Ett exemplos corresponde a reclear freed on Tese defendider pela aluan

pelie colerissa fulge & pro code DEU

an 1/Fev/85 "Fotoluminescência aAs dgpado com Sn"

Carmen Lúcia Novis Cardoso

Orientador:

Prof. Dr. Ellermes Arraes Meneses

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Ca<u>m</u> pinas, como parte dos requis<u>i</u> tos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Fevereiro de 1985

A meus pais, por todo o esforço na educação de seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses por todo apoio e experiência repartida;

Aos Professores Dr. Guillermo G. Cabrera Oyarzún, Dr. José Carlos Valladão de Mattos, Dra. Marilia J. Caldas e Dr. Má<u>r</u> cio A. A. Pudensi pelas valiosas discussões;

A Luiz Carlos Kretly pelo fornecimento da amostra sobre a qual foi feito este trabalho;

Ao amigo Aldionso Marques Machado pelas agradáveis discussões, estímulo e gentileza em crescer as amostras usadas para fins comparativos. E ao Prof. Dr. Francisco Carlos de Prince por ter fornecido todas as condições necessárias ao crescimento;

Ao amigo Thebano Emilio de A. Santos pela eficiê<u>n</u> cia na limpeza das amostras;

Ao pessoal da Criogenia pela dedicada prestação de serviços;

À amiga Rita Aparecida Sponchiado pelo constante apoio e compreensão:

Aos amigos da Pós-Graduação pela força dada nos m<u>o</u> mentos mais difíceis;

A Edina pelo serviço datilográfico e por toda sua dedicação;

A Luis Guilherme de Gusmão Ribeiro pelos desenhos;

E, finalmente, a Luiz Satoru Ochi pela compreensão, apoio e amor, enfim, por tudo de belo.

RESUMO

Medidas de fotoluminescência foram feitas em amo<u>s</u> tras de GaAs dopado com Sn (GaAs:Sn). Os resultados apresentaram duas regiões de emissão: excitônica (alta energia) e centros profu<u>n</u> dos (baixa energia). A região excitônica é caracterizada pelas 1<u>i</u> nhas A₁ (1.5224eV); A₂ (1.5164eV), A₃ (1.4966eV) e A₄ (1.4600eV). A região profunda pelas bandas B₁ (1.3612eV), B₂ (1.3274eV) e B₃ (1.2974eV).

A linha A_1 é interpretada como sendo a transição do éxciton livre; linha A_2 , éxciton ligado à impureza doadora de Sn; linha A_3 , éxciton ligado à impureza aceitadora de Sn e a linha A_4 como sendo réplica de um fonon LO da linha A_3 .

A origem da banda B_1 não é muito clara; a banda B_2 é interpretada como sendo a recombinação radiativa do elétron da banda de condução com o nível aceitador profundo de Sn e a banda B_3 como sendo réplica de um fonon da banda B_2 .

Além disto., alguns efeitos foram observados:

(a) A posição em energia do éxciton livre (linha
 A1) está ≃7.4meV acima do valor encontrado na literatura.

(b) A posição em energia do éxciton ligado à impureza aceitadora profunda de Sn (linha A₃) está ≃10.4meV abaixo do valor encontrado na literatura.

Alguns comentários são feitos sobre os efeitos o ${
m b}$

servados.

A B S T R A C T

Photoluminescence measurements have been done on Sn doped GaAs samples (GaAs:Sn). The results have shown two emission regions: excitons (high energy) and deep levels (low energy). The exciton regions is characterized by the lines A_1 (1.5224eV), A_2 (1.5264eV), A_3 (1.4966eV) and the deep level region by bands B_1 (1.3612eV), B_2 (1.3274eV) and B_3 (1.2974eV).

 A_1 line is interpreted as a free exciton transition; A_2 as an exciton bound to Sn donor; A_3 as an exciton bound to Sn acceptor and A_4 as a LO phonon replica of A_3 .

The origin of B_1 band has not been clarified; B_2 band is interpreted as a conduction electron – Sn deep acceptor transition and B_3 as being a phonon replica of B_2 band.

Moreover, some effects have been observed:

(a) The energy of the free exciton $(A_1 \text{ line})$ is $\simeq 7.4 \text{ meV}$ higher than the value found in the literature.

(b) The energy of the bound exciton, A_3 line, is ~10.4meV lower than the value found in the literature.

Some comments are made about the observed effects.

ÍNDICE

	_	
		INIKODOÇAO
CAPÍTULO II	-	ASPECTOS TEÓRICOS03
II.1	-	Introdução03
II.2	-	Transição Banda-Banda05
II.3	-	Transição Banda-Impureza08
II.4	-	Éxcitons11
II.5	-	Éxcitons Ligados14
CAPÍTULO III	-	ARRANJO EXPERIMENTAL16
CAPÍTULO IV	-	RESULTADOS EXPERIMENTAIS23
IV.1	-	Introdução23
IV.2	-	Apresentação dos Resultados25
IV.3	-	Interpretação e Discussão das Linhas Excitônicas37
IV.4	**	Interpretação e Discussão das Bandas Profundas47
CAPÍTULO V	-	CONCLUSÃO
IV.1	-	Questões em aberto neste trabalho52
IV.2	-	Sugestões para trabalhos futuros52
		·
BIBLIOGRAFIA.		

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

Nos últimos dez anos, GaAs tem sido usado em múlt<u>i</u> plas aplicações na tecnologia de dispositivos eletrônicos.

A descoberta do laser de injeção, em 1962, foi o marco importante para o início desta nova opção de material.

A busca de processos para crescimento com alto teor de pureza tem sido uma constante e a realimentação para otim<u>i</u> zação destes processos é feita através do estudo da caracterização do material.

Dentro deste contexto, o interesse por GaAs tem s<u>i</u> do enorme e o volume de publicações sobre este material cresceu de forma surpreendente.

Por outro lado, as propriedades de transportes de GaAs ainda não são totalmente estabelecidas.

As propriedades elétricas e ópticas dos semicond<u>u</u> tores dependem exclusivamente das impurezas introduzidas no material. Desta forma, a caracterização de impurezas e defeitos em semicond<u>u</u> tores é o principal meio de controle destes materiais, para a apl<u>i</u> cação em dispositivos eletrônicos. Normalmente, este materiais po<u>s</u> suem impurezas intrínsecas, isto é, aquelas que aparecem durante o processo de crescimento. Por outro lado, a introdução de outras im purezas permitem sua aplicação para uma determinada função. É neste sentido que se consegue dispositivos para diferentes aplicações e é comum ressaltar que o controle do número de impurezas é importante para cada caso, pois, de certo modo, é ele que vai definir a final<u>i</u> dade do dispositivo. Entre outras, podemos citar alguns exemplos de aplicações: diodos, transitores, lasers de semicondutor e disposit<u>i</u> vos para geração de energia. O termo impureza engloba um determin<u>a</u> do elemento estranho ao material.

Aceitadores profundos em GaAs tinham, até há pouco tempo, interesse puramente acadêmico. No entanto, atualmente sabe mos que estes centros profundos funcionam como armadilhas para 05 elétrons de condução, afetando, assim, a condutividade do dispositi vo em questão. Desta forma, muitos trabalhos têm sido feitos em a mostras de GaAs dopadas com Cr, o qual é utilizado largamente na ob tenção de um semi-isolante. Entretanto, outras impurezas GaAs em não foram, até o presente momento, muito estudadas; em particular, destacamos a impureza de Sn que, além de formar níveis aceitadores profundos, forma também níveis doadores rasos. Este último faz do GaAs dopado com Sn um material de grande interesse atual e com apli cação em circuitos de microondas, o qual, com seus devidos contatos elétricos e após o seu encapsulamento, forma um MESFET (Metal-semi conductor field effect transistors).

O objetivo deste trabalho consiste na caracteriz<u>a</u> ção óptica da amostra de GaAs dopada com Sn, através da técnica de fotoluminescência.

Fotoluminescência consiste na emissão de radiação eletromagnética (fótons) por um sistema físico, na qual a excitação do sistema é um pré-requisito à emissão e é feita através da absor ção de luz irradiada por uma fonte que pode ser laser ou lâmpada.

.2.

CAPÍTULO II ASPECTOS TEÓRICOS

II.1 - Introdução

Neste capítulo, apresentaremos resumidamente os a<u>s</u> pectos teóricos relacionados com todas as transições radiativas o<u>b</u> servadas neste trabalho.

Para que ocorra uma recombinação radiativa, no c<u>a</u> so de semicondutor, é necessário que os elétrons tenham sido excit<u>a</u> dos, por algum processo, para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. A recombinação propriamente dita é a aniquil<u>a</u> ção do elétron e buraco com emissão de um fóton.

Em determinadas condições, o par elétron-buraco, a<u>n</u> tes da recombinação, se mantém ligado e temos, então, aquilo que chamamos de éxciton. Ou ainda, se o par, antes da recombinação, se liga a impurezas, temos o éxciton ligado.

De um modo geral, os principais processos de recom binação radiativa em semicondutor podem ser agrupados como segue:

 (a) recombinação proveniente do éxciton livre: tran sição de éxciton livre.

(b) recombinação proveniente do éxciton ligado: transição de éxciton ligado.

(c) recombinação de um elétron na banda de $cond\underline{u}$ ção com um buraco na banda de valência: transição banda-banda. (d) recombinação de um elétron na banda de cond<u>u</u>

ção com um buraco em um nível aceitador ou de um elétronem um nível doador com um buraco na banda de valência: transição banda-impureza.

(e) recombinação de um elétron em um nível doador com um buraco em um nível aceitador: transição doador-aceitador.

Na Seção II.2 apresentaremos a transição banda-ba<u>n</u> da e as condições em que ela pode ser observada. A seguir, na Seção II.3, a transição banda-impureza será apresentada, onde também far<u>e</u> mos alguns comentários a respeito de impurezas rasas e profundas.Os éxcitons serão estudados na Seção II.4, os quais classificam-se em éxcitons de Frenkel e de Wannier. Por último, apresentaremos os é<u>x</u> citons ligados na Seção II.5, os quais foram exaustivamente estud<u>a</u> dos por HOPFIELD⁽¹⁾, SHARMA e RODRIGUEZ^(2,3).

.4.

A transição banda-banda é o mais simples mecanismo de recombinação radiativa em um semicondutor, resultando na emissão de um fóton correspondente à recombinação de um elétron na banda de condução com um buraco na banda de valência.

A radiação emitida aparece no espectro de fotolum<u>i</u> nescência como a banda de mais alta energia e sua forma espectral depende da distribuição de portadores, em suas respectivas bandas.

Este processo de recombinação (transição banda-ban da) é muito mais provável, comparado a outros tipos de recombinação, no regime de altas temperaturas e/ou alto nível de excitação. Isto deve-se ao fato de que,no regime de altas temperaturas, um signifi cante número de portadores livres é mantido, devido à dissociação térmica, e no regime de alto nível de excitação um grande número de portadores é fotoinjetado. Nestas condições, a recombinação banda--banda contribui significativamente para o espectro de emissão.

Baseando-se no que foi mencionado acima, γ probab<u>i</u> lidade da transição banda-banda depende diretamente da densidade de portadores, nas respectivas bandas. Por sua vez, o tempo de vida τ , desta transição, é inversamente proporcional ao produto da densid<u>a</u> de de portadores (n) por um fator (B), o qual depende do elemento da matriz da transição, sendo dado, então, por τ^{-1} = nB. Analisando esta expressão, vemos que o tempo de vida da transição banda-banda diminui com o aumento de portadores livres.

SOUTHGATE⁽⁴⁾ achou que o fator B para o GaAs, no caso de alto nível de excitação e alta dopagem, é da ordem de 10^{-9} cm³s⁻¹. Aplicando para o caso de densidades de portadores menores do que 10¹⁶, temos, então, que o tempo de vida radiativa da recomb<u>i</u>

.5.

nação banda-banda é de aproximadamente 10^{-7} s. Este tempo de vida r<u>a</u> diativa é suficientemente longo, assim que outros processos, tais como transições a níveis de impureza ou defeitos, formação de éxc<u>i</u> tons livres ou recombinações não radiativas, dominam a recombinação.

Sob certas condições, a transição banda-banda pode também ser observada:

(a) Para alto nivel de dopagem

Nesta situação, a grande densidade de estados ocupados pela impureza forma uma banda que se funde com a banda mais próxima (doadores com a banda de condução e aceitadores com a banda de valência) e, devido a interações mútuas, ocorre uma deformação nas bandas, dando origem a um *tailing* na região proibida do mat<u>e</u> rial.

Para alto nível de dopagem, da ordem de 10^{20} cm⁻³, o semicondutor é dito ser degenerado. Neste caso, o nível de Fermi dos elétrons penetra na banda de condução e, consequentemente, a transição banda-banda aparece deslocada para a região de altas <u>e</u> nergias. Este efeito é conhecido como *Burstein-Moss shift* ^(5,6).

Como pudemos ver, os portadores, no regime de alto nível de dopagem, não estão confinados a níveis discretos de energia; desta forma, a recombinação de mais alta energia é consid<u>e</u> rada banda-banda.

(b) Para alto nivel de excitação

Em altos níveis de excitação, o grande número de portadores livres injetados nas bandas interagem entre si, defor

.6.

mando as bandas e dando origem a caudas no fundo da banda de condu ção e no topo da banda de valência.

Ocorre, então, que o grande número de portado res nas bandas blinda o par excitônico (elétron-buraco), enfraque cendo a interação entre eles. Neste caso, a recombinação radiativa ocorre em energias mais baixas e, devido à blindagem eletrônica (screening), os portadores estão praticamente livres e temos, então, um gás de elétrons na banda de condução e um gás de buracosna banda de valência. Esta situação é conhecida como um plasma, sendo que a passagem do estado excitônico para o plasma propriamente dito chama -se transição Mott éxciton-plasma^(7,8).

A partir de um certo limite em densidade de por tadores, ocorrem colisões internas entre os elétrons na banda de con dução, diminuindo o tempo de vida da transição e, assim sendo, ocor rem recombinações radiativas antes dos elétrons alcançarem o *fundo* da banda. O espectro resultante apresenta-se com um alargamento na região de altas energias. Os portadores, aqui, caracterizam-se por terem uma distribuição em energia, cuja temperatura efetiva é maior do que a temperatura da rede e são, então, chamados de *elétrons quen tes* (*hot electrons*)^(9,10).

Em síntese, os efeitos de plasma e elétrons quentes aparecem num espectro de emissão através de uma transição banda-banda.

As impurezas podem formar níveis doadores e aceita dores e, neste caso, a transição banda-impureza divide-se em:

> (a) Transição da banda de condução para o nível aceitador

O foton emitido, na recombinação de um elétron da banda de condução com um buraco no nível aceitador, tem energia Eq A EA igual a:

$$\hbar w = E_{G} - E_{A},$$

onde E_{G} é a energia do gap e E_{A} é a energia de ligação da impureza aceitadora. O esquema de emissão é mostrado na Figura II.1, onde a transição em questão é a a.

> (b) Transição do nível doador para a banda de va EG lência

O foton emitido nesta transição é proveniente da recombinação do elétron no nível doador com o buraco na banda de valência, cuja energia é igual a:

$$hw = E_G - E_D$$

onde E_{D} é a energia de ligação da impureza doadora. Na Figura II.1, esta transição é representada por b.

A forma destas linhas podem ser estudadas ana liticamente com relativa facilidade. EAGLES⁽¹¹⁾ calculou a forma da banda, desse tipo de emissão, obtendo o seguinte resultado:

 $\frac{2}{\left(\hbar w\right) \alpha \left(\hbar w - E_{G} - E_{I}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\left(\hbar w - E_{G} - E_{I}\right)/kT\right]}$

Esta equação se ajusta bem às bandas dos espe<u>c</u> tros de GaAs levemente dopado com aceitadores rasos. A concordância entre a teoria e o experimento é excelente principalmente no pico e na parte de altas energias da banda.

Entretanto, para as transições doador-banda, a situação se complica, devido à pequena energia de ionização destas impurezas, pois nesta região de energia do espectro aparecem outras linhas, como, por exemplo, as linhas excitônicas que podem se sobr<u>e</u> por e alterar a forma da transição doador-banda. Assim sendo, torn<u>a</u> -se impossível qualquer análise teórica.

Além dos níveis rasos, geralmente envolvidos nesta transição e que são do tipo *hidrogênico*, frequentemente ap<u>a</u> recem no GaAs níveis aceitadores profundos⁽¹²⁾. Estes níveis são a<u>s</u> sim chamados por possuírem uma energia de ligação, em relação às bandas, maiores do que 50meV.

No caso de impurezas profundas, a aproximação da massa efetiva e o modelo do átomo de hidrogênio não são adequados para descrever seus níveis energéticos.

Vários modelos têm sido desenvolvidos; entre tanto, a aplicação de cada modelo está restrita a determinados \overline{mur} right, tornando-se inadequados a outros. Conclui-se, então, que v<u>á</u> rios fatores devem contribuir para a posição energética das impur<u>e</u> zas profundas, tornando-se difícil unificar a teoria.

Geralmente, os níveis de energia das impurezas profundas são originados por defeitos na rede, como vacâncias, imp<u>u</u> rezas intersticiais e complexos de impurezas. São, de um modo geral, descritos pelas funções de onda localizada de Wannier ou pela comb<u>i</u> nação linear de orbitais atômicos.



FIGURA II.1

Exciton⁽¹³⁾ é um sistema formado por um elétron e um buraco que interagem entre si, via atração coulombiana entre as suas cargas. Este par (elétron-buraco) move-se por todo o cri<u>s</u> tal, mas, por ser uma entidade eletricamente neutra, não transporta corrente elétrica.

A teoria de éxcitons foi iniciada por FRENKEL⁽¹⁴⁾ cm 1931. Ele considerou a excitação eletrônica como sendo essencialme<u>n</u> te aquela de um simples átomo ou molécula, perturbado pelos viz<u>i</u> nhos que o circundam. A energia é mais ou menos localizada em esp<u>a</u> ço, mas deve, contudo, propagar-se através do cristal, transferind<u>o</u> -se de um ponto a outro. Ele chamou estes estados de excitação de *éxcitons*, imaginando a construção de pacotes de onda representando *purticulas* de excitação.

De fato, a noção de uma particular excitação loc<u>a</u> lizada, tal como um estado atômico excitado, sobre o qual a anal<u>o</u> gia acima é baseada, não é sempre útil. WANNIER mostrou que um éxc<u>i</u> ton deve ser visto alternadamente, como um elétron na banda de co<u>n</u> dução e um buraco na banda de valência, ligados, mas com uma considerável separação; o par (elétron-buraco) viaja através do cristal. Estes estados são conhecidos como éxcitons de Wannier.

Desde que um estado excitado pode ser descrito e<u>s</u> sencialmente como um elétron ligado fechadamente a um ion pela int<u>e</u> ração coulombiana, os éxcitons de Frenkel e Wannier diferem fisicamente em seus *raios*, isto é, no grau de separação do elétron e bur<u>a</u> co.

O éxciton de Frenkel possui um raio de interação p<u>e</u> queno e, neste caso, o éxciton é fortemente ligado. Como pode ser visto na Figura II.2(a), o elétron $v\hat{e}$ o buraco e parte do potencial da rede.

No caso do éxciton de Wannier, o raio de interação é grande e, por conseguinte, o éxciton é fracamente ligado. Aqui, o elétron $v\hat{e}$ tanto o buraco como os detalhes do potencial da rede (F<u>i</u> gura II.2(b).



FIGURA II.2

O modelo do éxciton de Wannier é o mais apropriado para os compostos III-V e elementos do grupo IV. Neste modelo, o e<u>s</u> tado do éxciton é descrito por uma equação de massa efetiva, a qual envolve várias propriedades dos estados das bandas ocupadas pelo elétron e buraco. A energia de tal estado é então descrita por:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$$

onde ε é a constante dielétrica, $m_e^* e m_h^*$ as massas efetivas do el<u>é</u> tron e buraco, respectivamente, e μ a massa reduzida do sistema que é dada por:

$$\mu = \frac{\substack{m \\ c \\ h}}{\substack{m \\ e^{+m} \\ h}}$$

No centro da zona de Brillouin , ou seja, a k = 0, a energia do éxciton de Wannier é simplesmente

$$E_n = - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2}$$

A recombinação radiativa dos éxcitons livres produz fótons com energia abaixo da energia do gap. O éxciton livre pode se ligar a impurezas neutras ou ionizadas e, neste caso, teremos, então, um éxciton ligado.

LAMPERT⁽¹⁵⁾ descreve os níveis de energia dos éxc<u>i</u> tons, analisando a relação $m_h^*/m_e^* = 1$, >1 e <1, com a qual ele ass<u>o</u> cia o complexo excitônico a um complexo hidrogênico, onde m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e buraco, respectivamente.

Cálculos mais detalhados da energia de ligação de<u>s</u> tes complexos excitônicos foram feitos por HOPFIELD⁽¹⁾, SHARMA e RODRIGUEZ^(2,3).

Usando o método variacional, Sharma e Rodriguez ca<u>l</u> cularam a energia de ligação de éxcitons ligados a doadores e ace<u>i</u> tadores ionizados e a doadores neutros. Este trabalho modifica um pouco as estimativas feita, por Hopfield sobre a energia de ligação de tais complexos, mas elas estão em substancial concordância em regiões onde ambos os cálculos são válidos. A principal conclusão de Sharma e Rodriguez é que éxcitons podem estar ligados a ambos os doadores e aceitadores ionizados no mesmo material.

O trabalho de Hopfield foi baseado na química quâ<u>n</u> tica destes complexos.

O resultado dos trabalhos mencionados acima nos diz que a energia de emissão correspondente à aniquilação destes é<u>x</u> citons é dada por:

$$\hbar w(X_{\rm D} o) = E_{\rm G} - E_{\rm X} - 0.13 E_{\rm D}$$
(1)

 $\hbar w(X_{\rm D}^{+}) = E_{\rm G} - E_{\rm D} - 0.06 E_{\rm D}$ (2)

 $\hbar w(X_{A}o) = E_{G} - E_{X} - 0.07 \dot{E}_{A}$ (3)

$$\hbar w(X_A^{-}) = E_G - E_A - 0.4 E_A$$
 (4)

A expressão (3) é um dos resultados do trabalho de Hopfield; as demais expressões foram obtidas por Sharma e Rodriguez.

CAPÍTULO III

ARRANJO EXPERIMENTAL

Os resultados deste trabalho foram obtidos através da técnica de fotoluminescência, no regime de baixo nível de excit<u>a</u> ção e a diferentes temperaturas.

A variação em temperatura foi obtida usando um si<u>s</u> tema *dedo frio*, que será detalhadamente descrito neste capítulo. A<u>n</u> tes, porém, descreveremos o sistema básico para as medidas de fot<u>o</u> luminescência (Figura III.1).

Usamos, como fonte de excitação, o laser de Arg<u>ô</u> nio, modelo CR-4 da Coherent Radiation, que utiliza o gás de arg<u>o</u> nio emitindo continuamente na região visível, em vários comprime<u>n</u> tos de onda. Utilizamos a linha 4880 [°]A com uma potência de \sim 8 mW, correspondente à aplicação de uma corrente de 10 A. O feixe é cont<u>í</u> nuo e apresenta uma forma cilíndrica de aproximadamente 100µm de diâmetro

O feixe de luz proveniente do laser de Ar⁺ passa <u>a</u> través de um prisma com a finalidade de difratar os fótons com ene<u>r</u> gia diferente da energia de emissão do laser, provenientes da lum<u>i</u> nescência da descarga gasosa no tubo do laser. Tomou-se tal preca<u>u</u> ção, devido à alta sensibilidade dos instrumentos de detecção, pois haveria a possibilidade da presença indesejável de tais linhas ju<u>n</u> to às linhas de emissão da amostra.

A seguir, em algumas experiências, utilizamos fi<u>l</u> tros de densidade neutra (FD), com a finalidade de atenuar uma por centagem determinada do sinal I_o proveniente do laser. Foram feitas várias combinações dos filtros, com densidades (D) conhecidas, a



FIGURA III.1

fim de obter diferentes porcentagens, isto é, o sinal I que choga à amostra está relacionado com o sinal inicial I_o, através de:

densidade óptica
$$\rightarrow D = \log \frac{1}{1}$$

Logo, para uma determinada sequência de filtros com densidades opticas D_1 , $D_2...D_n$, a densidade resultante será: $D = D_1+D_2+...+D_n$.

Logo a seguir, utilizamos um espelho plano (E) com o objetivo de direcionar o feixe para a amostra. O feixe do laser, a<u>n</u> tes de chegar na amostra, passa por uma lente focalizadora (E), a qual serviu para focalizar o feixe na amostra, possibilitando, a<u>s</u> sim, um melhor sinal proveniente da mesma.

A amostra foi colada no suporte do dedo frio por uma cola que conduz perfeitamente bem a temperatura do suporte do d<u>e</u> do frio para a amostra. Ela ficou em vácuo na câmara da amostra.

O feixe do laser é absorvido pela amostra, a qual emite um sinal com frequências diferentes da absorvida. Este sinal luminescente é coletado pela lente (L_2) , que o dirige para a fenda do espectrômetro, melhorando, desta forma, a entrada do sinal no e<u>s</u> pectrômetro.

Antes, porém, do sinal entrar no espectrômetro, ele passa por um filtro vermelho, que corta sinais abaixo de 5882 Å, ev<u>i</u> tando, assim, possíveis sinais provenientes do laser.

O sinal da amostra foi analisado em um espectrôm<u>e</u> tro SPEX 1702 de 1.0 m com uma grade de difração de 1200 linhas por milímetro.

O sinal analisado no espectrômetro foi medido em uma fotomultiplicadora S-1, com fotocatodo de AgOCS e apresenta boa efi ciência quântica no intervalo de 6000 Å a 11.000 Å. Este tipo de foto multiplicadora é refrigerada com vapor de nitrogênio, permitindo, as sim, uma redução de ruído térmico e consequentemente uma relação sinal-ruído muito alta.

Um eletrômetro 610 C da Keithley Instruments, com boa sensibilidade, serviu como guia no alinhamento do sinal com o es pectrômetro e permitiu um bom ajustamento do sinal recebido com a es cala do registrador, possibilitando, desta forma, quando varrido o espectro, verificar se em algum ponto haveria uma sobrecarga do si nal.

Finalizando, utilizamos um registrador 7100 BM da Hewlett-Packard para obter o levantamento do espectro.

Fizemos algumas medidas no regime de alto nível de excitação e, neste caso, utilizamos o laser de Nitrogênio, modelo C950 da AVCO, emitindo na região do ultra-violeta com comprimento de onda de 3371 Å e uma potência de pico de \sim 100 kW. O feixe é pulsado e apresenta uma forma retangular de 1.0 cm por 7.0 cm. O arranjo óp tico é semelhante ao utilizado nas experiências com o laser de Ar^+ , tornando-se desnecessário, aqui, a utilização de um prisma.

A fim de variarmos a temperatura da amostra, util<u>i</u> zamos um *dedo frio*. Este sistema de dedo frio, LT-3-110 *Liquid Trans fer Heli-Tran*, permite uma variação de temperatura no intervalo de 2 a 300°K, por uma controlada transferência de Hélio líquido.

Na Figura III.2 apresentamos o esquema geral do si<u>s</u> tema do dedo frio, cujos acessórios descrevemos a seguir.

O Hélio líquido encontra-se num reservatório adequ<u>a</u> do as suas condições. Ele flui livremente, a uma vazão constante, <u>a</u> través de uma linha de transferência de alta eficiência para a inte<u>r</u> face da amostra.

No início das experiências, utilizamos o Hélio gás para pressurizar o Hélio líquido, de forma a acelerar a transferên -



- 1 Reservatório de Hélio Líquido
- 2 Reservatório de Hélio Gás
- 3 Regulador de Pressão
- 4 Câmara da Amostra
- 5 Bomba de Vácuo para a Câmara da Amostra
- 6 Bomba de Vácuo para Operação abaixo de 4.2°K
- 7 Painel de Controle do Fluxo
- 8 Controlador de Temperatura, Manual ou Automático

FIGURA III.2

cia.

Uma válvula agulha micrométrica, válvula de ajuste, que está próxima ao dedo frio, permite preciso controle da vazão do fluxo.

.21.

O Hélio líquido entra em contato com o suporte do dedo frio e, por conseguinte, esfria a amostra. A amostra encontr<u>a</u> -se em vácuo na câmara da amostra. Este vácuo deve ser de 10⁻⁴ mmHg ou menor.

Em experiências abaixo de 4.2ºK, se faz necessário o uso de mais uma bomba de vácuo, de forma a aumentar o vácuo na c<u>â</u> mara da amostra. No entanto, tal alternativa não foi executada por nós.

O fluxo de Hélio líquido é controlado também por dois fluxômetros. Um deles controla o fluxo na entrada da linha de transferência e o outro, a saída de Hélio no dedo frio.

A temperatura da amostra é medida por um termopar de *Chromel vs. Gold*, sendo muito estável com o tempo e temperatura. Este termopar é montado sobre o dedo frio e encontra-se aproximad<u>a</u> mente a 1 cm acima da amostra. A temperatura é medida no indicador de temperatura digital.

A partir da mais baixa temperatura obtida, que, em nossas experiências, foi de 8.5°K, aumentamos a temperatura do dedo frio diminuindo o fluxo de Hélio ou utilizando o controlador de te<u>m</u> peratura.

Para determinada temperatura aplica-se certa corren te, a qual aquece os aquecedores próximos ao dedo frio, aumentando com isto a temperatura da amostra. No entanto, por motivos econômi cos, nós procuramos em primeiro lugar diminuir o fluxo e usamos o controlador de temperatura mais como um ajuste fino. Convém mencionar que o tempo de esfriamento inicial é de 45 ± 5 minutos, dependendo da massa fria no dedo frio e de 15 ± 5 minutos para subsequentes esfriamentos.

Como pode ser visto, este sistema é de fácil manuseio e de grande precisão.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 - Introdução

A amostra de GaAs:Sn, com a qual nos trabalhamos, foi crescida em "Cornell University". Esta amostra tem uma conce<u>n</u> tração de 1×10^{17} cm⁻³ de Sn e foi crescida pela técnica LPE (Liquid Phase Epitaxy).

A estrutura desta amostra, como pode ser vista na Figura IV.1, apresenta-se composta por um substrato de GaAs:Cr, m<u>o</u> nocristal, que comporta-se como um semi-isolante e sobre o qual foi crescido o filme de GaAs:Sn com uma espessura de $0.2\mu m$ (2000 Å).



FIGURA IV.1

Os espectros foram obtidos com o laser de Ar⁺, co<u>n</u> tínuo, na linha 4880 Å e com uma potência de ≃ 8mW, o que correspo<u>n</u> de à aplicação de uma corrente de 10 A. Variamos a temperatura da amostra, o que foi faci<u>l</u> mente obtida, usando o sistema do *dedo frio* descrito no capitulo a<u>n</u> terior.

Foram feitas algumas medidas no regime de alto $n\underline{i}$ vel de excitação e, neste caso, utilizamos um laser de N₂, pulsado, estando a sua linha de emissão em 3371 Å, com uma potência de pico de \sim 100kW.

Todos os espectros obtidos apresentavam-se compo<u>s</u> tos por duas regiões: excitônica e de centro profundo (impureza pr<u>o</u> funda). Isto porque o Sn é uma impureza substitucional, a qual fo<u>r</u> ma nível doador raso, quando substitui o Ga, e nível aceitador pr<u>o</u> fundo, quando substitui o As. Daí, a separação em duas regiões. Co<u>n</u> vém lembrar que de quatro átomos de Sn, três formam níveis doadores rasos e um forma nível aceitador profundo, mantendo, assim, a rel<u>a</u> ção 3:1.

A fim de conhecer a origem das transições radiati vas observadas, variamos alguns parâmetros, tais como temperatura e intensidade de excitação.

A seguir, na Seção IV.2, apresentaremos todos os resultados obtidos no regime de baixo nível de excitação, variando os parâmetros mencionados acima. Apresentaremos, também, o result<u>a</u> do obtido no regime de alto nível de excitação.

Na Seção IV.3, interpretaremos e discutiremos t<u>o</u> das as linhas excitônicas, dando ênfase aos diversos efeitos obse<u>r</u> vados nesta região.

E finalizando este capítulo, na Seção IV.4, apr<u>e</u> sentaremos a nossa interpretação e discussão sobre as bandas obser vadas na região de baixa energia do espectro.

.24.

A fim de termos maior resolução espectral, trabalh<u>a</u> mos no regime de baixo nível de excitação e de baixas temperaturas. Isto porque os processos excitônicos tornam-se bem mais localizados em baixas temperaturas, evitando, assim, colisões térmicas, que alar gariam as linhas. Entretanto, outros efeitos ocorrem no regime de a<u>l</u> to nível de excitação, como, por exemplo, blindagem eletrônica e co<u>n</u> sequente formação de cauda (*tailing*).

As transições radiativas envolvendo centro de impurezas também apresentam-se bem mais localizadas no regime de baixas temperaturas. Baseando-se nestes fatos, nós trabalhamos, preferencia<u>l</u> mente, no regime de baixo nível de excitação e de baixas temperat<u>u</u> ras.

Neste regime, em particular a 8.5° K, nós observamos que a região excitônica apresenta-se caracterizada pelas linhas A_1 , A_2 , A_3 e A_4 e a região profunda pelas bandas B_1 , B_2 e B_3 , como pode ser visto na Figura IV.2. Além destas bandas, possivelmente existe uma banda próxima à banda B_3 ; no entanto, a sua posição energética não é distinguível.

Variando a temperatura da amostra, observamos que as linhas da região excitônica alargaram-se e deslocaram-se para a região de baixas energias. Esta evolução é apresentada nas Figuras IV.3 e IV.4.

Como podemos ver, a linha A_2 mostra-se muito sensi vel com o aumento de temperatura, diminuindo drasticamente em in tensidade, sendo que à T = 21.9°K nos é impossível identificá-la.

No regime de altas temperaturas, em particular à T = 50°K, temos uma linha larga que, provavelmente, é a mistura das

.25.



.26.



FIGURA IV.3

hv(eV) 1.46 1.52 1.58 1.5194 eV INTENSIDADE (unidades arbitrárias) T = 50 °K 1.4930eV T=64.2°K 8500 8250 8000 7750 λ(Å)

FIGURA IV.4

linhas $A_1 e A_2$ observadas no regime de baixas temperaturas. A linha A_3 , aqui, apresenta-se com baixa intensidade e a linha A_4 não foi possível observar.

Aumentando a temperatura, à $T = 64.2^{\circ}K$, temos ap<u>e</u> nas uma linha larga, a qual envolve as linhas $A_1 e A_2$. Nesta temp<u>e</u> ratura, a linha excitônica apresenta-se com um *tailing* dirigido p<u>a</u> ra a região de altas energias, indicando, assim, recombinações r<u>a</u> diativas antes do elétron alcançar o *fundo da banda*. Tal *tailing*, embora seja típico de elétrons quentes, aqui possivelmente a isto não se deve, devido estarmos trabalhando com baixíssima intensidade de excitação.

Os elétrons quentes são originados por um desequ<u>i</u> librio do sistema, no qual o excesso de portadores fotoinjetados c<u>o</u> lidem entre si, gerando portadores com uma temperatura superior à temperatura da rede.

O deslocamento das linhas excitônicas para a região de baixas energias, com o aumento em temperatura, segue a variação do gap. Este efeito pode ser observado na Figura IV.5, onde os valores do gap foram obtidos da expressão de PANISH⁽¹⁶⁾, que é uma expressão empírica. Convém destacar, nesta figura, que a linha A_1 está acima dos valores previstos para a região proibida. O valor previsto para a energia do gap a 8.5° K é de $\sim 1.52 eV^{(17)}$ e, no entanto do sobservamos a linha A_1 em 1.5224 eV. Uma discussão sobre a posição energética desta linha será efetuada no próximo capítulo.

A região profunda apresenta efeitos semelhantes aos descritos acima. Na Figura IV.6, vemos que, com o aumento da temp<u>e</u> ratura, as bandas alargam-se, dando lugar a uma única banda, ã T= 64.2°K. Observamos, também , que a banda B₁ (1.3612eV) decresce se<u>n</u> sivelmente em intensidade com o acréscimo em temperatura. Este é um



FIGURA IV.5

. Expressão de Panish para o gap:

 $E_{G}(T) = 1.522 - 5.8 \times 10^{-4} T^{2} / (T+300)$



.31.

dos fatos que nos leva a crer que tal banda tem uma origem diferen te das demais bandas (B₂ e B₃), Com o aumento da temperatura, as bandas deslocam-se para a região de baixas energias, conforme pode ser visto no gráfico da Figura IV.7. No entanto, na figura percebe -se que esta variação é maior do que a variação do gap.

Entretanto, convém ressaltar que, em todas as tem peraturas, as três bandas que compõem esta estrutura na região pro funda estão se sobrepondo, de forma que a posição energética da m<u>á</u> xima intensidade de emissão para cada banda talvez não corresponda à <u>real</u> posição energética das bandas e sim à contribuição das ba<u>n</u> das vizinhas. Desta forma, não é correta nenhuma análise da posição energética das bandas em comparação com a variação do gap, ao aume<u>n</u> tarmos a temperatura.

Além da variação em temperatura, variamos a intensidade de excitação, usando filtros de densidade neutra, com determinadas porcentagens em relação à intensidade de excitação inicial I_0 .

Observamos, então, (Figura IV.8), que a linha A_1 diminui sensivelmente em intensidade comparada à banda B_2 (banda con tral na região profunda). Isto confirma que a linha A_1 e a banda B_2 têm origens diferentes, o que é óbvio, já que a linha A_1 representa um processo excitônico e a banda B_2 uma transição envolvendo uma im pureza profunda.

Este efeito era o esperado, porque a densidade de excitons está diretamente ligada com a taxa de portadores fotoinj<u>e</u> tados.

As demais linhas (A₂, A₃ e A₄) não estão grafic<u>a</u> das na Figura IV.8, pois elas seguem a mesma variação que ocorre com a linha A₁, e as bandas B₁ e B₃ apresentam o mesmo comportamento

.32.



FIGURA IV. 7

Log Intensidade Máxima de Emissão (unidades arbitrárias)



FIGURA IV.8

observado com a banda B2.

Ao atenuarmos a intensidade de excitação, nenhum deslocamento e alargamento foi observado em todos os espectros, po<u>s</u> sivelmente porque o intervalo de atenuação tenha sido pequeno (100%I_o a 1.9%I_o).

Foram feitas algumas medidas no regime de alto n<u>í</u> vel de excitação e,mesmo em baixas temperaturas, não foi possível o<u>b</u> servar na região excitônica as linhas finas observadas no regime de baixo nível de excitação, mas, em seu lugar, obtivemos uma banda, e<u>n</u> volvendo assim as conhecidas linhas A_1 , A_2 e A_3 (Figura IV.9).

A região profunda, neste caso, apresenta-se como \underline{u} ma banda larga, sendo praticamente impossível identificar as suas três bandas características.

Os demais picos observados em (1.1853eV), (1.3974eV) e (1.4284eV) correspondem a sinais espúrios do laser de N₂. Chegamos a tais conclusões, pois estes picos não sofrem nenhuma alteração em sua posição energética e intensidade de emissão, com o aumento de temperatura.

Convém ressaltar na Figura IV.9 alguns efeitos,tais como: a posição energética da *banda excitônica* e da banda na região profunda.

Comparativamente aos resultados obtidos no regime de baixo nível de excitação, Figura IV.2, observamos aqui que ambas bandas deslocam-se para a região de baixas energias.

O deslocamento da banda excitônica para a região de baixas energias deve-se à blindagem eletrônica produzida pelo exce<u>s</u> so de portadores fotoinjetados. Esta blindagem enfraquece a interação do par excitônico (elétron-buraco) fazendo com que eles se apr<u>o</u> ximem, recombinando a energias mais baixas^(7,8,18).



.36.

IV.3 - Interpretação e Discussão das Linhas Excitônicas

Vários fatores nos fizerem atribuir as linhas dis cretas A_1 , A_2 , A_3 e A_4 a processos excitônicos. As nossas interpre tações e seus fatores são os seguintes:

- Linha A₁

Interpretamos esta linha como o processo de re combinação radiativa do *éxciton livre*, isto porque:

(1) Esta linha é muito fina (\sim 6meV), própria dos processos excitônicos, onde o tempo de vida dos portadores é longo, da ordem de 10⁻⁵s no GaAs⁽¹⁹⁾. O fato destes processos terem um te<u>m</u> po de vida longo, eles se apresentam com uma grande precisão em energia e a consequência é uma forma de linha fina e simétrica, i<u>s</u> to é, um processo localizado.

(2) Esta linha, como pode ser vista na Figura IV.5, acompanha a variação do gap com o aumento em temperatura. Os valo res da energia do gap foram obtidos da fórmula de PANISH⁽¹⁶⁾, que embora sujeita a erros, qualitativamente representa bem a variação do gap com a temperatura. (3) Além dos motivos anteriormente citados, esta li nha é a de mais alta energia, fato este que nos leva ao éxciton-livre.

- Linha A₂

Interpretamos esta linha como sendo a recombin<u>a</u> ção radiativa do *exciton ligado à impureza doadora de Sn*, isto por que:

(1) Esta linha é tão fina como a linha do éxciton

(2) Pela certeza de termos a impureza de Sn, que forma um nível doador raso com uma energia de ligação de \sim 5,8meV⁽²⁰⁾. E se existissem impurezas intrínsecas neste material, que geralmente são o C, Si, Ge e S⁽²¹⁾, estas estariam na ordem de 10⁻¹⁵ cm⁻³, de forma ser muito mais provável que o éxciton livre se ligue à impur<u>e</u> za doadora de Sn do que a possíveis impurezas intrínseca .

- Linha A₃

Interpretamos esta linha como sendo a recombin<u>a</u> ção radiativa do *éxciton ligado à impureza aceitadora profunda de Sn*, isto porque:

 (1) Esta linha ainda é fina, embora não tão fina comparada com a linha do éxciton livre, isto porque agora ela envol ve a impureza profunda de Sn. (2) Por acompanhar a variação da energia do gapcom a temperatura, como mostra a Figura IV.5.

(3) Pela certeza de termos a impureza de Sn, que forma nível aceitador profundo e embora em menor quantidade do que a impureza doadora de Sn, esta impureza aceitadora ainda é superior a possíveis impurezas intrínsecas do material.

(4) O fato desta linha não estar próxima, em ter mos de energia da linha do éxciton livre. Esta diferença é da ordem de 26meV, valor muito grande para envolver impureza rasa, e no nos caso, a impureza profunda tem uma energia de ligação de ∿0.2eV⁽¹²⁾.

- Linha A₄

Interpretamos esta linha como sendo uma réplica de fonon LO, da recombinação radiativa do éxciton ligado à impur<u>e</u> za aceitadora profunda de Sn. Isio porque:

(1) Esta linha tem uma forma espectral muito s<u>e</u> melhante à da linha A_3 .

(2) Mantém sempre uma diferença em energia, em relação à linha Λ_3 , de 36.5meV⁽²⁰⁾, que corresponde à energia de um fonon LO no GaAs. Os fonons longitudinais ópticos (LO) são os mais prováveis nos semicondutores polares, sobretudo no GaAs. IV.3.1 - Discussão sobre a linha A_l

A linha do éxciton livre (linha A_1) apareceu em no<u>s</u> sos resultados deslocada para a região de altas energias, comparada aos valores até então presentes na literatura^(22,23). Sua posição <u>e</u> nergética em 1.5224eV, à T = 8.5°K, é superior ao valor encontrado p<u>a</u> ra a região proibida (gap).

A fim de esclarecer este deslocamento, foram fei tas algumas medidas de fotoluminescência, em amostras com diferen tes concentrações de Sn crescidas pela técnica LPE, porém na UNI CAMP.

Os espectros podem ser vistos na Figura IV.10 e for ram obtidos à T = 8.6° K, onde a potência da fonte de excitação era a mesma das experiências descritas anteriormente.

Os resultados experimentais, nestas amostras, são os seguintes:

a)
$$n_{Sn} = 2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} - A'_1 \equiv 1.5164 \text{eV}$$

b) $n_{Sn} = 1.02 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} - A'_1 \equiv 1.5280 \text{eV}$

onde n_{Sn} é a concentração de Sn na amostra de GaAs e A¦ representa a banda de mais alta energia.

Nestas duas amostras não foi possível observar s<u>e</u> paradamente as linhas excitônicas, mas, em seu lugar, observamos a banda A¦.

Como pode ser visto, nos resultados acima, a posi ção energética da banda excitônica depende diretamente da concentra



FIGURA IV.10

(*) As intensidades dos espectros não podem ser comparadas, devido ao fato de que estes espectros foram obtidos com diferentes alinhamentos δp -ticos.

.41.

ção de Sn, presente na amostra. Desta forma, tudo indica que quanto maior a concentração de Sn, maior será o deslocamento da linha do éxciton livre para a região de altas energias.

Talvez o Sn não seja o único responsável por este deslocamento, mas seguramente sabemos que ele é um dos responsáveis por este efeito.

Este efeito foi primeiramente observado por JUN--ICHI NISHIZAWA e colaboradores⁽²⁴⁾ em 1973.

Eles trabalharam com amostras de GaAs puras e dop<u>a</u> das com Sn, à T = 77° K, e obtiveram o seguinte resultado para a transição banda-banda:

> • em amostras puras $-A_1'' \equiv 1.505 \text{eV}$ • em amostras dopadas $-A_1'' \equiv 1.556 \text{eV}$

onde A''_1 representa a banda de mais alta energia obtida por estes a<u>u</u> tores.

Com base nestes resultados, eles observaram que o Sn é o responsável pelo deslocamento da banda de mais alta energia, no caso banda-banda, para a região de altas energias.

Convém esclarecer, aqui, que a técnica de crescimento usada por estes autores é diferente da usada no crescimento das nossas amostras. Eles cresceram as amostras pelo *temperature gra dient method*, enquanto que as nossas amostras foram crescidas pela técnica LPE (Liquid Phase Epitaxy). No entanto, o importante é que todas as amostras estudadas por eles foram crescidas pela mesma té<u>c</u> nica.

A interpretação dada por Nishizawa e colaboradores consiste no fato de que o Sn, por ter um raio de ligação covalente t<u>e</u> traédrico maior que os raios do Ga e As, provoca uma dilatação na r<u>e</u> de, conforme Tabela l e Figura IV.11⁽²⁵⁾. Eles chegaram a esta con clusão pensando que, para o Sn manter-se ligado aos átomos da rede, por ele ser uma impureza substitucional, seria necessário, pelo m<u>e</u> nos, que os primeiros vizinhos se afastassem, aumentando com isto a constante da rede.

No entanto, o que eles não observaram é que tal i<u>n</u> terpretação é incoerente com os dados experimentais, por eles obt<u>i</u> dos, pois, eles também observaram um deslocamento da linha refere<u>n</u> te à transição banda-banda, para a região de altas energias, nas <u>a</u> mostras. Por outro lado, eles fizeram medidas de raios-X e, segundo seus resultados, a constante da rede aumenta de acordo com o acré<u>s</u> cimo na concentração de Sn.

Estes autores também comentam em seu artigo que o Si, por ter um raio de ligação covalente tetraédrico menor do que os do Ga e As, produz uma contração na rede. Desta forma, em amo<u>s</u> tras de GaAs dopadas com Sn e Si, ocorre uma compensação dos efeitos opostos.

Até o presente momento, não nos é claro o que real mente está ocorrendo na rede devido à presença do Sn. No entanto, os dados nos levava afirmar que:

 (1) A impureza de Sn é responsável pelo deslocamen to da linha do éxciton livre, para a região de altas energias.

(2) Como o átomo de Sn entra na rede de modo substitucional e o efeito do deslocamento da linha A₁ (éxciton livre) é evidente, somos obrigados a admitir que o efeito resultante na ban da proibida é, possivelmente, proveniente de uma média de efeitos locais, próximos aos átomos de Sn.

.43.

	Be	В	С	N	0	F
	1.06	0.88	0.77	0.70	0.66	0.64
	Mg	AL	Si	Р	S	C L
	1.40	1.26	1.17	1.10	1.04	0.99
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
1.35	1.31	1.26	1.22	1.18	1.14	1.11
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	T
1.52	1.48	1.44	1.40	1.36	1.32	1.28
	Hg					
	1.48					

(*) em Å



FTGURA IV. 11

IV.3.2 - Discussão sobre a linha A₂

A linha A_2 , que é atribuída à recombinação de um éxciton ligado à impureza doadora de Sn, não foi observada, pelo m<u>e</u> nos em toda a literatura consultada. Possivelmente, nas demais amo<u>s</u> tras, havia uma significativa quantidade de Si, que é uma das mais prováveis impurezas intrínsecas do GaAs. O Silício forma nível do<u>a</u> dor raso, com energia de ligação da ordem de 2 a 5.8meV⁽²⁶⁾, esta<u>n</u> do, assim, muito próximo ao nível doador da impureza de Sn⁽²⁰⁾. E<u>n</u> tão, se presentes na amostra, o Si e o Sn formariam uma banda de i<u>m</u> pureza, tornando-se impossível observar separadamente da linha do éxciton livre a linha A_2 .

Não sendo possível comparar o nosso resultado exp<u>e</u> rimental com o de outros trabalhos, fizemos, então, comparações com os resultados teóricos pre istos para tal complexo (éxciton ligado ao doador neutro).

Os cálculos teóricos foram feitos por HOPFIELD⁽¹⁾, SHARMA e RODRIGUEZ⁽³⁾, onde a energia de ligação para excitons l<u>i</u> gados a impurezas neutras é usualmente expressa em termos da ene<u>r</u> gia de dissociação D_o, isto é, a energia requerida para separar o complexo em uma impureza neutra e um éxciton livre. As expressões obtidas para este complexo são:

> $D_{o} = 0.19 E_{D}$ (HOPFIELD) $D_{o} = 0.13 E_{D}$ (SHARMA e RODRIGUEZ)

onde E_{D} é a energia de ligação do doador neutro.

Usando o valor $E_D = 5.2 \text{meV}$, que foi calculado p<u>e</u> lo modelo do átomo de hidrogênio, temos: $D_{o} = 0.988 \text{meV}$ (HOPFIELD)

 $D_0 = 0.67 \text{meV}$ (SHARMA e RODRIGUEZ)

e, no entanto, experimentalmente obtivemos:

$$D_0 = 6meV.$$

Como pode ser visto, o nosso resultado experime<u>n</u> tal não concorda com os valores previstos teoricamente. É verdade que variações na energia de ligação são esperadas, em vista das aproximações envolvidas na teoria. Porém, no nosso caso, a difere<u>n</u> ça é grande.

Não sabemos exatamente o porquê desta diferença, mas acreditamos que ela esteja relacionada com o deslocamento da l<u>i</u> nha do éxciton livre para a região de altas energias.

IV.3.3 - Discussão sobre a linha A_3

É bom lembrar que esta linha corresponde à recomb<u>i</u> nação de um éxciton ligado à impureza aceitadora profunda de Sn. A<u>s</u> sim, não é adequado usar a expressão de Hopfield, que é válida para complexos excitônicos envolvendo impurezas rasas.

Comparando o nosso resultado experimental, que foi obtido em 1.4966eV, com o de outros trabalhos (1.5070eV), temos que a linha A_3 , por nos encontrada, está \sim 10.4meV, em termos de pos<u>i</u> ção energética, abaixo dos demais resultados^(20,23).

No entanto, nos observamos que a linha do éxciton livre apresentou-se numa posição energética superior a de outras pes quisas^(22,23).

Este deslocamento em direções opostas, observado nas linhas $A_1 \ c \ A_3$, até o presente momento não é compreendido. Co<u>n</u> vém lembrar, no entanto, que o comportamento de um éxciton-livre ce<u>r</u> tamente é diferente do comportamento de um éxciton ligado a uma i<u>m</u> pureza produnda, ao tratamento quântico do problema.

IV.4 - Interpretação e Discussão das Bandas Profundas

Na região de baixas energias dos espectros, em par ticular no regime de baixas temperaturas, observamos uma banda lar ga, cuja estrutura apresenta-se composta por três sub-bandas, as quais identificamos por B_1 , B_2 e B_3 , conforme Figura IV.2. Esta es trutura se faz presente em todas as amostras de GaAs dopadas com Sn^(12,27) e é interpretada como sendo réplicas de fonon LO da recomb<u>i</u> nação radiativa do elétron da banda de condução ao nível aceitador profundo de Sn.

Entretanto, devido a certos fatores, a nossa inte<u>r</u> pretação, para as 3 sub-bandas, difere um pouco das referências ac<u>i</u> ma. A seguir, discutiremos separadamente cada uma delas.

- Banda B₁

Como pode ser visto na Figura IV.6, esta banda se apresenta mais estreita comparada com as demais, fato este que nos leva a crer numa transição radiativa envolvendo um processo mais localizado. Outro fato a ser destacado na Figura IV.6, con siste na relação entre as intensidades das bandas $B_1 e B_2$. Como po de ser visto na figura, a banda B_1 se apresenta em menor intensida de comparada à banda $B_2 e$, embora não seja impossível, é pouco provável que a banda B_2 seja réplica de um fonon da banda B_1 . Isto por que, além delas terem diferentes formas espectrais, os processos a zero fonon são os mais prováveis, apresentando-se, assim, com maior intensidade.

No entanto, com o aumento em temperatura, pudemos observar um sensível decréscimo em intensidade da banda B_1 , não acon tecendo, na proporção, o mesmo com as demais bandas. Isto novamente nos leva a pensar que tal banda tem origem diferente das bandas B_2 e B_3 , mas, seguramente, a impureza profunda de Sn está envolvida nesta transição, pois a banda B_1 compõe a estrutura presente em todas as an Jstras de GaAs dopadas com Sn, inclusive na estudada por nós.

- Banda B₂

Interpretamos esta banda como sendo a recombin<u>a</u> ção radiativa do elétron da banda de condução ao nivel aceitador pr<u>o</u> fundo de Sn, no entanto, a zero fonon. Isto porque:

(1) A sua posição energética em ~ 1.3274 eV, mais a energia de ligação da impureza, 0.2eV⁽¹²⁾, nos daria um valor para o gap de aproximadamente 1.5274eV, o que seria razoável, lembrando que a linha do éxciton livre apresentou-se em 1.5224eV e a energia de l<u>i</u> gação é de ~ 4.4 meV⁽²²⁾. De acordo com a expressão E_G = h ω_{FE} + E_X, o<u>n</u>

.48.

de h ω_{FE} é a energia do fóton emitido na recombinação do éxciton 1<u>i</u> vre e E_X a sua energia de ligação, teremos então E_G ~ 1.5268eV, que é praticamente o mesmo valor obtido para o gap na análise da transição representada pela banda B₂.

(2) Convém lembrar que, ao passarmos para o regime de alto nível de excitação, tanto a banda excitônica (transição ba<u>n</u> da-banda) como a banda profunda deslocaram-se para a região de ba<u>i</u> xas energias, fato este que nos leva a uma transição envolvendo os elétrons de banda de condução.

- Banda B₃

Interpretamos esta banda como sendo uma réplica de um fonon coletivo ou local da recombinação radiativa do elétron da banda de condução ao nível aceitador profundo de Sn.

Pensamos em modos locais, isto porque é muito c<u>o</u> mum, no caso de impurezas profundas, ocorrer vibrações locais⁽²⁸⁾, as quais devem-se ao potencial da impureza. O modo de vibração local corresponde à vibração da impureza com os átomos vizinhos, aprese<u>n</u> tando-se, assim, com um valor que é geralmente menor do que o fonon coletivo da rede.

A diferença energética entre as bandas $B_2 e B_3 e^{-1}$ $\sim 29 \text{meV}$. O fonon mais próximo deste valor é do tipo TO $\approx 33.5 \text{meV}^{(29)}$, no entanto, pouco provável para este processo quando comparado ao fonon LO = $\approx 36.5 \text{meV}$. No caso de GaAs, o fonon mais efetivo, em processo de emissão, é o LO.

.49.

Convém ressaltar que em todas as temperaturas as três bandas se sobrepõem, dificultando-nos localizá-las exatamente no seu máximo de emissão, o que é fundamental para a medida do fo non envolvido. Desta forma, não podemos afirmar se tal transição é assistida por um fonon LO ou por um modo de vibração local.

CAPÍTULO V CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos dos processos de recombinação radiativa, das regiões excitônica e de centros profundos, observados na amostra de GaAs dopado com Sn.

Interpretamos todas as linhas e bandas observadas, com exceção da banda B₁, cuja origem ainda nos é desconhecida. Co<u>n</u> forme foi visto, alguns efeitos inesperados (deslocamentos de alg<u>u</u> mas linhas e diferença de forma de linha, na região profunda) surg<u>i</u> ram. Parte deles foram explicados.

Em resumo, destacamos as seguintes conclusões:

(1) Comprovação da impureza de Sn, que forma nível doador raso e aceitador profundo. Sendo que a região profunda apr<u>e</u> senta-se composta por três bandas, cuja estrutura já foi observada em outros trabalhos^(12,27).

(2) Observação da linha A₂, que é atribuída a um éxciton ligado a impureza doadora de Sn. Esta linha não foi enco<u>n</u> trada, pelo menos, em toda a literatura por nós consultada.

Este fato nos leva a crer que a amostra é de ótima qualidade, praticamente sem impurezas intrínsecas.

(3) O deslocamento da linha A₁, éxciton livre, p<u>a</u> ra a região de altas energias. Como foi visto experimentalmente, e<u>s</u> te deslocamento é diretamente proporcional à concentração de Sn pre sente na amostra.

Tal efeito não é totalmente compreendido, de forma ser necessário a elaboração de um modelo teórico que descreva corretamente as possíveis perturbações devido à impureza de Sn, na rede de GaAs.

V.1 - Questões em aberto neste trabalho

Enumeramos abaixo as questões que não são claras:

 (1) O deslocamento da linha do éxciton livre. Que tipo de deformação poderia estar provocando este efeito?

(2) A origem da banda B_1 .

(3) O deslocamento da linha A₃, exciton ligado à impureza aceitadora profunda de Sn, para a região de baixes energias.

V.2 - Sugestões para trabalho futuro

A fim de completar este trabalho e esclarecer as questões mencionadas acima, apresentamos as seguintes sugestões:

(1) Caracterizar o substrato, antes de crescer o
 filme, a fim de averiguar os possíveis defeitos e, se estes existem,
 como eles interfeririam nos nossos resultados. Se possível, verifi

car se a banda B₁ envolve algum defeito.

 (2) Trabalhar com amostras de diferentes concentra ções de Sn, mas praticamente sem impurezas intrínsecas.

Observar, além do deslocamento da linha do $\underline{e_x}$ citon livre, variações nas intensidades das linhas e bandas, confi<u>r</u> mando, assim, mais uma vez, as interpretações dadas. Em particular, observar a região profunda.

(3) Trabalhar com amostras de GaAs dopadas com im purezas de diferentes raios de ligação covalente tetraédrico, com a finalidade de ver como o raio de ligação poderia contribuir na ex plicação do deslocamento da linha do éxciton livre.

(4) Trabalhar com amostras de GaAs:Sn crescidas por diferentes técnicas, com o objetivo de verificar se o tipo de cres cimento influi nos efeitos por nós observado.

Em particular, ver se existe diferença nos r<u>e</u> sultados obtidos com um filme e um monocristal.

Com base no que foi exposto, acreditamos ter co<u>n</u> tribuído significativamente na caracterização óptica do GaAs dopado com Sn.

BIBLIOGRAFIA

- (1) HOPFILED, J. J. International Conference on the Physics of Semiconductors, 7th Proc. Paris, Dunod, 1964. New York, Academic Press, 1964, p.725.
- (2) SHARMA, R. R. and RODRIGUEZ, S., Phys. Rev., 153 : 823, 1967.
- (3) SHARMA, R. R. and RODRIGUEZ, S., Phys. Rev., 159: 649, 1967.
- (4) SOUTHGATE, P. D., J. Appl. Phys., 40 : 5333, 1969.
- (5) BURSTEIN, E., Phys. <u>Rev.</u>, 93 : 632, 1954.
- (6) MOSS, T. S., Proc. Phys. Soc. London B76 : 775, 1954.
- MÓL, A. W., <u>Transição Mott Exciton-Plasma em CdSe</u>, Campinas, UNICAMP, 1983, Tese de Mestrado.
- (8) GAY, J. G., Phys. Rev. B, 4 : 2567, 1971.
- (9) ULBRICH, R. G. International Conference on the Physics of Semiconductors, 14th. Edinburgh, 1978 Bristol, 1978, p.11.
- (10) SHAH, J. and LEITE, R. C. C., <u>Phys. Rev. Letters</u>, <u>22</u>: 1304, 1969.

- (11) EAGLES, D. M., J. Phys. Chem. Solids, 16, 76, 1960.
- (12) KRESSEL, H., NELSON, H. and HAWRYLO, F. Z., <u>J. App1</u>. <u>Phys.</u>,
 39: 5647, 1961.
- (13) KNOX, R. S. Solid State Physics New York, Academic Press, 1963. Suppl.5.
- (14) FRENKEL, J., Phys. Rev., <u>37</u>: 17, 1931.
 Phys. Rev., <u>37</u>: 1276, 1931.
- (15) LAMPERT, M. A., Phys. Rev. Letters, 1: 450 1958.
- (16) PANISH, M. B. and CASEY, Jr. H. C., <u>J. Appl. Phys.</u>, <u>40</u> : 163, 1969.
- (17) PANKOVE, J. I. Optical Processes in Semiconductors New Jersey, Prentice-Hall, 1971.
- (18) MENESES, E. A. et al., Phys. Rev. B, 11 : 2213 1975.
- (19) STOPACHINSKII, V. V., Sov. Phys. JETP, 45: 310 1977
- (20) BIMBERG, D. et al., Journal of Luminescence, 3: 175 1970.
- (21) SKROMME, B. J., Low, T. S. and STILLMAN, G. E. International Symposium on Galium Arsenide and Related Compounds, Albuquerque, 1982, p.515.

(22) BOGARDUS, E. H. and BEBB, H. B., Phys. Rev., 176 : 993 1968.

(23) WHITE, A. M. et al., J. Phys. C, 5 : 1727 1972.

- (24) NISHIZAWA, J. I., SHINOZAKI, S. and ISHIDA, K., <u>J. Appl. Phys</u>., 44 : 1638 1973.
- (25) PAULING, L. The Nature of the Chemical Bond. New York, Cornell, 1960. p.246.
- (26) MILNES, A. G. Deep Impurities in Semiconductors, New York, John Wiley & Sons, 1973.
- (27) ZEMON, S. et al., J. Appl. Phys., 53 : 3347, 1982.
- (28) WILLARDSON, R. K. and BEER, A. C. Semiconductors and Semimetals New York, Academic Press, 1983, V.19, P 1.
- (29) WILLARDSON, R. K. and BEER, A. C. Semiconductors and Semimetals New York, Academic Press, 1966, V.2, p.68.