

Este exemplar corresponde de
a redação final da tese
de Mestrado defendida pelo
aluno Cesar Augusto Curvello
de Mendonça e aprovada pelo
comitê Examinador.

CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE EPITAXIA MBE DE GaAs e EXCITON LIGADO
AO ACEITADOR DE ESTANHO EM LPE-GaAs:Sn

Elizyres Menezes
5 Feb/1988

CESAR AUGUSTO CURVELLO DE MENDONÇA

PROF. DR. ELIERMES ARRAES MENESES

ORIENTADOR

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA " GLEB WATAGHIN " DA UNIVER-
SIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA

dezembro, 1987

Classif.

Autor

v.

Tombos 207 ^{Ex.} 9373

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º classif. T/UNICAMP / M

n.º atil. M523C

ed. v. ex.

n.º tombo TMI 702
26-81-88

CM000300401

À Silvia Helena. pela amizade.

companheirismo. paciência. carinho.

enfim. pelo amor.

Agradecimentos

Ao Prof. Eliermes Arraes Meneses pela dedicação e interesse demonstrados durante a realização deste trabalho e principalmente pelo estímulo dado no decorrer do mesmo;

Ao Flávio pela amizade e companheirismo das muitas horas de laboratório;

Aos Professores Oliveira e Bernardo pelas discussões sobre aspectos teóricos deste trabalho;

Ao Nelson pela amizade e incentivo dado numa hora tão importante;

A Cristina, pela sua forma especial de ser amiga;

A Suhaila, pelo exemplo de força e simplicidade;

Aos amigos Marcio, Marcia e Maria José.

Aos meus pais, Ronaldo e Regina

Ao Mario e Eunice, pelo carinho e pelo exemplo positivo de vida

A Si, por tudo.

RESUMO

Foram feitas medidas de fotoluminescência em regime de baixo nível de excitação ótica e baixas temperaturas ($\ll 2K$). Os objetivos deste trabalho foram a caracterização e o estudo de algumas amostras de Arseneto de Gálio (GaAs), crescidas por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) não dopadas, e outras crescidas por Epitaxia de Fase Líquida (LPE) dopadas com Estanho (Sn).

Nas primeiras, a baixa eficiência quântica de emissão das linhas excitônicas foram associadas à possível existência de grande concentração de defeitos gerados no processo de crescimento. Por outro lado, observamos alta intensidade para linhas atribuídas a transições envolvendo impurezas aceitadoras, as quais apontaram para a presença de altas concentrações de Carbono no material.

Nas últimas verificamos, através do espectro, a presença de impurezas aceitadoras de Zinco, Carbono e Estanho. Focalizamos principalmente o nível aceitador profundo introduzido no "gap" do GaAs, pelo Sn, através das transições ocorridas a partir do complexo exciton ligado à impureza (Sn^0, X) e banda-impureza (e, Sn^0). Um cálculo para energia de ligação do complexo foi proposto, considerando-se uma renormalização dos valores da massa efetiva de buraco, m_b^* , e da constante dielétrica.

ABSTRACT

Photoluminescence measurements have been performed under low excitation levels and low temperatures ($\ll 2K$).

The main goals in this work has been the characterization and the study of some samples of undoped Gallium Arsenide (GaAs), grown in a Molecular Beam Epitaxy (MBE) system, and Liquid-Phase-Epitaxy (LPE) GaAs, which were intentionally doped with Tin (Sn).

In the former, the low emission quantum efficiency of the excitonic lines has been related to the possible existence of a high concentration of defects, generated in the growth process. On the other hand, the high intensity observed in those lines attributed to transitions involving acceptor impurities, pointed to the presence of high concentrations of Carbon in this material.

In the latter, the presence of acceptor impurities as Zinc, Carbon and Tin has been verified. We focussed most of our attention at the deep acceptor level, in the gap, due to Sn in GaAs through the transitions from the excitonic complex (Sn^0, X) and band impurity (e, Sn^0) . A calculation of the binding energy of this complex has been proposed, taking into account a renormalization of the hole effective mass, m_h^* , and dielectric constant.

INDICE

CAPITULO I	Introdução.....	6
CAPITULO II	Tipos de Emissão Radiativa.....	11
A	Radiações Intrínsecas.....	11
-	banda a banda.....	11
-	exciton livre.....	12
B	Radiações Extrínsecas.....	14
-	banda a impureza.....	15
-	doador a aceitador.....	16
-	complexos excitônicos.....	17
CAPITULO III	Tratamento para níveis rasos e profundos: Comparação.....	21
CAPITULO IV	Arranjo Experimental.....	27
CAPITULO V	Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão.....	29
CAPITULO VI	Conclusões.....	49
	INDICE DE FIGURAS.....	51
	REFERENCIAS.....	65

CAPITULO 1

Introdução:

Nas últimas décadas grande esforço tem sido despendido no sentido de se obter materiais semicondutores não só de alta pureza, como também com características favoráveis ao desenvolvimento de dispositivos, destacando-se os ópticos e eletrônicos.

Como fruto deste esforço pode-se dizer que alguns resultados altamente positivos têm sido atingidos através de técnicas sofisticadas de crescimento de materiais. A Epitaxia por feixe molecular (MBE) (1) e a Epitaxia por feixe químico (CBE) (2), são ambos métodos de ultra alto vácuo, cujo controle dos parâmetros de crescimento é rigoroso.

No entanto, a presença de impurezas residuais, ou intrínsecas, ou de defeitos gerados no próprio processo de crescimento ainda não podem ser desprezados. Torna-se então, necessária uma caracterização cuidadosa dos materiais quanto à existência e comportamento de tais imperfeições.

A fotoluminescência tem sido considerada como uma técnica poderosa na caracterização destes materiais, e mais especificamente, das impurezas químicas neles existentes. Esta técnica consiste em tirar o sistema, no caso um cristal, do seu estado de equilíbrio, através da incidência de luz (fótons) sobre ele, levando-o a um estado excitado. A partir desta excitação observam-se os fótons emitidos (energia e distribuição) associando-os

aos vários processos de recombinação radiativa, através dos quais o sistema decai ao seu estado de equilíbrio.

Os vários processos de recombinação radiativa competem entre si, sendo que a predominância de um ou mais deles pode indicar características próprias de um certo material. Esta predominância aparece na forma de "picos" ou bandas num espectro de luminescência. As transições mais usuais são mostradas esquematicamente na figura 1.

Partindo da situação ideal em que o cristal não contenha impurezas, pode-se dizer que os portadores estarão basicamente nas bandas. Estes são chamados "livres" pois podem mover-se dentro das mesmas. Porém, se for levada em conta a interação Coulombiana entre os elétrons, na banda de condução, e os buracos, na banda de valência, tem-se um estado ligado (análogo a de um átomo hidrogenóide). Esta interação dá origem a pares elétron-buraco, também chamados excitons livres e a seus estados ligados ou estados excitônicos.

As impurezas geralmente introduzem níveis de energia na banda proibida de um material semiconductor, que podem ser caracterizados quanto a sua "distância" em energia em relação às bandas, e quanto ao papel por eles desempenhado. São considerados rasos aqueles níveis próximos (≤ 50 meV) à borda das bandas (condução ou valência), e profundos aqueles que se afastam das mesmas (≥ 50 meV). Estes estados podem capturar portadores isoladamente ou em pares, formando assim complexos. Tais complexos estão esquematizados na figura 2. A captura de um exciton pode ser considerada como uma excitação eletrônica de um cristal, na

qual o par está localizado próximo à uma imperfeição. Quando a recombinação radiativa se dá a partir de excitons livres ou ligados a impurezas a emissão é dita excitônica.

Um espectro de luminescência nada mais é que um "gráfico" da intensidade da luz emitida contra a energia dos fótons. A ocorrência de linhas de luminescência (também chamadas de picos) em determinados valores de energia, indicam a predominância de fótons emitidos com estas energias. Através destes valores de energia tem-se indicação dos diferentes processos de recombinação, uma vez que eles são associados às transições ocorridas e conseqüentemente aos complexos presentes no material.

Cada material tem seu conjunto de linhas característico, cuja definição no espectro pode ser indicativo da pureza do material. Para materiais considerados puros (não intencionalmente dopados) deve-se esperar que o espectro contenha picos de luminescência referentes às transições associadas à impurezas residuais ou complexos formados por elas. Embora não se possa fazer nenhuma afirmação quantitativa a respeito da concentração de impurezas, é possível extrair informações valiosas através do comportamento dos picos, fazendo-se um estudo cuidadoso a partir da dopagem controlada de uma dada impureza. A concentração de impurezas residuais varia desde $10^{12}/\text{cm}^3$ até $10^{17}/\text{cm}^3$, dependendo do material. Para grandes concentrações de impurezas ($\geq 10^{17}\text{cm}^{-3}$) não faz sentido pensar em níveis de energia na banda proibida, mas sim em distribuições de níveis, fazendo assim com que os picos indicadores dos vários processos de recombinação dêem lugar a uma banda larga (transição banda a banda).

No caso, por exemplo, do semicondutor composto, Arseneto de Gálio (GaAs) algumas linhas já se encontram bem definidas (3, 4) quanto a sua "posição energética". Assim, pode-se considerar este conjunto de linhas, principalmente aquelas na região excitônica, como sendo um padrão para este material. A atribuição destas linhas a determinadas transições também encontra concordância de diversos autores (5, 6). A posição energética dos picos e as transições a eles atribuídas estão resumidas na tabela 1.

Com base no exposto anteriormente, o objetivo deste trabalho é caracterizar e estudar amostras de Arseneto de Gálio (Ga do grupo V e As do grupo III) por fotoluminescência. Um sistema padrão para este tipo de medidas é apresentado e discutido por Dean (7). Nossa atenção foi concentrada sobre amostras não dopadas, crescidas por MBE, no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, e amostras obtidas por epitaxia por fase líquida (LPE) dopadas com Estanho (Sn, do grupo IV). Um trabalho de Zschauer (8) trata detalhadamente deste sistema de crescimento.

As primeiras, foram caracterizadas quanto a presença de impurezas e defeitos, através das emissões obtidas nos espectros, comparando-os posteriormente a espectros de amostras consideradas de alta pureza. Quanto a concentração da impureza predominante (Carbono) uma idéia qualitativa foi considerada.

Quanto as últimas, enfoque foi dado a impureza de Sn e ao nível aceitador profundo introduzido por ela no "gap" do GaAs. No sentido de obter um tratamento mais adequado para este nível, através das linhas de emissão associadas a processos que

o envolvam, foi proposta uma "renormalização" dos valores de massa efetiva de buraco e da constante dielétrica ("correção de célula central"), considerando-as como únicas portadoras das modificações a serem introduzidas na descrição dos centros profundos, a partir do tratamento para níveis rasos. Outras linhas foram observadas no espectro e associadas a outras impurezas com o auxílio da literatura (3).

No capítulo que segue são consideradas algumas das transições mais comuns em semicondutores, que resultam na emissão de fótons de comprimento de onda correspondente as transições envolvidas. Neste capítulo também são comentados alguns aspectos sobre complexos excitônicos.

No capítulo III é feita uma comparação entre os tratamentos dados aos níveis rasos e profundos, e é ainda apresentada a proposta para a descrição dos últimos.

O arranjo experimental utilizado para as medições é discutido e apresentado esquematicamente no capítulo IV.

A apresentação e a discussão dos resultados experimentais obtidos estão no capítulo V.

Finalmente, o capítulo VI traz as conclusões e alguns comentários sobre a relevância deste trabalho.

CAPITULO II

Tipos de Emissão Radiativa.

A- Radiações Intrínsecas: - Banda a Banda

- Exciton livre

- Banda a banda:

Consiste no mais simples mecanismo de recombinação num material semiconductor. Um elétron inicialmente na banda de condução e um buraco na de valência se recombinam, resultando na emissão de um fóton.

A distribuição de portadores nas bandas correspondentes e as regras de seleção que governam as transições são fundamentais na determinação do espectro de emissão.

Considerando-se os elementos de matriz de transição independentes da energia, e que a massa efetiva dos portadores é constante pode-se escrever a intensidade da emissão em função da energia do fóton emitido na forma (9):

$$I(h\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_g) f_e f_b \quad (1)$$

onde: $h\nu$ é a energia do fóton

f_i ($i=e, b$) são funções distribuição para elétrons e buracos.

Se for possível utilizar uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, a uma temperatura T para descrever elétrons e buracos, obtém-se (9):

$$1 (h\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_g) \exp [-(h\nu - E_g)/k_B T] \quad (2)$$

No caso em que se trata de altas temperaturas ($k_B T > E_g$ - energia de ligação do portador) uma população considerável de portadores livres, resultantes da dissociação térmica, é criada e mantida nas bandas. Há então, forte influência do canal de recombinação banda a banda, que predominará no espectro de luminescência. A taxa de recombinação dos portadores é proporcional ao produto das densidades de portadores e a um fator que depende, por sua vez, do elemento da matriz de transição. Esta relação deve ser modificada se forem introduzidos efeitos da interação Coulombiana sobre os estados de portadores livres (10).

A baixas temperaturas e em regime de baixo nível de excitação os portadores tendem a relaxar, decaindo para estados ligados, como excitons, ou ligar-se a estados de impurezas.

Excitons Livres:

Sendo o elétron e o buraco, partículas de cargas opostas, é de se esperar que elas experimentem uma atração Coulombiana. A aproximação de Wannier-Mott tem sido usada para descrever este par de portadores na maioria dos semicondutores (9). Nesta descrição os portadores são considerados como partículas "quase" independentes, uma vez que seus movimentos pela rede são relacionados entre si, pelo potencial atrativo.

Assumindo um modelo hidrogenóide simples em que o elétron orbita em torno do buraco, blindado pela constante dielétrica, tem-se que a energia de ionização (ou de ligação) do exciton é:

$$E_x = 13.6 \frac{\mu}{m_0} \epsilon^2 n^2 \quad (3)$$

onde: $-1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_b^*$

- ϵ = constante dielétrica do meio;

- $n = 1, 2, 3, \dots$

O limite de ionização para estes estados corresponde a um contínuo, considerado numa das bandas.

Embora os excitons possam mover-se dentro do cristal, deve-se notar que para que o par permaneça ligado suas velocidades translacionais devem ser iguais. Tal condição restringe as regiões do espaço K em que os excitons podem ser encontrados, ou seja, aquelas em que:

$$(dE/dK)_e = (dE/dK)_b \quad (4)$$

A energia cinética do exciton em movimento deve ser igual a:

$$\hbar^2 K^2 / 2 (m_e^* + m_b^*) = \hbar^2 K^2 / 2M \quad (5)$$

onde: - K = vetor momento associado ao movimento do centro de gravidade;

M = massa total (correspondente ao movimento do par)

Esta energia cinética somada a energia do estado fundamental do exciton resulta em:

$$E(K) = E_0 + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (6)$$

onde, $E_p = E_g - E_x$ e E_g = energia do "gap"

Se forem introduzidas modificações causadas por detalhes da estrutura cristalina, o espectro de estados excitados pode tornar-se complexo.

Os éxcitons representam a transição de mais baixa energia para elétrons e buracos em materiais puros e a baixas densidades de excitação. No caso de altas concentrações de portadores foto-gerados (alto nível de excitação), a repulsão Coulombiana entre partículas de mesma carga, na mesma banda, tende a limitar a faixa em que os pares podem ser encontrados.

Outro caso significativo é o de altos níveis de dopagem em que a geração de campos internos, na rede cristalina, podem provocar tanto a quebra quanto a formação de excitons. Isto dependerá do tipo de flutuação introduzida na borda da banda por estes campos.

B- Radiações Extrínsecas: - Banda-impureza

- Doador-Aceitador

- Complexos Excitônicos

A presença de impurezas nos materiais, mesmo a níveis residuais, altera o espectro de emissão, isto porque os níveis energéticos introduzidos pelas mesmas no "gap" do material podem capturar portadores funcionando como um canal de recombinação eficiente. Este canal quase sempre predomina sobre as radiações intrínsecas, em baixas temperaturas, porque os portadores "capturados" nestes níveis dificilmente recebem energia térmica suficiente para ionizá-los.

O entendimento dos inúmeros processos extrínsecos de decaimento é de importância não só para a determinação da natureza da impureza, como também para a otimização da eficiência dos dispositivos que tenham seu funcionamento baseado em transições radiativas.

Transição de portadores livres para estados ligados a impurezas (Banda-Impureza)

A partir do que foi afirmado acima, na presença de impurezas pode-se esperar que transições ocorram via tais níveis. Estas transições são esquematizadas na figura 1, denominadas A, B e C. No processo mostrado em A, que envolve o nível D (doador), um elétron inicialmente na banda de condução pode ligar-se a um doador, na maioria das vezes por processos não radiativos. Em seguida este elétron pode decair para a banda de valência emitindo um fóton de energia dada por:

$$h\nu(D,b) = E_g - E_D \quad (7)$$

onde: E_D = energia de ionização do doador.

Na transição mostrada em D, tem-se um elétron recombinando-se (a partir da banda de condução), com um buraco anteriormente capturado por um nível aceitador. A energia do fóton emitido por este processo é igual a:

$$h\nu(e,A) = E_g - E_A \quad (8)$$

onde: E_A = energia de ionização do aceitador.

Como foi mencionado anteriormente, estes níveis de impureza podem "localizar-se" dentro do "gap" mais próximos (níveis rasos) ou mais distantes (níveis profundos) das bordas das bandas. Será feita uma comparação entre os tratamentos adotados na descrição de portadores nestes níveis.

- Transições entre par doador-aceitador

A presença de impurezas dos dois tipos num mesmo semicondutor possibilita uma forma diferente de transição. Tem-se neste caso um elétron ligado a um doador e um buraco ligado a um aceitador que se recombinam radiativamente. Esta transição está representada na figura 1, marcada pela letra C. Uma vez que as impurezas estão neutras no estado inicial e ionizadas no estado final, a interação entre elas faz com que a energia deste estado diminua, de forma que a energia emitida através do fóton

seja acrescida deste valor. Se a interação entre o par for considerada como Coulombiana simples, então, a energia do fóton será:

$$h\nu(D^{\circ}, A^{\circ}) = E_g - E_D - E_A + e^2/\epsilon r \quad (9)$$

onde: $E_{A(D)}$ = energia de ionização do aceitador(doador);

r = distância entre as impurezas

A probabilidade de ocorrência destas transições depende do "overlap" das funções de onda do elétron no nível doador e do buraco no aceitador. Ela está relacionada à temperatura através das energias de ionização das impurezas.

Para temperaturas tais que $K_B T \gg E$, os portadores podem escapar destes níveis energéticos fazendo com que esta transição seja pouco provável. Neste caso os níveis ficam ionizados e os portadores se comportam como se não houvessem impurezas no material. Assim, predomina o processo de transição banda a banda. A probabilidade de ocorrência da recombinação via par doador-aceitador aumenta, em relação aos outros canais de recombinação, a medida que $K_B T$ torna-se muito maior que $E_{A(D)}$ ou seja, em temperaturas nas quais os portadores, uma vez capturados, permanecem ligados às impurezas.

3. Transições a partir de excitons ligados

Num material semiconductor é possível que três ou mais partículas se liguem formando complexos análogos a complexos

iónicos ou moleculares. Um íon de impureza pode capturar um portador e em seguida outro de carga oposta, ou ainda um par excitônico. Ao complexo formado dá-se o nome de exciton ligado (12).

Os excitons podem ligar-se a impurezas ionizadas ou neutras. A recombinação radiativa a partir destes complexos aparecem como linhas estreitas, comparáveis à do exciton livre, sugerindo processos localizados, com alta precisão em energia e tempos de vida longos. Estas linhas ocupam posições energéticas próximas a do exciton livre, nos espectros de luminescência a baixa temperatura.

Quanto à intensidade deste tipo de linha, quando comparada aos outros processos anteriormente citados, muito tem a ver com a densidade de impurezas presentes no material e defeitos oriundos do processo de crescimento.

No caso em que excitons ligam-se a impurezas, pode-se ter uma idéia quantitativa quanto a sua concentração obtendo-se a razão entre as intensidades das linhas do exciton livre e do exciton ligado a um dado tipo de impureza. Por outro lado, deve-se observar o comportamento daqueles portadores que são "aprisionados" por defeitos estruturais. Desta forma as linhas de emissão excitônicas podem ter sua intensidade significativamente diminuída em relação a outros processos, como banda-impureza e par doador-aceitador.

Alguns complexos excitônicos podem ser apontados como os mais frequentes em semicondutores. Trataremos a seguir daqueles aspectos relevantes a este trabalho.

Definindo um éxciton ligado à uma impureza como uma excitação do cristal, pode-se afirmar que a energia do sistema determina a possibilidade ou não da ligação. Quando a energia de ligação de um éxciton, na vizinhança da impureza, é aumentada, correspondendo assim a uma diminuição da energia do sistema, torna-se energeticamente favorável que o mesmo permaneça ligado.

A observação de processos radiativos, a partir de complexos formados por éxcitons ligados a impurezas neutras e ionizadas, despertou interesse após o trabalho realizado por Haynes (13). Desde então vários modelos foram propostos e cálculos realizados para determinar a energia de ligação destes complexos, sendo os mais conhecidos os de Hopfield (14) e de Sharma e Rodriguez (15). Estes cálculos são baseados em modelos hidrogenóides de ligação, supondo que os elétrons e buracos que formam os éxcitons são partículas de "massa efetiva", movendo-se sob a influência de sua atração Coulombiana mútua. A partir das razões entre as massas efetivas para elétrons e buracos e através da energia de dissociação dos complexos, ambos fizeram estimativas para energia de ligação dos mesmos.

Aqueles complexos mais observados são:

-éxciton ligado a doador neutro (D^0, X) e ionizado (D^+, X)

-éxciton ligado a aceitador neutro (A^0, X) e ionizado (A^-, X)

Uma representação esquemática destes está na figura 2 (a, b, c. e d). As transições correspondentes a (D^0, X) e (A^0, X) estão na figura 1. Bogardus (16) resumiu os resultados encontrados em (10) e (11), na forma mostrada abaixo:

$$E(D^0, X) = E_X + 0.19 E_D \quad (10)$$

$$E(D^+, X) = E_D + 0.06 E_D \quad (11)$$

$$E(A^0, X) = E_X + 0.07 E_A \quad (12)$$

$$E(A^-, X) = E_A + 0.04 E_A \quad (13)$$

onde: $E_{A,D}$ = energia de ligação de um íon da impureza.

Através dos espectros de luminescência pode-se obter os valores de energia de ligação acima utilizando as seguintes equações:

$$h\nu(D^0, X) = E_g - E(D^0, X) \quad (14)$$

$$h\nu(D^+, X) = E_g - E(D^+, X) \quad (15)$$

$$h\nu(A^0, X) = E_g - E(A^0, X) \quad (16)$$

$$h\nu(A^-, X) = E_g - E(A^-, X) \quad (17)$$

Estas expressões embora aparentemente simples fornecem uma boa estimativa da energia de ligação dos complexos. No entanto, elas não são válidas para impurezas cujos níveis estão distantes das bordas das bandas, ou seja, para os quais a aproximação de massa efetiva não é razoável, como será visto a seguir.

CAPITULO III

Tratamento para níveis rasos e profundos: Comparação

Buscar a solução de um problema de várias partículas, como é o caso dos complexos formados por éxcitons ligados a impurezas, consiste em procurar os estados energéticos possíveis a tal sistema. Quando se procura seu estado fundamental, o que se deseja é conhecer a energia mínima necessária para que um certo complexo exista.

Analizando-se primeiramente o caso em que um só tipo de impureza está presente na rede cristalina hospedeira, dando origem a um só tipo de nível, ou seja, aceitador ou doador, pode-se considerar basicamente dois casos. O primeiro seria o que se chama de estado raso. Segundo Segall(17), tal estado caracteriza-se pela fraca ligação do portador a impureza (elétron-doadora; buraco-aceitadora), dando origem a níveis dentro do "gap" e próximos à borda das bandas. Isto significa que a função de onda de um portador neste estado será muito estendida, acompanhando o comportamento daquelas que descrevem portadores nas bandas. Consequentemente haverá maior probabilidade de encontrar estes portadores fora da célula em que se situa o átomo da impureza. Descreve-se esta situação como se o portador estivesse ligado a impureza por uma atração Coulombiana, com sua órbita grande o suficiente para que seu movimento possa ser considerado como num cristal não perturbado.

Baseando-se nesta descrição, considera-se que a aproximação de massa efetiva é uma boa representação para níveis próximos da borda das bandas. Considerando válida esta aproximação encontra-se uma equação análoga a equação de Schrodinger para o átomo de Hidrogênio, na qual são introduzidas a constante dielétrica e a massa efetiva m^* , em lugar da massa m do elétron livre. Logo, a energia de ionização da impureza é dada por:

$$E_i = 13.6 (m_p^*/m_0) / \epsilon^2 n^2 \quad (18)$$

onde: -i= d ou a, doador ou aceitador;

-p= e ou b, elétron ou buraco

-n=1 é o estado fundamental.

Basicamente, troca-se o raio de Bohr para o átomo de Hidrogênio, a_0 , por:

$$a_i = a_0 \epsilon m_0 / m_p^* \quad (19)$$

O segundo caso é aquele em que o portador está fortemente ligado a impureza, ou seja, que tem seu movimento restrito à uma região próxima a mesma. Este portador não pode ser comparado a um portador de massa efetiva, numa das bandas, uma vez que o potencial perturbador da impureza, por ele sentido, difere consideravelmente do potencial Coulombiano tratado no primeiro caso. A presença deste tipo de impureza dá origem a níveis de energia "distantes" da borda das bandas, na região proibida.

Surgem, então, questões sobre que "massa" considerar, ao invés da massa efetiva; e ainda, que constante dielétrica deve ser tomada uma vez que a interação impureza portador é diferente daquela Coulombiana e a órbita do portador torna-se restrita?

Não existe um modelo teórico razoável que descreva o sistema mencionado acima, pois fazer todas as considerações necessárias implica em aumentar muito a complexidade do problema. Procura-se, então, tratar cada caso em particular. A correção de célula central proposta por Hopfield (14) considera que o potencial perturbativo introduz modificações consideráveis na função de onda e conseqüentemente na energia dos estados (17). No entanto, segundo o mesmo, tais modificações poderiam ser traduzidas numa simples variação da massa efetiva. Por exemplo, na expressão para energia de ligação das impurezas (modelo hidrogenóide), um aumento desta energia seria interpretado como um aumento na massa efetiva. Por outro lado, o crescimento da energia de ligação dos níveis profundos, indicando maior localização, pode indicar tanto um aumento na "massa efetiva" quanto uma diminuição do valor da constante dielétrica. Quanto a constante dielétrica, sabe-se que seu valor para alta frequência é mais baixo que o estático, o que pode ser indicação de um caminho a ser seguido. Alguns autores (18) enfocam este problema considerando a função dielétrica (função da distância do portador à impureza) para tentar obter informações sobre o potencial real da impureza e então fazer as correções necessárias.

Nesta sequência, deve-se ressaltar que além de modelos que nos forneçam a energia de ligação das impurezas, rasas e profundas, é importante se conhecer algum cálculo teórico que permita obter-se as energias de ligação de complexos (exciton ligado a impurezas), uma vez que estes valores podem ser obtidos experimentalmente e carecem de modelos teóricos que expliquem seu comportamento.

Neste sentido observaremos o sistema mais complexo considerado por Munschy(19), que embora tratando do caso particular dos doadores rasos, pode ser de grande utilidade. Este sistema consiste no complexo formado por um exciton ligado a centro de impureza doadora neutra, considerada como fixa na rede cristalina, num total de 4 partículas (2 elétrons, 1 buraco e o íon da impureza). A energia de interação destas partículas foi considerada como Coulombiana simples, fornecendo uma energia potencial descrita por:

$$V = (e^2/\epsilon) \left[-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2b}} \right] \quad (20)$$

onde: - r_1 , r_2 , r_b = distância das partículas de massa efetiva ao íon;

- r_{12} = distância entre elétrons;

- r_{1b} , r_{2b} = distância entre elétrons e o buraco.

A energia cinética foi escrita na forma de um operador:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \Delta_b \quad (21)$$

em que somente a energia cinética do íon não foi considerada. Os auto-estados deste sistema são encontrados resolvendo, então:

$$H\Psi = T\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (22)$$

onde Ψ são ondas estacionárias.

Foi, assim, calculada a energia de ligação do complexo em função da razão das massas efetivas, usando-se um método variacional, no qual a função de onda real é substituída por uma função de parâmetros ajustáveis e ajustados no sentido de minimizar a energia. Para os diversos valores da razão das massas, $\frac{m_e^*}{m_b}$, Munschy (19) associou modelos hidrogenóides que ajudaram na descrição do sistema tratado. Deve-se ressaltar, mais uma vez, que o desenvolvimento dos cálculos foi feito considerando-se impurezas rasas e tomando-se o valor estático da constante dielétrica. Os resultados obtidos por Munschy, para energia de ligação dos complexos pode ser resumida nas expressões abaixo:

$$E_c(D^0, X) = \begin{cases} [1.5/(1 + \delta) + .0133\alpha - .1262\alpha^2 + .1934\alpha^3] \text{ u.a.} & \delta < .05865 \\ (.0277 + .0133\alpha - .1262\alpha^2 + .1934\alpha^3) \text{ u.a.} & .05865 < \delta < 1 \\ (.1735 - .3302\beta + .6571\beta^2 - .9248\beta^3) \text{ u.a.} & \delta > 1 \end{cases}$$

onde: $\alpha = (1 + .1634 \gamma)^{-2}$; $\beta = \gamma^{1/2} (1 + 2.6032 \gamma)^{-1/2}$; $\gamma = m_e^* / m^*$.

$$E_D = 13.6 m_e^* / m_o \text{ eV}^2$$

Estes resultados serão utilizados neste trabalho, na discussão do problema do nível profundo de Estanho em GaAs, apresentada no capítulo V.

CAPITULO IV

Arranjo Experimental:

Os espectros de fotoluminescência resultantes neste trabalho foram obtidos a temperatura de aproximadamente 2 K. As amostras de GaAs:Sn (LPE) e GaAs (MBE), foram imersas em Hélio líquido que foi bombeado no sentido de atingir a temperatura de He super-fluido. Este processo foi realizado num criostato da Janis.

O sistema utilizado, descrito por Dean (7), é considerado como padrão para este tipo de medida. Este é mostrado esquematicamente na figura 3.

A fotoexcitação das amostras foi obtida através de um laser de Argônio da Coherent, ajustado na linha 5154 Å, que corresponde a uma energia de aproximadamente 2.4 ev. A potência do laser foi estimada o mais próximo possível das amostras como sendo da ordem de 0.5 mW. Uma vez que se desejava fazer medidas em regime de baixo nível de excitação esta foi mantida neste valor. Tendo um feixe cônico, estimou-se a potência por unidade de área em $1\text{mW}/\text{cm}^2$.

Após passar por um prisma, que tem a finalidade de difratar fótons com energias diferentes das desejadas, e por um jogo de espelhos, que permitem melhor ajuste no posicionamento de incidência sobre a amostra, o feixe foi focalizado na mesma com a ajuda de uma lente.

A luz emitida pela amostra foi colimada na entrada do espectrômetro, por um conjunto de lentes, visando sempre o aumento do sinal luminoso captado. O espectrômetro usado foi um SPEX de 3/4 m. Uma fotomultiplicadora de GaAs, da RCA, refrigerada a água, foi utilizada para detecção e conversão do sinal luminoso em sinal elétrico. Este detetor nos permite obter baixo ruído térmico e tem boa resposta na faixa de 2000 Å a 8000Å.

O sinal convertido foi recebido por um eletrômetro da Keitley, que permitiu um ajuste com a escala do registrador. Este registrador é o 7100 BM produzido pela Hewlett-Packard.

CAPITULO V

Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

Basicamente dois tipos de amostras foram analisadas neste trabalho, que visou principalmente a caracterização de Arseneto de Gálio, através de medidas de fotoluminescência a baixa temperatura ($<2K$) e em regime de baixo nível de excitação, ou seja, 1 mW/cm^2 .

As primeiras são amostras crescidas por epitaxia de feixe molecular, que consistem de uma camada de aproximadamente 1μ sobre um substrato de GaAs semi isolante não dopado. Esta técnica de crescimento tem sido utilizada e aprimorada nos últimos 15 anos (1,2). As vantagens por ela apresentadas são baseadas no fato deste ser um sistema no qual os parâmetros de crescimento; como temperatura do substrato, intensidade do feixe, taxa de crescimento; são rigorosamente controlados. A caracterização feita ainda dentro da câmara de crescimento também representa vantagem, possibilitando a obtenção de amostras "livres" de contaminação e defeitos. Estas vantagens são apresentadas e discutidas em mais detalhes por Esaki(20). As medidas de fotoluminescência visaram a detecção das impurezas residuais mais comuns neste material, por exemplo, Carbono, Silício, Germânio e Manganês, como também o estudo da eficiência quântica da emissão, a qual está relacionada a defeitos estruturais provenientes do processo de crescimento. Tratando-se dos espectros de emissão destas amostras, maior atenção foi concentrada na

sua região excitônica, esta "energeticamente" próxima a energia do "gap" do GaAs (1.52 eV, a temperatura de 2 K). Nossos espectros foram analisados e comparados a resultados obtidos por outros pesquisadores (5,6,21), em medidas semelhantes, no sentido de associar as diversas linhas encontradas com a presença de impurezas intrínsecas nestes materiais. Alguns destes resultados, são mostrados através de espectros, nas figuras 4 e 5, de amostras de alta pureza, tendo sido a primeira caracterizada como do tipo n (predominância dos elétrons em excesso) e a segunda como do tipo p (predominam os buracos). Nossas associações, quanto a posição energética das linhas, foram baseadas na tabela apresentada por Ilegems (5), mostrada parcialmente na tabela 1, que consiste na reunião de resultados obtidos e confirmados, em medidas de fotoluminescência em GaAs, por diversos autores (ref. em 5). Por outro lado, nossas atribuições puderam ser reforçadas através da estimativa das energias de ligação das impurezas e complexos excitônicos formados com elas, e estas estão de acordo com resultados obtidos anteriormente (22).

O segundo tipo de amostras consiste de GaAs, dopado com Estanho, crescidas por LPE. Neste material procurou-se observar e estudar as linhas relacionadas ao nível aceitador profundo introduzido pela impureza de Sn no "gap" do material em questão. Nossos resultados para estas amostras também foram comparados com os de outros autores. (23,24)

1. Amostras crescidas por MBE:

Estas amostras foram crescidas no sistema de MBE do Departamento de Física da UFMG. Entre um conjunto de aproximadamente 15 amostras seleccionamos aquelas que apresentaram maior eficiência quântica de emissão. Foram obtidos vários espectros para cada amostra, no sentido de podermos fazer um estudo mais rigoroso possível. Esta série de espectros nos permitiu destacar aqueles que apresentaram maior volume de informações quando analisados em conjunto ou isoladamente. Entre eles, destaque foi dado aos espectros das amostras de nº 4, 4A, 6 e 8(2 espectros), mostrados nas figuras 6, 7, 8, 9, 10, respectivamente. Tanto nesta apresentação como na discussão dos resultados, focalizaremos as 3 primeiras amostras em conjunto e a última isoladamente pois esta apresentou algumas características importantes e diferentes das outras.

Vamos iniciar nossa análise destas amostra tendo em vista a afirmação de Hein e Hiesinger (4) de que um espectro de GaAs de alta pureza deve apresentar várias linhas de luminescência com energias próximas a do "gap", devidas a processos de recombinação via complexos excitônicos. A definição destas linhas é indicação da qualidade do material crescido.

A primeira vista poder-se-ia afirmar, através desta suposição, que nossas amostras apresentam uma qualidade razoável, uma vez que pudemos detectar várias linhas na referida região de energia. Porém, devemos analisar mais de perto os espectros no sentido de obter informações sobre as impurezas presentes no material.

Amostras 4, 4A e 6

Nos espectros das três primeiras, pode-se observar três linhas bem definidas na região excitônica, as quais foram chamadas A_1 , A_2 , e A_3 . Entre as linhas A_1 e A_2 , com intensidade menor, é possível notar a existência de uma banda A_1' . Ainda nesta região, assinalamos a presença de uma linha (de energia mais alta) que denominamos de X, porém esta só se apresentou nas amostras 4 e 4A. Na região de energias mais baixas, em torno de 1.49eV, observa-se uma banda de intensidade muito alta, seguida de um "ombro". Estes foram denominados, B_1 e B_2 , respectivamente.

No sentido de tornar mais clara esta descrição, as linhas serão tratadas uma a uma como veremos a seguir:

Linha X : Esta linha apresentou-se na posição 1.5157eV de energia (8180 \AA). Sua energia coincide com a energia do fóton emitido na recombinação de um exciton livre, geralmente chamada de X, o que permitiu a nossa atribuição. A energia de ligação de um exciton em GaAs pode ser calculada usando-se a expressão (3), ou seja,

$$E = 13.6 \frac{\mu}{m_0} / \epsilon^2$$

para $m_e = .065 m_0$, $m_h = .5 m_0$ e $\epsilon = 12.8$. (25)

Ainda através do espectro podemos estimá-la fazendo:

$$E_x = E_g - h\nu(X) = 4.4 \text{ meV}$$

confirmando a associação feita.

Linha A_1 : Sua posição em energia em torno de 1.5145eV (3107Å), permite atribuí-la a processos de recombinação envolvendo complexos formados por excitons ligados a níveis doadores rasos (D^0, X), de acordo com a tabela 1. Neste caso vamos associá-la a doadores neutros, uma vez que, à temperatura de 2 K, estes predominam sobre os doadores ionizados. Podemos calcular a energia de ligação do doador (ou doadores) envolvidos no processo, introduzindo a energia do fóton emitido, na expressão (14):

$$h\nu(D^0, X) = E_g - E_x - 0.19 E_D$$

com $E_g = 1.52 \text{ eV}$ e $E_x = 4.4 \text{ meV}$, e obtemos:

$$E_D = 5.8 \text{ meV}$$

que é um valor típico de energia de ligação de doadores em GaAs (22). A determinação precisa de quais são os doadores envolvidos neste processo é difícil, pois as energias de ligação dos mesmos, no material em questão, estão muito próximas umas das outras, em torno de 6 meV da banda de condução. Como exemplo vale citar: Si(5.8), Ce(6.08), S(6.1) e Se(5.89), em meV, medidos por absorção e fotocondutividade. (22).

Linha A_1 : Embora com baixa intensidade encontramos esta linha entre A_1 e A_2 . Pela sua posição devemos atribuí-la a processos via doadores ionizados (vide tabela 1).

Linha A_2 : Esta linha é a mais intensa no espectro das três amostras. Sua posição em 1.5123eV é associada ao complexo formado por excitons ligados à impurezas aceitadoras neutras (A^0, X). A intensidade desta linha varia de duas a três vezes a intensidade de A_1 . Conforme tem sido afirmado (5,6) o aceitador envolvido nesta transição deve ser o Carbono. Para nos certificarmos utilizamos a expressão (16), para estimar a energia de ligação, E_A , desta impureza:

$$h\nu(A^0, X) = E_g - E_X - 0.07 E_A \Rightarrow E_A = 47 \text{ meV}$$

com o valor de E_X encontrado acima. O valor obtido não coincide com aquele visto na literatura (3), que é de 26 meV. Porém devemos ressaltar que esta expressão, baseada na regra de Haynes (13), não considera a correção de célula central proposta por Hopfield (14), que pode ocasionar mudanças neste valor.

Linha A_3 : Esta linha está localizada em 8.205\AA , que corresponde a 1.511eV. Ela tem sido associada a defeitos pontuais em sítios de Gálio, característicos deste material (21).

Banda B_1 : Por sua "posição" em 1.494eV pode-se atribuí-la à processos de recombinação de banda impureza aceitadora (e, A^0). Em particular, a impureza neutra de Carbono, que é característica de materiais crescidos por MBE (6). Sua intensidade é da ordem de dez vezes maior que a das linhas excitônicas.

Podemos extrair mais algumas informações a partir da banda B_1 . Queremos, por exemplo, confirmar que impureza aceitadora está envolvida neste processo. Através da expressão (8), calculamos a energia de ligação desta impureza fazendo:

$$E_A = E_g - h\nu(e, A^0) = 1.520 - 1.494 = 26 \text{ meV}$$

com $h\nu(e, A^0)$ igual a energia do fóton emitido na recombinação de elétron livre com um buraco no nível aceitador. De posse do valor desta energia de ligação, comparamos aos valores tabelados para aceitadores em GaAs. O trabalho de Ashen (3) traz tabelas detalhadas em que são reunidos vários resultados experimentais de diferentes grupos de pesquisa. Neste trabalho observamos que, o resultado por nós obtido coincide com a energia de ligação do aceitador de Carbono. Este resultado está de acordo com a literatura (5,6). Os átomos desta impureza incorporam-se a rede de GaAs, substituindo átomos de Arsênio.

Banda B_2 : A banda em torno de 1.49eV tem sido relacionada à recombinação via par doador-aceitador (D^0, A^0), sendo, na maioria das vezes, o Carbono considerado predominante como aceitador. Fazendo uso da expressão para energia do fóton emitido neste processo:

$$h\nu(D^0, A^0) = E_g - E_D - E_A + e^2/\epsilon r$$

em que tomamos o valor encontrado para E_D (5.8 meV) e para o termo Coulombiano (~ 3 meV) (26), temos:

$$E_A = 26 \text{ meV}$$

confirmando mais uma vez a predominância do Carbono como aceitador.

Relativo a este primeiro conjunto de amostras, numa visão geral, podemos afirmar que estas apresentam características de material de tipo p, ou seja, a concentração de impurezas aceitadoras predomina sobre a de doadoras. Tal impressão está baseada no fato das linhas A (1.512eV), associadas a recombinação via exciton ligado a aceitador neutro, serem sempre (nas 3 amostras) mais intensas que aquelas atribuídas aos canais que envolvem excitons ligados a doadores neutros e ionizados, ou seja, (D^0, X) e (D^+, X) , atribuídos às linhas A_1 e A_1' dos espectros. Isto está de acordo com a afirmação de Ilegems e Dingle (5,6), de que as amostras de GaAs não dopadas, crescidas por MBE, são tipicamente do tipo p. Outro ponto levantado foi o aumento da intensidade da linha A_1 , sendo que esta cresceu na ordem das amostras 4, 4A e 6. Juntamente com esta constatação devemos considerar o fato de que para as duas primeiras, foi possível distinguir a linha referente ao exciton livre nos espectros, o que não ocorreu para a de nº 6. Estas duas observa-

ções se completam uma vez que uma maior concentração de impurezas no material pode fazer com que a maior parte dos pares e-b fotogerados, liguem-se aos níveis introduzidos por elas no "gap", antes de se recombinar. Assim, podemos inferir que a concentração total de impurezas na amostra 5 é maior que nas outras duas. Sendo um pouco mais audaciosos poderíamos também afirmar que houve maior incorporação de impurezas doadoras no material. No entanto, como não houve dopagem intencional no crescimento, fica difícil supor tal fato. Experiências feitas por Skromme (28) com Si em GaAs apresentam resultados deste tipo.

Ao observarmos as intensidades das bandas B_1 e B_2 , relacionadas a recombinação de portadores ligados a pares doador-aceitador (D^0, A^0); e a transição de elétrons da banda de condução para um nível aceitador, respectivamente, podemos notar que estas são da ordem de 10 a 30 vezes a das linhas excitônicas. Duas razões básicas justificariam este comportamento. A primeira seria uma grande concentração de impurezas aceitadoras nas amostras, aumentando a probabilidade de ocorrência destas transições e tornando estes picos tão pronunciados. A segunda, e mais provável, estaria baseada na observação de que uma grande densidade de defeitos estruturais, que geralmente funcionam como armadilhas para portadores, ocasionam a quebra dos pares excitônicos. Este fato faz com que a concentração de pares gerados decresça rapidamente, tornando pouco prováveis as transições envolvendo excitons em geral, justificando assim a baixa intensidade das linhas a eles associadas. Desta forma o que es-

taríamos considerando seria a intensidade relativa, entre as linhas, nestas duas regiões. Esta suposição foi confirmada por medidas de microscopia eletrônica realizadas pelo grupo da UFMG, que acusou grande concentração de defeitos, provenientes do crescimento.

Amostra B

A amostra nº8 apresentou um número de linhas maior que o das amostras tratadas anteriormente. Espectros referentes a mesma estão nas figuras 9(nº1) e 10(nº2), tendo sido obtidos em diferentes regiões da amostra. Vejamos as linhas observadas nestes espectros, seguindo os mesmos critérios, análises e cálculos feitos para o conjunto de amostras tratado acima.

Linha X : A linha X do espectro em 8180Å foi associada ao exciton livre. Seguindo-se esta linha em direção a energia decrescente, nota-se um "ombro" em 8185Å . Esta estrutura tem sido atribuída a estados excitados de excitons (6).

Linha A_1 : É a primeira linha intensa em ambos os espectros, sendo que no de nº1 é a mais intensa da região excitônica. Sua posição em 1.5140 eV , segundo a tabela 1, está ligada a recombinação via complexos formados por exciton ligado a doador neutro (D^0, X).

Linha A_2 : Posição em energia 1.5124eV corresponde a linha A_2 , ou seja, (A^0, X) , encontrada nas outras amostras, porém com intensidade relativa as outras linhas bem menor que a vista no primeiro conjunto. Atribuída à recombinação via exciton ligado a aceitador. Pode-se afirmar, seguindo cálculos realizados, que este aceitador é o Carbono.

Linha A_3 : Conforme visto anteriormente, esta linha está em 1.511eV, mantendo-se a mesma atribuição, isto é, transições envolvendo defeitos pontuais em sítios de Gálio. No espectro 2 sua intensidade é comparável a dos picos ligados a (D^0, X) e (A^0, X) .

Linhas d, X : Pode-se observar uma série de aproximadamente dez linhas entre 1.510eV e 1.505eV. São classificadas como devidas à excítons ligados a defeitos pontuais que agem como aceitadores. Os detalhes sobre estas linhas não serão considerados aqui, embora seu aparecimento em amostras de alta pureza tenha despertado o interesse de alguns pesquisadores, como por exemplo, Sckolnick (27). A real atribuição para estas linhas são ainda uma questão aberta, uma vez que não se sabe ainda a sua proveniência. A incidência em amostras crescidas por MBE, destas linhas, e o não aparecimento naquelas crescidas por outros métodos também são objeto de investigação. Skromme (28) associou este fato a efeitos de temperatura de crescimento das amostras.

Banda B_1 : Esta banda pode ser observada em 1.495eV (associada a (e,A^0)) somente no espectro de nº2, seguida pela banda B_2 , não sendo vista no de nº1.

Banda B_2 : Nos dois espectros esta banda aparece na posição em torno de 1.491 eV (D^0,A^0), sendo a única nesta região do espectro 1.

Como já foi justificado acima, a amostra de nº 8 foi escolhida para ser tratada isoladamente pois apresentou algumas características diferentes do primeiro conjunto. Os dois espectros selecionados correspondem a duas regiões diferentes da mesma amostra. Observando a região excitônica dos espectros, diferenças marcantes podem ser apontadas. A linha A_1 (1.5140eV; (D^0,X)), no espectro 1, predomina sobre todas as outras, enquanto no espectro 2, ela se apresenta praticamente na mesma intensidade das outras. Isto é uma indicação da não homogeneidade da amostra, que apresenta simultaneamente, características de um material do tipo n (nº1), em uma região, e de um tipicamente p (nº2), na outra. Estes espectros podem ser comparados respectivamente as figuras 4 e 5, que trazem espectros de amostras de alta pureza na mesma região de energia. Ainda devemos ressaltar a presença, em ambas as regiões, das linhas (d,X) , atribuídas a defeitos que agem como aceitadores com intensidade comparável as outras linhas excitônicas, principalmente no espectro 2. Briones (29) relacionou estes defeitos ao Carbono, porém ainda se busca explicação para a existência dos mesmos.

Outra indicação de inhomogeneidade da amostra, agora introduzindo também informações sobre as linhas B ((D^0, A^0) e (e, A^0)), é o fato das intensidades destas em relação as linhas excitônicas serem diferentes, comparando-se as duas regiões. No espectro 1 estas bandas são aproximadamente 3 vezes mais intensas e no 2 esta relação é de 10 vezes. Isto provavelmente indica que a concentração de defeitos estruturais na 1ª região deve ser menor que na 2ª, aumentando por isso a probabilidade de formação de pares e conseqüentemente a incidência de recombinações via excitons. Quanto a banda B, na primeira região (espectro 1), nos chamou atenção o fato de ao mesmo tempo em que só apresentou uma banda, esta tem o seu máximo de intensidade em torno de 1.490 eV, energia referente a transição (D^0, A^0) , sugerindo que a maior concentração de doadores, já indicada na região excitônica do espectro, pode tornar esta transição mais provável que a banda-aceitador (e, A^0) , predominante na outra região desta, e nas outras amostras.

Finalmente, vale ressaltar que, se nos basearmos na conclusão tirada por Skromme (28) de que somente a concentração de Carbono é responsável pela intensidade das linhas de emissão associadas a esta impureza e na comparação feita entre nossos resultados e, por exemplo, aqueles mostrados nas figuras 4 e 5, as concentrações da mesma ou de defeitos induzidos por ela devem estar em torno de 10^{16} cm^{-3} .

2. Amostras de GaAs:Sn com concentração de aproximadamente $10^{17} / \text{cm}^3$, crescidas por LPE:

Os melhores espectros referentes à estas amostras estão nas figuras 11 e 12. A figura 11 mostra a região excitônica do espectro da amostra Sn-1. As linhas observadas são apresentadas abaixo:

Linha A_1 : Em torno de 1.5154eV. Esta posição energética se encontra um pouco acima do valor tabelado, o que era, de certa forma esperado devido a resultados anteriores (30). Embora próxima da posição da linha associada ao exciton livre não podemos fazer esta atribuição uma vez que a concentração da impureza de Sn é da ordem de $10^{17}/\text{cm}^3$. Desta forma, mesmo estando acima do valor esperado (1.5145eV), é razoável supor que ela esteja relacionada a processos de recombinação envolvendo excitons ligados a doadores. Isto devido a observação clara de uma assimetria nesta linha na região de menor energia, sendo esta também a região em que ocorrem as transições envolvendo excitons ligados a doadores (D,X).

Linha A_2 : Sua posição está em torno de 1.507eV e sua intensidade é de aproximadamente a metade do pico anterior. A atribuição feita para esta linha foi a de recombinação via exciton ligado a aceitador (A^0, X), sendo este aceitador o Estanho, portanto, (Sn⁰,X). Este resultado está de acordo, no que se refere à posição energética, com a encontrada na literatura

(24). Neste trabalho foram caracterizadas e estudadas amostras de GaAs (LPE) intencionalmente dopadas com Sn, que foram comparadas a amostras de GaAs não dopado. Utilizando-nos do valor de energia do fóton emitido nesta transição e da energia de transição do exciton livre (1.5157 eV) podemos estimar a energia de ligação do complexo, $E_c(\text{Sn}^0, X)$, através de:

$$E_c(\text{Sn}^0, X) = h\nu(X) - h\nu(\text{Sn}^0, X)$$

Esta energia é de 8.7 meV, que é da ordem do valor encontrado experimentalmente por Bimberg (24). Esta linha será o enfoque principal desta parte da discussão.

Linha A₃: Esta linha foi associada a transição banda-aceitador de Carbono (e,C⁰), segundo pode ser observado na tabela 1. A presença do Carbono também é esperada em materiais crescidos por esta técnica. A energia de ligação desta impureza foi calculada anteriormente (amostras crescidas por MBE), ou seja, 26 meV.

Linha A₄: Em torno de 1.488eV. Conforme pode ser visto na tabela 1, não existe concordância desta linha, em termos de energia, com nenhuma daquelas apresentadas ali. No entanto, em LPE é possível o aparecimento de Zinco residual e neste sentido pensamos em obter a energia de ligação a partir da transição banda-aceitador e usamos a expressão (8) para obtê-la:

Este valor coincidiu com os resultados mostrados por Ashen (3) e William (22), para o nível aceitador de Zinco em GaAs. Tudo nos leva a crer que esta é a impureza envolvida nesta transição.

Com menor intensidade ainda notam-se dois pequenos picos chamados:

Linha A_2' : Em torno de 1.473 eV

Linha A_4' : Em torno de 1.455 eV

Estas linhas foram consideradas como réplicas de fônons longitudinais óticos das transições A_2 e A_4 , isto porque as diferenças entre as energias:

$$\left. \begin{aligned} h\nu(A_2) - h\nu(A_2') &= 34 \text{ meV} \\ h\nu(A_4) - h\nu(A_4') &= 33 \text{ meV} \end{aligned} \right\} \cong \text{fónon LO em GaAs}$$

estão muito próximas a energia obtida para um fónon ótico (30), sugerindo serem as transições acima assistidas por fônons.

Na figura 12, mostramos também a região de baixa energia com uma banda a partir de 1.36eV. Esta apresenta algumas estruturas. Na figura 12, mostramos também a região de baixa ener-

Linha D : Esta linha, 1.35eV, tem sido associada a transição banda-aceitador de Estanho, neste tipo de amostra (23,24). Conhecendo a energia do "gap" do GaAs, podemos encontrar a energia de ligação para esta impureza, fazendo uso da expressão (8):

$$E_A = E_g - h\nu(e, A^0) = 170 \text{ meV}$$

Esta energia caracteriza um nível profundo e coincide com o valor encontrado em (23,24). Este valor será utilizado no cálculo de energia de ligação do complexo (Sn^0, X) , que será efetuado a seguir.

Outras estruturas estão em 1.340, 1.3182, 1.2844 eV respectivamente, sendo associadas possivelmente a recombinações envolvendo modos locais de vibração.

Vamos, agora, tratar do problema do nível profundo de Estanho no GaAs. A partir dos valores encontrados para as energias de ligação da impureza de Sn em GaAs, e do complexo (Sn^0, X) nossa intenção é efetuar ajustes usando um modelo teórico, no sentido de contornar a não validade da aproximação da massa efetiva para centros profundos.

Bimberg (24) baseou-se no modelo hidrogenoíde de ligação para impurezas, introduzindo sua "correção de célula central" unicamente através de um aumento da massa efetiva de bu-

racos. Utilizando este modelo e o valor experimental de E_A encontrado, estimou sua "nova massa efetiva", para a qual obteve o valor de 2 ($m_b^* / m_0 = 2$), mantendo o valor estático da constante dielétrica.

Para calcular a energia de ligação do complexo (Sn^0, X), Bimberg seguiu os cálculos de Munschy (19), feito para doadores neutros, descritos anteriormente neste trabalho. Devemos observar que no caso de impureza aceitadora teremos um centro fixo de carga negativa (ion), dois buracos e um elétron. Este fato é tratado por Bimberg simplesmente alterando, nos resultados de Munschy, elétron por buraco na razão entre as massas efetivas, ou seja, fazendo δ , m_b^* / m_e , ao invés de m_e^* / m_b . O valor encontrado nesta estimativa foi de 5.7 meV para a energia de (Sn^0, X), com a massa efetiva para buracos (m_b^* / m_0) igual a 2.

Neste trabalho partimos dos resultados encontrados por Munschy (19), seguindo uma idéia semelhante à proposta por Bimberg (24). Diante do fato questionado anteriormente de que a constante dielétrica considerada pode também introduzir modificações ao tratarmos de níveis profundos, tentamos fazer uma "renormalização" dos valores da massa efetiva para buracos e da constante dielétrica. Para isto, fizemos uso do fato de que tanto a energia de ligação da impureza como a energia de ligação para o complexo considerado são dependentes de δ e de ϵ . Montamos, então, um sistema de duas equações a duas incógnitas, mostrado abaixo, em que procuramos m_b^* e ϵ :

$$E_C(A^0, X) = \begin{cases} [.5/(1 + \delta) + .0133\alpha - .1262\alpha^2 + .1934\alpha^3] \text{ u.a.} & \delta < .05865 \\ (.0277 + .0133\alpha - .1262\alpha^2 + .1934\alpha^3) \text{ u.a.} & .05865 < \delta < 1 \\ (.1735 - .3302\beta + .6571\beta^2 - .9248\beta^3) \text{ u.a.} & \delta > 1 \end{cases}$$

onde α e β já foram definidos anteriormente, e $\delta = m_b^* / m_e^*$.

$$e \quad E_A = 13.6 \frac{m_b^*}{m_o^*} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{1}{n^2}.$$

Pudemos resolver o sistema graficamente, obtendo a energia de ligação do complexo, $E(\text{Sn}^0, X)$, em função de δ , para a energia de ligação da impureza de 170 meV. O gráfico é mostrado na figura 13. Introduzindo o valor experimental da energia do complexo neste gráfico, achamos a razão entre as massas. Considerando o valor conhecido da massa efetiva do elétron, $0.0653 m_o$, calculamos o valor da massa efetiva para buraco e introduzindo este valor na segunda equação, obtivemos o valor da constante dielétrica. Os valores encontrados são: $m_b^* / m_e^* = 19.2$ ou seja, $m_b^* = 1.28 m_o$ e $\epsilon = 10.12$. Pode-se notar que o valor da massa efetiva é menor do que aquele encontrado por Bimberg (24), que considerou na energia de ligação da impureza somente o efeito de correção da massa. Vale observar que a constante dielétrica obtida (10.1) tem o valor próximo ao valor para altas frequências em GaAs, que é de 10.8. Nos cálculos realizados por Oliveira (18), para impurezas profundas em Silício, pode-se observar que, a constante dielétrica para este tipo de impureza tende a decrescer.

Como consequência, para cálculos futuros, tais resultados indicam que se poderia refazer o desenvolvimento realizado por Munschy (19) incorporando-se, desde o início, correções na massa efetiva e na constante dielétrica. Para tanto, seria necessário encontrar um potencial para a impureza, fitando-se a função dielétrica, que é uma função de r , com r dependente da "profundidade" da impureza. Este potencial seria introduzido nos cálculos de Munschy (19) a partir do qual se obteria a energia do complexo, inclusive levando-se em conta pontos como, detalhes na estrutura das bandas e a possibilidade da formação de complexos com eventuais defeitos pontuais, dos quais as vacâncias são um exemplo.

CAPITULO VI

Conclusões:

Nosso interesse no primeiro tipo de material, ou seja, GaAs crescido por MBE (UFMG-MG), deve-se principalmente ao fato de que este tem atraído muita atenção nos últimos anos, não só no que se refere a estudos envolvendo física básica, como também nas suas aplicações tecnológicas.

As medidas de fotoluminescência neste material nos permitiram detectar tanto a existência de impurezas residuais como a ocorrência de defeitos estruturais, estes provenientes do próprio processo de crescimento. Conforme afirmado anteriormente, a constatação do Carbono como impureza predominante poderia ser esperada, pois esta é comum em materiais crescidos por MBE. Quanto aos defeitos, sua presença foi confirmada, em grande concentração, por medidas de microscopia eletrônica (31).

Acreditamos, então, que nossos resultados tem sido de grande valia como realimentação, uma vez que o referido grupo de pesquisa busca, atualmente, otimizar as condições de crescimento em seu sistema.

Como possível continuação a este trabalho podemos mencionar, por exemplo a caracterização de ligas $Ga_{1-x}Al_xAs$, que juntamente com GaAs, possibilitem a obtenção de poços quânticos e super-redes. Estas duas estruturas também possibilitam estudos interessantes no que se refere a física básica.

Quanto ao material crescido por LPE dopado com Estanho (GaAs:Sn) foi possível observar as linhas referentes a transições a partir do exciton ligado ao aceitador de Sn e banda-aceitador. Através destas linhas pudemos estimar as energias de ligação do complexo e da impureza, respectivamente. Considerando-se estes valores e a renormalização proposta, encontramos valores razoáveis para massa efetiva e constante dielétrica, o que nos leva a crer que a idéia inicial de que a "correção de célula central" deve estar baseada nestes dois parâmetros está correta. No entanto, é importante que um modelo teórico mais elaborado seja obtido, tratando, não só do nível profundo de Estanho, como também de outras impurezas em GaAs. Esta é uma proposta para um trabalho futuro, assim como a realização de um estudo comparativo entre GaAs dopado com diferentes impurezas, que também dêem origem a níveis profundos no "gap". Isto seria feito na tentativa de estabelecer, se houver, uma relação entre a energia de ligação da impureza e a energia de ligação do complexo formado por ela, a exemplo da regra de Haynes (13).

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1	· Esquema representativo das transições radiativas.	52
Fig. 2	· Esquema representativo dos complexos excitônicos.	52
Fig. 3	· Esquema do arranjo experimental para medidas de fotoluminescência.....	53
Fig. 4	· Espectro de fotoluminescência a 1.6 K de GaAs de alta pureza (tipo n) crescida por MBE (5).....	54
Fig. 5	· Espectro de fotoluminescência a 1.6 K de GaAs de alta pureza (tipo p) crescida por MBE (21).....	55
Fig. 6	· Espectro de emissão a 2 K da amostra 4 GaAs-MBE..	56
Fig. 7	· Espectro de emissão a 2 K da amostra 4a GaAs-MBE.	57
Fig. 8	· Espectro de emissão a 2 k da amostra 6 GaAs-MBE..	58
Fig. 9	· Espectro nº 1 de fotoluminescência da amostra B de GaAs em regime de baixo nível de excitação, a baixa temperatura (≤ 2 K).....	59
Fig. 10	· Espectro nº 2 de fotoluminescência da amostra B, nas mesmas condições do espectro de nº 1.....	60
Fig. 11	· Espectro de GaAs:Sn (concentração $\approx 10^{17}/\text{cm}^3$), na região excitônica.....	61
Fig. 12	· Espectro de GaAs:Sn (concentração $\approx 10^{17}/\text{cm}^3$), de 8000 a 10200 Å	62
Fig. 13	· Gráfico de Energia de ligação do complexo (Sn^0, X) contra o inverso da razão de massas efetivas....	63
Tabela 1	· Energia dos fótons emitidos e transições a que atribuídas, seguidas do símbolo utilizado.....	64

FIGURA 1

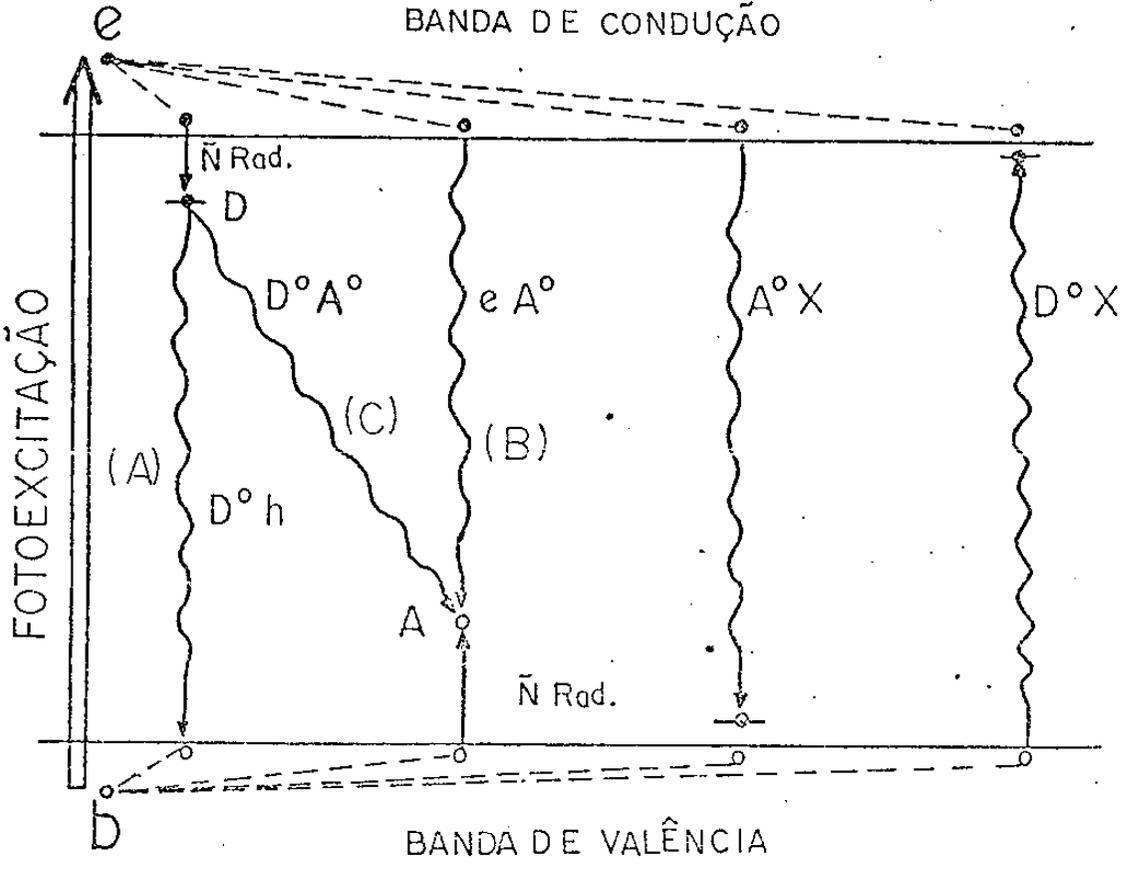


FIGURA 2

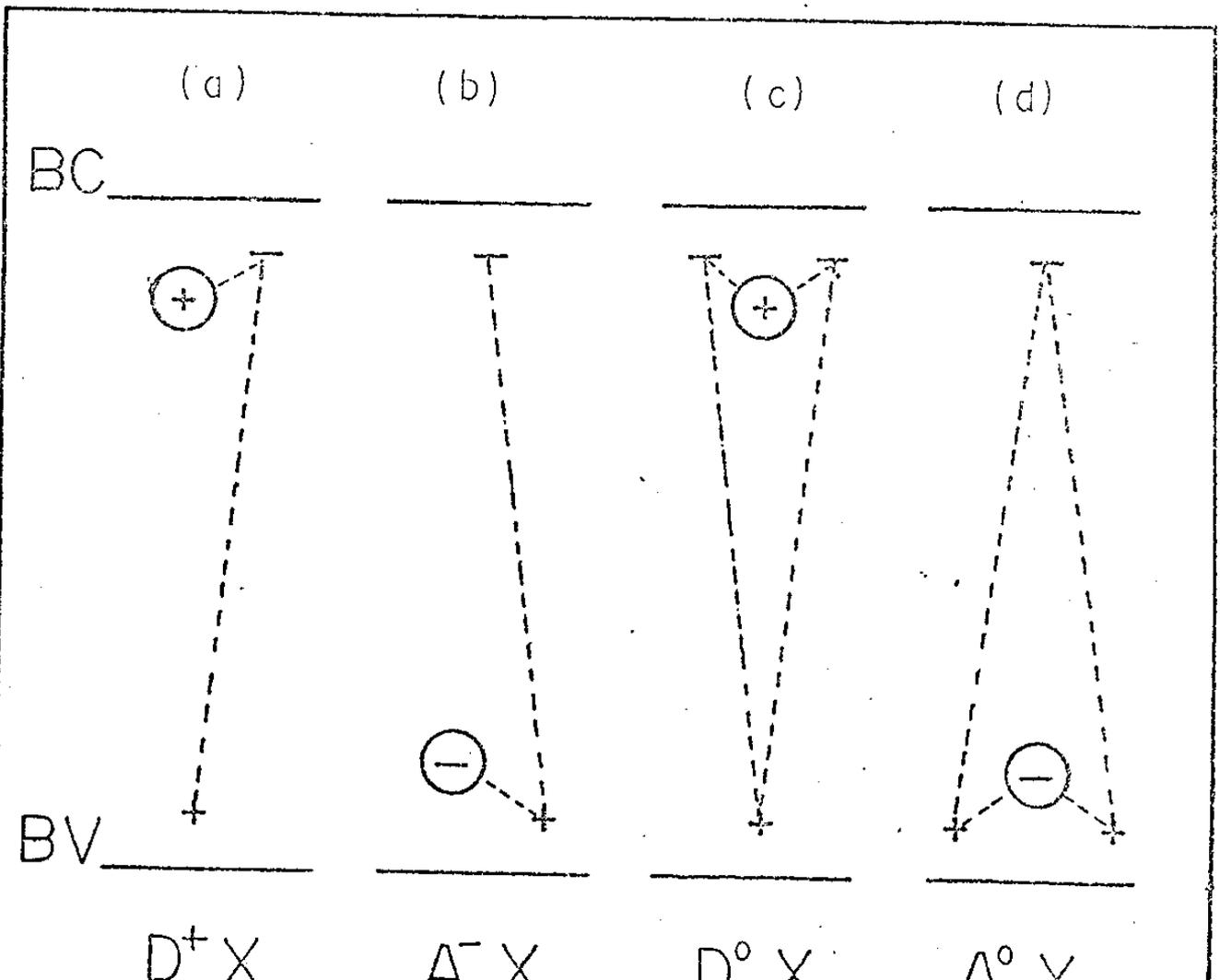
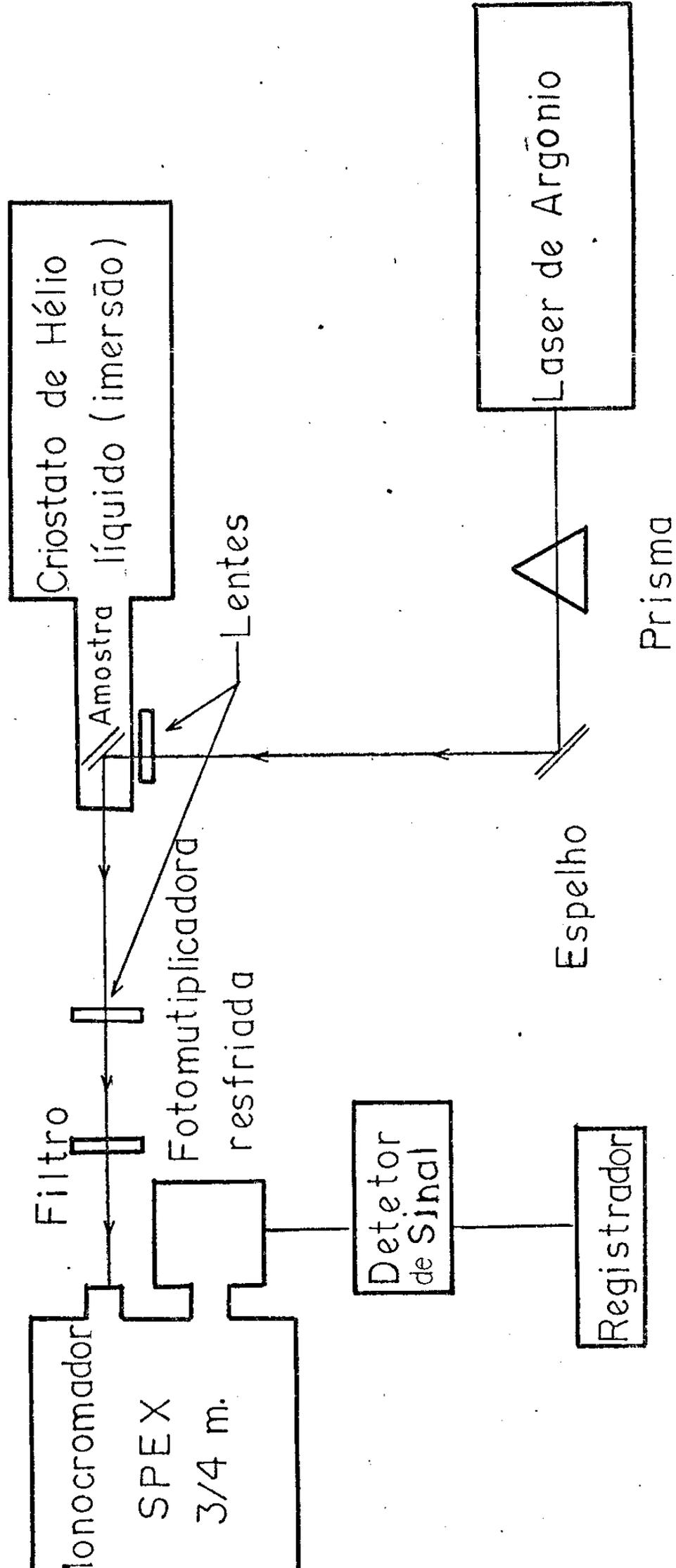
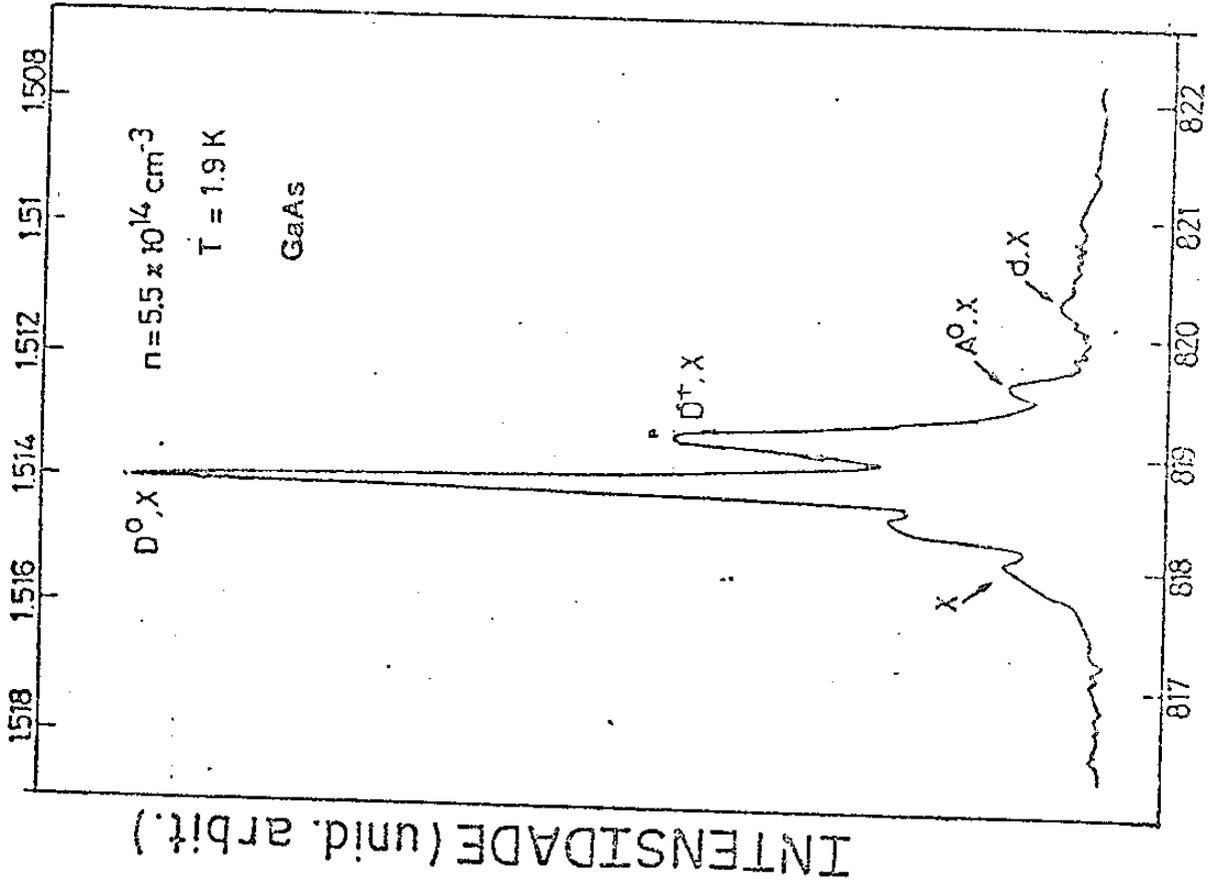


FIGURA 3

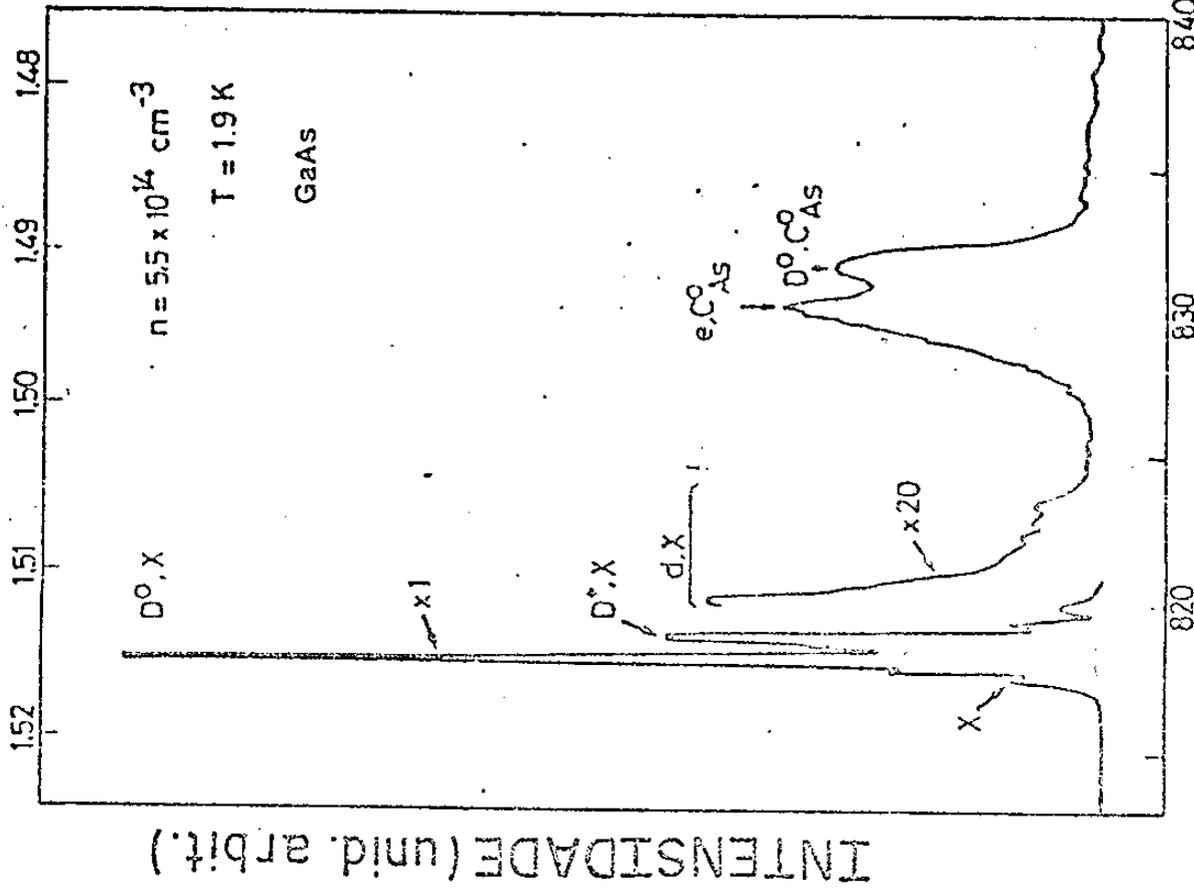


ENERGIA (eV)



COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

ENERGIA (eV)



COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

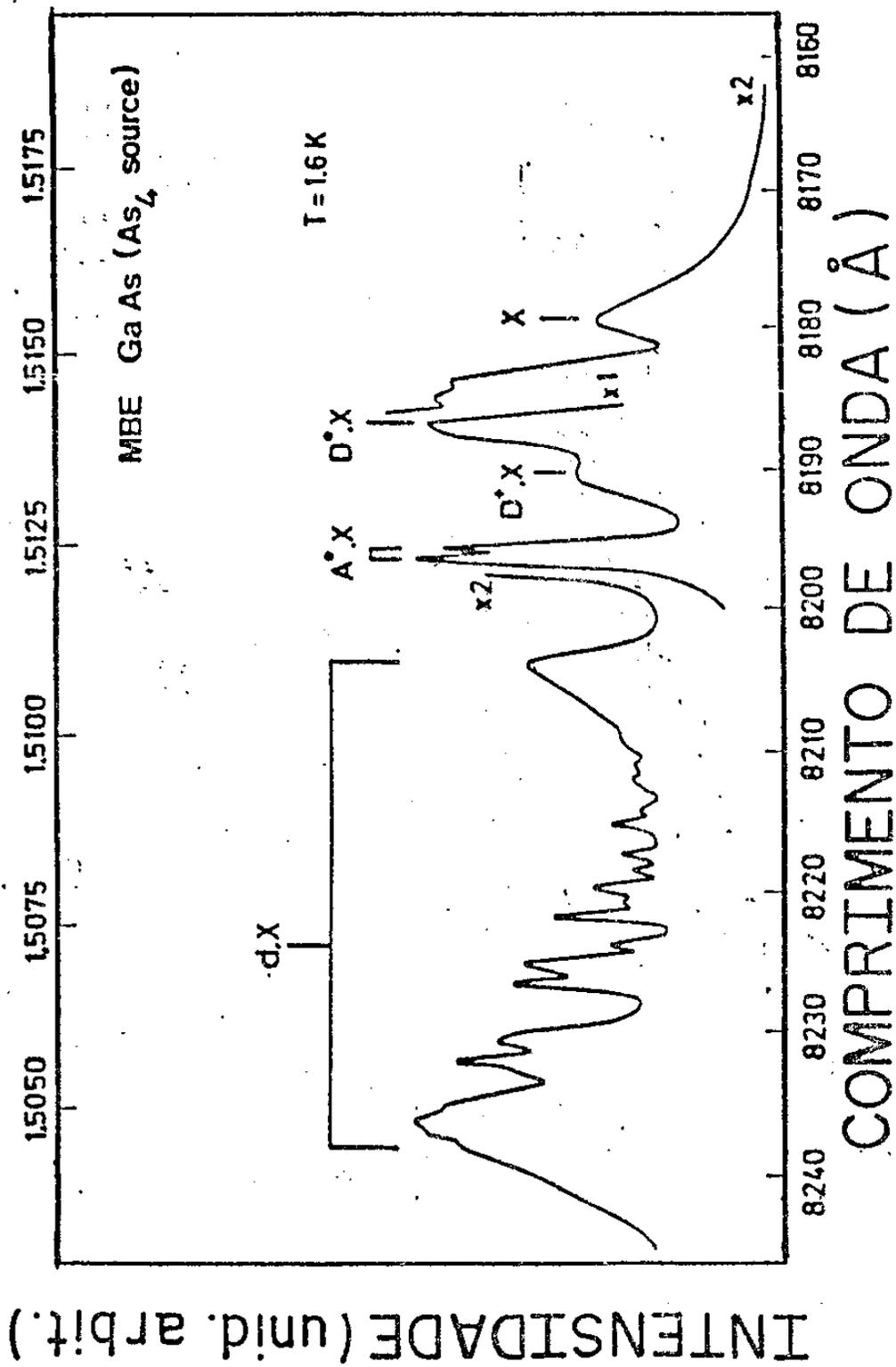
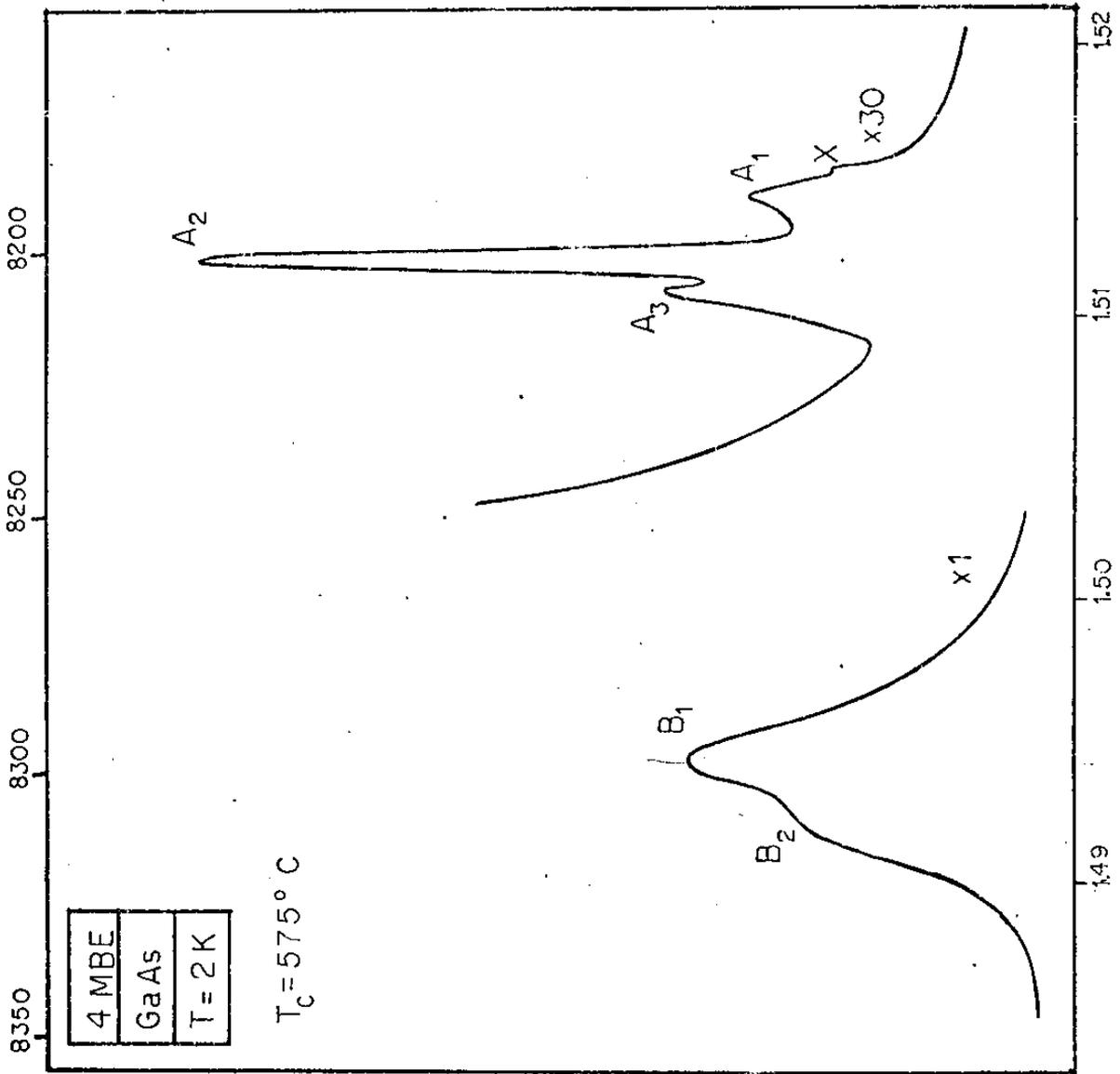


FIGURA 5 (Ref.21)

COMPRIMENTO DE ONDA (Å)



ENERGIA (eV)

INTENSIDADE (unid. arbit.)

FIGURA 6

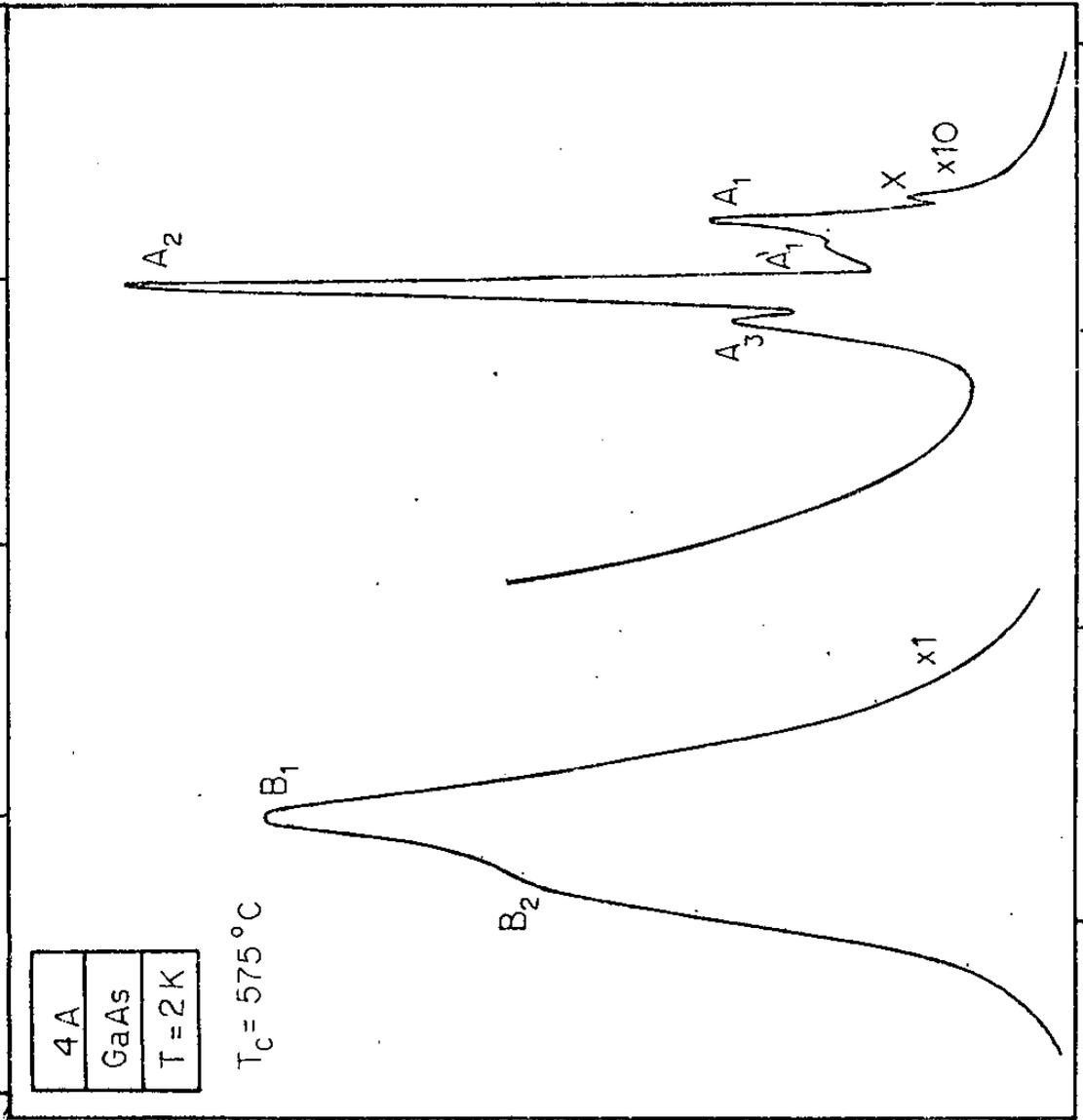
COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

8350 8300 8250 8200 8150

4A
GaAs
T = 2K

$T_c = 575^\circ C$

INTENSIDADE (unid. arbit.)



149 150 151 152

ENERGIA (eV)

FIGURA 7

COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

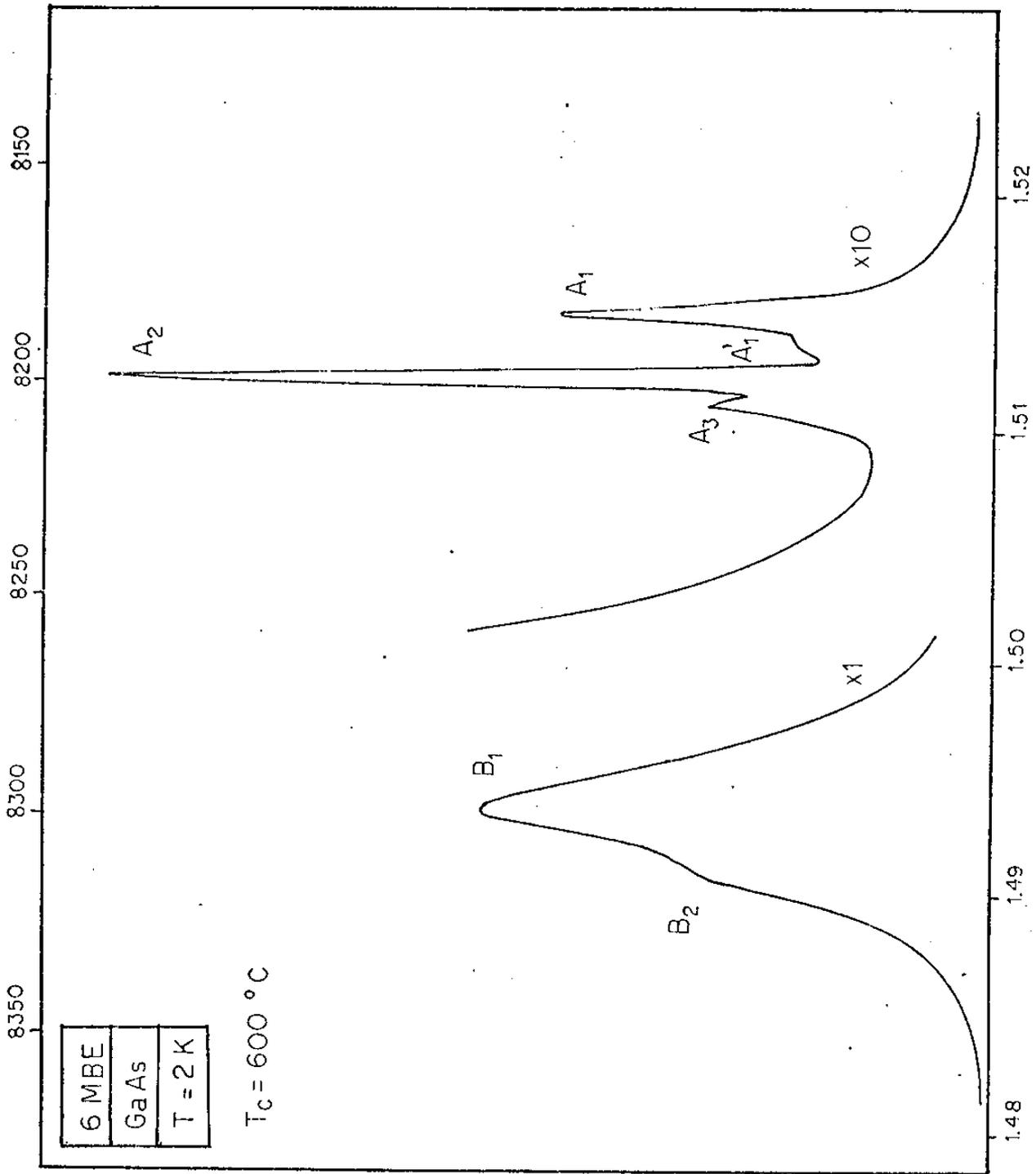


FIGURA 8

COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

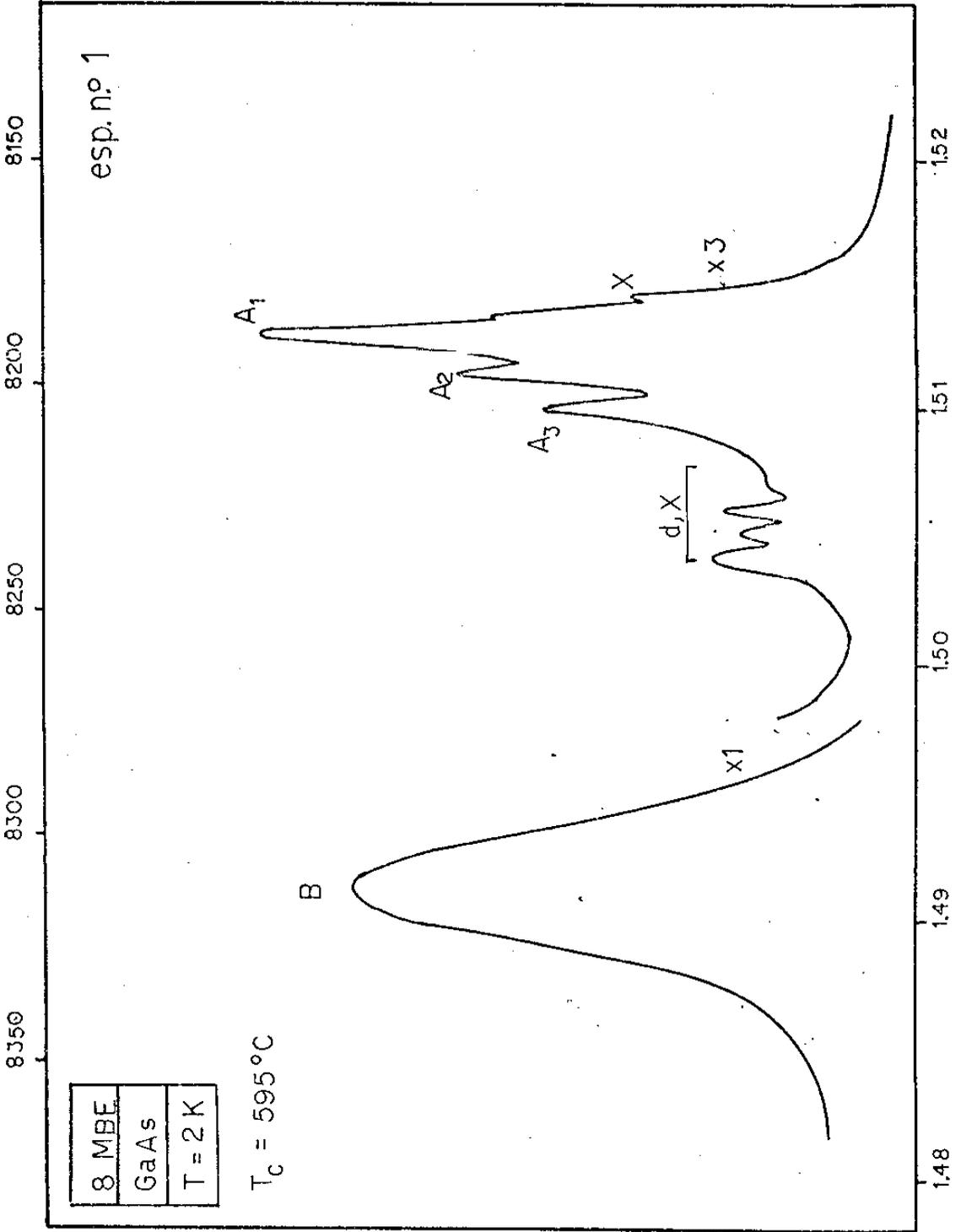
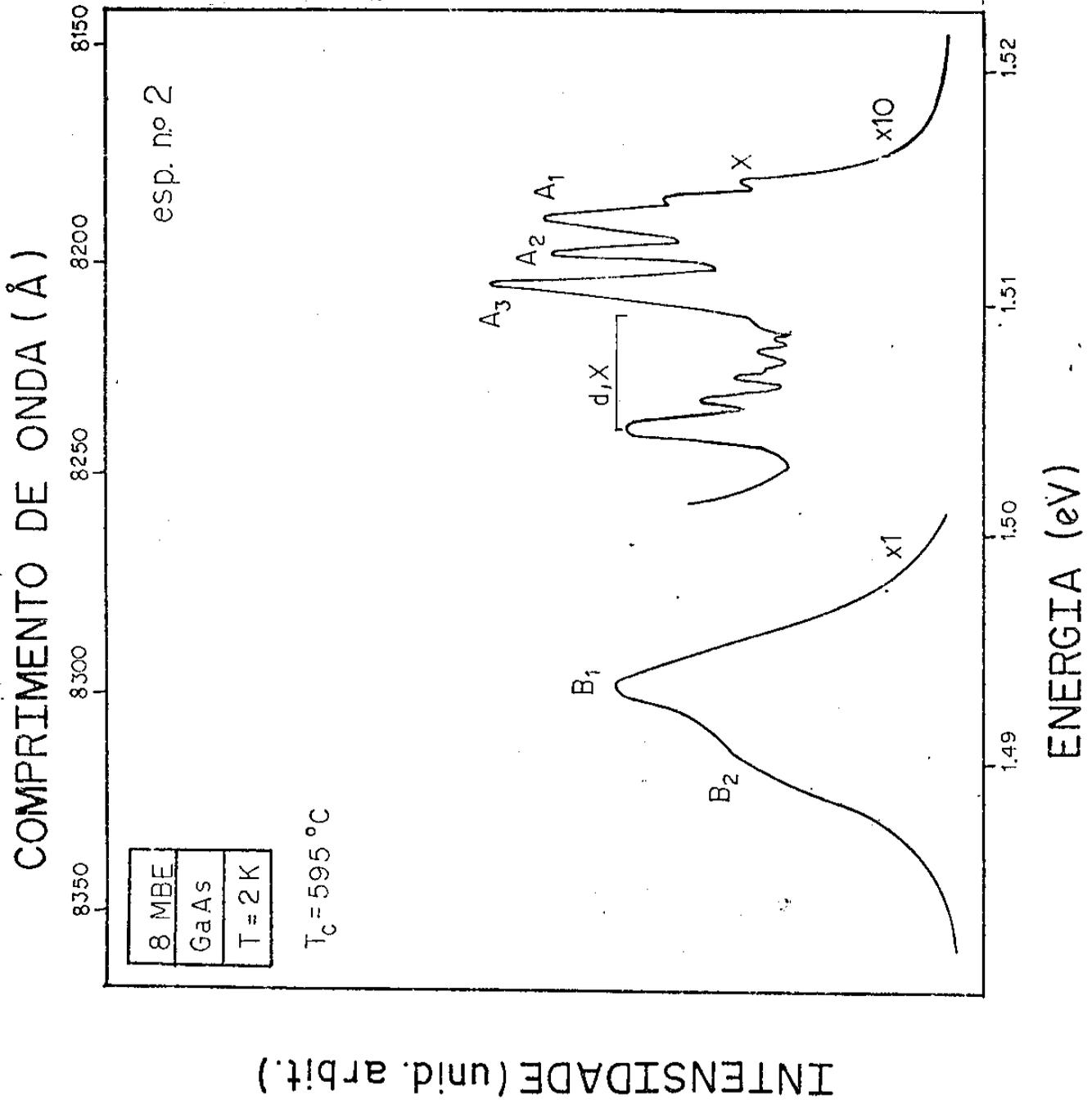


FIGURA 9

FIGURA 10



COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

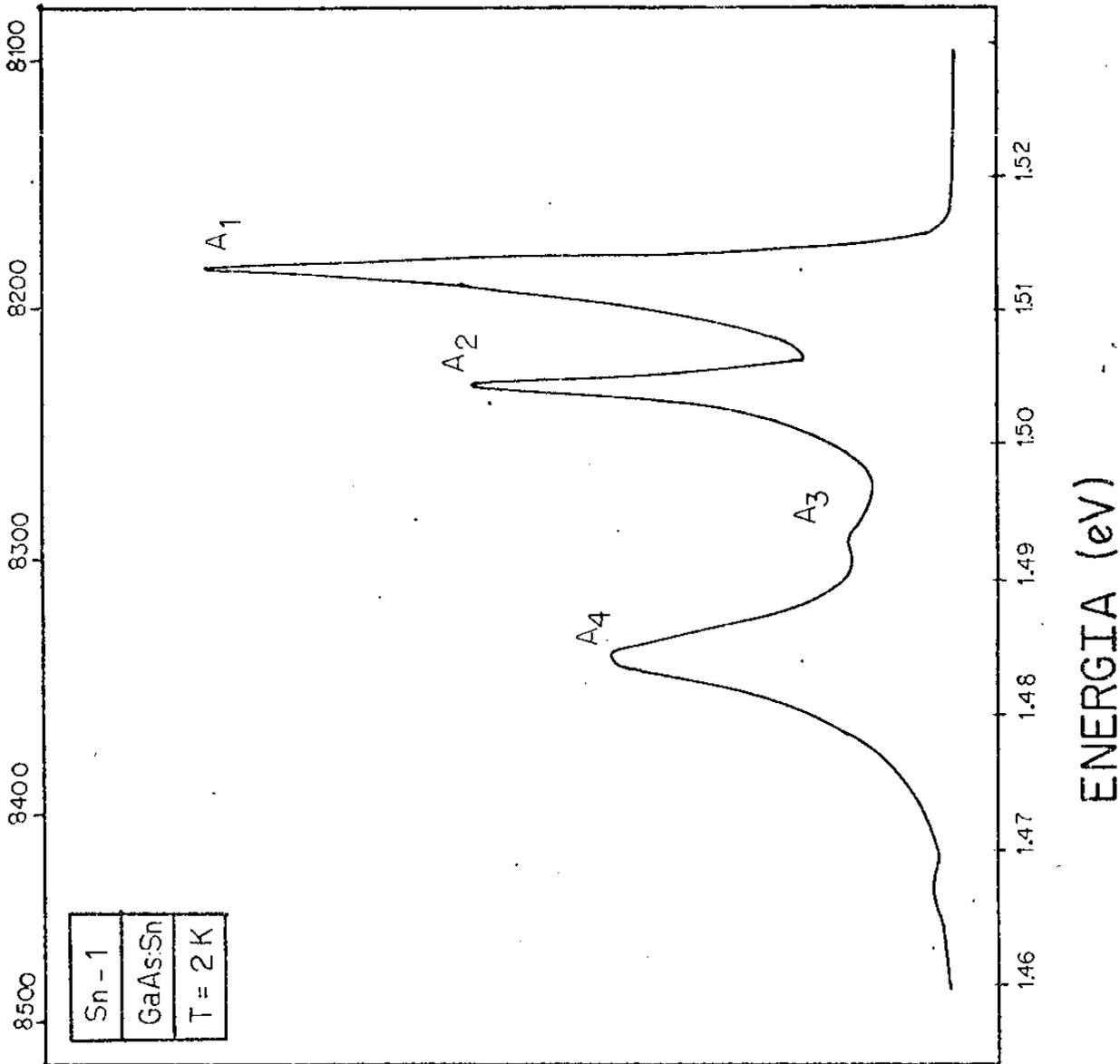
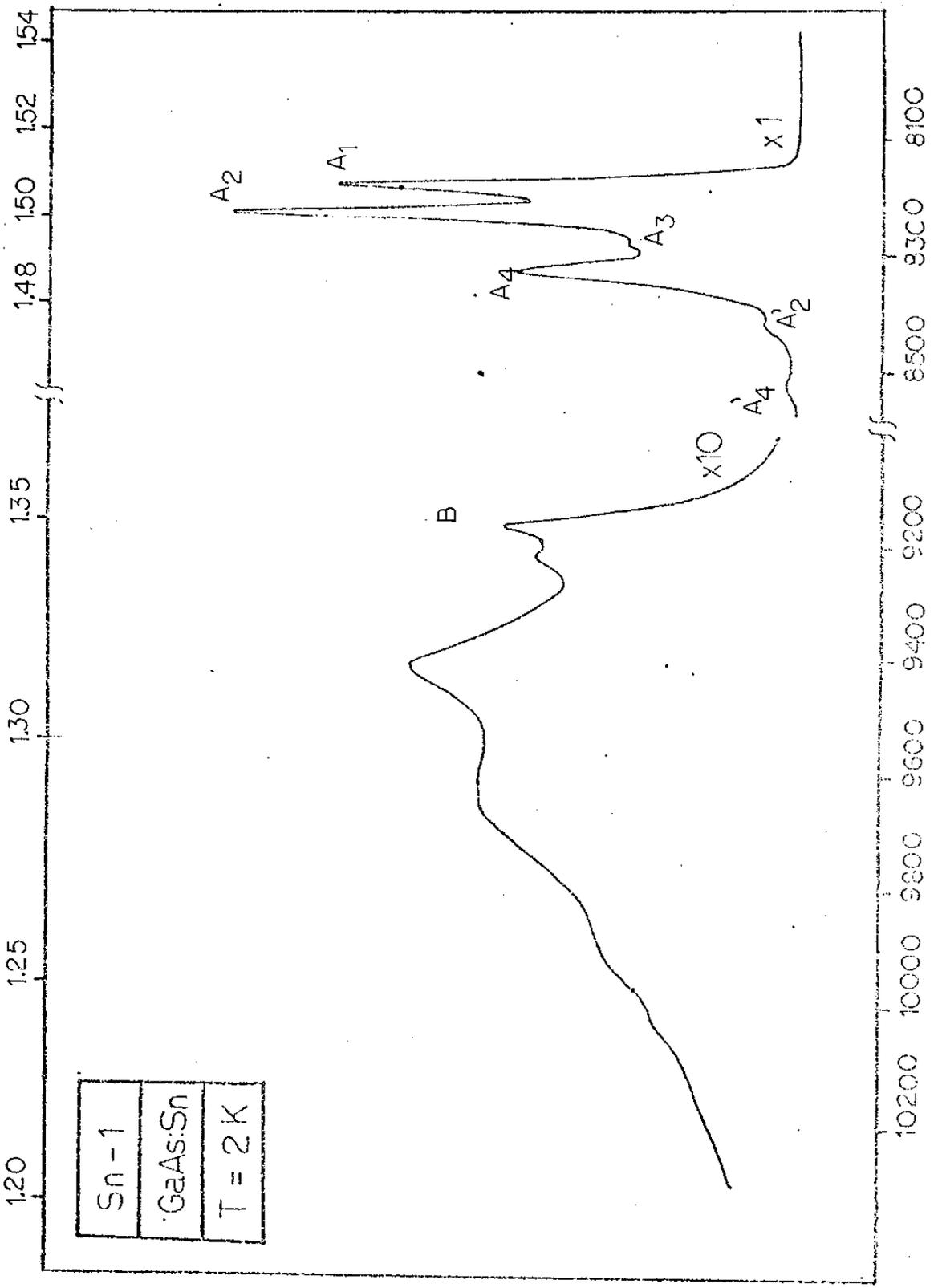


FIGURA 11

INTENSIDADE (unid. arbit.)

ENERGIA (eV)

ENERGIA (eV)

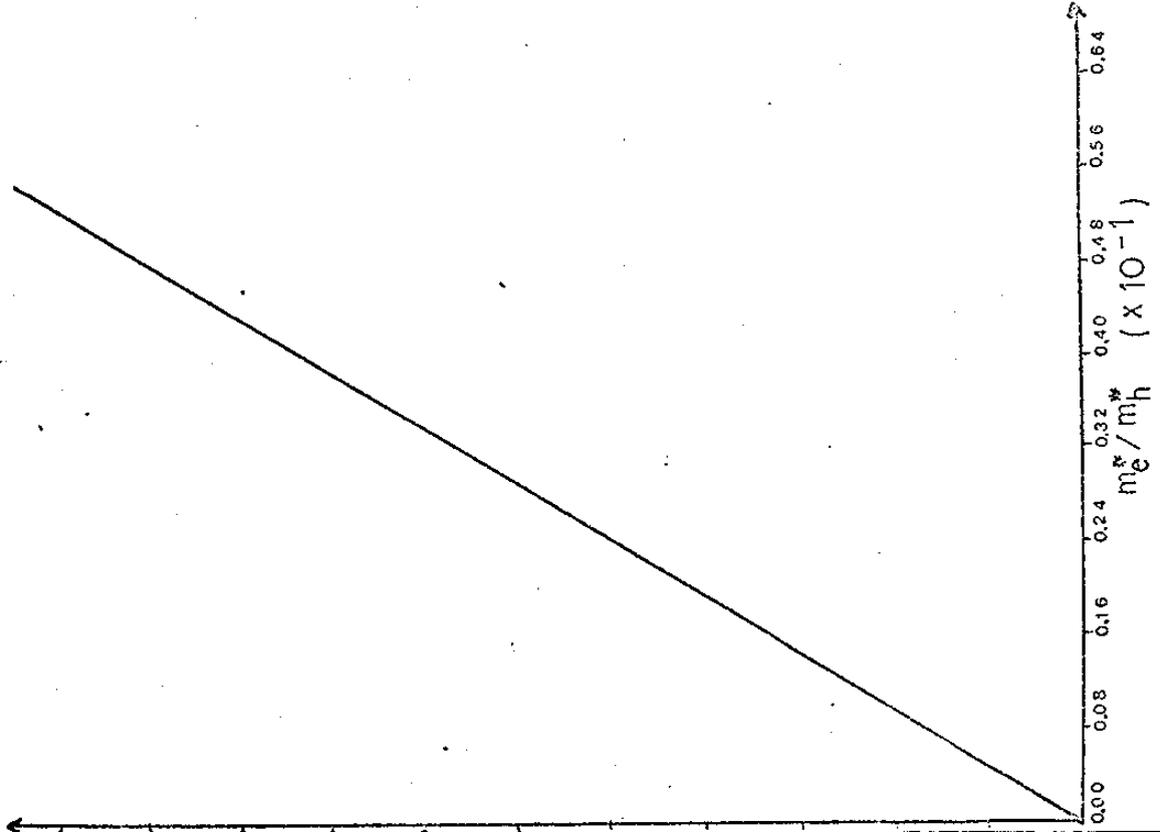
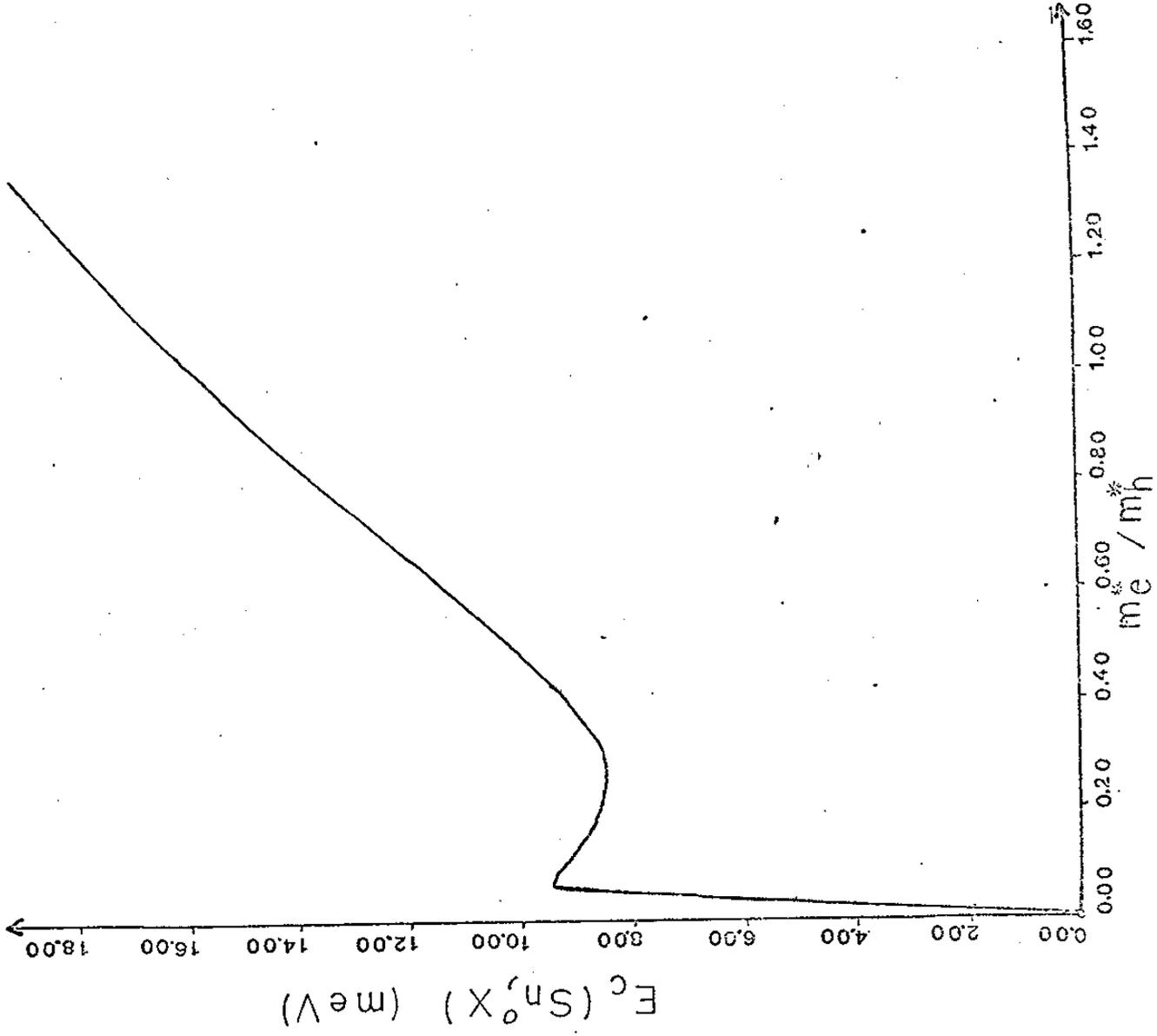


INTENSIDADE (unid. arbit.)

COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

URA 12

FIGURA 13



ENERGIA _(eV)	ATRIBUIÇÕES	SÍMBOLO
1.5156	EXCITON LIVRE	X
1.5140	EXCITON LIGADO A DOADOR NEUTRO	(D ⁰ , X)
1.5134	EXCITON LIGADO A DOADOR IONIZADO	(D ⁺ , X)
1.5124	EXCITON LIGADO A ACEITADOR NEUTRO	(A ⁰ , X)
1.5110	EXCITON LIGADO A DEFEITO NEUTRO EM SÍTIO DE GALIO	—
1.509-05	EXCITON LIGADO A DEFEITOS QUE AGEM COMO ACEITADORES	(d, X)
1.4935	BANDA DE CONDUÇÃO A ACEITADOR NEUTRO DE CARBONO	(e, C ⁰)
1.4900	DOADOR - ACEITADOR DE CARBONO.	(D ⁰ , C ⁰)
1.485	BANDA DE CONDUÇÃO A ACEITADOR NEUTRO DE SILÍCIO	(e, Si ⁰)
1.483	DOADOR - ACEITADOR DE SILÍCIO	(D ⁰ , Si ⁰)
1.349	BANDA DE CONDUÇÃO A ACEITADOR NEUTRO DE ESTANHO	(e, Sn ⁰)
1.507	EXCITON LIGADO A ACEITADOR NEUTRO DE ESTANHO...	(Sn ⁰ , X)

REFERENCIAS

1. Cho, A.Y., Appl. Phys. Lett., 19, nº 11 (1971);
2. Chang, L.L., Seminário apresentado na III Escola Bras. Fis. Semicondutores (1987);
3. Ashen, D.J. et al, J. Phys. Chem. Sol., 36, 1041 (1975);
4. Helm, U. e Hiesinger, P., Phys. Status Solid B, 66, 461 (1971);
5. Ilegems, M., in The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy, by E.H.C. Parker, (Plenum Pub. Corporation) 83 (1985);
6. Dingle, R. et al, Appl. Phys. Lett., 40, 6, 508 (1982);
7. Dean, P.J., Prog. Crystal Growth and Charact., 5, 89 (1982);
8. Zschauer, K., in Festkörperprobleme XV, Advances in Solid State Physics (Pergamon Vieweg), 1 (1975);
9. Pankove, J.I., in Optical Processes in Semiconductors (Prentice Hall, Inc.) (1971);
10. Meneses, E.A., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo (1973);
11. Knox, R.S., Solid State Phys., Suppl. 5 (1963);
12. Lampert, M.A., Phys. Rev. Lett., 1, 12, 450 (1958);
13. Haynes, J.R., Phys. Rev. Lett., 4, 361 (1960);
14. Hopfield, J., in Proc. of Seventh International Conf. on the Physics of Semiconductors (Dunod-Paris) 725 (1964);
15. Sharma, R.R. e Rodriguez, S., Phys. Rev. 153, 823 ; 159, 649 (1967);
16. Hal Bogardus, E. e Bebb, B., Phys. Rev., 176, 3, 993 (1968);
17. Segall, B., in Physics and Chemistry of II-VI Compounds (J. Willey e Sons, Inc. N.Y.), 3 (1967);

18. Oliveira, L.E. e Falicov, L.M., Phys. Rev. B, 33, 12, 8765 (1986);
19. Munschy, G., Journal de Physique, Tome 28, 307 (1967);
20. Esaki, L., IBM Research Reports, "Semiconductor Superlattices and Quantum Wells through development of MBE (1970);
21. Kunzel, H. e Ploog, K., in "Gallium Arsenide and Related Compounds 1980", Int. Phys. Conf. Ser. 56, 519 (1981);
22. Williams, E.W. e Barry Bebb, H., In Semiconductors and Semimetals (Academic Press), vol. 8, 321 (1972);
23. Kressel, H. et al, J. Appl. Phys. 39, 12, 5647 (1968);
24. Bimberg, D. et al, Journal of Luminescence 3, 175 (1970);
25. Blakemore, J.J., J. Appl. Phys., 53(10), R. 123 (1982);
26. Schairer, W. et al, Phys. Rev. B, 13, 8, 3452 (1976);
27. Skolnick, M.S., in Third Brazilian School of Semiconductor Physics, World Scie., 159(1987);
28. Skromme, B.J. et al, J. Appl. Phys. 58 (12) (1985);
29. Briones, F. e Collins, D.M., Journal of Eletron. Mat., 11, 4, 847 (1982);
30. Cardoso, C., Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo (1985);
31. Comunicação Particular