em função da composição de Al.....	4
FIGURA 1.2 - Valores de energia do mínimo dos vales Γ , L e X. As linhas tracejadas indicam as posições relativas do centro DX.....	5
FIGURA 1.3 – Temperatura de Debye em função da composição para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [1].....	7
FIGURA 1.4 – Diagrama de energias envolvidas nas transições de carga do centro DX	8

FIGURA 1.5 – Energia de ligação do nível doador predominante de Si em $Al_xGa_{1-x}As$ em função de Al.	9
FIGURA 1.6 – Diagrama da coordenada configuracional	10
FIGURA 1.7 – Distorção da rede em torno do átomo doador, modelo de Chadi e Chang	15
FIGURA 1.8 – Distorção da rede ocasionada pelo Si, modelo de Chadi	16
FIGURA 1.9 – Vacância de arsênio em $Al_xGa_{1-x}As$	18
FIGURA 2.1 – Mobilidade em função da temperatura em amostra de $Al_{0.32}Ga_{0.68}As$, comparando a mobilidade de Takimoto com a mobilidade de Brooks-Herring.....	35
FIGURA 2.2 – Mobilidade em função da temperatura para amostra de gap indireto, comparando as mobilidades de Takimoto e Brooks Herring, para concentração de elétrons livres de $1,9 \times 10^{23} (m^{-3})$. No detalhe vemos as comparações de ambas as mobilidades mas com $n = 5 \times 10^{21} (m^{-3})$	36
FIGURA 2.3 – Concentração de elétrons livres em função de $1000/temperatura$ para amostra de $Al_{0.56}Ga_{0.44}As$, levando em conta as aproximações já descritas para a mobilidade de Takimoto; tal figura foi gerada baseada em dados experimentais obtidos de resistência.....	37
FIGURA 2.4 – Concentração de elétrons livres em função de $1000/T$ para amostra de $Al_{0.32}Ga_{0.68}As$, também sendo gerada baseando-se em dados experimentais de resistência.....	38
FIGURA 2.5 – Mobilidade em função da temperatura para amostra de $Al_{0.56}Ga_{0.44}As$ com $n = 5 \times 10^{21} m^{-3}$, sendo usado a aproximação do pico de $\sqrt{3}$ na obtenção da curva de mobilidade de Takimoto.....	39
FIGURA 2.6 – Mobilidade em função da temperatura em amostra de $Al_{0.56}Ga_{0.44}As$ com $n = 1,9 \times 10^{23} m^{-3}$, em relação a figura 2.5, sendo a curva de Takimoto obtida pela aproximação do pico de $\sqrt{3}$. Também no detalhe vemos que Brooks-Herring começa a divergir à baixas temperaturas conforme elevamos n.....	39

FIGURA 2.7 – Dependência da mobilidade com a temperatura devida a diferentes tipos de espalhamento em GaAs	42
FIGURA 3.1 – Diagrama da disposição das camadas crescidas por MBE.....	51
FIGURA 3.2 – Diagrama de bandas energia da junção metal-semicondutor(n)	53
FIGURA 3.3 – Foto dos aparelhos usados nas medidas existentes na dissertação....	57
FIGURA 3.4 – Esquema experimental do sistema de medidas.....	57
FIGURA 3.5 – Circuitos utilizados durante coleta de dados. (a) medição de corrente; (b) medição de voltagem, sendo ligado em série uma resistência de $1M\Omega$	59
FIGURA 4.1 - Concentração de elétrons livres por 1000/temperatura, dados colhidos com a amostra no escuro. Detalhe amostra de gap direto também livre de luz. As energias são calculadas em meV.....	63
FIGURA 4.2 – Concentração de elétrons livres por 1000/Temperatura. Resultados obtidos usando o espalhamento de impurezas ionizadas de Brooks-Herring. No detalhe amostra de gap direto; estando ambas as amostras no escuro.....	64
FIGURA 4.3 - Fotocondutividade em função da energia em amostra de gap direto a 150 K. No detalhe os resultados à 120 K, estamos analisando de maneira qualitativa, devido as unidades serem arbitrárias.....	67

FIGURA 4.4 - Corrente em função da energia $T=12$ K, no qual podemos ver que a excitação dos elétrons não cessa, devido a fotocondutividade persistente a baixa temperatura. Amostra de gap direto.....	68
FIGURA 4.5 - Fotocondutividade em função do comprimento de onda em amostra de gap indireto a $T=85$ K. Detalhe – fotocondutividade a $T=70$ K.....	69
FIGURA 4.6 - fotocondutividade a 100 K.....	70
FIGURAS 4.7 - Fotocondutividade à 150 K. Detalhe, Fotocondutividade à 170 K.....	70
FIGURA 4.8 - Fotocondutividade por comprimento de onda, no infravermelho, com filtro de Si.....	72
FIGURA 4.9 - Derivada da fotocorrente a $T=150$ K, para gap direto.....	73
FIGURA 4.10 - Derivada da fotocorrente a $T=150$ K, gap indireto.....	74
FIGURA 4.11 - Gráfico da energia vezes a condutância, ambas ao quadrado pela energia. Ocorre uma extrapolação a fim de determinarmos o valor do bandgap do material que conforme indica a figura é de gap indireto e está a $T=150$ K. Partimos da premissa de que a absorção ótica é proporcional a condutância. O valor de bandgap encontrado conforme indica a seta é de 2,00 eV.....	78
FIGURAS 4.12 (a) e 4.12 (b) , respectivamente - Dados experimentais sobre o decaimento a $T=80$ K e $T=95$ K.....	80
FIGURA 4.13 – Curvas teórica e experimental usando no programa hipótese de formação de dipolos DX^- e d^+ para amostra de gap direto a temperatura de 80 K....	81

FIGURA 4.14 - Mobilidade total, mobilidade por impurezas ionizadas e mobilidade de μ dipolo para $T=90$ K, raio = 35×10^{-10} m.....85

FIGURA 4.15 - Mobilidade total, mobilidade por impurezas ionizadas e mobilidade de dipolo para $t=90$ k, raio de $5,6 \times 10^{-10}$ m.....85

FIGURA 4.16 - Curvas experimental e teórica para $T=80$ K, com concentração de elétrons livres inicial $(n_0)=3,21 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ e concentração de vacâncias inicial $(C_{vas_0})=4,8 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$86

FIGURA 4.17 - Curvas experimental e teórica para $T=85$ K, com concentração de elétrons livres inicial de $2,41 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ e concentração inicial de vacâncias de $2,43 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$87

FIGURA 4.18 - Curvas teórica e experimental do decaimento eletrônico sendo medido através da corrente para $T=90$ K, concentração de elétrons livres de $2,15 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ e concentração inicial de vacâncias de $5,5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$87

FIGURA 4.19 - Curvas experimental e teórica da corrente devida ao decaimento de elétrons para $T=95$ K, concentração de elétrons livres de $3,75 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ e concentração inicial de vacâncias de $2,75 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$88

FIGURA 4.20 - Curvas teórica e experimental do decaimento da fotocondutividade persistente para $T=100$ K e concentração inicial de elétrons livres de $1,67 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ e concentração inicial de vacâncias de $1,70 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$88

FIGURA 4.21 - Dados de resistência por temperatura para a amostra de gap direto, com incidência de luz monocromática de $\lambda=900$ nm.....90

NOTAÇÃO

E_g^{Γ} - Energia de gap para vale Γ

E_g^X - Energia de gap para vale X

E_g^L - Energia de gap para vale L

$\rho(x)$ - densidade do cristal

x - composição da amostra

θ_D - temperatura de Debye

a - constante de rede

M - massa reduzida

E_d - energia de ligação

E_{at} - energia para emissão pelo centro DX

E_c - barreira de energia para captura pelo centro DX

E_0 - energia ótica de ionização do centro DX

E_G - gap de energia

d^0 - estado de carga da impureza doadora

d^+ - estado de carga da impureza doadora

Ω - volume do cristal

σ_c - seção de espalhamento

e - carga do elétron

h - constante de Planck

k_B - constante de Boltzmann

μ - mobilidade

τ - tempo de relaxação

m^* - massa efetiva

ε - constante dielétrica

F_i - integral de Fermi-Dirac

N_{ii} - concentração de impurezas ionizadas

N_{dop} - concentração de dopagem

n - concentração de elétrons livres

σ - condutividade

χ - afinidade eletrônica

ϕ_m - função trabalho do metal

ϕ_S - função trabalho do semiconductor

E_F - energia de Fermi

α - coeficiente de absorção ótica

ρ - resistividade

N_d - concentração de doadores

N_a - concentração de aceitadores

G - condutância

RESUMO

Neste trabalho apresentamos medidas de fotocondutividade, decaimento da fotocondutividade persistente, resistência em função da temperatura em amostras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de gap direto e indireto, dopadas com Si. Comparamos as teorias de Brooks-Herring e Takimoto, ambas referentes ao espalhamento por impurezas ionizadas, e sua aplicabilidade para nosso material. Interpretamos a presença de um estado de energia intermediário nos cálculos da energia de ativação baseado nos resultados de concentração de elétrons livres em função da temperatura, como devido ao defeito D^\cdot . Nos resultados de decaimento da fotocondutividade persistente no intervalo de 80 – 100K, contamos com a contribuição do espalhamento por dipolos e propomos o par $\text{d}^+ - \text{V}_{\text{As}}^-$ como os responsáveis pela formação destes dipolos e conseqüente melhoria do ajuste da simulação numérica.

ABSTRACT

In this work, we show results of photoconductivity, decay of persistent photoconductivity, resistance \times temperature in Si doped direct and indirect bandgap $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. We compare Brooks-Herring and Takimoto theories, both in reference to ionized impurity scattering applied to our material. We interpret the intermediate state in our calculation of activation energy as a D^- defect. In the numerical simulation of decay of persistent photoconductivity in the range 80-100 K, we propose the dipole pair $d^+ - V_{\text{As}}^-$ as responsible for the fitting improvement, when the dipole scattering is taken into account.

INTRODUÇÃO

A principal motivação para realizar esta dissertação, foi a de completar informações referentes aos fenômenos que influem no mecanismo de transporte em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Para isso contamos com duas amostras de gap direto e indireto dopadas com silício; sendo uma de gap direto e outra de gap indireto.

O centro DX faz parte de nosso trabalho como um dos defeitos que atuam nas propriedades de transporte do material. Tal defeito fora bastante estudado nos anos 80 por vários pesquisadores, o qual tem sua modelagem mais aceita feita por Chadi e Chang. Este nível seria formado a partir de uma grande relaxação da rede causada pela presença do Si. Este que estaria ocupando a posição substitucional passaria a posição intersticial após a captura de dois elétrons. Falaremos com maior detalhe deste defeito no capítulo I.

Uma particularidade muito importante advinda do defeito acima citado é a fotocondutividade persistente (PPC) que não é nada mais que o “congelamento” de elétrons na banda de condução a baixas temperaturas, devido a presença de uma barreira térmica de ativação.

Neste estudo realizamos experimentos de fotocondutividade, resistência por temperatura e decaimento de elétrons da banda de condução aprisionados pela fotocondutividade persistente. Também utilizamos recursos de simulação através de cálculos auto-consistentes.

Serão discutidas as possibilidades de uma interpretação dos dados obtidos em laboratório, o que nos possibilitou trabalhar com a energia de ativação (ou seja, a distância do estado de carga dominante do centro DX até a banda de condução), pois até a então contávamos na literatura com um estado raso e outro profundo no bandgap de energia, fato que segundo nossas medidas precisava ser adicionado de mais um nível ao qual chamamos de nível intermediário.

É também discutido a questão das mobilidades consideradas em nossos cálculos, principalmente as diferenças entre as mobilidades de Takimoto e Brooks-Herring, que tratam de espalhamento devido a impurezas ionizadas. Também avaliamos a mobilidade devido a dipolos, que indiretamente afeta nos cálculos da concentração de elétrons livres (n). A presença de dipolos em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, inicialmente prevista por O'Reilly em 1989, recentemente foi identificada por trabalhos do nosso grupo de pesquisa.

Outro ponto que tratamos, foi a tentativa de descrever o estado intermediário, dando-o uma interpretação que se encaixaria num modelo já anunciado por Chadi como uma outra possível relaxação da rede, com a diferença de que nesta quem relaxa são os átomos vizinhos ao átomo de Si, tal defeito é conhecido por D^+ .

Esperamos ter contribuído na interpretação do defeito D^+ , com o intuito de que este trabalho sirva de impulso ao estudo de materiais dopados com outro elementos, como por exemplo $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dopado com terra-rara, ou materiais crescidos de forma diferente do estudado, visto que as amostra aqui estudadas foram crescidas por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE). Quanto mais completo o estudo

sobre os defeitos e seus estados de carga, maior a compreensão que teremos do $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dopado com elementos ainda desconhecidos.

No capítulo I faremos consideração gerais sobre $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, DX , D^- e vacâncias de arsênio, com a intenção de que o leitor situe-se melhor no assunto, introduzindo as principais características dos assuntos posteriormente tratados. No capítulo II, discutiremos os tipos de mobilidades e principalmente o por que de optarmos no caso de mobilidade devido a impurezas ionizadas, pelo método de Takimoto ao invés do método de Brooks-Herring. No capítulo III, comentamos sobre as amostras, explicamos o aparato experimental do qual fez parte para a obtenção de dados e falamos brevemente sobre a fotocondutividade em âmbito teórico. No capítulo IV, discutimos os resultados, principalmente nosso modelo de espalhamento com dipolos o qual produziu resultados significativos quando consideramos a participação de vacâncias de As na formação destes dipolos.

CAPÍTULO I

1.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Hoje é notória a importância da liga ternária $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ no uso de dispositivos para sistemas digitais de alta velocidade e dispositivos opto-eletrônicos; mas as investigações começaram com GaAs, cujo gap direto era o maior atrativo para dispositivos opto-eletrônicos.

A estrutura do $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ é do tipo zinc-blend, onde o parâmetro de rede varia linearmente com a composição (x) da amostra, conforme mostra a figura 1.1.

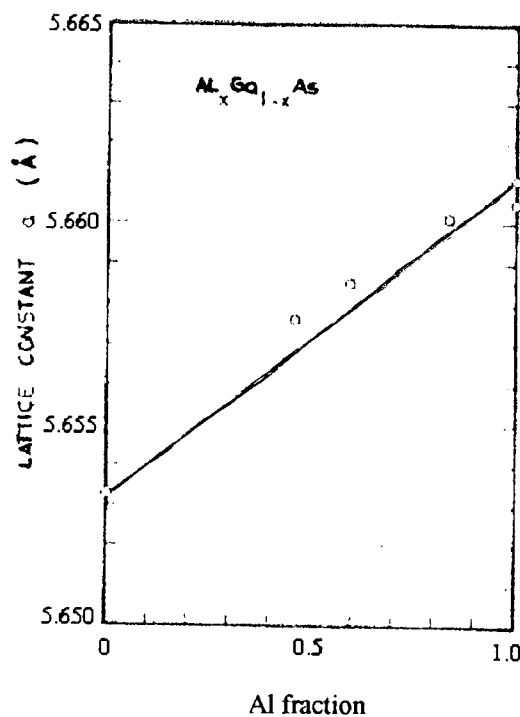


FIGURA 1.1 – Constante de rede em função da composição de Al[1]

A densidade do cristal, também é uma função da composição (x) da amostra, conforme indica a equação 1.1

$$\rho(x) = 5.36 - 1.6x \quad (1.1)$$

Na figura 1.2 notamos o escalonamento das bandas Γ , L e X conforme variamos a composição, assim como também depende de x os valores da energia do gap em relação a Γ , L e X. [1]

$$E_g^{\Gamma}(x) = 1.425 + 1.155x + 0.37x^2 \quad (1.2)$$

$$E_g^X(x) = 1.911 + 0.005x + 0.245x^2 \quad (1.3)$$

$$E_g^L(x) = 1.734 + 0.574x + 0.055x^2 \quad (1.4)$$

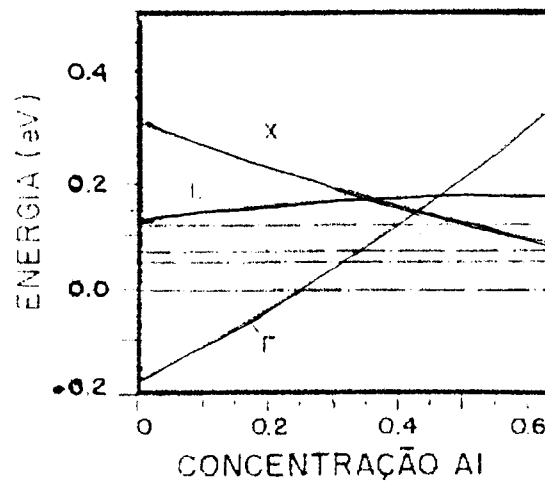


Figura 1.2 - Valores de energia do mínimo dos vales Γ , L e X. As linhas tracejadas indicam as posições relativas do centro de massa das bandas. [2]

Na figura 1.2 vemos quatro linhas tracejadas que referem-se aos 4 níveis energéticos do centro DX (defeito que será explicado na seção 1.2), estes quatro níveis são justificados pois o Si pode possuir de 0 a 3 átomos de alumínio como vizinhos próximos. O nível de referência (igual a zero) é tomado como sendo o de energia mais baixa. Vemos que para uma composição de alumínio próxima a 0,45 o mínimo da banda Γ encontra o mínimo da banda X, ou seja, a transição neste ponto deixa de ser direta para tornar-se indireta. Também é necessário notar que para concentrações de alumínio menores que 0,22 o centro DX passa a ser ressonante na banda de condução.

A temperatura de Debye é um parâmetro muito usado em problemas de física de estado sólido porque está relacionada com a vibração da rede. É do modelo de Debye para calor específico (onde os átomos são substituídos pelos modos de vibração elásticos do sólido como um todo) que surge esta temperatura. A temperatura de Debye para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ apresenta uma fraca linearidade com a composição x . A fórmula 1.5 conhecida como fórmula de Steigmeier [3] é usada para obter a temperatura de Debye usando parâmetros como massa atômica e constante de rede [4].

$$\theta_D = (4.19 \times 10^{-8} / \sqrt{a^3 M}) \sqrt{C_{11}/C_0} f(r_1, r_2) \quad (1.5)$$

onde :

$a \Rightarrow$ constante da rede

$M \Rightarrow$ massa redizida

$r_1 = (C_{11} - C_{12})/C_{11}$

$r_2 = C_{44}/C_{11}$

C_0, C_{11}, C_{12} e $C_{44} \Rightarrow$ constantes de redução elástica de Keyes
que são estimadas empiricamente

$f(r_1, r_2) \Rightarrow$ média da velocidade do som no espaço k

Foi possível obter a temperatura de Debye para liga de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ através da figura 1.3 a qual foi utilizada em nossos cálculos, ressaltando que esta figura é derivada da equação 1.5.

Obviamente esta liga requer um dopante, sendo um dos mais usados o Si, o Telúrio também tem sido bastante estudado [5]. Recentemente tem havido um grande interesse para a dopagem com terras-raras, principalmente Érbio e Itérbio, um casamento que a indústria de telecomunicações vê com bons olhos, pois a resposta ótica independe da matriz hospedeira, sendo $\lambda = 1.54\mu\text{m}$ para o Er e $\lambda = 1\mu\text{m}$ para o Yb, no primeiro caso coincide com o mínimo de absorção de fibras óticas [6, 7].

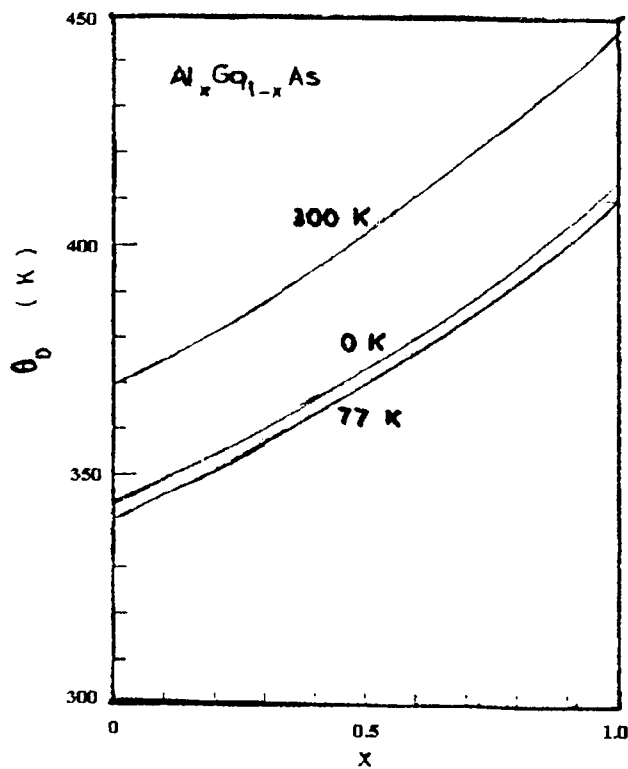


Figura 1.3 – Temperatura de Debye em função da composição para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ para diferentes temperaturas [1].

1.2 CENTRO DX

O centro DX é um defeito que se encontra nas ligas III-V, como por exemplo, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ que é alvo de estudo nesta dissertação. Tal defeito é de inegável importância na confecção de dispositivos como transistores, pois este defeito controla a condutividade do material quando $x > 0,22$, pois para valores menores que 0,22, o defeito é ressonante na banda de condução com o vale Γ . [8, 9]

O nome DX foi dado em 1977 por Lang e colaboradores [10, 11], no qual o termo D era devido a um átomo doador e o X um defeito de rede desconhecido, possivelmente uma vacância de As, como se pensava na época.

É necessário entender as energias que estão associadas a tal defeito, estas energias estão dispostas conforme a figura 1.4 abaixo. (diagrama das energias).

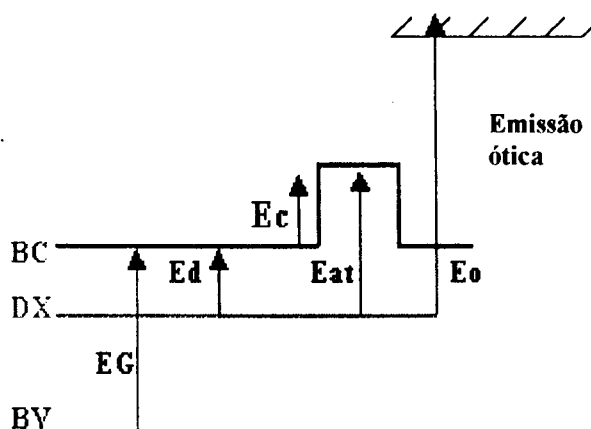


Figura 1.4 – Diagrama de energias envolvidas nas transições de carga do centro DX [12]

Onde:

E_d → energia de ligação dos doadores

E_{at} → energia de emissão térmica

E_c → energia de captura térmica

E_o → energia de ionização ótica

No caso da liga de $Al_xGa_{1-x}As$ a transição direta-indireta de energia se dá para composição de Al em torno de 0,45, o que pode ser verificado com a análise da figura 1.2, onde se constata o porque da energia de ligação do nível doador possuir um máximo em torno deste valor.

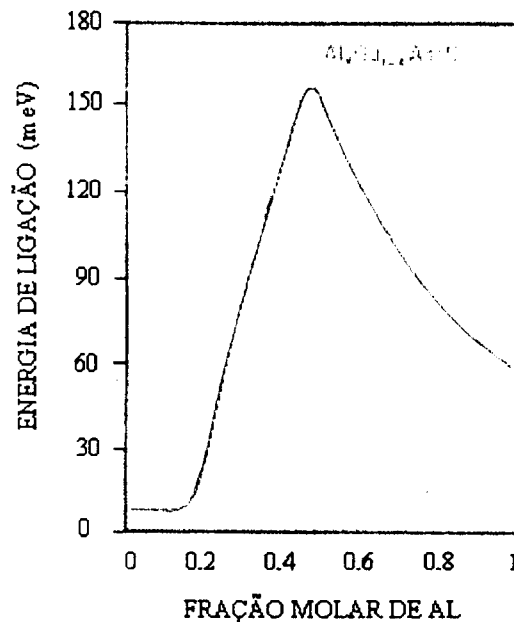


Figura 1.5 – Energia de ligação do nível doador predominante de Si em $Al_xGa_{1-x}As$ em função de Al. [12, 13]

Na figura 1.5 notamos que ocorre a queda da energia de ligação do nível doador para fração molar de alumínio menor que 0,45, o que pode ser entendido se recorrermos a figura 1.2 e observarmos a variação dos mínimos dos vales Γ e X com a concentração de alumínio. Para $x > 0,45$ o vale X passa a ser o responsável pelas propriedades de transporte, e este vale aproxima-se mais dos níveis energéticos do centro DX conforme aumentamos a fração de Al , explicando assim a queda na energia de ligação.

Desde então diversos modelos foram propostos para descrever o centro DX , os quais podem ser divididos basicamente em duas classes: grande e pequena relaxação da rede. A grande maioria dos trabalhos são favoráveis a grande relaxação, entre eles o modelo de Chadi e Chang que é o mais aceito e está descrito na seção 1.3.

Considerando que neste trabalho o objetivo principal não é estudar exclusivamente o centro DX , optamos por não descrever exaustivamente os modelos existentes sobre este defeito, mas sim tratar outros defeitos que são importantes como o centro D^{\cdot} (seção 1.4) e vacâncias de arsênio (V_{As}) (seção 1.5).

A figura 1.6 representa um diagrama de coordenada configuracional, onde a ordenada é uma representação da energia eletrônica mais energia de distorção do defeito.

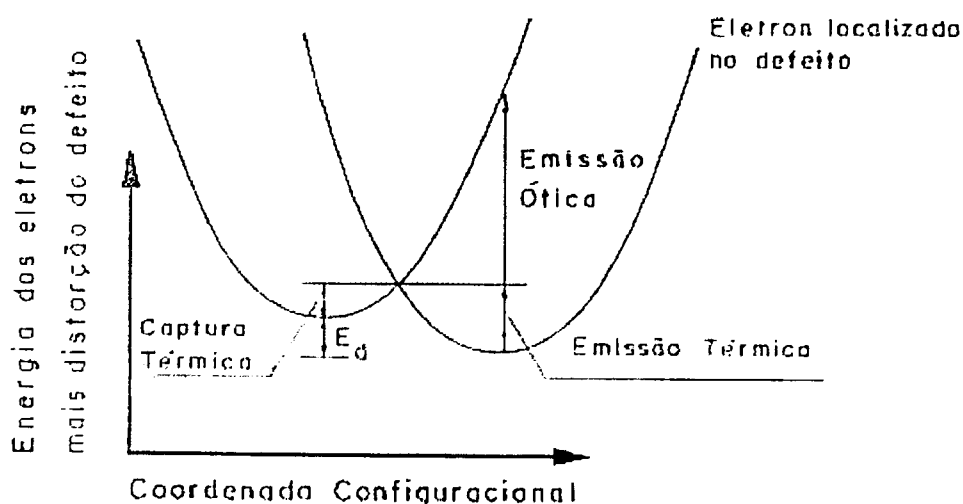


Figura 1.6 – Diagrama da coordenada configuracional [10]

O gráfico contendo a coordenada configuracional mostra claramente que há uma larga distorção da rede, uma vez que ocorre uma grande mudança na coordenada x . Podemos notar que a parábola da direita refere-se ao elétron localizado no centro DX, já a parábola da esquerda com o elétron deslocalizado na banda de condução. O indício de que há uma larga relaxação da rede, está no fato de que os elétrons que são excitados óticamente do centro DX passarão à banda de condução via transição vertical (seta).

Quando ocorre uma pequena relaxação da rede, temos que a transição vertical sempre se dá do mínimo de uma parábola para o mínimo da outra parábola com pouca ou nenhuma variação na coordenada x ; já no nosso caso temos a absorção vertical do mínimo da parábola inferior para a parábola superior, uma vez no mínimo da parábola superior não é possível por transição vertical que o elétron retorne a parábola inferior. A transição só irá ocorrer caso haja excitação térmica.

Para que um elétron preso ao centro DX possa ser emitido para a banda de condução (BC) pelo modo térmico, é necessário que a temperatura seja suficientemente alta para que o elétron mais distorção da rede possam superar a energia de ativação para emissão E_{at} . Do mesmo modo que também só será possível ao elétron preso metaestavelmente na BC voltar ao estado localizado se o mesmo possuir uma energia que supere a barreira de captura E_c .

Medidas de espectroscopia de transiente de nível profundo(DLTS) [14] confirmam o já mostrado na figura 1.2, de que em GaAs dopado com Si, sujeito a uma pressão hidrostática, o nível do centro DX é ressonante com a banda de condução e segue aproximadamente o mínimo do vale L.

Com relação a energia de captura térmica, trata-se de uma barreira pela qual os elétrons que se encontram na BC devem vencer para voltar ao estado de equilíbrio termodinâmico no centro DX. Ao contrário da energia de ativação térmica, a energia de captura é uma função da concentração de Al da amostra, mais precisamente, ela é inversamente proporcional a concentração de Al.

Para avaliar a energia de emissão térmica do centro DX em $Al_xGa_{1-x}As$ dopado com Si tem-se adotado muitas técnicas diferentes, por exemplo, Enriquez et. al.[15]utiliza técnicas de espectroscopia do transiente de níveis profundos (DLTS) e DLTS a capacitância constante, além de espectroscopia de admitância, sendo que esta última foi considerada mais apropriada por evitar os indesejáveis transientes, já que se trata de uma técnica de estado estacionário. Jia e Grimmeis [16] e Ghosh e Kumar [17] utilizando DLTS em trabalhos independentes obtém dois níveis dominantes do centro DX em $Al_xGa_{1-x}As$ com diferentes frações de Al. Detalhes

analisados a partir de transientes da fotocondutividade [18] a baixa temperatura revelam uma fotoionização em dois passos com um nível intermediário neutro (DX^0). O estado DX^0 , que já foi proposto por outros autores [19], apesar de termodinamicamente instável, tem um tempo de vida considerável a baixas temperaturas conforme foi constatado recentemente pelo nosso grupo de pesquisa[20]. O centro DX exerce influência na performance de diversos dispositivos, como por exemplo, em estruturas baseadas em dopagens delta [21].

Os termos d^0 , d^+ , DX^- , DX^0 , D^0 e D^- são estados de cargas do átomo doador, sendo a letra d (minúscula) relacionada ao doador na posição substitucional e a letra D (maiúscula) relacionada ao doador na posição intersticial na rede (com exceção do defeito D^- , onde é o átomo de Si que desloca os átomos vizinhos, portanto não se deslocando para uma posição intersticial). Óbvio que a partir dessas definições estaremos levando em conta que o modelo que assumimos trabalhar nesta dissertação é o que se refere a grande relaxação da rede (LLR).

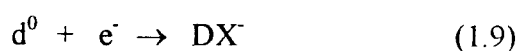
Apesar de alguns autores levantarem a hipótese da pequena relaxação da rede para explicar o centro DX, tal hipótese esmoesse quando levarmos em conta o grande deslocamento de Stokes que aparece via coordenada configuracional (Fig. 1.6)

1.3 O MODELO DE CHADI E CHANG

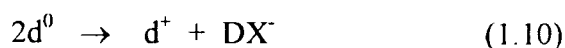
Chadi e Chang [22, 23]elaboram um modelo no qual um átomo doador se deslocaria na direção $\langle 111 \rangle$ (para o caso do dopante ser do grupo IV) após capturar

dois elétrons, ficando na posição intersticial, formando assim o centro DX. Segundo esse modelo, cada átomo doador dá origem a dois estados eletrônicos independentemente da composição da liga. Um destes estados é raso e deslocalizado, o outro localizado e profundo. Ainda complementam que DX tende a minimizar sua energia quando seu comportamento é U negativo, ou seja, apesar de capturar dois elétrons e de haver uma repulsão eletrostática entre estes, há uma superação desta pelo forte acoplamento elétron-fônon, pois os fônons compensam o potencial repulsivo U.

O centro DX é proposto como resultado das seguintes reações[23]:



A qual envolve a captura de dois elétrons livres. As duas reações resultam em uma equação global:



É possível ter uma idéia esquemática da distorção da rede segundo o modelo de Chadi e Chang pela figura 1.7 .

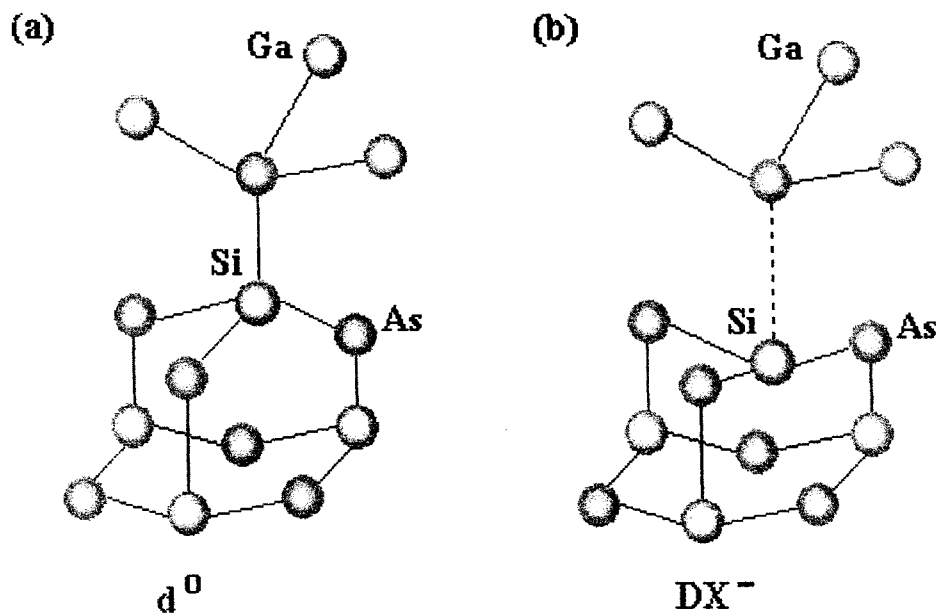


Figura 1.7 – Distorção da rede em torno do átomo doador. modelo de Chadi e Chang [22]

Assim o átomo de Si pode ter duas configurações em $Al_xGa_{1-x}As$; a primeira na condição de átomo substitucional e a segunda, de átomo intersticial. Na posição substitucional o átomo de Si encontra-se a 0,8 ângstrom acima do plano definido pelos 3 átomos de As. Já na posição intersticial, o Si encontra-se a 0,2 ângstrom abaixo do plano formado pelos 3 átomos de As [24].

CENTRO D^-

Trata-se de uma variação do defeito DX, envolve também a liga de $Al_xGa_{1-x}As$ e ao contrário do defeito DX, faz com que os átomos a sua volta da impureza, no caso do silício, sejam deslocados conforme mostra a figura 1.8.

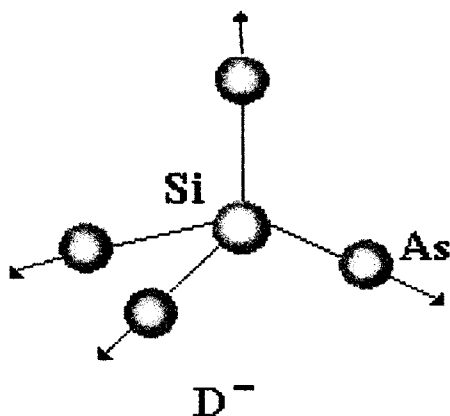
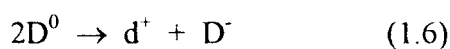


Figura 1.8 – Distorção da rede ocasionada pelo Si. modelo de Chadi [25], que desloca simetricamente os átomos vizinhos.

A diferença essencial entre estes dois centros são:

- Ao contrário do centro DX, o centro D^- tem um estado de carga neutro, ou seja um D^0 , estável.
- DX^- possui uma energia ótica de excitação maior que D^- [25] 0,8 contra 0,3 eV respectivamente (no entanto ainda não foram encontrados resultados experimentais que corroboram a hipótese de Chadi, que fora resultado de um cálculo de pseudo potencial).

As reações envolvendo este centro são:



D^- também é um defeito ressonante na banda de condução assim como é DX^- , mas com um pequeno detalhe, este último sai desta condição para $x > 0.22$, enquanto que D^- fica em torno de $x > 0,26 - 0,29$, o que nos leva a conclusão óbvia de que para altas concentrações de alumínio teremos os dois defeitos atuando no material. Sendo que o ponto chave para a distinção de ambos seria o fato de que a menor energia de excitação ótica estaria ligado ao centro D^- . Este defeito em nosso trabalho é de vital importância na interpretação de resultados envolvendo energia de ativação, fato que será comentado no capítulo IV.

1.4 VACÂNCIA DE As

Em linhas gerais, muitos dos defeitos nativos em semicondutores do tipo III-V tem a tendência de ser positivamente carregados caso o semicondutor seja do tipo-p e negativamente carregado se o semicondutor for do tipo-n. A mudança no estado de carga desses defeitos implica na redução da concentração de portadores livres [24].

Uma vacância é um defeito na rede cristalina, e ocorre quando há uma falta de um íon em um sítio de uma rede, que normalmente seria ocupado num cristal

perfeito. No nosso caso o defeito mais comum seria uma vacância de arsênio conforme mostra a figura 1.9.

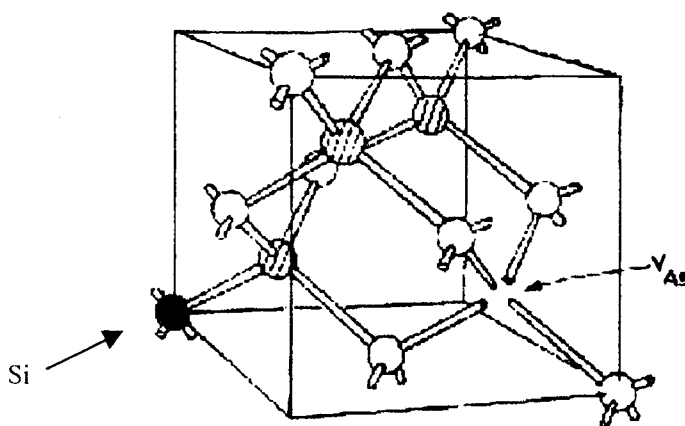


Figura 1.9 - Vacância de arsênio em $Al_xGa_{1-x}As$. Os íons sublinhados representam As e os sem preenchimentos, representam átomos de Ga e Al, distribuição aleatória.

Conforme já mencionado anteriormente, vacâncias de As fizeram parte nos primeiros modelos do centro DX. Posteriormente com o modelo de Chadi e Chang, esta hipótese foi desconsiderada, mas as vacâncias de arsênio, [26] mesmo assim continuam presentes no arseneto de gálio. Tais vacâncias não podem ser desconsideradas, mesmo com as amostras sendo crescidas por MBE, e esta é uma hipótese que lançaremos mão para explicações posteriores referentes a um modelo razoável da fotocondutividade persistente.

Na literatura não encontramos valores da energia de ionização da vacância de arsênio em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, mas levantamos a hipótese de seu comportamento não ser muito diferente do arseneto de gálio (GaAs). Este último possui energia de ionização da vacância de arsênio (V_{As}) próximo de 1,30 eV [27] em relação a banda de valência, o que a coloca próximo da banda de condução uma vez que o GaAs tem gap aproximadamente de 1,42 meV (300 K). Apesar de haver vacâncias de gálio presentes no GaAs não as levaremos em consideração uma vez que estas se encontram a 0,22 eV acima da banda de valência, sendo portanto mais relevantes em materiais do tipo p. Além disso o trabalho de Van Vechten [26] fala claramente da existência de vacâncias de As; as quais também foram muito consideradas em modelos anteriores do centro DX [10].

CAPÍTULO II

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS EM $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

2.1 ESPALHAMENTO POR IMPUREZAS IONIZADAS

Sabemos que a probabilidade que um elétron no estado k , seja espalhado num intervalo de tempo dt , é dado por dt/τ . Onde τ é o tempo entre colisões.

Podemos introduzir aqui, a expressão da seção de espalhamento σ_c . Se N é o número de centros espalhadores, cada um com uma seção de espalhamento σ_c , e a velocidade do elétron v , chegamos a conclusão que a probabilidade do elétron ser espalhado em um intervalo de tempo dt é $N.\sigma_c.v.dt$. Portanto:

$$\frac{dt}{\tau} = N.\sigma_c.v.dt \quad \text{onde,} \quad v = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right) \quad (2.1)$$

Daí:

$$\sigma_c = \frac{\hbar}{\tau.N. \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)} \quad (2.2)$$

Nós podemos escrever τ como [28]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{4\pi} \int_{k' z=-1}^1 \int (1-z) P(k', k) k'^2 dk' dz \quad (2.3)$$

Onde,

$P(k, k')$ \Rightarrow probabilidade de transição de um elétron do estado k para k' por unidade de volume

Ω \Rightarrow volume do cristal

Assim,

$$\sigma_c = \frac{\hbar}{N \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)} \frac{\Omega}{4\pi} \int_{k z=-1}^1 \int (1-z) P(k, k') k'^2 dk dz \quad (2.4)$$

Por outro lado, atacando o problema de transporte, nos concentramos agora na determinação da função de distribuição, a qual pode ser envolvida na equação de Boltzmann, abaixo:

$$\left(\frac{\varepsilon e}{\hbar} \right) \cdot \nabla_k f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) \quad (2.5)$$

Onde,

$\nabla_k \Rightarrow$ gradiente no espaço k que indica a taxa de variação de f devido as colisões

$\varepsilon \Rightarrow$ Campo elétrico

$e \Rightarrow$ carga do elétron

Outra forma de escrever a equação (2.5) é [28]:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = \frac{f(\mathbf{k}) - f_0(E)}{\tau} \quad (2.6)$$

$f_0 \Rightarrow$ função distribuição de Fermi-Dirac no equilíbrio termodinâmico

Onde,

$$f(\mathbf{k}) = f_0(E) - \frac{e\hbar\varepsilon}{m^*} k \Phi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \cos \theta \quad (2.7)$$

$f(\mathbf{k}) \Rightarrow$ função de distribuição de Fermi-Dirac

$\theta \Rightarrow$ ângulo polar, uma vez que adotou-se o sistema de coordenadas esféricas para \mathbf{k} , com o eixo polar ao longo de ε .

Igualando as equações (2.5) e(2.6) e retendo alguns termos:

$$\Phi(E) = \frac{m^* \tau}{\hbar^2 k} \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right) \quad (2.8)$$

Daí, temos a mobilidade μ dada por [29]:

$$\mu = \frac{e \langle \tau \rangle}{m^*} \quad (2.9)$$

2.1.1 APROXIMAÇÃO DE BOHR

Para determinar a mobilidade, passamos a enxergar o problema da transição de probabilidade $P(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ para o espalhamento de impurezas ionizadas.

A aproximação propriamente dita, consiste em considerar os termos de 1ª ordem do potencial de interação entre a partícula e o centro espalhador. Devido a esta aproximação e a teoria de perturbação dependente do tempo para bandas parabólicas, temos:

$$p(k, k') = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N_{ii} e^2}{\Omega} V(q)^2 \delta(E' - E) \quad (2.10)$$

Onde,

$\delta(E-E')$ \Rightarrow Delta de Dirac

E' \Rightarrow Energia do elétron em k'

E \Rightarrow Energia do elétron em k

Ω \Rightarrow Volume do cristal

$V(q)$ \Rightarrow Transformada de Fourier do potencial da impureza

N_{ii} \Rightarrow concentração de impurezas ionizadas

$$V(q) = \int V(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (2.11)$$

De maneira randômica, consideramos N_{ii} centros de espalhamento por unidade de volume, e a estes assumimos como espalhadores independentes. A probabilidade de transição, é uma função do potencial $V(q)$ relacionado a transformada de Fourier do potencial da impureza. Obviamente que as considerações sobre os potenciais a serem adotados foram evoluindo; mostraremos algumas aproximações neste capítulo.

2.1.2 APROXIMAÇÃO DE CONWELL-WEISSKOPF (CW)

Nesta aproximação adota-se o potencial devido ao átomo de impureza com carga Ze [30], como sendo o potencial coulombiano.

$$V(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon r} \quad (2.12)$$

Com este potencial enxergamos a partícula de maneira clássica, ou seja, com posição e momentum bem definidos. Podemos fazer tais suposições levando em conta que a densidade de impurezas seja baixa; pois assim o pacote de onda das funções de Bloch e sua extensão espacial, será muito menor que a distância entre as impurezas.

Deste modo, a transformada de Fourier do potencial acima será:

$$V(q) = \frac{Ze}{q^2 \epsilon} \quad (2.13)$$

Se considerarmos que τ é o tempo entre uma e outra colisão, e substituímos (2.13) em (2.10), e (2.10) em (2.3), obteremos a seguinte expressão

$$\frac{1}{\tau} = \frac{N_{ii} Z^2 e^4 E^{-\frac{3}{2}}}{16\sqrt{2}\pi \epsilon m^*} \int_{-1}^1 \frac{dz}{1-z} \quad (2.14)$$

Nota-se claramente que a integral diverge para $z = 1$, ou seja, para um ângulo de espalhamento zero. Isto refere-se ao caso de o elétron passar longe do potencial a ser estudado, passando assim perto de outros centros espalhadores.

Logo o elétron só viria a ser espalhado por um centro particular se este estivesse a uma distância $b=d/2$ daquele centro. A solução deste problema fora encontrada [31] alterando os limites de integração da equação (2.14), mais precisamente o limite superior, mudando-o para $\cos \beta_0$.

Onde

$$\operatorname{tg} \beta_0 = \frac{ZeN_{ii}^{1/3}}{4\pi\epsilon E}$$

Assim obtemos a equação para a relaxação de Conwell-Weisskopf (CW) [31]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{N_{ii} Z^2 e^4}{16\sqrt{2}\pi\epsilon^2 m^{*2}} E^{-3} \ln \left(1 + \frac{16\pi^2 \epsilon^2 E^2}{Z^2 e^4 N_{ii}^2} \right) \quad (2.15)$$

A mobilidade de CW é [31]:

$$\mu_{CW} = \frac{128\sqrt{2} \pi^2 \epsilon^2 (K_B T)^{3/2}}{m^{*1/2} N_{ii} Z^2 e^3} \left[\ln \left(1 + \frac{144\pi^2 \epsilon^2 K_B^2 T^2}{Z^2 e^4 N_{ii}^2} \right) \right]^{-1} \quad (2.16)$$

Tal tratamento recebeu severas críticas [32] devido ao espalhamento quanto a pequenos ângulos, pois impôs que o elétron só “enxergaria” o centro espalhador a partir de uma certa distância a qual chamou de b . Também não levava em consideração o efeito no potencial devido a distribuição de cargas em torno da impureza.

2.1.3 APROXIMAÇÃO DE BROOKS-HERRING (BH)

O efeito da blindagem do potencial da impureza ionizada é a característica principal do espalhamento de BH. Ocorre uma variação deste potencial, devido a uma redistribuição de portadores livres próximo a impureza, alterando a dependência de $1/r$ do potencial coulombiano.

Para modelar a variação do potencial não coulombiano, é necessário encontrar os níveis de energia no potencial perturbado, e para isto precisa-se resolver a equação de Schroedinger e Poisson simultaneamente [24].

Entretanto se considerarmos que as dimensões perturbadas pelo potencial são longas a ponto de desconsiderarmos a quantização do sistema de portadores, podemos escrever a energia total do elétron de forma clássica [24]:

$$E = eV(r) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.17)$$

O próximo ponto a se determinar é a concentração eletrônica:

$$n(r) = \int_{eV(r)}^{\infty} f(E) \rho(E) dE \quad (2.18)$$

Onde,

$f(E)$ e $\rho(E)$ são distribuição e densidade de estados de Fermi respectivamente

Para uma dada concentração de elétrons $n(r)$, a uma distância r da impureza ionizada, temos [33] :

$$n(r) = \frac{1}{\sqrt{2} \hbar^3} \left(\frac{m^* k_B T}{\pi} \right) F_{\frac{1}{2}} \left(\eta - \frac{eV(r)}{k_B T} \right) \quad (2.19)$$

Onde :

$$\eta = E_F (k_B T)^{-1} \quad ; \quad \text{sendo} \quad E_F \Rightarrow \text{energia de Fermi}$$

$$F_{\frac{1}{2}} \Rightarrow \text{integral de Fermi Dirac de ordem meio}$$

O potencial $V(r)$ pode ser encontrado a partir da equação de Poisson:

$$\nabla^2 V(r) = \frac{e[n(r) - n]}{\epsilon} \quad (2.20)$$

Onde:

$n \Rightarrow$ concentração de elétrons uniforme, sendo esta obtida fazendo $V(r)=0$ em (2.16)

Assumindo $V(r)/k_B T$ muito menor que η , podemos expandir a função $F_{1/2}$ em série de Taylor, retendo os termos de 1ª ordem, e usando as seguintes condições de contorno:

$$V(r \rightarrow 0) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon r} \quad e \quad V(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.21)$$

Sua transformada de Fourier é:

$$V(q) = \frac{Ze}{\varepsilon(q^2 - \beta_s^2)} \quad (2.22)$$

Substituindo (2.20) em (2.11) e depois em (2.3), nós obtemos a equação de espalhamento de Brooks-Herring [34]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{N_{ii} Z^2 e^4}{16\sqrt{2} \pi \varepsilon^2 m^{*\frac{1}{2}}} E^{\frac{-3}{2}} \left(\ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \right) \quad (2.23)$$

Onde:

$$b = \frac{4k^2}{\beta_s^2} = \frac{8m^*E}{\hbar^2 \beta_s^2} \quad \text{e} \quad \beta_s = \left(\frac{\varepsilon kT}{e^2 n} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$\beta_s \Rightarrow$ raio de blindagem

A mobilidade de Brooks-Herring é dada por [31]:

$$\mu_{\text{BH}} = \frac{128\sqrt{2} \pi^{\frac{1}{2}} \varepsilon^2 (k_B T)^{\frac{3}{2}}}{m^{*\frac{1}{2}} N_{ii} Z^2 e^3} \left(\ln \frac{24 m^* \varepsilon (k_B T)^2}{n e^2 \hbar^2} \right)^{-1} \quad (2.24)$$

Um fato interessante a se ressaltar, é que na obtenção do potencial, equação 2.20, assumiu-se que o raio de blindagem β_s é muito maior que o comprimento de onda de de Broglie. Tal condição será homologada caso a concentração de impurezas seja baixa e a temperatura alta.

A diferença qualitativa entre BH e CW, está no fato de que apesar de ambas as mobilidades decrescerem continuamente com o aumento da concentração de impurezas ionizadas (N_{ii}), a mobilidade de BH para altas concentrações de N_{ii} diminui mais suavemente; e este comportamento pode ser justificado, uma vez que BH leva em consideração a blindagem do potencial da impureza ionizada.

2.1.4 APROXIMAÇÃO DE TAKIMOTO

A principal diferença entre Brooks-Herring e Takimoto [35], está no fato de que Takimoto leva em consideração o efeito da polarização da nuvem de blindagem, devido ao campo do elétron em colisão. Ou seja, o campo elétrico gerado pelo elétron em colisão fará com que a nuvem seja deformada, diminuindo o efeito da blindagem. Obviamente que o potencial ‘visto’ pelo elétron, já não será o mesmo, sendo este efeito incorporado ao potencial de Brooks-Herring por um fator de correção $H(q)$.

$$V(q) = \frac{Ze}{\varepsilon [q^2 + H(k)]} \quad (2.25)$$

$$H(k) = \frac{-e}{\varepsilon} \sum_k \frac{f(k) - f(E_k)}{E_{k-q} - E_k} \quad (2.26)$$

Onde:

$f(E_k) \Rightarrow$ função distribuição dos elétrons com energia E_k

Em nosso trabalho levaremos em consideração o fato de existir uma diferença significativa entre as mobilidades de Brooks-Herring e Takimoto, para baixas temperaturas, o que pode refletir na obtenção de energia de ativação, já que esta é uma função da mobilidade.

A mobilidade de Takimoto é obtida fazendo algumas simplificações [35] nas equações que levem em consideração o potencial. A expressão da mobilidade é:

$$\mu_{\text{Tak}} = \frac{2^{5/2} \varepsilon^2 (k_B T)^{3/2}}{3\pi^{3/2} m^{*1/2} e^3 N_{ii}} \int_0^{\infty} \frac{x_0^3 \exp(-x_0) dx_0}{J_\gamma(\sqrt{x_0})} \quad (2.27)$$

Onde :

$N_{ii} \Rightarrow$ concentração de impurezas ionizadas

$m^* \Rightarrow$ massa efetiva

$T \Rightarrow$ temperatura

Usando a aproximação de Hall [36] conseguimos calcular de forma numérica a integral acima, cuja função J_γ é uma função complexa.

É importante mencionarmos que na análise publicada por Hall [36], o parâmetro γ^2 não é adimensional, o que provavelmente significa um erro de impressão.

$$J_\gamma = \left(1 - \frac{2\gamma}{3}\right)^{-2} \left[\ln\left(\frac{3+\gamma^2}{3\gamma^2}\right) - \frac{1-\frac{2}{3}\gamma^2}{1+\frac{1}{3}\gamma^2} \right] + \frac{\gamma^2}{4(\gamma^2 + 2x_0^2)} + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\gamma^2 + 2x_0^2}{2\gamma^2}\right) \quad (2.28)$$

onde :

$$\gamma^2 = \frac{ne^2 \hbar^2}{8\varepsilon^2 m^* (k_B T)^2} \quad (2.29)$$

$$x_0 = \frac{E}{k_B T}$$

Este parâmetro foi retirado do artigo de Hall [36], no entanto, este parâmetro deve ser adimensional. A correção foi dada por Chattopadhyay e assim em nossa análise substituímos γ^2 por:

$$\gamma^2 = \frac{n e^2 \hbar^2}{8 \varepsilon m^* (k_B T)^2} \quad (2.30)$$

Podemos contornar a questão da divergência a baixas temperaturas usando uma aproximação para a integral contida na mobilidade de Takimoto. Basta perceber que no integrando da referida integral, a curva atinge um ponto máximo em $\eta=3$ onde $J_\gamma(\sqrt{\eta})$ é uma função que varia lentamente, este recurso é usado por Takimoto.

$J_\gamma(\sqrt{3})$ é dada por:

$$J_\gamma(\sqrt{3}) = \log \left(3 + \frac{3}{\gamma^2} \right) - \frac{1}{1 + \frac{1}{\gamma^2}} \quad (2.31)$$

A priori, esperávamos usar a mobilidade de Takimoto para altas concentrações e baixas temperaturas, conforme o próprio Takimoto assim esperava. No entanto no próprio artigo do mesmo, trabalhou-se com temperaturas

que para a época era tida como baixa experimentalmente ($T \cong 77 \text{ K}$), limite que nossos resultados comportam-se de acordo com os resultados de Takimoto.

Nossa intenção com a tabela 2.1 , é mostrar a diferença que há entre adotar a aproximação da integral por pico de $\sqrt{3}$ e a resolução normal da integral. Fica claro que perde-se em fazer tal aproximação, mas de forma tranquilizadora não usamos tal recurso nos cálculos para a obtenção da mobilidade de Takimoto.

TABELA 2.1 – valores das aproximações pelo pico de raiz de três da integral de Takimoto, valores da integral sem aproximação e erro entre ambas.

T(K)	Aproximação da integral por ($\sqrt{3}$)	Valor Da Integral s/ aprox.	ERRO %
20	10,23	10,19	0,4
50	3,34	2,35	30
100	1,93	1,309	32,2
150	1,53	1,009	34,1
200	1,34	0,862	35,7
250	1,16	0,772	33,5
300	1,06	0,710	33,1

A substituição da integral de Takimoto pela aproximação em $x_0 = 3$, deve-se a seguinte derivada da função no numerador da integral:

$$3x_0^2 e^{-x_0} + x_0^3 (-1)e^{-x_0} = 0$$

$$(3 - x_0)x_0^2 e^{-x_0} = 0$$

assim

$$x_0 = 3$$

Como $J\gamma(\sqrt{x_0})$ varia lentamente em relação ao numerador, a integral pode ser substituída pela aproximação no pico de $(\sqrt{3})$ na equação 2.31.

O que nos trouxe uma certa surpresa fora o fato de que procedendo de forma a manter a integral nos cálculos encontramos certas inconsistências entre este e o profetizado por Takimoto, pois deveríamos obter uma discrepância acentuada para baixas temperaturas levando em conta os dois tipos de mobilidades devido a impurezas ionizadas estudada neste trabalho (Takimoto e Brooks-Herring). Era de se esperar que para altas temperaturas tivéssemos uma menor diferença entre a mobilidade de Takimoto e a de Brooks-Herring, como já discutido anteriormente, para altas temperaturas, os elétrons estão mais afastados do caroço nuclear que a baixa temperatura, isto segundo a teoria de Takimoto faz com que o efeito de polarização da nuvem de blindagem não seja mais tão preponderante, o que não aconteceu para nossos cálculos, já que usamos parâmetros das amostras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ estudadas e simulamos a uma temperatura mais baixa que aquela discutida por Takimoto [35]. Isto pode ser

visto nas figuras 2.1 e 2.2 para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de gap direto e indireto respectivamente.

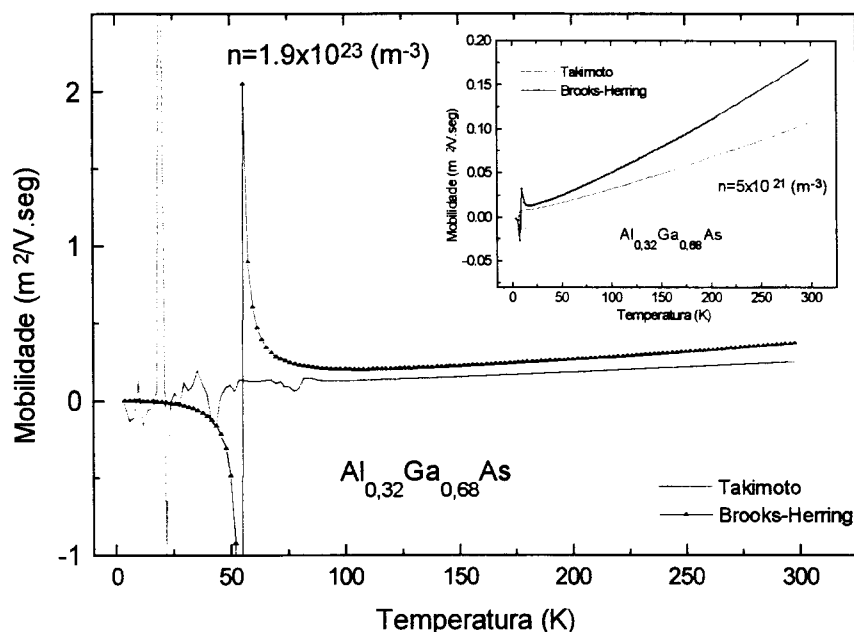


Figura 2.1 – Mobilidade em função da temperatura em amostra de $\text{Al}_{0,32}\text{Ga}_{0,68}\text{As}$, comparando a mobilidade de Takimoto com a mobilidade de Brooks-Herring. No detalhe a comparação de ambas as mobilidades para $n=5 \times 10^{21} \text{ (m}^{-3}\text{)}$.

As figuras 2.1 e 2.2 apresentam valores negativos para a mobilidade, o que fisicamente não tem sentido. Tais valores são resultados de divergências nos cálculos à baixas temperaturas.

Já com o uso da aproximação da integral chegamos a um resultado bem próximo aquele discutido no trabalho acima citado (Takimoto); mesmo com parâmetros reais, conforme discutido a seguir. Lembramos ainda que o denominador $J_\gamma(\sqrt{x_0})$ que aparece na integral, fora resolvido através de uma aproximação [36], conforme notado nas considerações anteriores.

Nas figuras 2.1 e 2.2 notamos que tanto Brooks-Herring como Takimoto divergem para valores baixos de temperatura quando temos uma concentração de elétrons livres (n) relativamente alta ($1.9 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$), na medida que diminuimos tal concentração, Takimoto se comporta bem, ou seja, não diverge; já Brooks-Herring começa a ter problemas para $n > 5 \times 10^{21} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ conforme visto em detalhe nas figuras. Tais figuras são obtidas através do cálculo usando uma aproximação da integral de Takimoto (vale ressaltar que esta aproximação nada tem a ver com aquela que se faz do pico de raiz de três, mas sim uma aproximação de $J_\gamma(\sqrt{x_0})$, pois tal função é originalmente uma integral; sendo que Hall usou o recurso de uma expansão que está sendo usado em nossos cálculos), o que demonstra que tal aproximação se comporta muito bem também para os cálculos efetuados com parâmetros reais de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

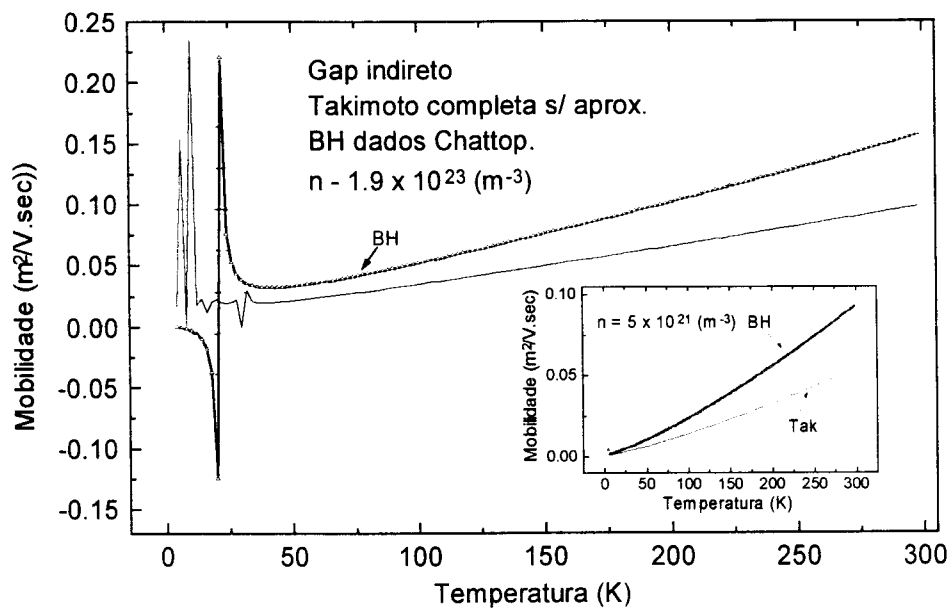


Figura 2.2 – Mobilidade em função da temperatura para amostra de gap indireto, comparando as mobilidades de Takimoto e Brooks Herring, para concentração de elétrons livres de $1,9 \times 10^{23} \text{ (m}^{-3}\text{)}$.

No detalhe vemos as comparações de ambas as mobilidades mas com $n = 5 \times 10^{21} \text{ (m}^{-3}\text{)}$.

Como a condutividade é dada por:

$$\sigma = e n \mu \quad (2.32)$$

e esta em nosso caso é um valor experimental, fica claro que quando a mobilidade diminui, a concentração de elétrons livres deve aumentar; no caso, como a mobilidade de Brooks-Herring é maior que a de Takimoto, a concentração de elétrons livres no cálculo usando Brooks-Herring deve ser menor que o do cálculo usando Takimoto, conforme mostrado nas figuras (2.3 e 2.4); onde os valores de n são obtidos através de um cálculo auto-consistente baseado em medidas de resistência em função da temperatura, levando em conta todos os mecanismos de espalhamento envolvidos e considerando que N_{ii} é constante, (modelo de Chadi e Chang [22]) . Isto será visto em mais detalhes no capítulo IV.

A intenção neste ponto do texto é só exemplificar as diferenças entre as mobilidades de Takimoto e BH.

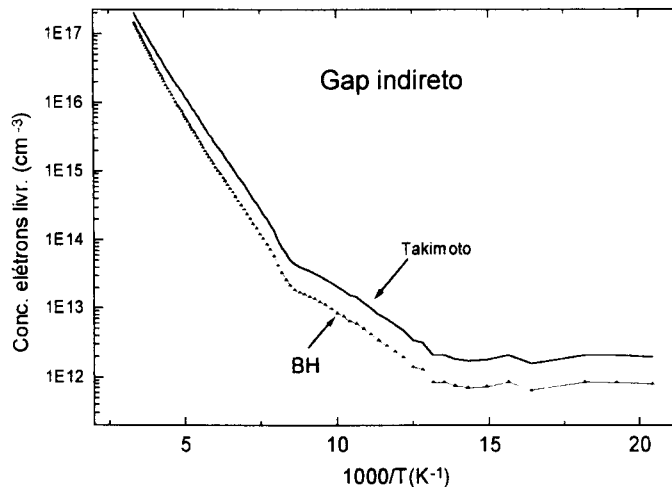


Figura 2.3 – Concentração de elétrons livres em função de 1000/temperatura para amostra de $\text{Al}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}$, levando em conta as aproximações já descritas para a mobilidade de Takimoto; tal figura foi gerada baseada em dados experimentais obtidos de resistência.

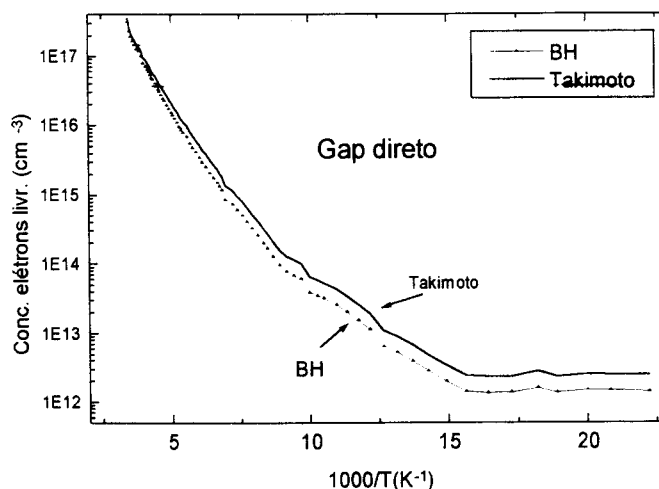


Figura 2.4 – Concentração de elétrons livres em função de $1000/T$ para amostra de $Al_{0.32}Ga_{0.68}As$, também sendo gerada baseando-se em dados experimentais de resistência.

Quando fazemos o ajuste de $J\gamma(\sqrt{3})$ consideramos que os elétrons que contribuem para a condutividade são aqueles que tem duas vezes a energia cinética média, já que x_0 é dado por:

$$x_0 = E/k_B T \quad \Rightarrow \quad E = 3 k_B T \quad (2.33)$$

Se a energia cinética média levada em conta na condutividade é aquela na qual os elétrons tem em média $3 k_B T$ fica claro que para altas temperaturas estes estarão mais espaçados de forma a não privilegiar o efeito da polarização da nuvem de blindagem ocorrendo na similaridade entre este método e o apresentado por Brooks-Herring. Já quando procedemos de modo a não levar em consideração a aproximação do pico de $\sqrt{3}$ da integral de Takimoto, contamos em nosso cálculo com elétrons com larga variação na energia cinética média, o que pode estar acarretando problemas a baixa temperatura. As figuras 2.5 e 2.6 mostram os resultados teóricos das curvas de mobilidade, levando em consideração as aproximações apresentadas por Takimoto [35] para as mobilidades de Brooks-

Herring e Takimoto, onde observamos que não ocorrem divergências abruptas a baixa temperatura na curva de Takimoto independentemente a concentração de elétrons livres (n), o que pode ser um bom índice da hipótese colocada acima.

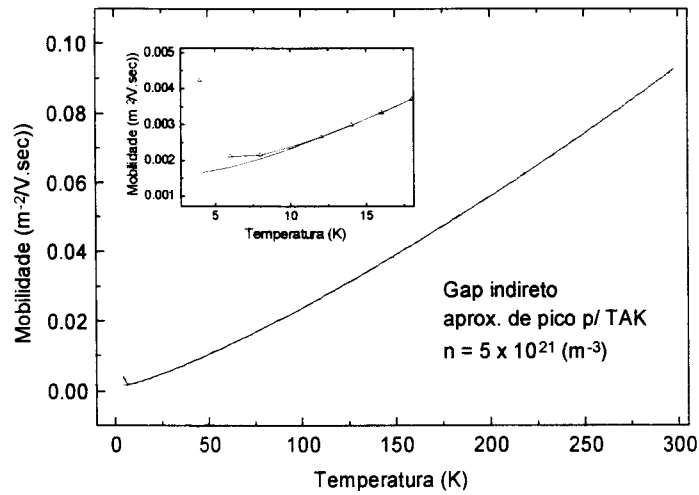


FIGURA 2.5 – Mobilidade em função da temperatura para amostra de $\text{Al}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}$ com $n = 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, no detalhe vemos o início da discrepância a baixas temperaturas sendo usado a aproximação do pico de $\sqrt{3}$ na obtenção da curva de mobilidade de Takimoto.

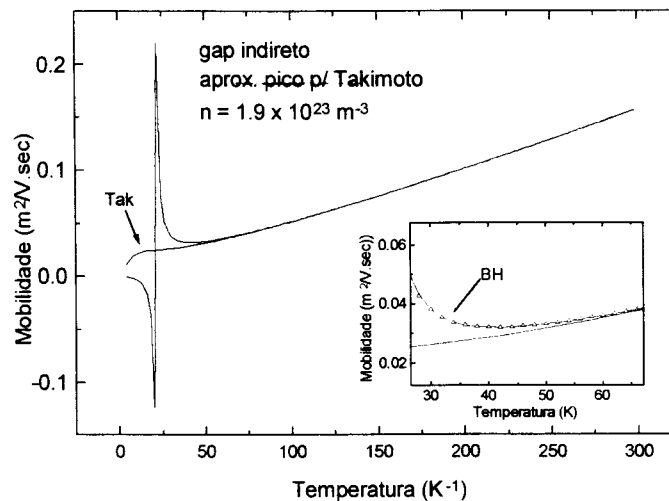


FIGURA 2.6 – Mobilidade em função da temperatura em amostra de $\text{Al}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}$ com $n = 1,9 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, onde notamos no detalhe uma maior separação entre as curvas de Brooks-Herring e Takimoto em relação a figura 2.5, sendo a curva de Takimoto obtida pela aproximação do pico de $\sqrt{3}$. Também no detalhe vemos que Brooks-Herring começa a divergir à baixas temperaturas conforme elevamos n .

2.2 ESPALHAMENTO POLAR ÓTICO

Em uma rede cristalina a $T > 0$ seus íons vibram, e a medida que aumentamos a temperatura a amplitude aumenta mais. Esta vibração afeta a todos os íons da rede, e este movimento coletivo pode ser encarado como uma superposição de ondas. O material no qual centramos nossa atenção é o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, sabidamente um semiconductor do tipo polar. Espalhamento de fônons via ramo ótico é de grande importância em materiais que possuem uma alternância de sítios ocupados por diferentes tipos de átomos[37], e este é o caso do material aqui analisado.

O termo que refere-se ao espalhamento por vibração de rede, é dado por:

$$\mu_{\text{ph}} = AT^{-1/2} f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \exp\left(\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^{-1}\right) \quad (2.34)$$

onde

$$A = \frac{8\hbar^2}{3(2\pi K_B)^{1/2} q \theta_D m^{*3/2}} x \frac{\varepsilon - x\varepsilon_\infty}{\varepsilon - \varepsilon_\infty} \quad (2.35)$$

onde

m^* \Rightarrow massa efetiva

q \Rightarrow carga do elétron

θ_D \Rightarrow temperatura de Debye

ε \Rightarrow constantes dielétricas

$f\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ é resultado da interpolação dos seguintes dados:

Tabela 2.2 – Fator de correção da equação (2.34)[37]

θ_D/T	0	0.2	1	3	5	10	20	θ_D/T
$f(\theta_D/T)$	1	0,893	0,672	0,97	1,44	2.11	3,04	$3/8(\theta_D/T)^{1/2}$

A temperatura de Debye para a liga de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ é uma função da concentração de alumínio presente nas amostras como se refere a seguinte equação:

$$\theta_D = 370 + 54x + 22x^2 \quad (2.36)$$

Nos cálculos apresentados nesta dissertação para obtenção da concentração de elétrons livres trabalhamos no intervalo de temperatura de 10 a 300 K. O espalhamento via vibração de rede é bastante relevante acima de 150 K [38].

A figura 2.7 representa os mecanismos dominantes para a mobilidade em GaAs. Saxena [38] apresenta um cálculo similar para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, com total concordância com a figura 2.7. Fica claro o porque de enfatizarmos a mobilidade devida a impurezas ionizadas a baixas temperaturas, assim como podemos fazer uma comparação com os principais termos de mobilidade apresentados em relação a temperatura.

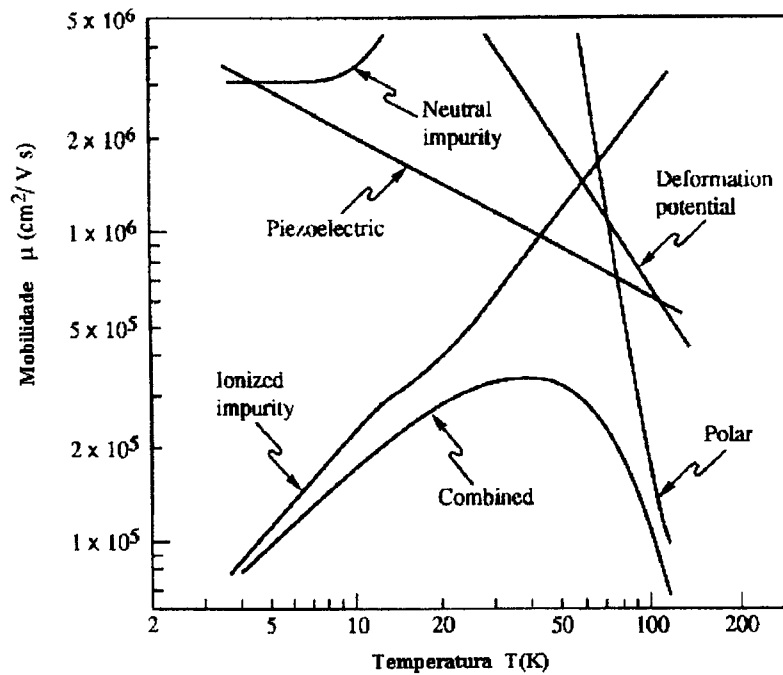


Figura 2.7 – Dependência da mobilidade com a temperatura devida a diferentes tipos de espalhamento em GaAs [24].

2.3 ESPALHAMENTO POR DIPOLOS EM $Al_xGa_{1-x}As$

A principal motivação da inclusão do termo da mobilidade referente ao espalhamento por dipolos, foi a constatação de que muitos fenômenos em $Al_xGa_{1-x}As$ podem ser explicados como resultado da atuação de dipolos [39, 40]. Também sabemos que nosso grupo já havia constatado pelo método de corrente de despolarização térmicamente estimulada (TDSC) a presença de dipolos em $Al_xGa_{1-x}As$ tanto de gap direto como indireto. Neste método abaixa-se a temperatura da amostra sem incidência de luz, sendo aplicada a esta uma ddp em seus terminais, durante este abaixamento de temperatura ocorre a captura de elétrons pelo centro DX, simultaneamente à polarização dos dipolos existentes na amostra. Quando ocorre o aumento da temperatura a ddp é retirada [41], e ocorre

uma fraca corrente devido a despolarização dos dipolos. Assim quando aumentou-se a temperatura ocorreu a relaxação dos dipolos voltando a posição randômica original. Resultados de TDSC combinados com luz [42] revelaram possibilidades destes dipolos serem $DX^- - d^+$ e também da participação de vacâncias de Arsênio carregadas negativamente (V_{as}^-). Além disso o ajuste teórico da captura de elétrons por centros DX, segundo o modelo de Chadi e Chang [22] só se tornava perfeito quando se postulava um nível mais raso de natureza desconhecida [43], ou seja, havia possibilidade de outros processos de captura estarem ocorrendo na amostra.

A mobilidade devido ao espalhamento por impurezas ionizadas, já discutida anteriormente, é preponderante na mobilidade total da amostra estudada; mas a correlação entre as impurezas carregadas como DX^- e d^+ tomavam parte importante da mobilidade final de maneira indireta conforme resultados já publicados por nosso grupo de pesquisa [44]. Inicialmente trabalhamos com a hipótese de formação de dipolos DX^- e d^+ , posteriormente constatamos a não veracidade desta hipótese, passando então a considerar outra hipótese mais plausível com nossos resultados experimentais.

Numa amostra de $Al_xGa_{1-x}As$, as impurezas estão distribuídas randômicamente, e portanto a probabilidade de um centro do tipo d^+ estar próximo de um DX^- é muito pequena. Entretanto O'Reilly [45] argumenta que no processo inicial de captura para a formação de centros DX, quando praticamente todos os átomos estão ionizados, há um favorecimento para aqueles sítios da rede nos quais duas impurezas se encontram próximas, pois a captura de

elétrons levaria a um ganho extra na energia eletrostática, cuja magnitude seria dada pela seguinte equação:

$$E_{el} = 2 e V(r) \quad (2.37)$$

Onde

$V(r)$ é o potencial atrativo entre as duas cargas opostas

Sendo que a probabilidade de se encontrar um defeito a uma dada distância r é dado pela seguinte distribuição [45]:

$$P(r) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 N_{ii}\right) \quad (2.38)$$

Onde

N_{ii} → concentração de impurezas ionizadas

Segundo O'Reilly, quando contamos com uma dopagem da ordem de $1 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ a energia eletrostática ganha fica em torno de 43 meV que é significativamente superior a energia de outros sítios, privilegiando assim a formação de centros DX a 'curtas' distâncias da outra carga.

No caso estudado neste trabalho contamos com uma amostra de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ gap direto com dopagem $1 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. A energia eletrostática extra para a amostra de gap direto fica em torno de 14 meV. Como centro DX entra em equilíbrio aproximadamente a 120 K ($k_B T \cong 10 \text{ meV}$) [46], haveria um favorecimento para a formação de DX^- próximo a d^+ .

Contamos com um cálculo auto-consistente que simula o processo de captura de elétrons no decaimento da fotocondutividade persistente (apêndice 1-fluxogramas).

Foi Stratton [47] quem primeiro relacionou mobilidade e concentração de impurezas ionizadas com mobilidade e concentração de dipolos; fez isto através de um fator γ_E , o qual faz parte de nossos cálculos. Segundo Stratton, a contribuição relativa entre estes tipos de espalhamento seria:

$$\gamma_E = \frac{\mu_{ii} \cdot N_{ii}}{\mu_d \cdot N_d} = (2k_T L)^2 \frac{f_D(\bar{x})}{f_i(\bar{x})} \cdot \frac{F_2}{2F_1} \quad (2.39)$$

Onde :

$\mu_{ii} \Rightarrow$ Mobilidade de impurezas ionizadas

$\mu_d \Rightarrow$ Mobilidade de dipolos

$$k_T = (2mk_B T)^{1/2} / \hbar$$

$N_{ii} \Rightarrow$ concentração de impurezas ionizadas

$N_d \Rightarrow$ concentração de dipolos

$L \Rightarrow$ comprimento de dipolo

$F_2 \Rightarrow$ integral de Fermi-Dirac de ordem 2

$F_1 \Rightarrow$ integral de Fermi-Dirac de ordem 1

$f_D(\bar{x})$ e $f_i(\bar{x})$ são funções obtidas como segue : \bar{x} e \bar{x} são soluções numéricas das equações :

$$\exp\left(\frac{\bar{x} - E_F}{k_B T}\right) = \frac{(\bar{x} + 2)}{(\bar{x} - 2)} \quad (2.40)$$

$$\exp\left(\frac{\bar{x} - E_F}{k_B T}\right) = \frac{(\bar{x} + 3)}{(\bar{x} - 3)} \quad (2.41)$$

E substituídos nas expressões abaixo:

$$f_D(\bar{x}) = \frac{(2 + \bar{x})}{(1 + \bar{x})} - \left(\frac{2}{\bar{x}} \right) \ln(1 + \bar{x}) \quad (2.42)$$

$$f_i(\bar{x}) = \ln(1 + \bar{x}) - \frac{\bar{x}}{(1 + \bar{x})} \quad (2.43)$$

O modelo que adotava $DX^- - d^+$ como dipolo ruiu devido aos nossos resultados experimentais, pois a curva teórica feita com este modelo não se ajustava à curva experimental de decaimento da fotocondutividade persistente, o que será discutido em detalhes no capítulo IV. Isto nos levou a buscar outro modelo, no qual os dipolos seriam formados por vacâncias de arsênio negativamente carregadas (V_{As}^-), com d^+ . Além disso quando levávamos em consideração o modelo anterior, ou seja, o de DX^- com d^+ para que houvesse uma mudança significativa na condutividade, estávamos contando com um bom número de impurezas ionizadas uma próxima da outra, fato pouco provável, já que a razão da dopagem com o número de átomos da amostra é de 1:10.000.

E é seguindo este raciocínio que aparece o papel das vacâncias de As em $Al_xGa_{1-x}As$. Hipótese já levantada por Van Vechten [26], segundo este as vacâncias tem uma importância que não pode ser ignorada; Van Vechten defende também uma forte tendência para uma vacância de arsênio estar próxima de um doador, para o caso de materiais monocristalinos; sendo estas presente no material em concentrações consideráveis. Foi pensando nas vacâncias que Scalvi et. al. [42] propõe dipolos formados com o par $V_{As}^- - d^+$, uma vez que resultados de TDSC com aplicação de luz monocromática em $Al_xGa_{1-x}As$ pode ser explicado

com esta hipótese. O modelo que obteve melhor resultado, conforme poderá ser visto no cap. IV, considera o par $V_{As}^- - d^+$ bem relevante no processo de transporte.

2.4 OUTRAS EQUAÇÕES ENVOLVIDAS NA SIMULAÇÃO DO DECAIMENTO DA FOTOCONDUTIVIDADE PERSISTENTE

Para o atual programa, contamos com as seguintes considerações físicas envolvidas no processo de decaimento:

$$Ndip = ANN \quad (2.44)$$

$$Nvas = (Nvas_0 - ANN) \quad (2.45)$$

$$Nii = (Ndop - Ndip) \quad (2.46)$$

Sendo;

- Ndip \Rightarrow concentração de dipolos
- Nvas \Rightarrow concentração de vacâncias
- Nvas₀ \Rightarrow concentração inicial de vacâncias
- N₀ \Rightarrow concentração inicial de elétrons livres
- ANN \Rightarrow concentração de elétrons capturados
- Ndop \Rightarrow concentração de dopantes

Onde a taxa de variação dos elétrons na banda de condução com o tempo é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = C_n \cdot (\text{concentração aceitadores vazios}) \quad (2.47)$$

$$\frac{dn}{dt} = C_n \left(\frac{n}{2} + N_{vas} \right) \quad (2.48)$$

Onde:

$$C_n = V_{th} \cdot \sigma_n \cdot n \quad \text{sendo;}$$

$V_{th} \Rightarrow$ velocidade térmica

$\sigma_n \Rightarrow$ seção transversal de captura

$n \Rightarrow$ concentração de elétrons

$$\sigma_n = \sigma_\infty \exp\left(\frac{-E_{cap} - E_F}{K_B T}\right) \quad (2.49)$$

Sendo;

$\sigma_n \Rightarrow$ seção transversal de captura

$\sigma_\infty \Rightarrow$ seção transversal de captura a alta temperatura

$E_{cap} \Rightarrow$ barreira de energia para captura pelo centro DX

$E_F \Rightarrow$ nível de Fermi

É importante ressaltar que na equação 2.48 estamos considerando a variação da concentração de elétrons livres pela captura simultânea em centros DX e vacâncias próximas a d^+ (formando dipolos). A curva teórica é obtida de forma autoconsistente, pela solução da equação 2.48 pelo método de Runge-Kutta. A necessidade do cálculo autoconsistente vem dos termos que dependem um do outro, e são funções da concentração de elétrons livres, como mobilidade de impurezas ionizadas e a posição do nível de Fermi (E_F). Isto pode ser verificado no fluxograma apresentado no apêndice 1.

No programa temos uma subrotina específica para calcular o nível de Fermi. Nosso modelo envolvendo a participação de vacâncias, obteve resultados satisfatórios na questão do decaimento da fotocondutividade persistente.

CAPÍTULO III

ENFOQUE EXPERIMENTAL

3.1 – SOBRE AS AMOSTRAS

As amostras estudadas foram crescidas por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE), no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual de Oregon, num sistema Varian que possui ultra alto vácuo. A estrutura das amostras pode ser conferida na figura 3.1, a camada gradativa é feita na tentativa de se evitar a formação de gás bidimensional de elétrons na interface GaAs/AlGaAs. Já que nosso interesse é estudar as propriedades de volume do $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

O GaAs é crescido a 570°C e o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ a 680°C . Trabalhamos com duas amostras crescidas por MBE, ambas apresentando a mesma estrutura variando apenas a camada ativa de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; uma amostra é de gap direto ($x \approx 0,32$) e a outra de gap indireto ($x \approx 0,56$) dopadas com Si em concentrações de $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ e $5 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ respectivamente. A composição de alumínio da amostra foi calibrada durante o crescimento usando RHEED (difração de elétrons de alta energia)[48] e depois confirmada por medidas de fotoluminescência [49]. Outra forte indicação da

composição de Al é a energia de ativação para relaxação dipolar [41,49], que coincide com a energia de ligação da impureza para estas composições de Al.

Na questão dos contatos é de conhecimento geral que quando temos a interface metal-semicondutor, ocorrem transferências de cargas a fim de igualar os níveis de Fermi de ambos os materiais. Há duas possibilidades advindas deste contato: a barreira Schottky e o contato ôhmico. No caso da barreira há um efeito retificador, resultante de um espaço de cargas estável no semicondutor, permitindo a unilaterialidade do transporte de cargas, ou seja, cria-se uma mão única para as cargas, efeito este que pode ser aumentado ou diminuído aplicando-se uma tensão externa.

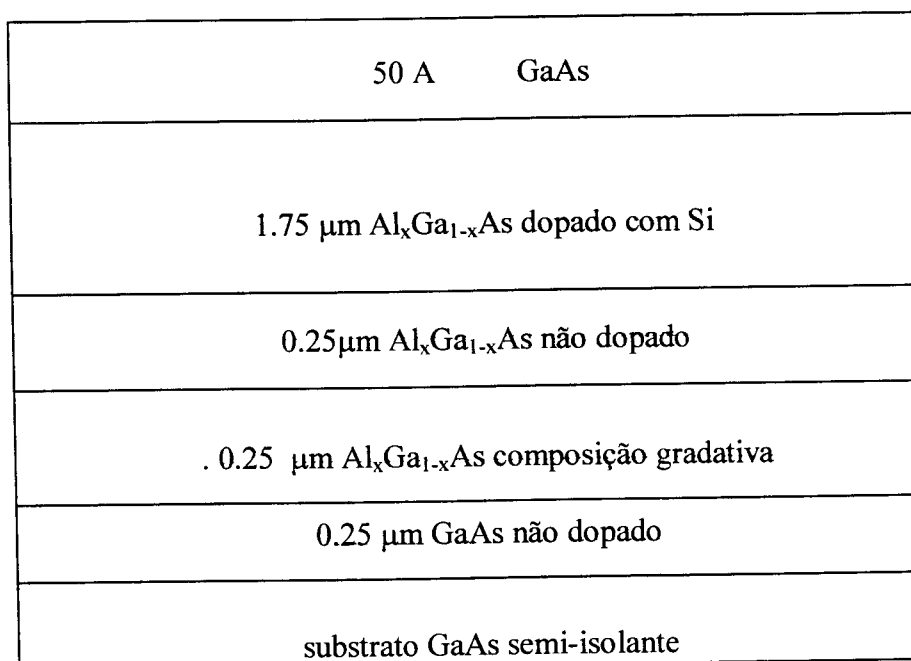


Figura 3.1 – Diagrama da disposição das camadas crescidas por MBE

Já os contatos ôhmicos permitem a mão dupla; pois sua resistência não depende do sentido da corrente. Não podemos falar de junção metal-semicondutor sem tocarmos nas variáveis que proporcionam uma melhor compreensão destes: função trabalho e afinidade eletrônica. A função trabalho é a energia necessária para retirar um elétron do nível de Fermi até o nível de vácuo. A afinidade eletrônica (χ) é a energia necessária para retirar um elétron do mínimo da banda de condução para o nível de vácuo. Na figura 3.2 observamos o esquema de bandas, sendo a função trabalho do semicondutor (ϕ_S) é menor que a função trabalho do metal (ϕ_M); $e\phi_M$ é a energia necessária para tirar um elétrons do metal e $-e\chi$ é a energia necessária para introduzi-lo no semicondutor, sendo $e\phi_B$ a altura da barreira a ser vencida pelos elétrons para passar do metal para o semicondutor. A diferença entre o pico da barreira e o mínimo da banda de condução $e(\phi_M - \phi_S)$ caracteriza o potencial de contato entre o metal e semicondutor, $V_0 = (\phi_M - \phi_S)$.

A figura 3.2 refere-se a um semicondutor do tipo n que é o abrangido nesta dissertação. Os elétrons do metal repelem os elétrons do semicondutor, apesar do semicondutor ser do tipo n existem mais elétrons no metal do que no semicondutor (os elétrons proeminentes do semicondutor são originários da concentração de doadores), formando uma região de depleção; deste modo as bandas são entortadas para cima na interface.

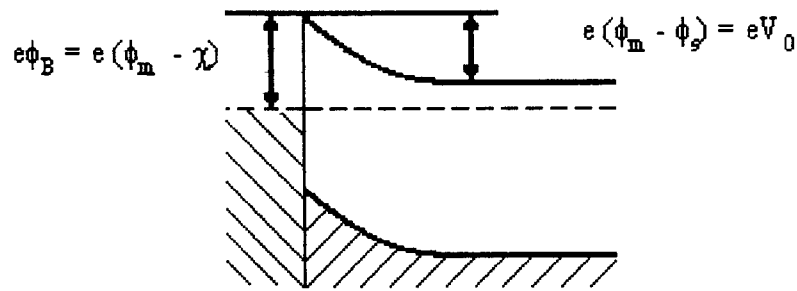


Figura 3.2 – Diagrama de bandas energia da junção metal-semicondutor tipo n [50]

Nas amostras estudadas, temos um contato ôhmico, que é feito criando-se uma região altamente dopada próxima a interface, deste modo ocorre o tunelamento de elétrons em mão dupla, já que o nível de Fermi para o caso do semicondutor altamente dopado se encontrar acima da banda de condução. O tipo de liga feita na amostra para contato é Au/Ge/Ni. Em GaAs a explicação do contato ôhmico aceito [50,51] é que há uma fina camada n^+ próxima da interface; o que acreditamos ser válido também para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Os contatos para amostra de gap direto mantém a ohmicidade para todo o intervalo de temperaturas considerado (10 – 300 K). Já a amostra de gap indireto tem um certo desvio da linearidade quando a temperatura é abaixada, num comportamento característico de duas barreiras Schottky colocadas costa a costa [48]. Uma possível explicação deste fenômeno está relacionada ao centro DX, pois a captura de elétrons na região n^+ a medida que a temperatura é abaixada, leva ao alargamento da região de depleção [52].

3.2 - FOTOCONDUTIVIDADE – Aspectos Teóricos

Foi Gudden e Pohl que em 1920 estabeleceram o primeiro tratamento sistemático da fotocondutividade. Dividiram os materiais em duas classes: idiocromáticos e alocromáticos; sendo o primeiro associado diretamente as propriedades intrínsecas de materiais intrínsecos e o segundo associado as imperfeições do cristal.

A fotocondutividade é um fenômeno de interação radiação-matéria, que provoca transições eletrônicas no cristal. Nada mais é que a absorção de energia transmitida pelos fótons para os elétrons, sendo que os fótons com energia maior que o bandgap promovem a transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, onde a fotocorrente é obtida se produzirmos uma ddp nos terminais da amostra.

Obviamente que em materiais semicondutores a transição eletrônica só ocorrerá se a energia transmitida pela radiação for suficiente para fazer com que o elétrons passem pelo gap de energia, e surjam na banda de condução, ou seja, $h\nu \geq E_g$.

Em um semicondutor extrínseco contamos com defeitos residentes no gap, defeitos que podem ser ionizados pelo processo de fotocondutividade, como é o caso dos defeitos estudados nesta dissertação (DX e D^-). Se incidirmos luz de comprimento de onda tal que este não seja suficiente para conduzir os elétrons dos defeitos até a banda de condução ou da banda de valência até a banda de condução não observaremos nenhum sinal de fotocorrente. Quando aumentamos a frequência de luz incidida sobre

uma amostra, vemos que ocorre uma variação da fotocorrente, pois aumentamos a energia; mas o aumento da corrente gerada devido a fotocondutividade não é linear até um ponto de saturação com o aumento da frequência.

A transição banda-banda é regida pela equação abaixo, onde E_c e E_v referem-se a energia na banda de condução e valência respectivamente :

$$h\nu = E_c - E_v = E_g \quad (3.1)$$

A possibilidade de absorção de fótons num intervalo de frequência $d\nu$ depende da probabilidade de transição entre os estados final e inicial e da densidade de estados presentes na banda de valência e banda de condução [53].

Um dos fenômenos mais surpreendentes da presença do centro DX em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ é a fotocondutividade persistente (PPC), que nada mais é que o congelamento de elétrons num estado metaestável na banda de condução a baixas temperaturas. Quando se retira um sistema do equilíbrio termodinâmico, (em nosso caso isso é feito através da incidência de luz) os elétrons que estavam no nível do defeito, são excitados para a Banda de condução; uma vez nesta, e estamos falando de uma propriedade que se dá a baixas temperaturas, os elétrons enfrentam a barreira de captura térmica o que os impede de voltar ao estado localizado de nível profundo no gap de energia. Para valores menores que 70K o tempo de retorno ao estado localizado no escuro é muito alto, este é um dos motivos de no próximo capítulo analisarmos o decaimento de elétrons presos na banda de condução, no mínimo até 75 K. Por outro lado para valores maiores que 100K o tempo é muito rápido e de difícil medida, também para temperaturas que excedem 100K teríamos de levar em consideração o processo de

emissão térmica. Estas propriedades são particularmente válidas para amostras de gap direto. Já no caso de amostras de gap indireto, o estado de massa efetiva ligado ao vale X é relativamente profundo e pode capturar elétrons fotoexcitados de modo metaestável, abaixo de 70K [54,55]. Com isso a fotocondutividade persistente tem sua magnitude consideravelmente diminuída.

3.3 - MONTAGEM EXPERIMENTAL

(Fotocondutividade, Resistência x Temperatura e Decaimento da Fotocondutividade Persistente)

Esses experimentos foram realizados no Laboratório de Caracterização Eletro-ótica no Departamento de Física UNESP – Bauru. As amostras foram colocadas num criostato da APD Cryogenics, a este é ligado um compressor de hélio que opera em circuito fechado. O controle de temperatura é feito por um instrumento da Lake Shore Cryotronics, que opera um sistema de resistência que aquece a amostra. Também temos controle da temperatura, pois contamos com sensores posicionados estrategicamente no criostato; o controlador de temperatura possui dois canais, os quais podem ser acessados para tomarmos conta do real valor da temperatura próximo da amostra, tendo este um grau de precisão de 0,1K. O esquema dos instrumentos podem ser vistos na figura 3.3 e 3.4.

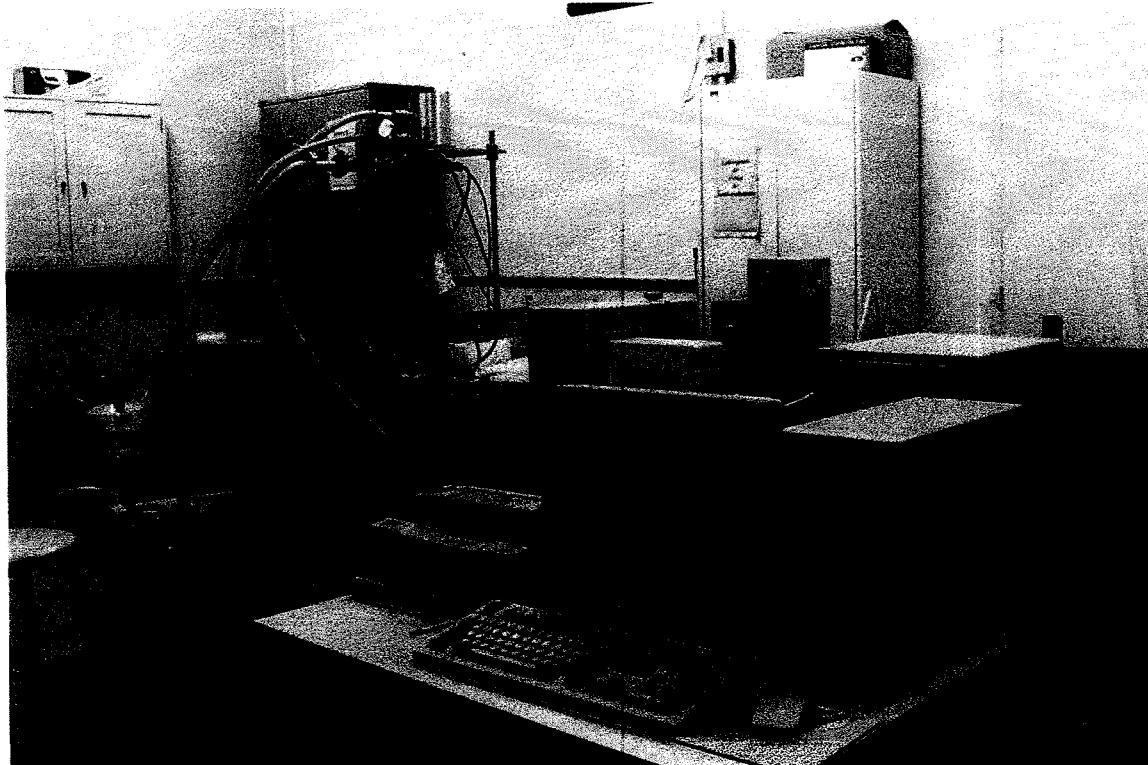


FIGURA 3.3 – Foto do equipamento utilizado em nossas medidas

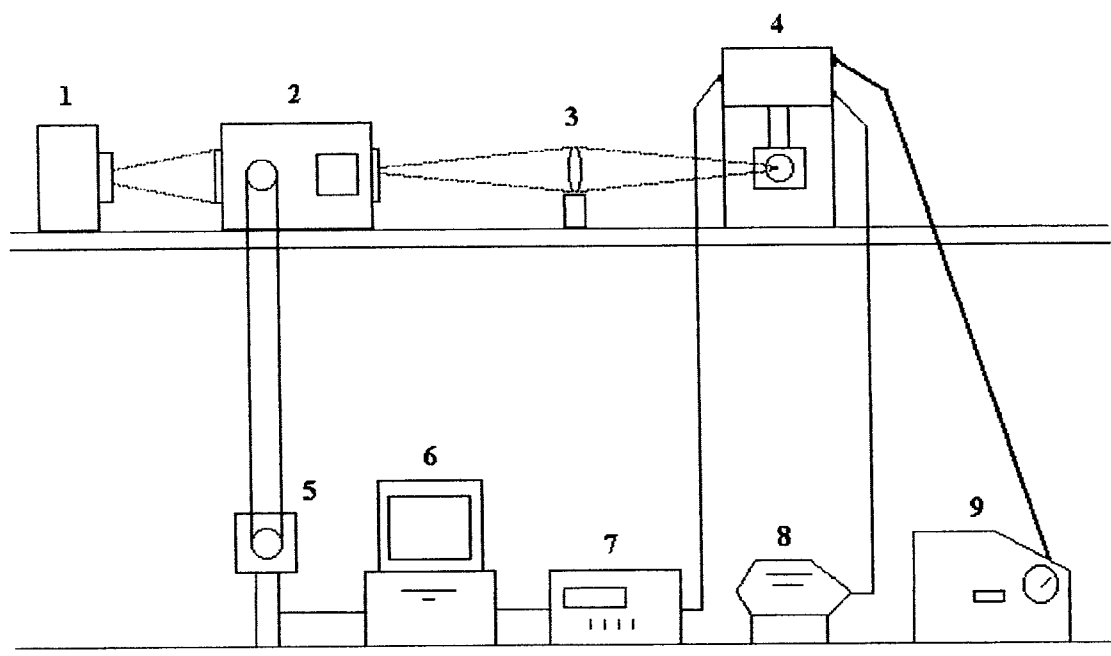


Figura 3.4 – Esquema experimental do sistema de medidas – 1- fonte de luz; 2-monocromador; 3-lente divergente; 4-criostato; 5-motor de passo; 6-microcomputador; 7-eletrômetro; 8-bomba de vácuo; 9-compressor de He

As medidas são coletadas por um eletrômetro da marca Keithley, sendo que este é ligado a um microcomputador que possui um software desenvolvido para esta tarefa; este software controla o motor de passo que está ligado por uma correia ao monocromador, pois se tivéssemos o controle manual do monocromador certamente incorreríamos em erros. Pelo software controlamos os valores do comprimento de onda inicial e final, o número de passos dado pelo motor, (sendo que cada passo corresponde no monocromador a 0,136 nm) e o número de passos entre pontos. O monocromador pode variar o comprimento de onda de 300 à 3600 nm, usando três redes de difração separadamente, de acordo com o intervalo desejado.

Possuímos também controle sobre a corrente aplicada na lâmpada de tungstênio, desta forma podemos variar a intensidade de luz que chega a amostra; luz que passa através de uma lente convergente que direciona o feixe para a amostra. No criostato existe uma janela de quartzo ou BK7 que permite a entrada da luz advinda da lâmpada, o vácuo é feito por uma bomba de vácuo da Balzers a qual submete o sistema a uma pressão de 10^{-5} Torr, pressão que se torna necessária para garantir um isolamento térmico entre a carcaça do criostato e a amostra.

Os circuitos utilizados nos experimentos podem ser vistos na figura 3.5; foram utilizados dois tipos: medida de corrente foto-induzida figura 3.5(a), ou medida de voltagem quando não era possível medir a corrente diretamente figura 3.5(b). Estes últimos serão analisados qualitativamente, pois a transformação em valores de corrente conduziriam a resultados absurdos devido à presença de um valor de fundo, causado por ruídos. Uma resistência de $1\text{ M}\Omega$ foi colocada no circuito conforme mostra a figura

3.5, pois sem esta obtínhamos valores de corrente fora da margem de precisão do eletrômetro (a incidência de luz deixa a resistência muito pequena a baixa temperatura).

O circuito (a) da figura, com aterramento, apresentou bom resultado na captação dos dados, outras formas de montagem anteriormente testadas apresentaram um ruído maior que o esquema (a) da figura 3.5, o que mascarava os resultados.

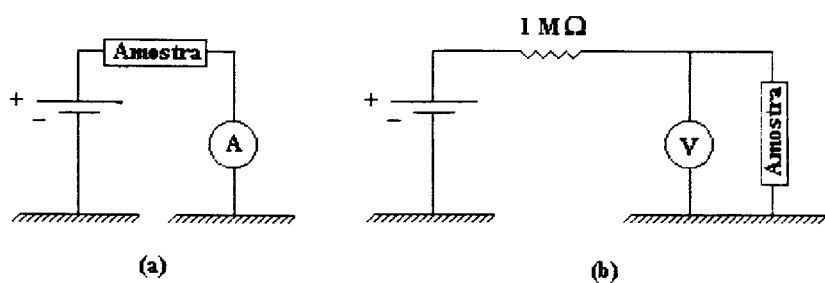


Figura 3.5 – Circuitos utilizados durante coleta de dados. (a) medição de corrente; (b) medição de voltagem, sendo ligado em série uma resistência de $1M\Omega$.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Antes de entrarmos na interpretação da energia de ativação, vamos descrever a maneira pela qual chegamos até esta. Inicialmente coletamos dados de resistência por temperatura (RxT) obtidos no escuro. O procedimento consiste em chegar no limite mínimo de temperatura para o nosso criostato e começar o processo de subida da temperatura, de maneira natural, uma vez que não usamos de fontes externas para isto; os sinais da resistência eram captados pelo eletrômetro e enviados ao computador. Na posse destes dados, criamos um programa que compara a resistividade teórica com a experimental para cada valor de temperatura, sendo a resistividade experimental proporcional a resistência da amostra mais parâmetros particulares da mesma, como distância entre os contatos e área da seção transversal da amostra, conforme equação abaixo:

$$\rho = \frac{\text{Resistência} \times \text{seção transversal}}{\text{distância entre contatos}} \quad (4.1)$$

A seção transversal pode ser obtida sabendo as características físicas da amostra. A espessura da camada ativa é de $\cong 1,75\mu\text{m}$, a largura da amostra é de $\cong 2\text{mm}$ e a distância entre contatos era de 1,6 mm. Assim a seção transversal seria a espessura vezes a largura, o que acarretaria num processo de condução por toda a seção transversal da amostra. No entanto, conforme será visto adiante neste mesmo capítulo, o processo de condução não ocorre por toda a seção transversal; tal conclusão fora estabelecida quando da obtenção de elétrons livres na amostra à temperatura ambiente. No apêndice 3 podemos ter uma noção da vista superior das amostras.

Nosso programa compara a diferença entre a resistividade teórica e experimental, e caso a diferença não seja significativa ($\cong 0,1\%$) é estabelecido através de método auto-consistente a concentração de elétrons livres para esta determinada temperatura, sendo a concentração inicial de elétrons livres à 300K um dos parâmetros de entrada no programa. Todo o cálculo é auto-consistente, uma vez que a condutividade e mobilidade dependem da concentração de elétrons livres (n), sendo que o fluxograma deste programa encontra-se no apêndice 1.

Como a concentração de elétrons livres é dada por :

$$n = (\rho \mu e)^{-1} \quad (4.2)$$

onde,

$\mu \Rightarrow$ mobilidade

$e \Rightarrow$ carga do elétron

$\rho \Rightarrow$ resistividade

Conseguimos obter n em função da temperatura, utilizando o espalhamento de Takimoto para a mobilidade devido a impurezas ionizadas por razões já descritas no capítulo II. O valor de n obtido a 300 K era de $7,6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, que era pequeno comparado às medidas de efeito Hall a temperatura ambiente, que indicavam $\cong 40\%$ de ionização ($1,9 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, para a amostra de gap indireto), assim adotamos a área de $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ contra a de $3,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ (que supunha a condução por toda a seção transversal da amostra), o que nos levou a valores concordantes de n a temperatura ambiente, sendo que esta área foi usada como constante para as demais temperaturas. De qualquer forma estamos interessados apenas na variação de n com a temperatura e não no seu valor absoluto, uma vez que este não é fundamental para a obtenção da energia de ativação.

Com os dados de $R \times T$ medidos das amostras, através do programa geramos um arquivo de concentração de elétrons livres pela temperatura ($n \times T$), então plotamos um gráfico de $\ln(n) \times 1000/T$, selecionando as regiões lineares que possuem uma variação linear clara com relação a temperatura e aplicamos o método de Arrhenius para estabelecermos a energia de ativação de cada um dos segmentos selecionados. A concentração de elétrons livres na banda de condução, para o caso de baixa temperatura e concentração de doadores muito maior que a concentração de aceitadores $N_d \gg N_a$ é [56]:

$$n = \beta N_c \left(\frac{N_d}{N_a} \right) \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T} \right) \quad (4.3)$$

$$\ln n = \ln \left[\beta N_c \left(\frac{N_d}{N_a} \right) \right] - \frac{E_d}{k_B T} \quad (4.4)$$

onde,

$\beta \Rightarrow$ degenerescência de spin

$N_c \Rightarrow$ densidade de estados na banda de condução

Devido a dependência de N_c com a temperatura, se o intervalo de temperatura for muito grande, a inclinação da curva $\ln n = f(1/T)$ pode mudar ligeiramente.

$$\text{tg}(x) = \frac{\Delta \ln(n)}{\Delta(1000/T)} \quad ; \quad E_{\text{at}}(\text{eV}) = 1000 \cdot k_B \cdot \text{tg}(x) \quad (4.5)$$

onde;

$\text{tg}(x) \Rightarrow$ é o coeficiente angular obtido do segmento selecionado

Podemos notar na figura 4.1, para uma amostra de gap indireto, a indicação de duas energias, que se referem a energia de ativação. A maior refere-se a energia de ligação do centro DX, valor próximo ao obtido por Mizuta e Mori (136 meV) [13], onde foi usado Efeito Hall para se determinar a concentração de elétrons livres. Em nosso caso, usamos valores de resistência por temperatura na determinação do mesmo, conforme discutido. No detalhe da figura 4.1, temos os valores de energia para gap direto. Nota-se que não é muito bem definido o ponto que separa as duas regiões lineares de onde são extraídas as energias de ativação na figura, uma vez que estes valores são ligados a inclinação destas regiões lineares. O que já não ocorre para a amostra de gap indireto cuja diferença de valores envolvendo as energias é bem definido. É importante ressaltar que as medidas foram feitas no escuro e na subida de temperatura, ou seja, deixa-se a temperatura abaixar até 10K e então inicia-se a coleta de dados de resistência da amostra com a temperatura subindo de modo bastante lento ($\cong 1,2$ K/min) de modo que o equilíbrio térmico seja aproximado.

Em nossos cálculos, trabalhamos com o espalhamento por impurezas ionizadas pelo método de Takimoto, que considera a polarização da nuvem de blindagem.

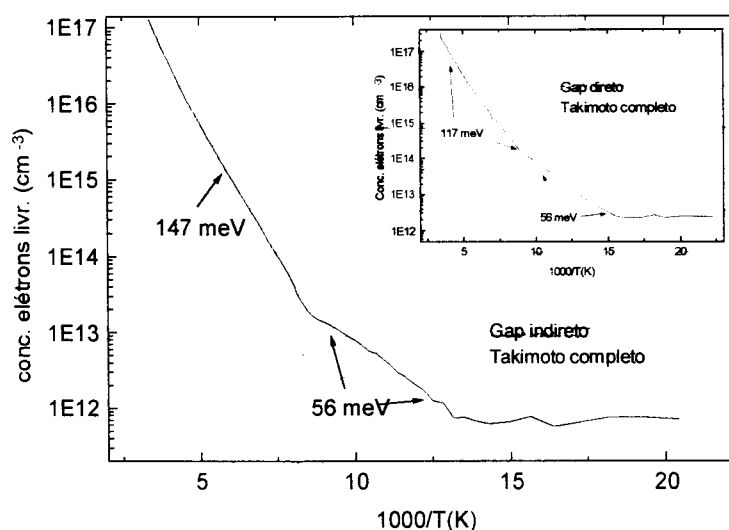


Figura 4.1 - Concentração de elétrons livres por 1000/temperatura, calculado a partir de dados colhidos com a amostra no escuro. Detalhe - amostra de gap direto também livre de luz. As energias são calculadas em meV.

Para efeito comparativo temos a figura 4.2, na qual obtemos as energias de ativação utilizando o espalhamento de Brooks-Herring. Comparando a figura 4.2 com a figura 4.1, observamos que ao usarmos Takimoto a energia do nível intermediário é a mesma, independente do gap ser direto ou indireto, igualdade que não é obtida no caso de usarmos Brooks-Herring; apesar da diferença ser pequena, aproximadamente de 3,5%.

A mudança na inclinação está ligada às diferenças entre essas mobilidades a baixa temperatura, ou seja, para $1000/T(K^{-1})$ maior que $7 K^{-1}$, conforme mostrado no capítulo II.

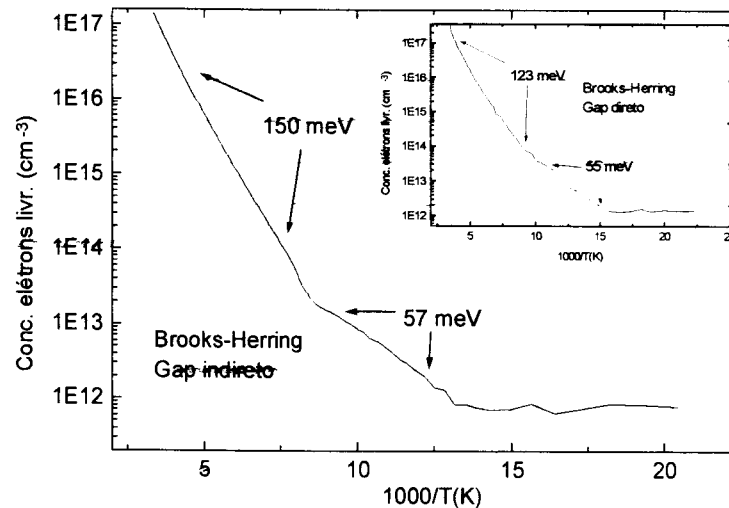


Figura 4.2 – Concentração de elétrons livres por $1000/\text{Temperatura}$. Resultados obtidos usando o espalhamento de impurezas ionizadas de Brooks-Herring. No detalhe amostra de gap direto; estando ambas as amostras no escuro.

Mizuta e Mori [13] mediram energias de ativação e mostraram o gráfico de medidas de efeito Hall de $n \times 1000/T$ no escuro até $8 K^{-1}$. É interessante notar que nossas curvas (fig.4.2) mudam de inclinação em torno deste ponto e portanto esta energia intermediária não pode ser observada por eles. Chadi [25] usando cálculos baseados em pseudo-potencial prevê a possibilidade da existência de um outro nível do átomo doador. Lembrando o que já foi visto nesta dissertação, sabemos que o centro DX é formado por uma grande relaxação da rede, modelo proposto por Chadi e Chang, no qual um átomo captura 2 elétrons, sai da posição substitucional indo

parar numa posição intersticial. Com tal defeito, relacionamos os valores mais altos da energia de ativação; na figura 4.2 o valor é de 147 meV para amostra de gap indireto e 117 meV para a de gap direto.

Podemos comparar estes valores com a figura 1.5, onde é apresentada a energia de ligação do nível doador em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dopado com Si em função da fração molar de Al. Nesta figura para gap indireto, a energia é de 145 meV, muito próxima a obtida por nós (147 meV); no entanto para gap direto pela figura 1.5 o valor é de 85 meV, bem diferente ao encontrado em nossos cálculos (117 meV); isso se deve provavelmente aos diferentes métodos na obtenção desses valores.

O nível raso, pode ser notado a baixas temperaturas já que pela equação global : $2 d^0 \rightarrow d^+ + \text{DX}$, onde d^0 e d^+ são estados de carga do nível raso. Entretanto aparece uma energia intermediária, que foi interpretada como sendo a energia de ligação do defeito D^- , defeito proposto por Chadi, conforme visto no capítulo I. Este defeito é alvo de atenção num trabalho recente, quando Ghosh e Kumar [17] através de medidas de DLTS obtiveram dois picos, um é devido ao centro DX e a outra, segundo os autores, poderia ser atribuída a D^- sendo a diferença entre os dois níveis da energia de ativação obtida por Ghosh entre 40 – 60 meV, bem próximo a diferença detectada para o nosso caso 60 – 70 meV. Como a energia de ionização ótica [25] de D^- é menor que a energia de ionização ótica do centro DX, (por analogia ao que se observa nos processos de ionização do centro DX), achamos que o mesmo raciocínio pode ser aplicado para a energia térmica de ativação.

4.2 - DADOS SOBRE FOTOCONDUTIVIDADE

Realizamos diversas medidas de Fotocondutividade em função do comprimento de onda à várias temperaturas nas amostras de gap direto e indireto, lembrando que sempre dispusemos de filtros para evitar os harmônicos. A varredura se dá do maior para o menor comprimento de onda (valor crescente de energia) e a velocidade de varredura é de 19,8 nm/min.

Nas figuras que serão apresentadas nesta seção, as amostras independentes do gap, são sujeitas ao fenômeno da fotocondutividade persistente, sendo tal fenômeno mais pronunciado para temperaturas abaixo de 80 K, onde os elétrons ficam um tempo muito maior na banda de condução devido a ação da barreira de captura térmica, conforme visto na figura 1.4. Para temperaturas maiores que 80 K a barreira continua atuando, porém os elétrons apresentam energia térmica suficiente para transpor a barreira, e o tempo de decaimento é mensurável.

Outro fenômeno importante nas figuras apresentadas a seguir, é que para temperaturas maiores que 80 K (onde o efeito da fotocondutividade persistente torna-se menor) o sinal da fotocorrente diminui assim que fótons com energia maior que o bandgap incidem na amostra ($h\nu > E_g$). Este efeito é justificado através do coeficiente de absorção, dado por: $L = \alpha^{-1}$, onde L é a profundidade de penetração. Para fótons com energia maior que o gap, o coeficiente de absorção é alto, o que resulta numa penetração baixa, atuando praticamente na superfície do material, onde há recombinação de superfície.

A figura 4.3 é um resultado típico de excitação da fotocondutividade em função do comprimento de onda. Podemos notar que a excitação se deu no momento em que fora incidida luz de comprimento de onda próximo ao valor do gap (1,9 eV), notamos também que o efeito da fotocondutividade persistente é desprezível, já que estamos a temperaturas relativamente altas nas quais os elétrons não ficam aprisionados pela barreira de captura térmica por muito tempo. No detalhe, para $T=120$ K, notamos uma pequena excitação antes de chegarmos ao valor de gap, o que pode ser a contribuição do centro DX, já que é próximo a esta temperatura que se inicia o predomínio do centro DX, daí notamos a queda na condutividade para energias acima do bandgap, tanto na figura principal como no detalhe, sendo que tal comportamento já foi explicado nesta seção .

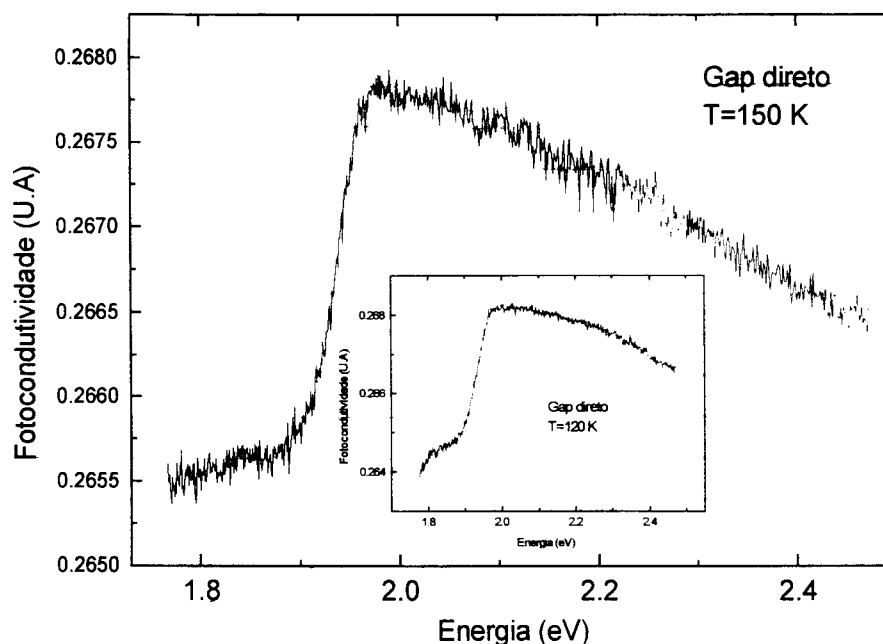


Figura 4.3 - Fotocondutividade em função da energia em amostra de gap direto a 150 K. No detalhe os resultados à 120 K, estamos analisando de maneira qualitativa, devido as unidades serem arbitrárias.

Na figura 4.4 efeito da fotocondutividade persistente é melhor notado já que contamos com a amostra a temperatura de 12 K, onde os elétrons permanecem por mais tempo na banda de condução. Portanto a transição não tem seu final bem definido pois a excitação ótica e captura térmica são processos mais lentos quando fazemos a temperatura cair abaixo de 50 K, já que abaixo desta temperatura a barreira de captura térmica praticamente bloqueia os elétrons na banda de condução.

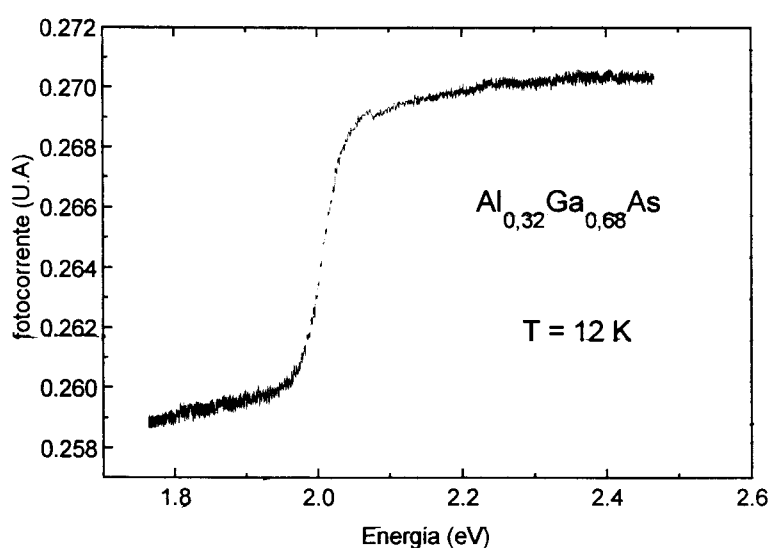


Figura 4.4 - Corrente em função da energia $T=12 \text{ K}$, no qual podemos ver que a excitação dos elétrons não cessa, devido a fotocondutividade persistente a baixa temperatura. Amostra de gap direto.

Na figura 4.5 para a amostra de gap indireto, podemos observar um começo de queda na fotocondutividade, pois esta medida foi realizada por um tempo um pouco maior que outras medidas em gap indireto à temperaturas mais altas.

Se lembrarmos de como colhemos os dados, veremos que usamos um software que nos permite entre outras coisas determinar o número de passos que

cabe ao motor de passo dar. Para a medida a 85 K achamos interessante retardar o tempo de coleta, fazendo o motor de passo dar um passo por ponto. Optamos por este procedimento, uma vez que sabíamos que nesta temperatura o processo de recaptura dos elétrons provenientes da banda de condução tornava-se mensurável, conforme será mostrado na seção 4.3; a velocidade de varredura neste caso é de $\cong 15,2$ nm/min.

No detalhe temos a mesma amostra a $T=70$ K, onde notamos também que não houve excitação para energias inferiores ao gap. Acreditamos que tal efeito esteja relacionado a fotocondutividade persistente, porém, a qualidade deste resultado não é boa, como pode se verificar pelo nível do ruído presente.

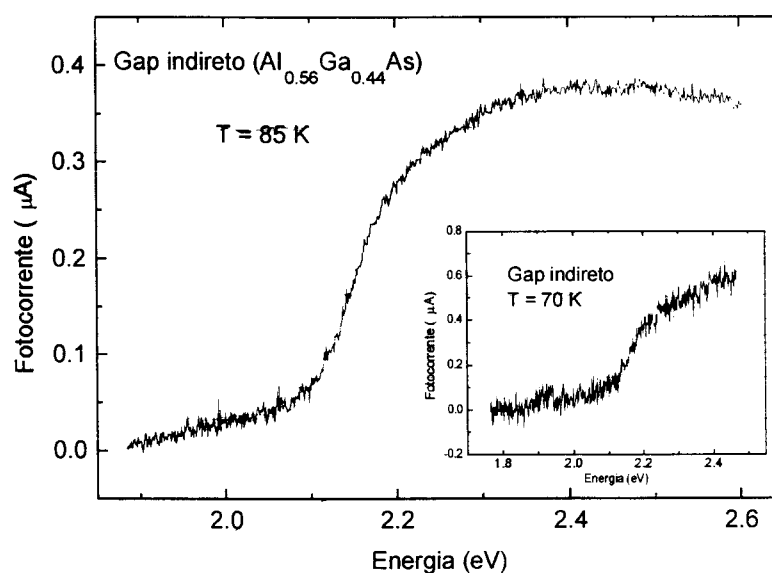


Figura 4.5 - Fotocondutividade em função do comprimento de onda em amostra de gap indireto a $T=85$ K. Detalhe – fotocondutividade a $T=70$ K.

Comparando as figuras 4.6 e 4.7 podemos notar a maior inclinação da figura 4.7 após ter havido a transição de gap, pois a recombinação é mais contundente à temperaturas mais altas, onde a fotocondutividade persistente deixa de ser fenômeno

dominante. No detalhe da figura 4.7, temos a fotocondutividade a $T=170$ K, onde apesar do ruído na obtenção do sinal, também notamos a rápida recombinação dos elétrons com o centro DX.

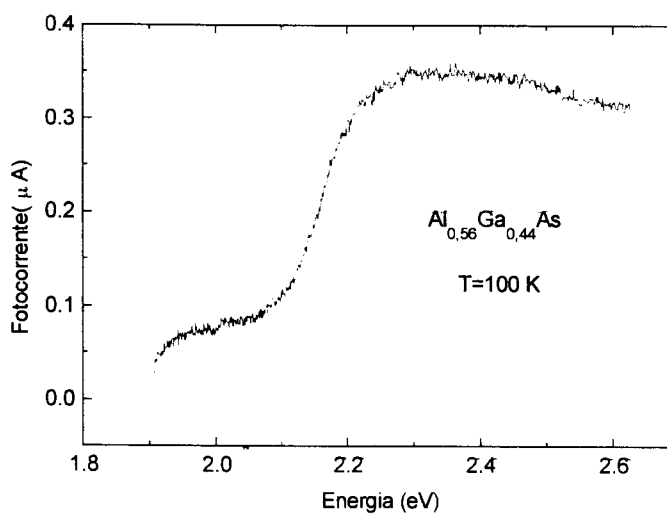
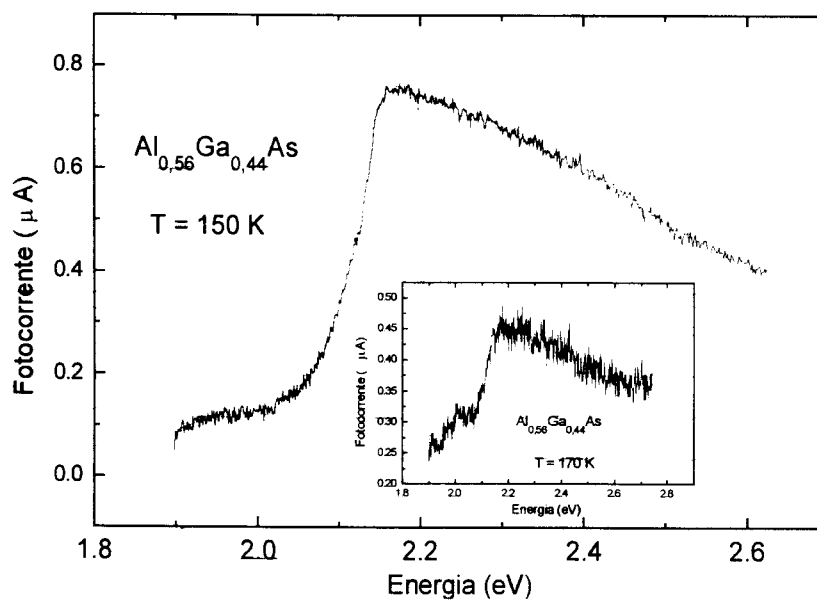


Figura 4.6 - fotocondutividade a 100 K



Figuras 4.7 - Fotocondutividade à 150 K. Detalhe – Fotocondutividade à 170 K.

Foram feitas também medidas na região do infra-vermelho para detectarmos a energia ótica de ionização do centro DX, que pela literatura é de 0,8 eV [57]; o experimento a priori consiste do abaixamento da temperatura até o valor desejado, daí ajustamos o monocromador para a região do infravermelho, adaptamos um filtro (que cortava ondas abaixo de 1000 nm) na saída do feixe de luz do monocromador e passamos a captar sinais pelo eletrômetro que envia os dados ao computador. Nossa idéia era localizar a energia de ionização ótica do centro DX através do processo de fotocondutividade.

Conforme a figura 4.8 mostra, a partir da incidência da luz, temos a imediata excitação eletrônica, o que não vem de encontro a literatura, já que segundo Mooney et al. [58], o limiar para a excitação do centro DX deveria corresponder a $\cong 1550$ nm. Como a idéia era repetir o resultado daquele trabalho, optamos em fazer uma medida a $T=80$ K, valor próximo ao usado no artigo [58]. Pela figura 4.8 fica claro que a excitação começa a ocorrer bem antes dos 1550 nm, talvez nas nossas medidas estamos excitando níveis não tão profundos antes de excitar o centro DX.

Infelizmente devido a limitações dos filtros e da rede do monocromador não podemos determinar em que ponto começaria a ocorrer a excitação, pois conforme já citado, contávamos com filtros que cortavam no máximo a 1000nm, além de contar com redes de difração no monocromador que não podem varrer o infravermelho distante, que é onde acreditamos que o sinal tem seu início.

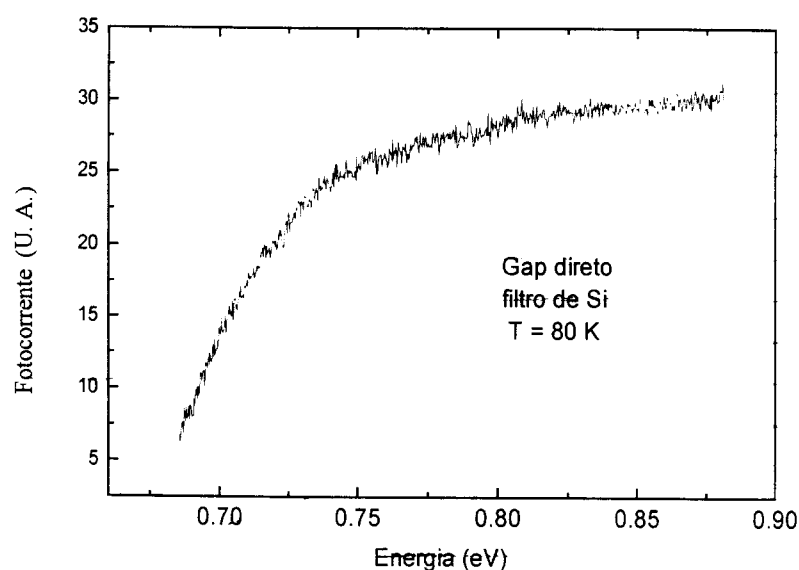


Figura 4.8 - Fotocondutividade por comprimento de onda, no infravermelho, com filtro de Si.

Nossas medidas foram feitas no período noturno, pois a luz exerce uma forte influência na condutividade, principalmente a baixas temperaturas.

A seguir apresentamos derivadas da fotocorrente em relação a energia incidida na amostra ou em relação ao comprimento de onda. **Nosso intuito com estas derivadas era de encontrar uma relação entre o pico da derivada (máxima taxa de excitação eletrônica) e o bandgap de energia.** Foram feitas (com base nas figuras de fotocondutividade) derivadas da corrente detectada pelo eletrômetro em relação a energia.

Começamos a analisar a partir de 12K para a amostra de gap direto e 25 K para a de gap indireto, chegando a T=150 K para ambas as amostras; para efeito ilustrativo a seguir temos dois exemplos das derivadas à temperatura de 150 K. A figura 4.9 nos mostra a derivada da fotocorrente a 150 K para amostra de gap direto.

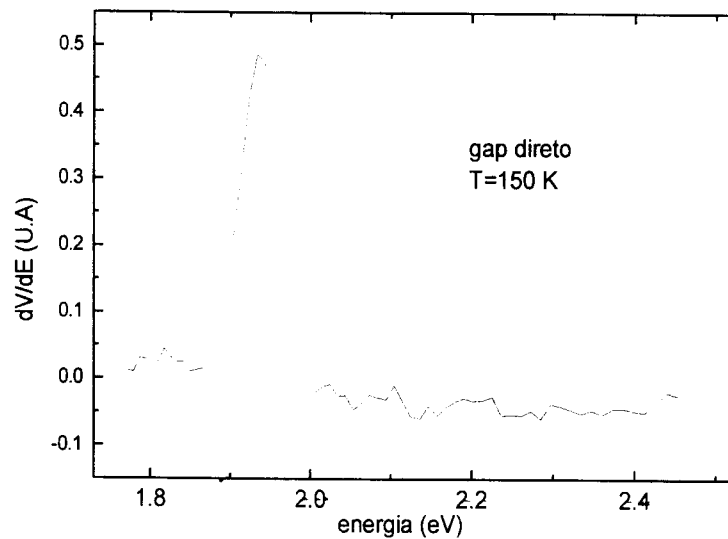
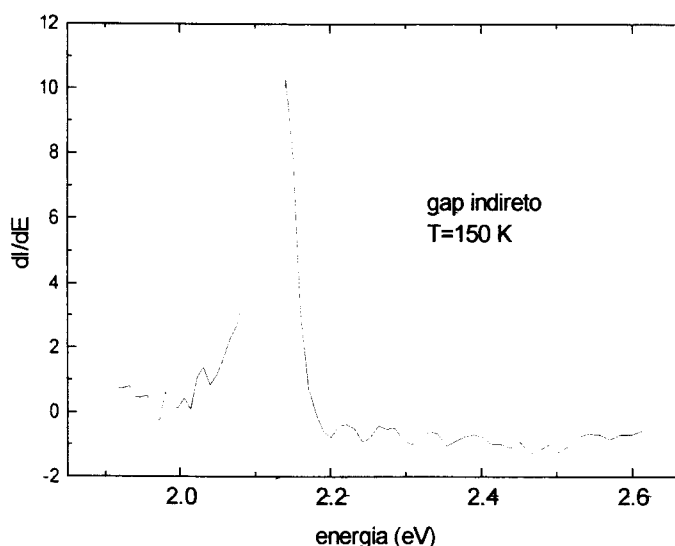


Figura 4.9 - Derivada da fotocorrente a T=150 K, para gap direto

Na figura 4.9 para a amostra de gap direto usamos a coleta dos dados de fotocorrente em unidades arbitrárias, pois conforme observado no capítulo anterior, tínhamos valores coletados pelo eletrômetro sob a forma de variação de tensão e não de corrente como nos casos que realizamos a coleta de modo direto.

Qualitativamente estamos notando a variação da fotocondutividade em relação ao comprimento de onda incidido na amostra. Quando aumentamos a temperatura conforme poderemos ver a seguir pela tabela 4.1, observamos que os valores de pico se deslocam de maneira decrescente em relação a energia conforme aumentamos a temperatura.

Na figura 4.10 vemos o pico da derivada da amostra de gap indireto claramente proeminente, sendo que neste caso não trabalhamos com unidades arbitrárias.



Figuras 4.10 - Derivada da fotocorrente a $T=150$ K

Podemos notar pela tabela 4.1 que conforme há o aumento da temperatura, a posição do pico da derivada diminui em relação a energia (eV). A fim de obter uma equação que nos desse o valor do bandgap de energia em função da temperatura, obtivemos valores da posição do pico da derivada mostradas na tabela 4.1.

Pela teoria de perturbação, podemos elaborar um quadro que consiga a explicação da variação do bandgap com a temperatura. Consideremos um elétron no fundo da banda de condução (BC) interagindo com as vibrações térmicas da rede. Este elétron pode ser espalhado para um estado de alta energia na mesma banda. A taxa na qual isto acontece aumenta com o número de fônons.

De acordo com a teoria de perturbação de Segunda ordem, quando dois estados interagem desta maneira, um repele o outro. O de maior energia é levado para cima, enquanto que o de menor energia é "puxado" para baixo [59].

O mesmo efeito acontece na banda de valência (BV), e a combinação dos efeitos da BC e BV resultam na diminuição do bandgap com o aumento da temperatura, conforme observamos em nossas medidas analisando os picos das derivadas para várias temperaturas.

Tabela 4.1 – Energia do pico da derivada em função da temperatura

GAP DIRETO		GAP INDIRETO	
Temperatura (K)	Energia (eV)	Temperatura (K)	Energia (eV)
12	2,02	25	2,18
80	1,96	70	2,17
120	1,94	85	2,15
150	1,93	150	2,13

Assim podemos ter uma noção da variação do bandgap com a temperatura usando as equações abaixo:

$$Y = A + B_1T + B_2T^2 \quad (4.6)$$

Sendo,

$Y \Rightarrow$ valor da posição do pico em eV

Com os parâmetros:

$$\left. \begin{array}{l} A = 2,0335 \\ B_1 = -0,0017 \\ B_2 = 3,216 \times 10^{-6} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Gap direto}$$

$$\begin{array}{l} A = 2,1847 \\ B_1 = -1,3472 \times 10^{-4} \\ B_2 = -1,5412 \times 10^{-6} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} A \\ B_1 \\ B_2 \end{array}} \right\} \Rightarrow \text{Gap indireto}$$

Nossa intenção em estabelecer uma equação que nos defina o pico da derivada com a temperatura é de nos fornecer um fator de correção para medirmos o bandgap, e não adotarmos o valor do pico, como sendo o valor de gap.

Pankove [53] apresenta uma equação que fornece a variação do bandgap em função da temperatura para diversos materiais incluindo o GaAs; no entanto é difícil de estabelecermos um paralelo entre a nossa forma de variação do bandgap com a de Pankove, pois nossa equação se dá a partir da extrapolação de pontos em que ocorre a máxima taxa de emissão eletrônica, e a de Pankove refere-se particularmente ao bandgap, além de não constar a variação deste em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. No entanto o parâmetro A da equação 4.6 é muito parecido com o parâmetro da equação apresentada por Pankove onde A faria o papel da energia do gap a $T=0$ K.

Adachi [1], nos fornece a variação do gap em função da concentração da amostra para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, que para gap indireto é:

$$\frac{dE_g^X}{dT} = -3,6 \times 10^{-4} \text{ (eV/grau)} \quad (4.7)$$

E o nosso fator de correção é de:

$$\frac{dE_g^X}{dT} = -1,347 \times 10^{-4} \text{ (eV/grau)} \quad (4.8)$$

A equação 1.3 nos fornece o gap a 300 K, como em nosso caso queremos o mesmo para uma outra temperatura, por exemplo $T=150$ K, incorporamos então os fator de correção da equação 4.7 :

$$E_g^X(150) = (150 - 300) \cdot (-3.6 \times 10^{-4}) + E_g^X(300)$$

$$E_g^X(150) = (150) \cdot (3.6 \times 10^{-4}) + 1,911 + 0,005x + 0,245x^2 \quad (4.9)$$

Repetimos o mesmo procedimento com a equação 1.3, só que agora incorporando o fator de correção da equação 4.8:

$$E_g^X(150) = 150 \cdot (1,347 \times 10^{-4}) + 1,911 + 0,005x + 0,245x^2 \quad (4.10)$$

Para uma estimativa do valor do bandgap podemos usar um método no qual consideramos a condutância proporcional à absorção ótica, a fim de se chegar a um valor de bandgap:

$$G = B \cdot \alpha \quad (4.11)$$

Onde:

$G \rightarrow$ condutância
 $\alpha \rightarrow$ coeficiente de absorção ótica

Para amostras de gap indireto a transição é [53] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (4.12)$$

Onde:

$A \rightarrow$ constante de proporcionalidade

Substituindo (4.11) em (4.12) :

$$(Gh\nu)^{1/2} = A'(h\nu - E_g) \quad (4.13)$$

Desta forma na região de transição poderíamos passar uma reta e extrapolá-la até o ponto onde corta o eixo x, como mostra a figura 4.11.

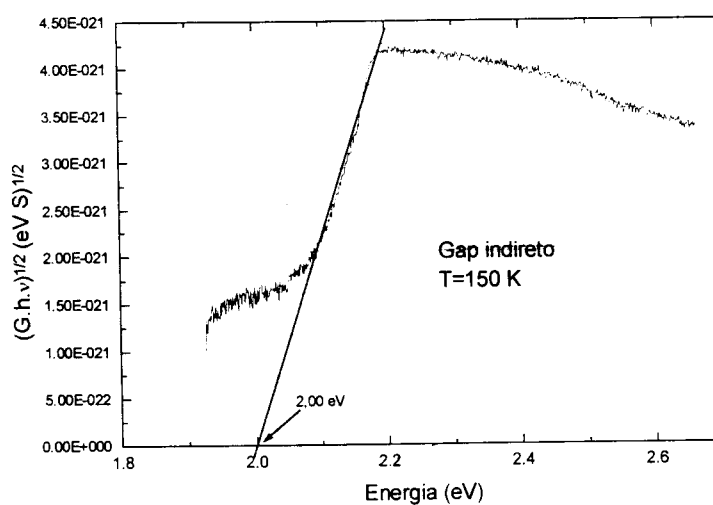


Figura 4.11 - Gráfico da energia vezes a condutância, ambas ao quadrado pela energia. Ocorre uma extrapolação a fim de determinarmos o valor do bandgap do material que conforme indica a figura é de gap indireto e está a T=150 K. Partimos da premissa de que a absorção ótica é proporcional a condutância. O valor de bandgap encontrado conforme indica a seta é de 2,00 eV.

Substituindo o valor que encontramos pela interpolação da figura 4.11, que consideramos como sendo o valor do bandgap, nas equações 4.9 e 4.10, chegamos que a composição da amostra de gap indireto seria de $x = 0,38$ para a equação 4.9, que refere-se ao fator de correção indicado por Adachi, e a $x = 0,52$ para a equação

4.10, que trata do fator de correção definido através do pico da derivada. Nosso fator de correção para a temperatura indica um valor mais próximo da concentração nominal de Al na amostra.

Um dos pontos que podem afetar a estimativa do bandgap pelo método de extrapolação como o usado na figura 4.11, está no fato de usarmos como premissa que a condutância é proporcional à absorção óptica, pois podemos excitar elétrons opticamente que não necessariamente façam parte da condutividade.

O método simples de extrapolação apresentado na figura 4.11, infelizmente não pode ser aplicado a outras figuras, pois este método está ligado a habilidade que temos em escolher uma melhor reta, o que certamente é complicado pela presença de ruído. Além disso contamos com a presença da fotocondutividade persistente (PPC) a temperaturas menores que 80 K.

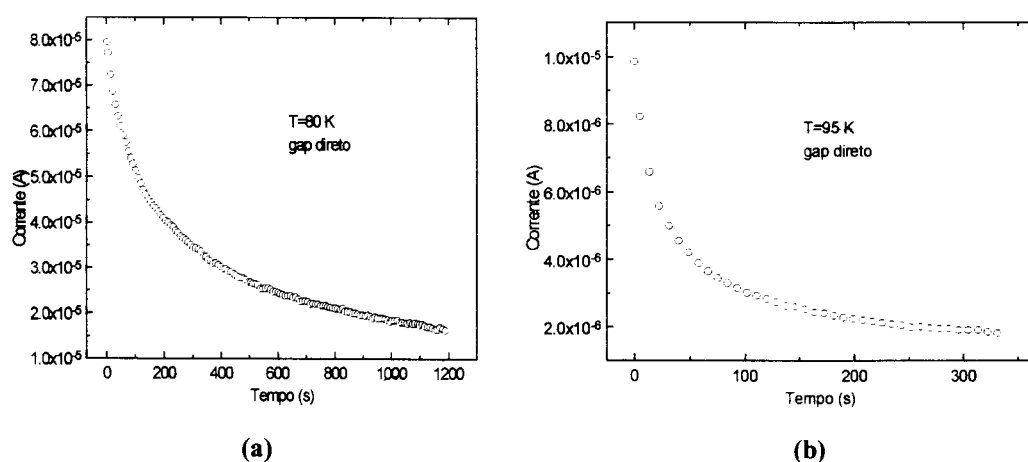
4.3 - DECAIMENTO DA FOTOCONDUTIVIDADE PERSISTENTE

As medidas de decaimento da fotocondutividade persistente foram feitas exclusivamente para a amostra de gap direto ($\text{Al}_{0,32}\text{Ga}_{0,68}\text{As}$).

As análises em amostras de gap indireto não deram resultado, devido a presença do estado de massa efetiva do vale X [54,55], já que este estado pode capturar elétrons, o que tornaria o ajuste da curva experimental uma tarefa de difícil equacionamento, pois aumentaria o número de possíveis centros de captura.

Foram realizadas medidas de corrente em função do tempo, após incidirmos luz de comprimento de onda $\lambda=900$ nm na amostra de gap direto, utilizando um filtro que corta comprimentos de onda menores que $\cong 800$ nm, até a saturação no valor da corrente. Serão analisados os decaimentos medidos em 80, 85, 90, 95, 100 K. O procedimento básico consiste em iluminarmos a amostra até a saturação, retiramos a iluminação e medimos o decaimento da corrente com o eletrômetro acoplado ao microcomputador. Podemos conferir resultados típicos nas figuras 4.12 (a) e (b), que referem-se as temperaturas de 80 e 95 K.

Nosso próximo passo foi a realização de uma simulação, que tem como meta o ajuste da curva experimental. Sendo os dados de entrada do programa alvo das interpretações que se seguem.



Figuras 4.12(a) e 4.12 (b), respectivamente - Dados experimentais sobre o decaimento a T=80 K e T=95 K.

Os dados de entrada do programa gerador da curva teórica eram: concentração inicial de elétrons livres, temperatura da amostra, concentração de dopantes, tempo de medida, opção entre mobilidades de Takimoto e Brooks-Herring e concentração inicial de vacâncias. Estes dados é que permaneceram e fazem parte de nossos cálculos, pois anteriormente contávamos com um programa no qual a concentração de vacâncias dava lugar a fração inicial de dipolos. O fluxograma deste programa não se encontra nesta dissertação por não ter tido um resultado satisfatório. Infelizmente com o parâmetro fração de dipolos, não conseguimos fitar as curvas para 80, 85 e 95 K. Supor que estivesse ocorrendo processo de emissão na amostra levou-nos a um maior valor para a curva experimental que a teórica para tempos longos; fato que não fora constatado conforme mostra a figura 4.13.

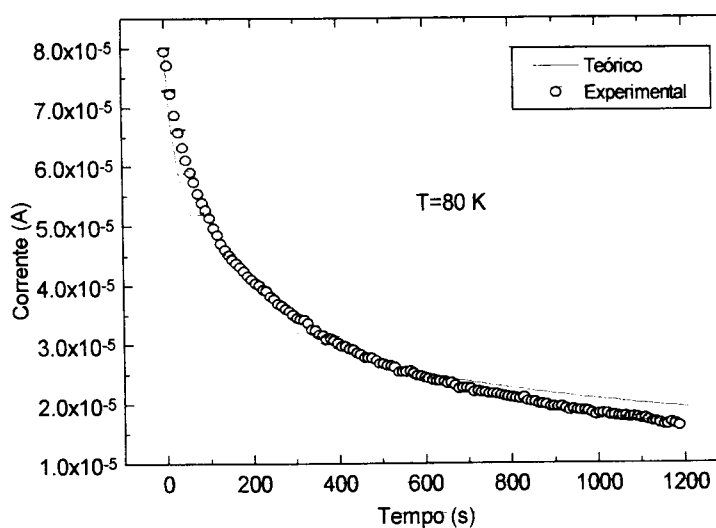


Figura 4.13 – Curvas teórica e experimental usando no programa hipótese de formação de dipolos DX^- e d^+ para amostra de gap direto a temperatura de 80 K.

Com esta análise resolvemos descartar o método no qual levávamos em consideração dipolos formados a partir de DX^- e d^+ . Pois na medida que tentávamos ajustar a curva experimental para os tempos iniciais, diminuindo a concentração inicial de elétrons, a curva para os tempos finais piorava cada vez mais, como o segundo parâmetro de trabalho era a fração de dipolos ($DX^- - d^+$) e esta só contribuía para aumentar a condutividade teórica, (pois diminuiria o número de impurezas ionizadas espalhadoras) a curva experimental tornava-se impossível de ser ajustada.

A hipótese surgida foi que certamente contamos com outro defeito que estaria afetando e muito a condutividade. No caso anterior, quando supúnhamos a formação de dipolos DX^- e d^+ , dispúnhamos de dois parâmetros, a concentração de elétrons livres e a fração de dipolos inicial, sendo que este último seria um parâmetro de ajuste fino.

Então passamos a trabalhar com a hipótese de que há muitas vacâncias na amostra [26,24] e estas vacâncias mais d^+ formam dipolos nos momentos iniciais do processo de captura. É relevante notarmos que apesar de vetarmos a exclusividade do defeito DX^- do processo de formação de dipolos, ainda levaremos em consideração que tal defeito (DX) faça parte, pois junto com as vacâncias podem formar pares com d^+ . Os elétrons que seriam capturados pelas vacâncias estariam ainda fiéis a hipótese de O'Reilly [45], já discutida na seção 2.3, segundo a qual a preferência se daria para defeitos próximos, devido ao abaixamento da energia global ser maior aí que em outros sítios. Entretanto no caso da formação de pares $DX^- - d^+$, considerávamos que haveria um número razoável de centros DX sendo formados perto de d^+ , o que não nos parece muito viável visto que a dopagem é de um átomo

de Si para aproximadamente 10.000 átomos na rede de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Mas se levamos em consideração um modelo no qual as vacâncias é que formam pares com d^+ , então porque o elétron que decai optaria em ir para a vacância e não para d^+ ? Talvez a resposta possa ser que o elétron teria uma maior estabilidade indo para vacância do que neutralizando d^+ e posteriormente criando o centro DX^- , lembrando que estamos falando apenas da competição entre d^+ e V_{As} localizados a uma pequena distância. Devemos também mencionar a hipótese de O'Reilly, na qual o privilégio de alguns sítios na captura de elétrons ocorre pois estes tem seu nível de energia mais baixo que a de outros sítios. Segundo Jaros e Brand [60], as vacâncias possuem energia de ionização profunda no gap, Puska [27] estabelece a energia de ionização de V_{As} a 1,30 eV acima da banda de valência para GaAs, porém é difícil saber se os níveis observados nestes experimentos realmente pertencem a uma vacância simples ou a algum defeito mais complexo [60]. Nas vacâncias a ausência do átomo de As cria três ligações pendentes e, portanto, ávida pela captura de elétrons. Porém o que muitos cientistas defendem [2,23,55] é que o papel das vacâncias no processo de captura de elétrons na banda de condução é desprezível. De qualquer forma nossa proposta é um modelo no qual haja contribuição da formação de dipolos para a condutividade. A definição exata destes dipolos e da participação efetiva das vacâncias de As necessitam mais pesquisa.

O fluxograma do programa de decaimento da fotocondutividade persistente pode ser visto no apêndice 1.

Os elétrons não são capturados por todas as vacâncias presentes no material, e sim por aquelas que estão mais próximas de uma impureza ionizada. Neste caso, o

abaixamento na energia global de tal sítio seria maior que a de outros, e como d^{τ} é um estado raso perto do estado profundo das vacâncias, a “opção” seria a minimização da energia, tornando a vacância de As aceitadora. Tal hipótese não exclui a possibilidade da formação do par $DX^{\tau} - d^{\tau}$, porém sua influência na condutividade é pequena, conforme já discutido anteriormente.

Nas figuras 4.14 e 4.15 podemos verificar como o comprimento médio de dipolos (raio) influi na mobilidade. Para o raio igual a $5,6 \times 10^{-10}$ m, ou seja, o vizinho mais próximo (pois o parâmetro de rede de $Al_xGa_{1-x}As$ é desta ordem) o parâmetro γ_E diminui em relação ao raio igual a 35×10^{-10} m, desta forma a mobilidade de dipolo aumenta, tornando a mobilidade total praticamente igual a mobilidade por impurezas ionizadas. A principal intenção em expor as figuras 4.14 e 4.15 é ressaltar que com um raio de dipolo da ordem de $5,6 \times 10^{-10}$ m a mobilidade devida a impurezas ionizadas é a que realmente importa. No entanto, com o raio limite a 35×10^{-10} m notamos que a mobilidade devida a dipolos diminui bastante (em relação a mobilidade devida a dipolos para o raio de $5,6 \times 10^{-10}$ m); e o espalhamento devida a dipolos passaria a contribuir para a mobilidade geral. Apesar disso o espalhamento de impurezas ionizadas ainda é o mais relevante, e este raio (35×10^{-10} m) muito grande para considerarmos dois centros espalhadores independentes como um dipolo.

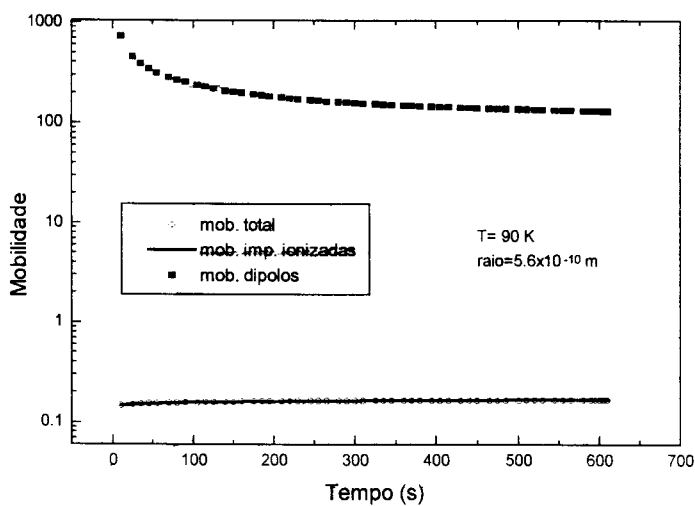


Figura 4.14 - Mobilidade total, mobilidade por impurezas ionizadas e mobilidade de dipolo para $T=90\text{ K}$, raio de $5,6 \times 10^{-10}\text{ m}$.

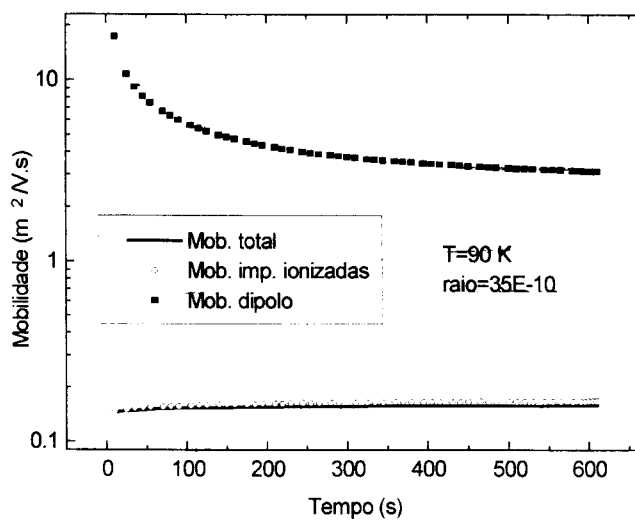


Figura 4.15 - Mobilidade total, mobilidade por impurezas ionizadas e mobilidade de dipolo para $T=90\text{ K}$, raio = $35 \times 10^{-10}\text{ m}$.

Todo o equacionamento usado nas figuras 4.14 e 4.15 encontram-se no capítulo II.

Sempre lembrando que o principal papel dos dipolos é diminuir o número de impurezas ionizadas, desta forma alterando sensivelmente a mobilidade por impurezas ionizadas que é a relevante para a região de temperatura considerada. E quando falamos de vacâncias para formar par com d^+ não estamos supondo algo improvável, uma vez que o mais improvável seria uma razoável concentração de DX^- próximos a d^+ . Podemos constatar um bom resultado de nossa simulação observando a figura 4.16 que nos mostra as curvas experimental e teórica para $T=80$ K. O ajuste não é muito bom entre 300-800 segundos.

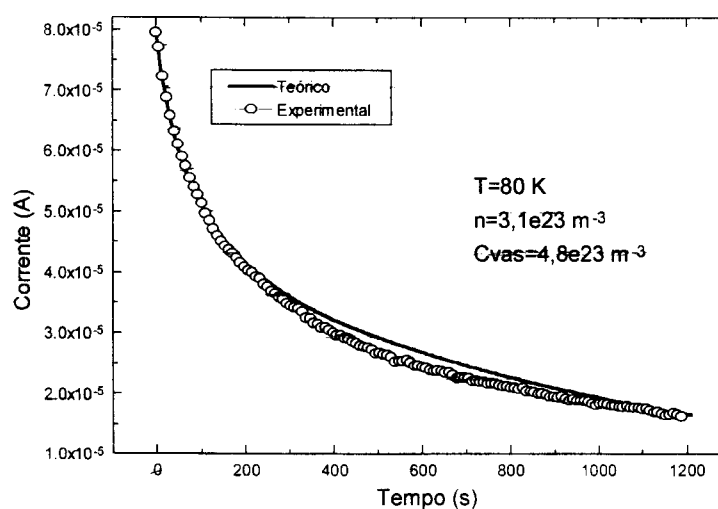


Figura 4.16 - Curvas experimental e teórica para $T=80$ K, com concentração de elétrons livres inicial $(n_0)=3,21 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ e concentração de vacâncias inicial $(C_{vas_0})=4,8 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

Nas figuras 4.17 e 4.18 podemos observar o decaimento para $T=85$ K e $T=90$ K; já apresentando um melhor resultado que a figura 4.17. Também notaremos com as demais figuras que conforme aumentamos a temperatura precisávamos diminuir cada vez mais a concentração inicial de elétrons livres e a concentração

inicial de vacâncias; fato que será merecedor de uma melhor análise. Lembrando que para todas as temperaturas a luz incidida foi de comprimento de onda $\lambda = 900$ nm.

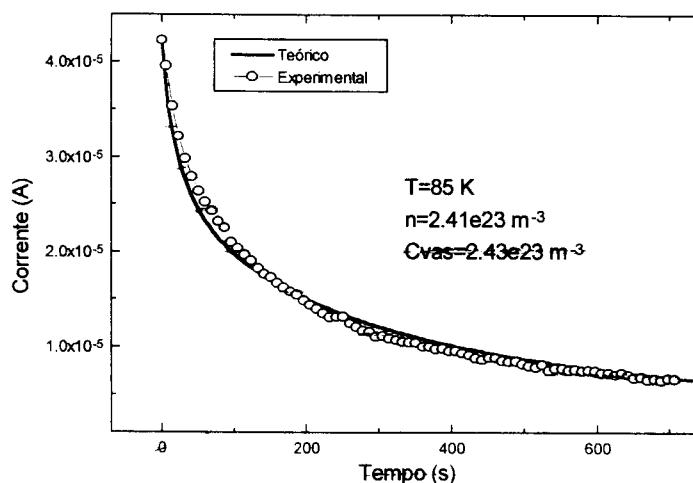


Figura 4.17 - Curvas experimental e teórica para $T=85$ K, com concentração de elétrons livres inicial de $2,41 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ e concentração inicial de vacâncias de $2,43 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

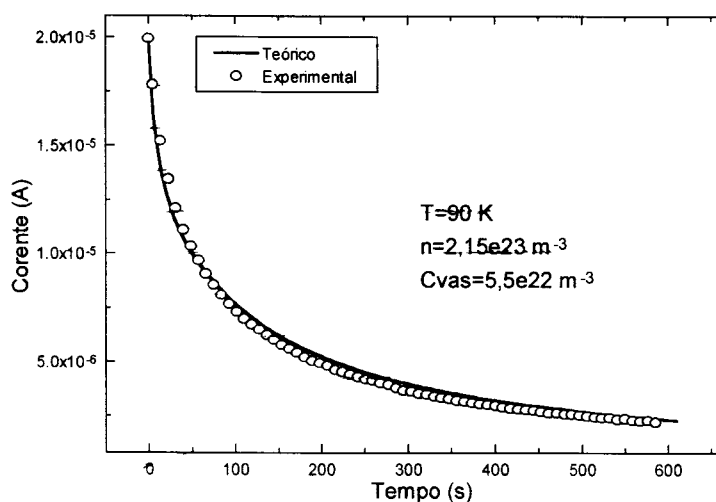


Figura 4.18 - Curvas teórica e experimental do decaimento eletrônico sendo medido através da corrente para $T=90$ K, concentração de elétrons livres de $2,15 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ e concentração inicial de vacâncias de $5,5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

Para a temperatura de 95 K, figura 4.19, houve uma pequena defasagem nos segundos finais, fato ainda não muito bem interpretado seguindo nosso modelo.

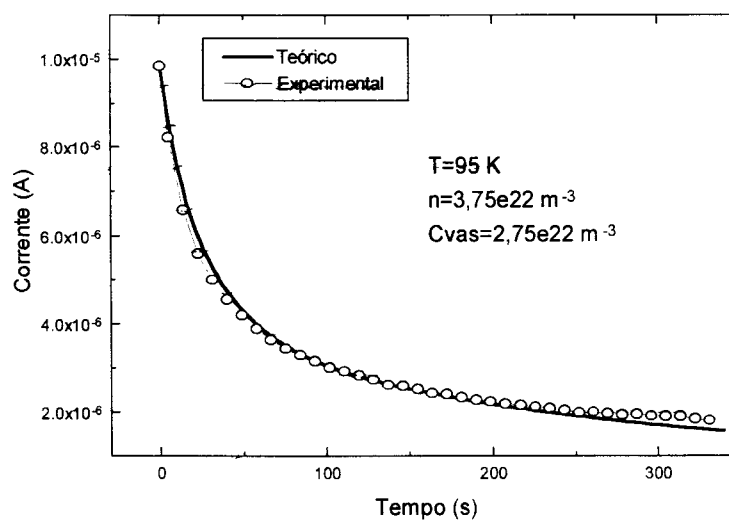


Figura 4.19 - Curvas experimental e teórica da corrente devida ao decaimento de elétrons para T=95 K, concentração de elétrons livres de $3,75 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ e concentração inicial de vacâncias de $2,75 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

A 100 K, nosso ajuste foi perfeito, conforme mostra a figura 4.20.

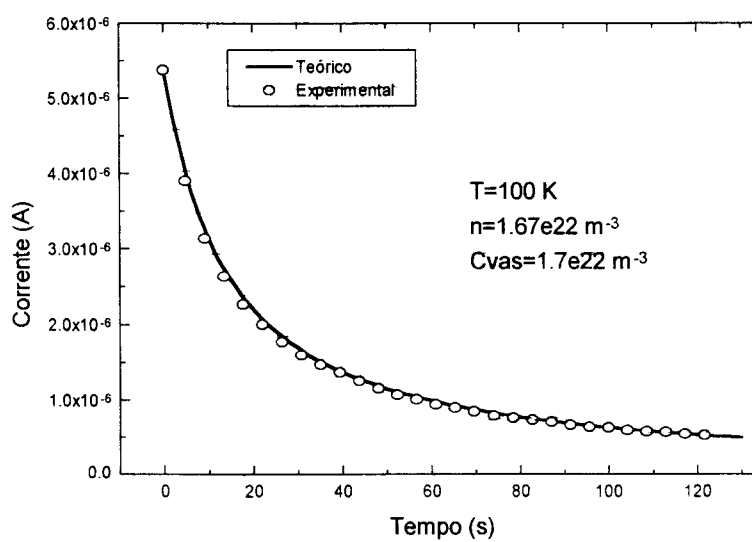


Figura 4.20 - Curvas teórica e experimental do decaimento da fotocondutividade persistente para T=100 K e concentração inicial de elétrons livres de $1.67 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ e concentração inicial de vacâncias de $1,70 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

A tabela 4.2, aborda os dados de ajuste entre as curvas teórica e experimental

Tabela 4.2 – dados das variáveis presentes nas simulações de decaimento da fotocondutividade persistente.

Temperatura (K)	Concentração de elétrons inicial (n) (m^{-3})	Concentração inicial de vacâncias (C_{vas_0}) (m^{-3})
80	$3,1 \times 10^{23}$	$4,8 \times 10^{23}$
85	$2,41 \times 10^{23}$	$2,43 \times 10^{23}$
90	$2,15 \times 10^{23}$	$5,5 \times 10^{22}$
95	$3,75 \times 10^{22}$	$2,75 \times 10^{22}$
100	$1,67 \times 10^{22}$	$1,70 \times 10^{22}$

.A figura 4.21 mostra a curva de resistência por temperatura para a amostra de gap direto, sendo incidida nesta uma luz de mesmo comprimento de onda que a utilizada para excitar elétrons no caso de decaimento da fotocondutividade persistente. Pode-se notar que no intervalo de 80-100K, a resistência diminui com a temperatura, fato coerente com os resultados de decaimento, já que ocorre um aumento da corrente (I_0) conforme diminuimos a temperatura, fato constatado pelas figuras 4.16 a 4.20.

A determinação de vacâncias de arsênio em $Al_xGa_{1-x}As$ não possui na literatura dados precisos. Puska [27] estabelece que a energia de ionização de vacâncias de As em GaAs é a 1,30 eV acima da banda de valência (BV), embora não tenhamos valores desta mesma energia em $Al_xGa_{1-x}As$.

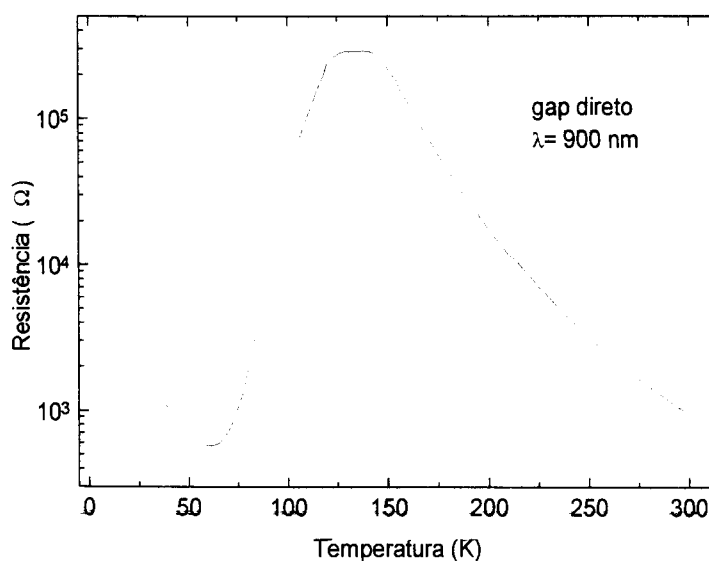


Figura 4.21 - Dados de resistência por temperatura para a amostra de gap direto, com incidência de luz monocromática de $\lambda=900\text{nm}$.

Na tabela 4.2 temos uma idéia geral do comportamento de nossas variáveis de entrada no programa de simulações para o decaimento da fotocondutividade persistente. Notamos que a concentração inicial de elétrons diminui com o aumento da temperatura, o que é consistente com a figura 4.21. A variável concentração inicial de vacâncias significa as vacâncias que podem capturar elétrons e assim participar do processo de acordo com as equações 2.47 e 2.48. Assim um aumento do número de elétrons na banda de condução aumenta também o número de vacâncias que contribuem para a captura e conseqüente formação de dipolos. Estamos supondo também que a energia de ionização de V_{As} não seja muito diferente da mesma energia em GaAs, o que corroboraria com nossos resultados de decaimento, já que próximo de 1,30 eV acima da BV, estaríamos ionizando as vacâncias (incidindo luz monocromática, $\lambda=900\text{ nm}$), tornando nossas hipóteses ainda mais coerentes.

Apesar de conseguirmos um bom ajuste das curvas, a variação da concentração inicial de vacâncias em função da temperatura deve ser cuidadosamente reestudada, principalmente se considerarmos que no crescimento de amostras por MBE, a pressão de arsênio é aumentada, justamente para que ocorra a minimização de vacâncias deste tipo no material [62], implicando assim numa baixa concentração de vacâncias de arsênio. Além disso uma explicação física do porque da variação desta concentração com a temperatura não foi obtida até o presente, sendo motivo de trabalhos futuros.

CONCLUSÃO

A intenção desta dissertação é de contribuir para a compreensão de propriedades relacionadas à impurezas presentes em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Levantamos também hipóteses que cercam o mecanismo de transporte, sendo estas muito coerentes com nossos dados experimentais.

No capítulo II podemos ver claramente a diferença no cálculo da mobilidade entre as teorias de Takimoto e Brooks-Herring. O que nos chamou atenção foi o fato da mobilidade por Takimoto divergir para valores baixos de temperatura, pois uma das propostas de deste autor era viabilizar o cálculo de mobilidades para altas concentrações e baixas temperaturas. Verificamos que para parâmetros de uma amostra real de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quando se considera a teoria completa, a mobilidade de Takimoto deve ser usada com ressalvas para temperaturas baixas.

No capítulo IV apresentamos medidas de fotocondutividade que permitem a identificação do gap do material, uma vez que o ponto inicial da excitação dos elétrons era claro, calculamos a derivada dos dados de fotocondutividade em função da energia, estabelecendo assim um novo parâmetro para a taxa de variação do bandgap com a temperatura. Tentamos também verificar a energia de fotoionização do centro DX através de medidas de fotocondutividade no infravermelho, que segundo Mooney et.al.[57] tem um mínimo de $\cong 0,8$ eV.

Constatamos a excitação de elétrons para valores de energia menores que 0,8 eV, certamente estamos excitando outros defeitos antes de excitar o centro DX, talvez o defeito D⁻ possa ser o responsável direto por tal comportamento, já que no âmbito experimental todas as providências foram tomadas a fim de se evitar no início do experimento a entrada de luz com comprimento de onda menor que os 1550 nm (0,8 eV), entretanto não conseguimos determinar o ponto em que a excitação se inicia, pois bastava iluminar a amostra de gap direto a qualquer temperatura e qualquer comprimento de onda (dentro do intervalo desejado) para que a mesma tivesse sua condutividade aumentada. O filtro com corte em maior comprimento de onda era de 1100 nm, e para checar o real valor da energia ótica mínima do defeito que excitava-se antes do centro DX estávamos limitados em 2200 nm pois para valores maiores teríamos de levar em conta os harmônicos.

O que nos fez acreditar ainda mais na presença de um defeito intermediário fora nossos cálculos de concentração de elétrons livres (n), este levou-nos ao mesmo resultado obtido por Mizuta e Mori [13] para o nível mais profundo presente sendo que dois segmentos claramente distintos foram encontrados por nós, um pode ser associado a energia térmica de ionização do centro DX $\cong 150\text{meV}$ (gap indireto) e $\cong 120\text{meV}$ (gap direto), e o outro segmento com energia de ativação de aproximadamente 64 meV. Foi então que supusemos que o tal defeito intermediário desconhecido poderia ser o D⁻, descrito por Chadi, que possui energia ótica de ionização menor que o do centro DX. Em nenhum lugar encontramos uma possível associação com energia térmica de ionização, exceto resultados obtidos por Ghosh e

Kumar [17] de medidas de DLTS, nas quais um segundo pico poderia ser interpretado como D^- .

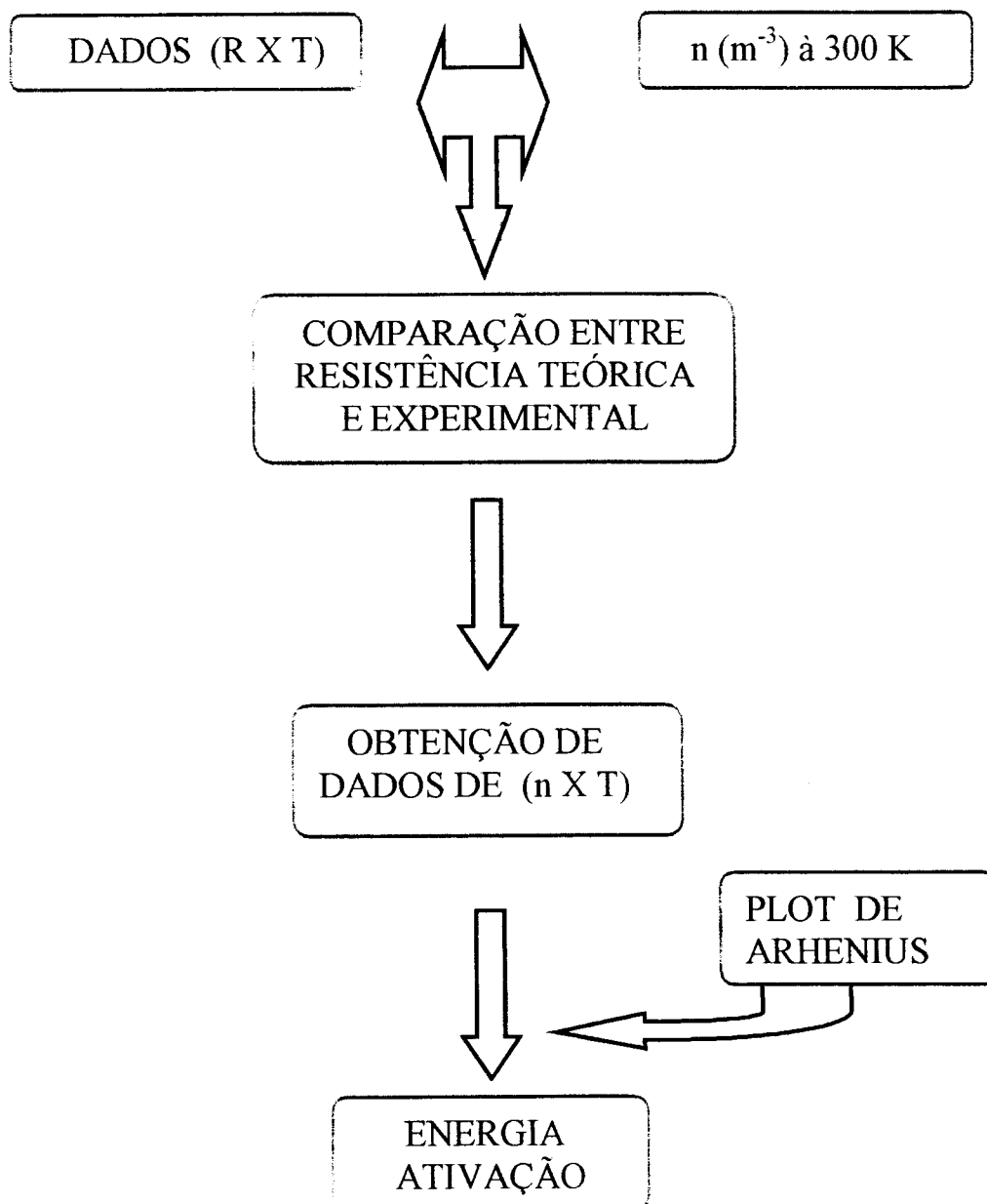
Finalmente nós mostramos que a influência dos dipolos no tempo de decaimento da fotocondutividade persistente não pode ser desprezado, ocorrendo ajustes muito bons para as temperaturas de 85, 90, 95 e 100 K. No entanto o ajuste só foi conseguido adotando-se o par $V_{As}^- - d^+$, sendo o par $DX^- - d^+$ considerado pouco provável, pois devido a DX^- estar relacionado com a concentração de dopagem e esta ser de $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (gap direto), a probabilidade de formação é pequena. Além disso os resultados da simulação teórica foram pouco animadores, já que há um átomo de Si para 10.000 átomos da rede e além disso, a formação de dipolos $DX^- - d^+$ não pode ser ajustada aos dados experimentais. Por outro lado, chegamos a conclusão que as vacâncias são significativas neste material em concordância direta com Van Vechten [26], pois fornecem a possibilidade da formação de dipolos com d^+ . Notamos que com o aumento da temperatura tanto a concentração inicial de elétrons livres quanto a de vacâncias que contribuiria para a formação de dipolos diminuí. Os elétrons tem sua concentração inicial diminuída, o que é condizente ao aumento da condutividade com o abaixamento de temperatura no intervalo em que fizemos o experimento do decaimento da fotocondutividade persistente. Verificamos também que ocorre um aumento das vacâncias que contribuem para a formação de dipolos (próximas de d^+). Na tentativa de fitarmos as curvas, lançamos mão do expediente de variar a concentração de vacâncias de As, sendo que o resultado que forneceu o melhor ajuste, levou-nos a uma variação significativa desta concentração. Tal proposta deve ser revista, uma vez que no crescimento de amostras por MBE, a pressão de arsênio é

elevada com o intuito de diminuir vacâncias que possam surgir no material[62], o que não vem de encontro com as altas concentrações de V_{As}^- obtidas para temperaturas menores (80 e 85K). Devemos lembrar que estas vacâncias são aquelas que participam do processo de captura. No entanto nossa hipótese de que esses aceitadores são realmente vacâncias necessita de verificação em trabalhos futuros.

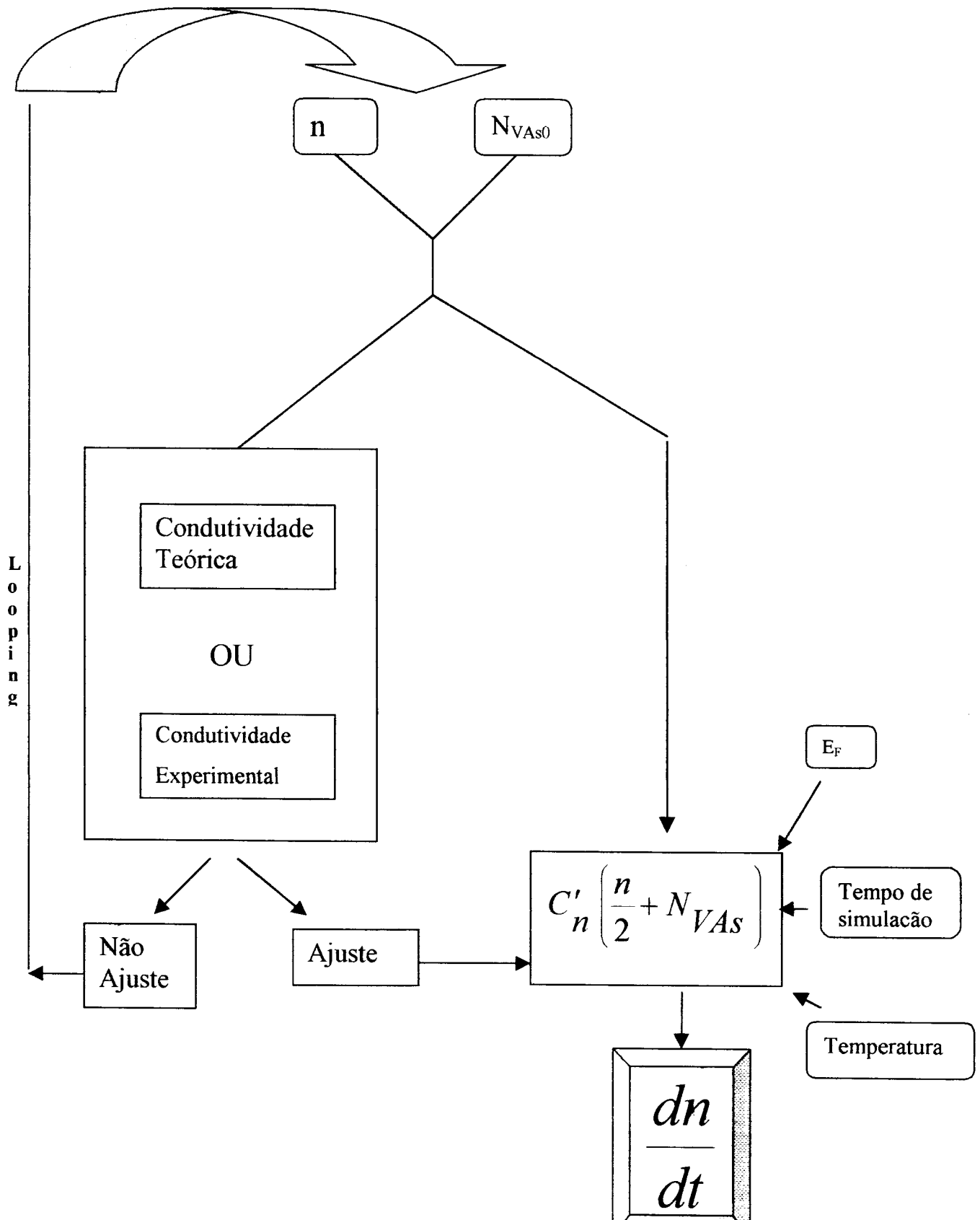
Esperamos que com tal trabalho tenhamos contribuído para a compreensão dos fenômenos fotoexcitáveis e das propriedades de transporte em $Al_xGa_{1-x}As$.

APÊNDICE 1

(FLUXOGRAMA – concentração de elétrons livres (n))

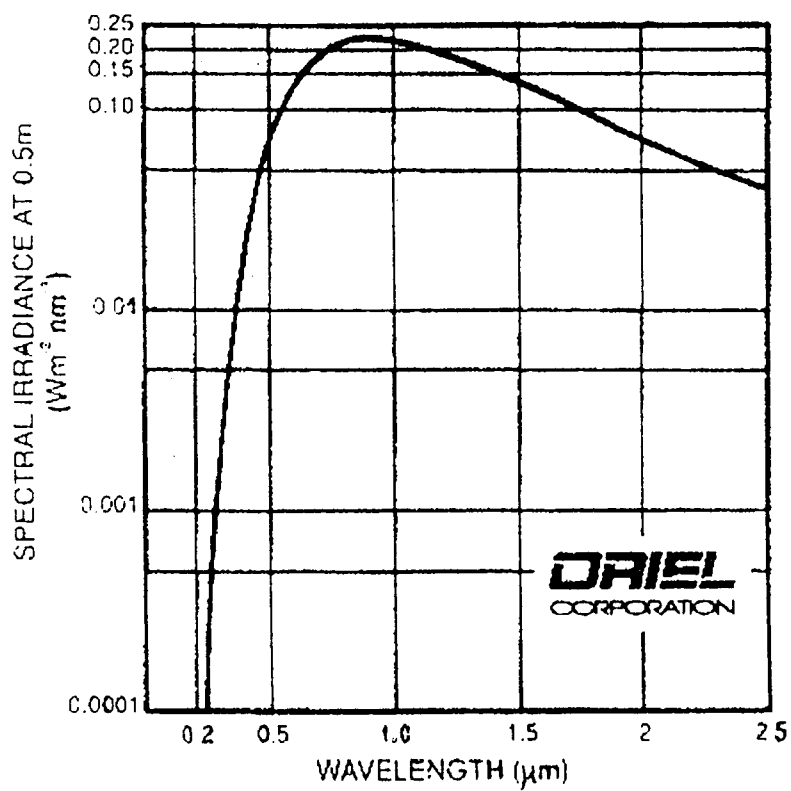


(FLUXOGRAMA – DECAIMENTO DA FOTOCONDUTIVIDADE
PERSISTENTE) (simplificado)

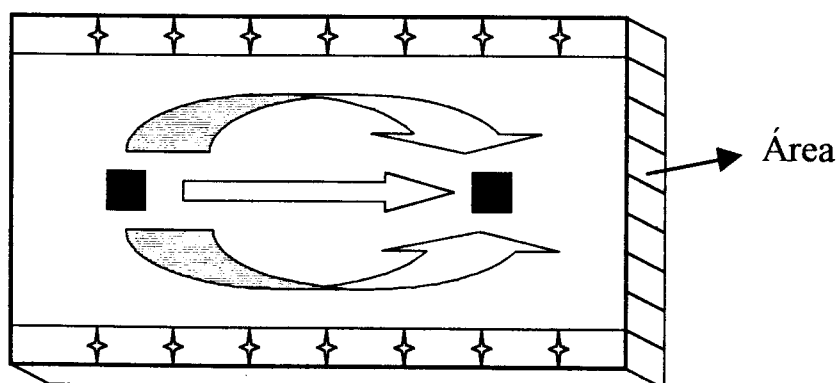


APÊNDICE 2

(Espectro— lâmpada de tungstênio usado nos experimentos de fotocondutividade e decaimento da fotocondutividade persistente [61])



APÊNDICE 3



A área assinalada pelo símbolo (♣) indica que o processo de condução não se dá por toda a seção transversal da amostra, somente nos pontos em que não há (♣).

Os dois quadrados pretos indicam os contatos e as setas a região de condução na amostra.

REFERÊNCIAS

- [1] - Adachi, S., J. Appl. Phys. **58**, (1985)
- [2] – Brunthaler, M.; Kohler, K; Appl. Phys. Lett. **57**, 2225 (1990)
- [3] – Steigmeier, E.F.; Appl. Phys. Lett. **3**, 6 (1963)
- [4] – Keyes, R.W.; J. Appl. Phys. **33**, 3371 (1962)
- [5] – Kalt, H.; Optical Properties of III-V Semiconductors,(Springer, Berlin) (1996)
- [6] – Stimmer, J.; Reitinger, A.; Nutzal, J.; Abstreiter, G.; Holzbrecher H.; Buchal, C.; Appl. Phys. Lett. **68**, 3290 (1996)
- [7] – Jaumman, M.; Stimmer, J.; Schitlenhelm, A.; Nutzal, J.; Abstreiter, G.; Neufeld, E.; Buchal, C.; Hollander, B., Appl. Surf. Sci. **102**, 327 (1996)
- [8] - Mizuta, M.; Tachikawa, M.; Kukimoto, H. , Jpn. Journal Appl. Phys. **24**, L143 (1985)
- [9] - Tachikawa, M.; Fijisawa, T.; Kukimoto, H.; Shibata, A.; Minomura, S.; Jpn. Journal Appl. Phys. **24**, L893 (1985)
- [10] – Lang, D.V.; Logan, R.A.; Jaros, M., Phys. Rev. B **19**, 1015 (1979)
- [11] – Lang, D. V.; Logan, R. A , Phys. Rev. Lett. **39**, 635 (1977)
- [12] – Chand, N.; Heenderson, T.; Klem, J.; Masselink, W. T.; Fisher, R.; Chang, Y. C.; Morkoç, H. Phys. Rev. B **30**, 4481 (1984)
- [13] – Mizuta, M.; Mori, K.; Phys. Rev. B **37**, 1043 (1987)
- [14] – Miller, G. L.; Lang, D.V. e Kimerling, L.C., Ann. Rev. Matter. Sci. **7**, 377 (1977)
- [15] – Henriquez, ; Duenas, S.; Castán, E.; Quintanilla, L.; Pinacho, R.; Barbolla, J.; Solid State Electronics **41**, 103 (1996)
- [16] – Jia, Y.B.; Grimmeiss, H.G.; J. Appl. Phys. **80**, 3493 (1996)
- [17] – Ghosh, S.; Kumar, V. , Sol. State Communication **106**, 163 (1997)
- [18] – Ghosh, S.; Kumar, V.; Sol. State Communacation **104**, 781 (1997)

- [19] – Sampaio, J.F.; Chaves, A.S.; Ribeiro, G.M.; Guimarães, P.S.; Carvalho, R.P.; Oliveira, A.G.; Phys.Rev.. B **44**, 10093 (1991)
- [20] – Scalvi, L.V.A.; Taquecita, M.H.; Vega, B.A.; J. Phys. Cond. Matt. **11**, 425 (1999)
- [21] – Corrêa F., J.A.; Oliveira, A. G.; Silva, M. I. N.; Ribeiro, G. M. e Sampaio, J. F. J.Vac. Sci. Technol. B **15**, 870 (1997)
- [22] – Chadi, D.J.; Chang, K.J., Phys. Rev.. Lett. **61**, 973 (1988)
- [23] - Chadi, D.J.; Chang, K.J., Phys. Rev. B **39**, 10063 (1989)
- [24] – Schubert, E.,F.; “Doping in III-V Semiconductors” (Cambridge Press, 1993)
- [25] – Chadi, D. J., Phys. Rev. B **46**, 6777 (1992)
- [26] – Van Vechten, J.A.; J. Phys. Condens. Matter **1**, 5171 (1989)
- [27] – Puska, M.J.; J. Phys. Condens. Matter **1**, 7347 (1989)
- [28] – Paige, E.G., in Progress in Semiconductors, editado por A.F.Gibson e R.E Burgess (Heywood, London) vol 8 (1978)
- [29] – Shiff, L.I.; Quantim Mechanics, 3^o edição (McGraw-Hill, NY)
- [30] – Conwell, E.; Weisskopf, F. ; Phys.Rev. **77**, 338 (1950)
- [31] – Chattopadhyay, D.; Queisser, H.J.Rev.; of Modern Phys.**53**, 745 (1981)
- [32] - Chattopadhyay, D.;Phyl. Mag. B **43**,165 (1981)
- [33] – Dingle, R.B.; Phyl. Mag. **46**, 831 (1955)
- [34] – Brooks, H. ; Phys. Rev. **83**, 879 (1951)
- [35] – Takimoto, N.; J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 1142 (1959)
- [36] – Hall, G.L.; J. Phys. Chem. Solids **23**, 1147 (1962)
- [37] – Putley, E.H.; The Hall Efect and Semiconductor Phys. (Dover Publication) pg 146 (1973)
- [38] – Saxena, A. K.; Medares, M. A.L., J. Appl. Phys. **58**, 2795 (1985)
- [39] – Bucks, E.; Heiblum, M. e Shtrikman, H.; Phys. Rev. B **49**, 14790 (1994)
- [40] – Ghezzi, C., Parisini, A. e Dallacasa, V., Phys. Rev. B **50**, 2166 (1994)
- [41] - Scalvi, L.V; Oliveira, L.; Li, M.S.; Minami, E., Appl. Phys. Lett. **63**, 2658 (1993)
- [42] – Scalvi, L.V.A.; Oliveira, L.; Li, M.S., Phys. Rev .B **51**, 13864 (1995)
- [43] – Dobson, T.; Scalvi , L.V.A.; Wager, J.F., J. Appl. Phys. **68**, 601 (1990)

- [44] – Taquecita, M. H.; Scalvi, L.V; Oliveira, L.; Li, M.S., *Radiation Effects & Defects in Solids* **146**, 175 (1997)
- [45] – O'Reilly, E.P; *Appl. Phys. Lett.* **55**,1409 (1989)
- [46] – Maude, D.K.; *Phys.Rev. Lett.* **62**, 1922 (1989) [48] – Popovic, R.S.; *Solid States Electron* **21**, 1133 (1978)
- [47] – Stratton,R., *J. Phys.Chem. Solids* **23**, 1011 (1962)
- [48] – Scalvi, L.V.A.; “Um estudo sobre Centros DX em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ”, tese de doutorado S.Carlos, USP (1991)
- [49] – Scalvi, L.V.A.; Oliveira, L.; Minami, E.; Li, S.M.; *Rev. Bras. Vácuo* **11**, 35 (1992)
- [50] – Poppovic, R. S.; *Solid States Electron* **21**, 1133 (1978)
- [51] – Yoder, M.N.; *Solid State Electron* **23**, 117 (1980)
- [52] – Scalvi, L.V.; Degani, M.H.; *Phyl. Mag.* **68**, 727 (1993)
- [53] – Pankove, J.Y., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications N.Y. (1976).
- [54] – Dmochowski, J.E.; Dobaczewski, L. Langer, J.M. e Jantsch, J.; *Phys. Rev. B* **40** (1989)
- [55] – Dobaczewski, L. e Kaczor, P.; *Phys. Rev. B* **44**, 8621 (1991)
- [56] – Blakemore, J.S., *Semiconductor Statistics*, Dover Publications N.Y. (1987)
- [57] - Mooney, P.M.; Northrop,G.A.; Morgan, T.N.e Grimmeiss, H.G. ,*Phys. Rev. B* **37**, 8298 (1988)
- [58] – Mooney, P.M.; Caswell, N.S.; E.; Wright, S.L.; *J. Appl. Phys.* **62**, 4789 (1987)
- [59] – Phillips, J.,C.; “Bands and Bonds in Semiconductors”, 150 (Academic Press, NY and London , 1973).
- [60] – Jaros, M.; Brand, S., *Phys. Rev. B* **14**, 4494 (1976)
- [61] – Oriel Corporation, catálogo de produtos óticos; vol II (fontes de luz)
- [62] – Ichimura, M.; Wada, T.; *J. Appl. Phys.*, 1200 (1992)