

EMISSÃO EXCITÔNICA EM GaAs ALTAMENTE  
DOPADO COM Mn.

Sergio A. B. Bilac

R.C.C. Leite  
Orientador

1978

NO PROBLEM IS SO BIG  
OR SO COMPLICATED THAT IT  
CAN'T BE RUN AWAY FROM!



SCHWIZ

À Elisabete, Arthur e Marcelo.

Em memória de

Jorge do Rêgo Freitas

cientista

amigo ausente

## AGRADECIMENTOS

Quero deixar registrados os meus mais profundos agradecimentos à algumas pessoas que, sob uma ou outra forma, tiveram fundamental participação neste trabalho:

Dr. Rogério César de Cerqueira Leite e Dra. Zoraide Pri<sup>u</sup>merano de Arguello, orientadores dedicados, que não só me propiciaram uma orientação intelectual segura e capaz mas também estimularam com o apoio de sua amizade, de sua confiança e de sua paciência.

Dr. Carlos Alfredo Arguello, mestre e amigo desde o início do curso de graduação e Dr. Roberto Luzzi, pelo constante interesse e valiosas sugestões.

Dr. Barry I. Miller, da Bell Tel. Labs., com quem aprendi as técnicas de crescimento aqui utilizadas e cujas sugestões foram extremamente importantes na delimitação dos problemas que aqui são tratados.

Dr. José Ripper Filho que, na qualidade de Diretor do Projeto Telebrás, propiciou as condições financeiras e técnicas necessárias para o desenvolvimento deste trabalho, desde o seu início. Pelos mesmos motivos, agradeço igualmente a Telebrás.

Dr. José Carlos Valadão de Mattos, que me estimulou a retomar um trabalho há muito engavetado, apontando suas reais possibilidades.

Dr. Eliermes Arraes Menezes e Dr. Paulo Motisuke, que me permitiram a livre utilização de seus respectivos laboratórios e com quem mantive frutíferas discussões.

Dra Leone Gouskov e Jorge Pimentel, cuja colaboração no tocante às medidas elétricas foi essencial.

José Lino Gonçalves, auxiliar de laboratório inestimável, presença fundamental para o crescimento e medidas de luminescência.

Ao Pessoal das oficinas Mecânica, Criogênia e Vidraria, em particular à Cicero Martins Brandão - quero agradecer a dedicada prestação de serviços. E à Clotilde P.M.Diogo, a datilografia paciente e cuidadosa.

Finalmente quero registrar um agradecimento particular a meus pais, Arthur José Bilac e Diva B. Bilac, pelo apoio seguro e constante durante toda a vida mas, principalmente, nos meses em que este trabalho estava sendo escrito.

Este trabalho contou com o auxílio financeiro dos seguintes órgãos:  
TELEBRÁS, FAPESP, BID, BNDE e CNPq.

# I N D I C E

|  |    |
|--|----|
| PREFÁCIO -----   | 1  |
| CAPÍTULO I - Introdução -----  |    |
| I-1 - Considerações básicas sobre o fenômeno da luminescência e materiais luminescentes -----            | 3  |
| I-2 - Considerações básicas sobre a fotoluminescência em GaAs -----                                      | 7  |
| CAPÍTULO II - Métodos e Técnicas Experimentais   |    |
| II-1 - Crescimento de Cristais de GaAs -----   | 22 |
| II-2 - Crescimento Epitaxial -----   | 26 |
| II-3 - Arranjo experimental para as medidas de fotoluminescência -----                                   | 33 |
| II-4 - Arranjo experimental para as medidas de efeito Hall--   | 38 |
| CAPÍTULO III - Descrição dos Resultados Experimentais  |    |
| III-1- Propriedades elétricas -----  | 40 |
| III-2a Fotoluminescência das amostras "puras" -----  | 43 |
| III-2b Fotoluminescência das amostras dopados com Mn - Emissão em 1,41 eV -----                          | 53 |
| III-2c Fotoluminescência das amostras dopadas com Mn - Emissão em 1,49 eV -----                          | 59 |
| III-2d Fotoluminescência das amostras dopadas com Mn - Emissão em 1,51 eV -----                          | 64 |
| CAPÍTULO IV - Discussão dos Resultados das Medidas de Fotoluminescência -----                            | 82 |
| IV-1 - Introdução -----  | 83 |
| IV-2 - Considerações gerais sobre o espectro de emissão do GaAs dopado com Mn na região de 1,51 eV ----- | 87 |
| IV-3 - O pico em 1,5172 eV (Pico a)<br>do exciton "pseudo-blindado" -----                                | 89 |

|            |                           |     |
|------------|---------------------------|-----|
| IV-4       | - Os picos b, c e d ----- | 102 |
| IV-5       | - O pico h -----          | 110 |
| IV-6       | - Os picos e, f e g ----- | 113 |
| CAPÍTULO V | - Conclusões -----        | 119 |

## BIBLIOGRAFIA

## PREFÁCIO

Aceitadores profundos no GaAs, tinham, até pouco tempo atrás interesse puramente acadêmico.

A única exceção é o Cr, utilizado largamente na obtenção de GaAs semi-isolante.

Recentemente, o GaAs dopado com Mn mostrou promissoras possibilidades de aplicação como sensor em termometria de baixas temperaturas.

O crescimento epitaxial por feixe molecular, uma técnica bastante promissora na obtenção de GaAs monocristalino apresenta problemas quando se tenta introduzir aceitadores mais comuns, usados em outros métodos de crescimento. O Mn é um aceitador que pode ser usado com sucesso na obtenção de camadas tipo p por este método de crescimento.

Trabalhos sobre propriedades elétricas, óticas e de Ressonância Eletrônica Paramagnética (E.P.R.) mostram que esta impureza é excepcionalmente bem comportada na rede do GaAs, formando um nível aceitador simples, substitucional e de simetria cúbica, facilitando interpretações teóricas.

A emissão radiativa devida a este nível tem energia quase 10% menor que a do GaAs dopado com impurezas rasas. No intuito de se conseguir um laser de GaAs cuja emissão estimulada envolvesse este nível, realizamos o crescimento de uma série de mono-camadas e homojunções, dopadas com diversas concentrações de Mn.

O comprimento de onda emitido por este laser teria uma atenuação menor na fibra ótica do que os lasers de GaAs convencionais.

O propósito original não teve sucesso, mas durante o estágio de caracterização inicial das propriedades das camadas obtivemos alguns resultados não previsíveis que nos levaram a um estudo mais profundo destas proprie

dades.

No curso destas medidas, um resultado inesperado foi o aparecimento de emissões excitônicas na região de energia próxima à banda proibida, em amostras dopadas com até  $10^{16}$  impurezas por  $\text{cm}^3$ .

Anteriormente acreditava-se que este tipo de emissão só era possível em cristais ultra-puros, contendo no máximo  $10^{14}$  -  $10^{15}$  impurezas por  $\text{cm}^3$ .

A maior parte deste trabalho é dedicada à interpretação destas emissões, pela primeira vez detetadas em GaAs altamente dopado.

## CAPÍTULO I

### Introdução

#### I - 1 - Luminescência

A luminescência consiste na emissão de radiação eletromagnética (fótons) por um sistema físico, em excesso do que seria emitido por um corpo negro na mesma temperatura.

A excitação do sistema é um pré-requisito à emissão da luminescência e, dependendo do tipo de excitação, costuma-se classificar a luminescência em: fotoluminescência, quimiluminescência, eletroluminescência, catodoluminescência, etc.

Este fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos da substância radiante e é, em primeira aproximação, independente da excitação.

Apesar do mecanismo físico da recombinação radiativa ser conceitualmente bastante simples:

Uma partícula absorve energia de uma fonte qualquer e se torna excitada; emitindo posteriormente este excesso de energia em forma de radiação eletromagnética (fóton).

a enorme variedade encontrada atualmente em materiais luminescentes torna este campo de estudo fascinante e compensador.

Mesmo com todas as fases da matéria (sólidos, líquidos e gases) apresentando substâncias luminescentes, muito poucas destas possuem uma eficiência apreciável.

Dentre os materiais luminescentes mais conhecidos estão os "fosforos", utilizados presentemente em grande escala nas lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos e linhas luminosas.

O estudo da luminescência e dos materiais luminescentes ganhou um vigoroso impulso de 1950 para cá, com a realização prática de dispositivos de emissão de luminescência estimulada. Denominados lasers e Masers, estes aparelhos produzem feixes de ondas eletromagnéticas (luz e micro-ondas) coerentes e altamente monocromáticas com vastíssimas aplicações tecnológicas.

Mais recentemente, dispositivos luminescentes baseados em sólidos semicondutores estão ganhando cada vez mais importância, (LED's e Lasers semicondutores) devido principalmente ao seu pequeno tamanho físico e a maior eficiência de conversão de energia.

Em um sólido semiconductor monocristalino deve-se distinguir três processos para a obtenção da fotoluminescência.

- 1 - Criação do par elétron-buraco, pela absorção da luz excitante, cujo fóton geralmente deve ter energia maior que a banda proibida do material. A penetração da luz no cristal será mínima ( $\approx 1\mu$ ) pois o coeficiente de absorção é da ordem de  $10^4$  ou  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  para energias maiores que a da banda proibida. A distribuição espacial dos portadores criados por este processo de excitação é bastante inhomogênea e os portadores estarão com uma distribuição energética nas bandas que é diferente da distribuição no equilíbrio térmico.
- 2 - Os portadores excitados, geralmente a uma energia bem maior que a da banda proibida, termalizam-se rapidamente ( $\approx 10^{-12} \text{ seg.}$ ) com a rede cristalina (por meio de emissão de fonons) até que os elétrons (buracos) atinjam o mínimo (máximo) da banda de condução (valência).  
Após a termalização, o tempo de vida do par elétron-buraco, fora

do equilíbrio térmico é da ordem de  $10^{-7}$  seg., podendo então se recombinar, emitindo radiativamente, toda ou, pelo menos, a maior parte da diferença de energia entre os dois estados por eles ocupados. O elétron ou o buraco podem também ser capturados por impurezas presentes na rede cristalina e em seguida se recombinarem emitindo um fóton de energia menor do que o resultante da transição direta.

- 3 - Os fótons emitidos têm que escapar de dentro do cristal e normalmente a energia destes fótons estão numa faixa onde a absorção do material varia bruscamente. Estes fótons estão sujeitos ao fenômeno de auto-absorção, assim a radiação de recombinação escapa somente das proximidades da região iluminada.

Deve-se resaltar que a luminescência é um fenômeno competitivo entre muitos outros que podem acontecer no cristal excitado. Estes vários processos de decaimento podem ser radiativos ou não-radiativos tais como o efeito Auger, emissão de fônons e recombinação de superfície.

Mesmo com as dificuldades teóricas envolvidas nas tentativas de se compreender as origens das diversas bandas presentes nos espectros de emissão, algumas razões básicas são responsáveis pela aplicação em larga escala da fotoluminescência não só como uma ferramenta básica de pesquisa como também em testes de caracterização de materiais em linhas de produção.

Uma dessas razões é a simplicidade da obtenção de dados quando comparada com outras técnicas correlatas tais como: absorção ótica, efeito-Hall, fotocondutividade, etc.

Segue-se a sensibilidade deste método na detecção de impurezas óticamente ativas no cristal.

- \* Esta sensibilidade, em alguns casos não foi ainda ultrapassada

por nenhum outro método de medida em uso atualmente.

A luminescência pode, em condições favoráveis, acusar a presença de quantidades tão pequenas como  $10^{12}$  impurezas por  $\text{cm}^3$  em semicondutores ( $\sim 0,1$  p.p.b.).

Outras vantagens em relação a métodos usuais apresentada pela fotoluminescência são:

- 1 - As medidas são efetuadas com a radiação excitante tendo uma penetração da ordem de  $\mu$  dentro do material, sendo portanto um método ideal para o estudo de camadas epitaxiais.
- 2 - É um método não-destrutivo. Amostras padrões podem ser calibradas e usadas novamente no controle de qualidade em uma linha de produção, por exemplo.
- 3 - Pode-se medir a concentração de portadores  $N_A$  e  $N_D$  pela meia largura das linhas de emissão, sendo o substrato semi-isolante ou não.
- 4 - Obviamente, a conexão entre a fotoluminescência e as propriedades de um grande número de dispositivos foto-emissores faz desta técnica a ideal para testes e o selecionamento de materiais apropriados para a fabricação destes dispositivos.
- 5 - Estudando-se a forma da banda de luminescência e sua variação em função de alguns parâmetros tais como: intensidade de excitação, temperatura, dopagem, campo magnético, etc., pode-se geralmente determinar a origem dos centros de recombinação envolvidos no particular processo em estudo.

## I - 2 - Fotoluminescência em GaAs

Os resultados das primeiras medidas de fotoluminescência no GaAs apareceram quase que simultaneamente com a descoberta que os compostos III-V eram semicondutores (1,2) em 1954.

Muito pouco se fez neste campo e a grande maioria dos trabalhos subsequentes limitou-se aos compostos cuja energia do fóton resultante da recombinação estivesse na parte visível do espectro eletromagnético.

Somente em 1962 quando foram encontrados eficiências quânticas elevadas no GaAs (3) e GaP (4) e foi obtido sucesso na construção de lasers de GaAs (5-6) é que se intensificaram as pesquisas sobre a luminescência deste composto.

A partir de então, começaram a aparecer os primeiros resultados da fotoluminescência a baixas temperaturas em cristais puros (7,8) e dopados com diferentes impurezas (9-16) sempre crescidos a partir do líquido estequiométrico fundido.

A teoria da emissão radiativa em semicondutores já estava bastante desenvolvida nesta época. Podia-se prever com relativa precisão as energias e as formas das bandas dos diversos mecanismos de recombinação possíveis em semicondutores, principalmente no Si, Ge e nos compostos II-VI.

No GaAs, a identificação das recombinações responsáveis pelas bandas presentes nos espectros era bastante dificultada devido principalmente à baixa qualidade dos cristais obtidos até 1967.

Com a aplicação da técnica do crescimento epitaxial no crescimento de mono cristais de GaAs a partir de 1968, a qualidade deste material teve uma acentuada melhoria, tanto em termos do controle de incorporação das impurezas como em termos de perfeição da rede cristalina.

As bandas de recombinação envolvendo impurezas foram sendo rapi-

damente identificadas e catalogadas coerentemente por diversos pesquisadores (17). Paralelamente, as medidas realizadas nos cristais de alta pureza começaram a revelar as bandas de emissão intrínsecas cujo estudo e interpretação é essencial para a compreensão das estruturas dos níveis de energia e bandas nos semicondutores.

Neste ano, os trabalhos pioneiros de Gileo (18), Bogardus (19) e Shah (20) realizados em amostras epitaxiais de alta pureza, em temperaturas de 2°K, mostraram a existência de um grande número de linhas de emissão bastante estreitas na região próxima da banda proibida do GaAs, no intervalo de energias compreendido entre 1,51 eV até 1,52 eV.

Atualmente, quando se consegue obter cristais de altíssima perfeição cristalina e com concentração total de impurezas da ordem de  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup>, a luminescência induzida por impurezas é ainda dominante no espectro deste material.

Mesmo com toda a atenção recebida por esta região espectral nestes últimos anos, ainda existem numerosas interpretações conflitantes dos picos observados nos espectros.

### I - 3 - Recombinação banda-banda no GaAs.

A pequena massa efetiva dos elétrons na banda de condução do GaAs ( $\sim 0,07$ ) é responsável também pela pequena energia de ligação dos excitons e a de ionização das impurezas doadoras.

Assim, a captura de portadores livres por estes níveis energéticos é bastante eficiente e as recombinações envolvendo os níveis doadores competem com vantagem sobre as transições diretas. Isto acontece porque o tempo de vida do portador excitado é muito maior quando ligado a uma impureza do que quando livre na banda.

Mesmo nos cristais mais puros obtidos atualmente ainda não foi observada a recombinação intrínseca.

Entretanto, sob certas condições pode-se observar recombinações que podem ser consideradas como sendo banda-banda, a saber:

#### a - Para altos níveis de dopagem:

Novamente devido à pequena energia de ionização dos doadores e consequentemente um raio de Bohr grande, mesmo para níveis de dopagem moderados, o nível de energia dos doadores pode formar uma banda, devido a interações mútuas destes estados ligados e se fundir com a banda de condução.

Este efeito começa a aparecer no GaAs em concentrações de impurezas doadoras da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Como neste caso os portadores não estão confinados a níveis discretos de energia, esta recombinação é considerada banda-banda.

#### b - Para altas intensidades de excitação.

Em altos níveis de excitação o grande número de portadores li-

vres injetado nas bandas, interagem entre si "criando" novos estados permisíveis de energia, geralmente pouco abaixo (acima) do mínimo (máximo) da banda de condução (valência).

O tratamento teórico deste efeito pela teoria de multícorpos gera um razoável acordo entre as previsões teóricas e os resultados experimentais.

Neste caso, o preenchimento das bandas com um número de portadores muito maior do que o existente devido ao equilíbrio térmico provoca o aparecimento de portadores "quentes". Estes portadores se caracterizam por terem uma distribuição em energia cuja temperatura efetiva é maior do que a temperatura da rede do cristal.

Para estes dois casos particulares pode-se prever com relativa facilidade a forma das bandas de emissão.

## I - 4 - Excitons

Exciton é um sistema formado por um elétron e um buraco ligados por meio de sua mútua atração Coulombiana. Um exciton pode se mover através do meio em que está contido, mas sendo uma entidade eletricamente neutra, não transporta corrente elétrica.

O conceito de exciton foi originalmente introduzido por Frenkel em 1931 para explicar as evidências experimentais envolvendo a existência de estados excitados não condutores observados em cristais isolantes.

Wannier, em 1937 reformulou a teoria excitônica para casos onde a interação entre o elétron e o buraco é fraca, no limite onde a distância entre eles é muito maior que o parâmetro da rede do cristal.

Este modelo, que é o mais apropriado para o GaAs, prevê os elétrons e buracos executando simultaneamente órbitas em torno de seu centro de massa, com movimentos determinados pelas propriedades dos portadores em suas respectivas bandas, em particular pelas massas efetivas desses portadores. Estando o exciton em um meio que possui uma certa polarizabilidade, a interação Coulombiana é reduzida proporcionalmente à constante dielétrica deste meio.

Conhecido como o Exciton de Wannier, este modelo tem um comportamento análogo ao átomo de Hidrogênio, possuindo um espectro de níveis energéticos similar ao deste.

Se bem que bastante simplista, o modelo da massa efetiva para os excitons prevê resultados teóricos que são razoavelmente próximos do espectro de energias obtidos experimentalmente. Os auto-valores da energia são proporcionais ao do átomo de hidrogênio onde entram as massas efetivas do elétron e do buraco, mais a constante dielétrica estática do meio, sendo dado por:

$$E_n = \frac{\mu n^2}{2 a^2 \epsilon^2 n^2}$$

onde; 
$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

No caso do GaAs surgem várias dificuldades na avaliação destas energias, sendo uma delas a existência de buracos leves e pesados, que pertencem às duas sub-bandas de valência, degeneradas em  $\vec{k} = 0$ .

Pode-se calcular os valores das energias de ligação para excitons formados por buracos leves ( $E_\ell = 4,5 \text{ meV}$ ) e pesados ( $E_h = 5,5 \text{ meV}$ ) e apesar deste cálculo não possuir significado físico separadamente, as energias obtidas são muito próximas das determinadas experimentalmente ( $E = 4 \text{ meV}$ ).

Recentemente Baldereschi e Lipari (21) estudaram o problema do exciton em semicondutores com banda de valência degenerada. Através da resolução da Hamiltoniana da massa efetiva usando considerações de simetria e teoria de perturbação de segunda ordem, chegaram a valores de aproximadamente 4 meV para o "ground state" do Exciton livre no GaAs.

Outros efeitos tais como interação de "exchange" podem ser considerados e Binberg e Schairer (22) dão um valor de 3,77 meV para o "ground state" quando se leva em consideração este efeito.

Apesar de todos estes refinamentos teóricos, os valores experimentais sobre os quais se baseiam os cálculos possuem uma variação de autor para autor provocando uma incerteza nos valores calculados, que às vezes torna impossível comparações quantitativas com os experimentos.

A recombinação do exciton livre no GaAs foi pela primeira vez identificada, em fotoluminescência por Gilileo (18) e Bogardus (19) em 1968 co-

mo sendo a linha em torno de 1,515 eV à temperatura de 2°K e mais tarde confirmado por vários outros autores. Algumas medidas apresentavam porém valores diferentes para a energia de recombinação do exciton livre.

Desde que a intensidade de excitação fosse mantida suficientemente baixa e a qualidade do cristal fosse tal que a quantidade de impurezas residuais sempre estivesse abaixo de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  e  $\mu > 100.000 \text{ cm}^2/\text{Vseg.}$  a 77° K estes resultados parecem concordar na energia de 1,5151 eV, como demonstrado por Bimberg (22).

Em 1969 Leite (23) reportou um alargamento e um deslocamento para altas energias do pico do exciton livre com o aumento da intensidade de excitação. Acreditavam estes autores que a interação elétron-exciton era responsável por estes efeitos.

Em estudos mais detalhados sobre o deslocamento do pico com a intensidade de excitação Bimberg (22) mostrou que a 1,60K a energia de emissão do exciton livre aproxima-se assintoticamente em baixas excitações para um valor de 1,5151 eV; crescendo a partir de um determinado nível de excitação à uma razão de aproximadamente 1 meV por década de aumento na excitação.

A interpretação para este deslocamento é que a concentração de portadores livres criados pelo bombeamento ótico atua como uma blindagem na atração Coulombiana entre o elétron e o buraco, reduzindo a sua energia de ligação e conseqüentemente aumentando a energia de emissão.

Cálculos teóricos, levados a efeito por Albers (24) e Gay (25) mostram tais reduções de energia de ionização do exciton por efeito de blindagem mas estas teorias não permitem comparações quantitativas com os valores experimentais.

### I - 5 - Excitons ligados.

Sob certas condições, a energia de ligação de um exciton pode ser aumentada pela presença de um defeito da rede, como por exemplo, uma impureza neutra ou ionizada.

A energia é o critério fundamental que determina se um exciton pode ou não se ligar a uma impureza. Se a energia total do sistema for reduzida (aumento na energia de ionização do exciton) quando o exciton está na vizinhança da impureza então o exciton se torna "ligado" à esta impureza.

À luz da aproximação da massa efetiva, o critério fundamental da energia pode ser traduzido em restrições nos parâmetros das massas efetivas dos elétrons e buracos participando da formação do complexo.

Cálculos detalhados foram levados a efeito por Hopfield (26), Sharma e Rodrigues (27) e a conclusão é que no GaAs os excitons podem se ligar tanto a doadores como a aceitadores neutros ou ionizados.

A energia de emissão correspondente à aniquilação destes excitons no GaAs será dada por:

$$\hbar\omega (X_{D^0}) = E_G - E_X - 0,13 E_D$$

$$\hbar\omega (X_{D^+}) = E_G - E_D - 0,06 E_D$$

$$\hbar\omega (X_{A^0}) = E_G - E_X - 0,07 E_A$$

$$\hbar\omega (X_{A^-}) = E_G - E_A - 0,4 E_A$$

Da aproximação da massa efetiva e do átomo de hidrogênio temos os valores:

$$E_X = 4,4 \text{ meV} \quad E_D = 5,2 \text{ meV} \quad E_A = 34 \text{ meV}$$

Considerando a energia da banda proibida como sendo 1,5200 eV, obtemos as seguintes energias de emissão para os excitons no GaAs:

$$\hbar\omega X_{D^0} = 1,5149 \text{ eV}$$

$$\hbar\omega X_{D^+} = 1,5145 \text{ eV}$$

$$\hbar\omega X_{A^0} = 1,5132 \text{ eV}$$

Considerando  $\hbar\omega E_x = 1,5156 \text{ eV}$  e a transição doador-banda em  $\hbar\omega (D - B) = 1,5148 \text{ eV}$  temos teoricamente cinco transições ocorrendo em uma faixa de energias bastante próximas da banda proibida.

Estes valores teóricos não são quantitativamente precisos devido à complexidade da estrutura da banda de valência deste semiconductor mas servem para dar uma primeira idéia da estrutura de níveis existentes nesta região de energias no GaAs.

### I - 6 - Transição banda-impureza.

A transição de portadores de uma banda para níveis de impurezas próximas à banda oposta, gera uma linha de emissão cuja forma é passível de ser estudada analiticamente com relativa facilidade.

Eagles (28) calculou a forma da banda desse tipo de emissão obtendo o seguinte resultado:

$$I(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_G + E_I)^{\frac{1}{2}} \exp[-(\hbar\omega - E_G + E_I) / kT]$$

onde  $E_I$  é a energia de ionização da impureza considerada.

Esta equação se ajusta bem às bandas dos espectros de GaAs levemente dopado com aceitadores simples. A concordância entre a teoria e o experimento é excelente principalmente no pico e na parte de alta energia da banda (29).

Para as transições doador-banda, a situação se complica, devido à pequena energia de ionização destas impurezas e também da incerteza na determinação precisa desta energia para o GaAs.

A região de energia do espectro onde está localizada a linha resultante da emissão devida a esta transição nos cristais puros, apresenta muitos outros picos que podem se sobrepor a este e alterar sua forma, tornando impossível qualquer análise teórica.

Para dopagens moderadas, a forma desta linha é também alterada pela formação de uma banda de energia da impureza em lugar do nível único.

Além desses níveis simples, isto é "hidrogênicos", frequentemente aparecem no GaAs níveis aceitadores profundos, devidos principalmente à presença de metais de transição como impureza.

Estas impurezas evidentemente não podem receber o mesmo tratamento teórico dado às impurezas rasas. Não existe presentemente uma teoria com a

qual se possa calcular com precisão as propriedades óticas induzidas por estas impurezas nos semicondutores.

### I - 7 - Transição Doador-Aceitador.

A energia do foton emitido em uma transição doador-aceitador, é da da por (29):

$$\hbar\omega = E_G - (E_A + E_D) + \frac{q^2}{\epsilon r} + f(r)$$

O termo  $\frac{q}{\epsilon r}$  representa a contribuição da energia de interação Coulombiana entre as impurezas, onde  $r$  é a distância que separa o par de impurezas considerado.

A função  $f(r)$  é um fator de correção, devido à aproximação feita ao se considerar uma interação Coulombiana simples, entre duas cargas pontuais imersas em um meio de constante dielétrica  $\epsilon$ . Mesmo este fator sendo importante para transições entre pares próximos, esta correlação não será considerada no presente trabalho.

Como as posições possíveis para as impurezas são determinadas pela rede cristalina,  $r$  varia descontinuamente.

Para transições de pares próximos ( $r \gtrsim 40 \text{ \AA}$ ), o espectro deve apresentar linhas estreitas, separadas por incrementos de energia proporcionais ao aumento da interação Coulombiana, em virtude das posições relativas entre as impurezas.

Para transições de pares distantes, os incrementos dos valores possíveis de  $r$  na rede cristalina, tornam-se cada vez menores, fazendo com que as linhas provenientes destas transições se sobreponham, formando um espectro contínuo.

A transição entre pares distantes é menos provável do que a transição entre pares próximos; portanto, a intensidade de emissão deve aumentar com a diminuição da distância entre os pares. Entretanto, o número de recom-

binações possíveis entre os pares, decresce com a diminuição de  $r$ . Deve-se esperar, portanto, que o espectro de emissão tenha um valor máximo para os valores médios de  $r$ .

A porção discreta do espectro de emissão da transmissão D-A, só foi conseguida experimentalmente em poucos materiais e, dentre eles, o GaP (30). Para se observar esta parte do espectro, é necessário que a soma das energias de ionização do doador e do aceitador seja maior do que a energia de interação Coulombiana, no caso de pares próximos, pois, não sendo satisfeita esta condição, as energias dos fótons emitidos nestas transições, serão maiores do que a banda proibida do cristal e, neste caso, estas recombinações serão mascaradas pelas transições banda-banda.

Uma característica importante deste tipo de recombinação é que o tempo de decaimento das transições é função da distância entre os pares de impurezas.

Considerando-se que a probabilidade de recombinação e, portanto, o inverso do tempo de vida do portador ligado à impureza é proporcional ao quadrado do recobrimento das funções de onda destes centros, as transições de pares distantes (menor energia), terão um tempo de recombinação maior do que as transições entre pares próximos.

Dentre todas as transições, a transição D - A é a que tem maior probabilidade de ocorrência com a emissão simultânea de fonons. Essa recombinação ocorre entre pares de impurezas inicialmente neutras, sendo que a própria transição as torna ionizadas.

Deste modo, durante a transição, aparece entre o par de impurezas, uma variação da força de atração Coulombiana, que obriga estes centros a uma readaptação de sua posição em relação à rede cristalina. Isto significa um deslocamento  $\Delta x$  dos centros em relação à posição de equilíbrio da situação original. Esta readaptação é feita às custas da emissão de um ou mais fonons

e embora todos os seis tipos de fonons possam participar da transição, o fonon  $L - 0$  é geralmente favorecido, pois é o que produz maior campo de polarização, significando uma mudança maior no potencial, por unidade de deslocamento.

A única evidência inquestionável da presença de uma recombinação do tipo doador-aceitador em um espectro de luminescência, é a observação da análise das linhas discretas de emissão (29) consequentes das transições entre os pares de impurezas com diferentes espaçamentos entre si, tais como as apresentadas nos espectros do GaP (30).

Como estas linhas não ocorrem no GaAs, alguns métodos menos definitivos podem ser empregados para a identificação de uma banda causada por recombinações do tipo doador-aceitador, como proposto por R.C.C. Leite (31).

Estes métodos são:

- a - Mudanças que ocorrem na forma e posição da banda em função da temperatura da amostra,
- b - O estudo da dependência da forma e posição da banda, em função da intensidade de excitação,
- c - Medidas do tempo de decaimento da transição,
- d - Espectroscopia resolvida em tempo, isto é, o estudo do espectro de emissão tomado algum tempo após uma excitação pulsada e bastante rápida.

As bandas doador-aceitador e banda-aceitador não diferem muito em energia, estando bastante próximas uma da outra no espectro de emissão do GaAs.

Geralmente não existe uma só espécie de doador e/ou aceitador no

crystal, provocando então o aparecimento de várias bandas devidas a estes dois mecanismos de recombinação.

O método proposto em (31) nos permite diferenciar entre as transições devidas às várias espécies de impurezas e aos dois mecanismos tal como mostrado em (32, 33).

Os aceitadores profundos também podem realizar transições com os doadores e com os elétrons livres.

Schairer e Schmidt (34) estudaram cuidadosamente estas emissões no GaAs fracamente dopado com Mn e chegaram à conclusão que existe uma concordância razoável entre as formas das bandas previstas teoricamente por Eagles (B - A) e Lorentz (D - A).

O fato da fórmula de Eagles, derivada para aceitadores "hidrogênico", descrever satisfatoriamente o comportamento do Mn, que é um aceitador profundo, parece residir na baixa temperatura em que as medidas foram efetuadas.

Nesta condição, a forma da linha é determinada principalmente pela distribuição dos elétrons na banda de condução.

Como esperado, a concordância do cálculo teórico com o espectro da recombinação D-A não é tão boa como no caso da transição B-A.

Estas são as transições que trataremos neste trabalho. Muitos outros tipos de recombinação ocorrem no GaAs.

As dificuldades encontradas nos cálculos e modelos teóricos necessários para a compreensão dos fenômenos de emissão, não permitiram o desenvolvimento suficiente da teoria de maneira a se poder comparar quantitativamente a teoria com o experimento.

## CAPÍTULO II

### CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

#### II - 1 - INTRODUÇÃO

Até o início da década de 60, o GaAs monocristalino somente era crescido a partir da fusão do composto. Os melhores cristais eram obtidos pelos métodos de Czochralski, Bridgman horizontal e "zona flutuante".

Estas técnicas de crescimento já se encontravam bastante aperfeiçoadas e eram usadas intensivamente para obtenção de Ge e Si. Os monocristais obtidos eram praticamente livres de defeitos e impurezas, apresentando ótimas qualidades tanto elétricas como óticas.

No caso do GaAs que, na época, era considerado um dos semicondutores compostos dos mais promissores, as tentativas de aplicação destes métodos de crescimento sempre esbarravam em dificuldades tecnológicas devido a algumas das propriedades físicas deste material, a saber:

- a - A alta temperatura de fusão do composto ( $1238^{\circ}\text{C}$ ) exigindo para o cadinho, materiais refratários inertes extremamente puros (quartzo e grafite) de modo a minorar a contaminação e também fornos de crescimento mais robustos e sofisticados.
- b - A pressão de dissociação do composto é da ordem de 1 atm na temperatura de fusão. São necessárias técnicas para compensar a constante dissociação e o conseqüente transporte de As através da fase de vapor para regiões de menor temperatura no sistema.
- c - A alta pressão de vapor de As, que é da ordem de 1 atm a  $610^{\circ}\text{C}$ , exige o aquecimento das paredes da câmara de crescimento, no míni

mo a esta temperatura, para se evitar a perda de As por condensação.

Tomando em consideração estes fatores foram feitas diversas adaptações nos métodos de crescimento já citados por vários pesquisadores.

A técnica de "zona flutuante", cujas vantagens são:

- a - Ausência de cadinho, que pode contaminar o líquido fundido.
- b - Simultaneamente com o crescimento, o material pode ser purificado pelo método de "resfriamento por zona".

Foi adaptada para o crescimento de GaAs por Whelan (35) resultando cristais de boas qualidades (que serão discutidas a seguir).

Com essa técnica consegue-se cristais tipicamente cilíndricos de 6 mm de diâmetro por 20mm de altura.

O puxamento pelo método de Czochralski a partir do líquido fundido, estequiométrico exige a pressurização da câmara de crescimento ou outro método para se prevenir a evaporação do As dissociado, tal como a cobertura do líquido fundido por um líquido inerte.

Vários artifícios foram desenvolvidos, como o puxador magnético de Gremmelmaier (36), o puxador em forma de seringa hipodérmica descrito por Moody e Kolm (37) e o método de encapsulamento líquido por  $B_2O_3$  como aplicado por Mullin e outros (38) ao GaAs. Este método tem ainda a vantagem de produzir cristais praticamente livres de deslocamentos pelo processo de "necking down" descrito por Sternemann e Zimmerli (39), tal como feito para Ge e Si. Com este método de crescimento consegue-se cristais tipicamente cilíndricos com 30mm de diâmetro por 60mm de altura.

No método de Bridgman horizontal para o GaAs, o líquido fundido, contido em um cadinho de quartzo ou grafite, move-se através de um gradiente de temperatura de maneira a iniciar a nucleação em uma das extremidades e o cres

cimento prossegue através do líquido.

Desta maneira mono cristais podem ser obtidos sem sementes de GaAs. O composto pode ser sintetizado no próprio sistema de crescimento colocando-se Ga no cadinho e suficiente quantidade de arsênico no lado oposto da ampola de quartzo evacuada e selada. Colocando-se a ampola em um forno horizontal de duas zonas, com a extremidade que contém o As em  $620^{\circ}\text{C}$  e o Ga a  $1240^{\circ}\text{C}$ , há a reação formadora do composto.

Consegue-se com este método crescer monocristais de secção reta semi circular de 20mm por 40mm e de comprimento da ordem de 60 a 80 mm, com densidade de deslocções bastante baixas, da ordem de  $10^3$  por  $\text{cm}^2$

Para qualquer um destes métodos os mono cristais mais puros que se pode obter contêm da ordem de  $10^{16}$  impurezas por  $\text{cm}^3$  e são geralmente tipo n. Levando-se em conta que, teoricamente, o GaAs intrinseco a temperatura ambiente deveria apresentar  $N_a = N_d \approx 10^{12}$  a  $10^{13}$  portadores por cm, as impurezas residuais dos métodos de crescimento ainda dominam completamente os processos óticos e elétricos deste semiconductor.

Esta alta concentração de defeitos e impurezas residuais no material monocristalino é causada em parte pela temperatura muito alta do crescimento. A contaminação do líquido fundido pelo cadinho ou pelas impurezas nele contidas é bastante favorecida nestas temperaturas.

Além disso, as paredes da câmara de crescimento liberam suas impurezas voláteis e os gases adsorvidos devido ao efeito da temperatura, aumentando as chances de contaminação.

Outro fator que contribui para a formação de defeitos no material crescido na temperatura do ponto de fusão é que este se solidifica com uma deficiência de átomos de Ga(40). Esta deficiência pode gerar concentrações de vacâncias de Ga estimadas em  $10^{17}$  a  $10^{19}$  por  $\text{cm}^3$ (41). Apesar de este número ser reduzido pelo resfriamento, uma densidade considerável de vacâncias de Ga, ain

da permanecem, podendo ainda estas vacâncias formarem centros complexos se associadas a outras impurezas.

O crescimento de mono cristais de GaAs de alto grau de pureza e perfeição cristalina se faz necessário pois uma grande parte dos dispositivos eletrônicos construídos com este material necessita de quantidades controladas de dopantes da ordem de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

O número de defeitos residuais dos cristais destinados a este uso deve ser menor do que  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para que as propriedades elétricas e/ou óticas induzidas no cristal pelos dopantes intencionais possam ser por estes controlados.

Dispositivos eletro-óticos como LED'S e Lasers devem ser construídos com materiais que, além das severas restrições às impurezas residuais, devem ter a estrutura cristalina a mais perfeita possível de maneira a minimizar os centros de recombinação não radiativa, para uma alta eficiência de emissão luminosa.

Por mais apropriado que seja nenhum dos métodos de crescimento citados possibilita a obtenção de cristais com viabilidade de uso em alguns dos sofisticados dispositivos existentes atualmente.

## II - 2 - CRESCIMENTO EPITAXIAL

Proposta e realizada pela primeira vez por Nelson(42) em 1963, a deposição de camadas semicondutoras pelo método epitaxial a partir da fase líquida (L.P.E.) se tornou uma técnica valiosa para a preparação de GaAs para o uso em dispositivos eletro-óticos.

Basicamente a L.P.E. envolve a nucleação da fase sólida gerada em uma solução submetida a um resfriamento contínuo.

Se a solução estiver em contato com um substrato monocristalino cuja constante da rede seja aproximadamente igual à do material que está se precipitando, a nucleação deste na superfície do substrato forma uma camada que é uma extensão do corpo monocristalino do substrato.

Sendo este tipo de crescimento realizado a temperaturas sensivelmente menores que a temperatura de fusão do GaAs todos os inconvenientes dos métodos de crescimento a partir da fusão são eliminados. É notório o fato de que sistemas rudimentares de crescimento L.P.E. produzem camadas com propriedades óticas e elétricas iguais ou melhores que os mais modernos e sofisticados sistemas de crescimento a partir da fusão.

## EQUIPAMENTO UTILIZADO

As camadas estudadas neste trabalho foram crescidas na Bell Telephone Labs, Murray Hills, N.J. e na UNICAMP. Exceto ligeiras diferenças no controle de temperatura do reator epitaxial, os dois sistemas de crescimento eram idênticos. Descreveremos aqui somente o sistema e o processo por nós usado na UNICAMP.

O coração do sistema é constituído por um forno de três zonas de 90cm de comprimento com um vão central de 5cm de diâmetro. (figura II-1).

A temperatura de cada zona é controlada individualmente com uma estabilidade de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  na faixa de temperaturas em interesse para o crescimento.

O controlador da zona central é programável podendo aumentar ou diminuir a temperatura desta zona. Esta variação da temperatura é geralmente linear em função do tempo.

A temperatura de cada zona é ajustada para que o gradiente de temperatura horizontal, em  $800^{\circ}\text{C}$  na região central do forno, seja menor que  $0,1^{\circ}\text{C}$  em pelo menos 90% da extensão do bote.

A realimentação eletrônica incorporada no controlador de temperatura, ("Proportional band", "Rate", "Reset") é regulada de modo a compensar a inércia térmica das três zonas do forno e o retardo no aquecimento do bote. Consegue-se assim que a variação de temperatura no bote seja feita em regime de amortecimento crítico sem o aparecimento de sobreexcitação ( $0,2^{\circ}\text{C}$  máximo), o que seria prejudicial aos nossos crescimentos.

A câmara de crescimento é constituída por um tubo de quartzo fundido. Suas extremidades são vedadas por terminações removíveis de aço inoxidável com "O-rings". Estas terminações possuem passantes, também vedados com "O-rings", para a introdução do termopar e de varetas de quartzo. Estas varetas servirão para a adição de dopantes nas soluções e para efetuar o deslocamento das sementes sob a solução.

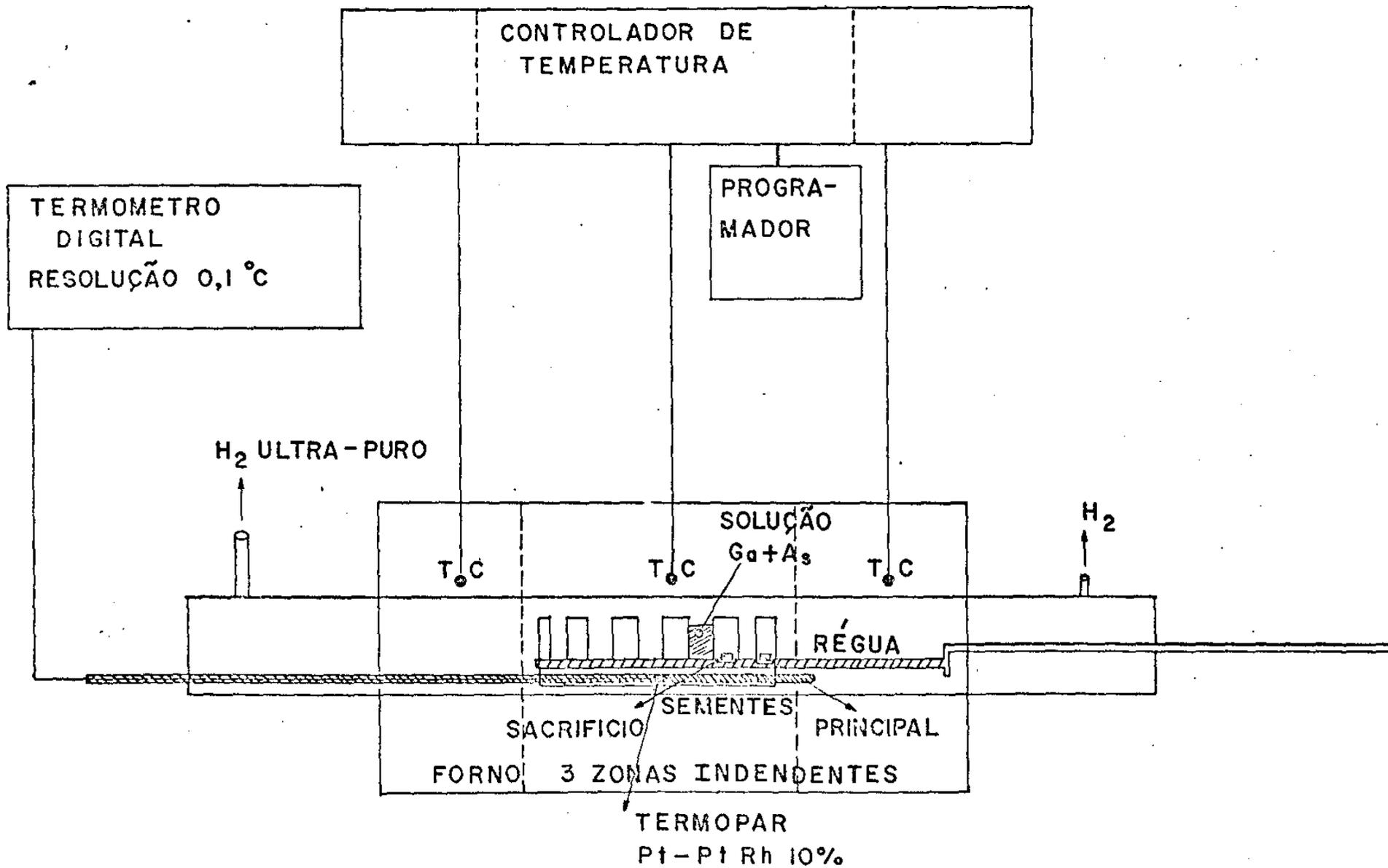


FIG. II-1

A atmosfera da câmara de crescimento é hidrogênio ultra puro corrente, pré-purificado por difusão em liga de Pt-Pd. Tanto a câmara como o encanamento e válvulas associadas, são periodicamente testados para a verificação de vazamentos.

Neste teste é usado um detetor de fugas a espectrômetro de Hélio e o sistema é considerado próprio para o crescimento se a fuga total na câmara de crescimento for inferior a  $10^{-11}$  STD cc/seg. Nestas condições, a quantidade de oxigênio no interior da câmara durante o crescimento é menor que 0,1ppm.

O bote utilizado em nosso sistema, foi usinado na forma necessária de uma barra de grafite ultra-puro de alta densidade. Como o sistema foi projetado visando a fabricação de Lasers de GaAs -  $\text{GaAl}_x\text{As}_{1-x}$  de dupla-heteroestrutura, o bote possui seis compartimentos. Este tipo de bote permite a deposição sequencial de várias camadas com diferentes composições e dopagens durante um só ciclo de crescimento.

As sementes são colocadas em dois recessos da régua que desliza no interior do bote. Antes do crescimento, as sementes são mantidas em uma área fora dos reservatórios e com suas superfícies cobertas pelo corpo do bote.

As soluções por nós utilizadas consistem de Ga com grau de pureza 6N e GaAs policristalino nominalmente puro ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) em quantidade suficiente para saturar o Ga em uma temperatura pouco superior à temperatura de crescimento ( $800^\circ\text{C}$ ). In 4N foi usado como dopante.

Todas as camadas foram crescidas sobre substratos semi-isolantes do tipo pados com Cr, cortados na face 100.

Os substratos eram, imediatamente antes do crescimento, polidos quimicamente em uma solução Br - metanol ( $\sim 0,1\%$ ) até atingirem a espessura desejada.

A técnica da régua deslizante, permite-nos o uso de duas sementes. A primeira, chamada de sacrifício, serve para estabilizar a parte inferior das

soluções, de maneira que a segunda semente, a principal, faça contato com a solução do ponto exato de saturação para começar o crescimento.

Para prevenir a supersaturação excessiva das soluções durante o abaixamento da temperatura, o GaAs é adicionado sempre em quantidades maiores do que a necessária para a saturação da solução. Desta maneira, pedaços de GaAs policristalinos, ficam flutuando sobre a solução durante o crescimento.

Esta é a principal razão do rigoroso contrôle no aumento da temperatura do bote durante a introdução deste na câmara de crescimento.

Se houver um "overshoot" na temperatura maior que 1° ou 2°C a solução estará super saturada antes do crescimento, resultando em camadas com morfologia deficiente.

Antes da deposição epitaxial, o bote, já carregado com as sementes e o Ga, é mantido na zona de crescimento durante pelo menos três horas a 805°C.

Após este período, o bote é retirado da zona quente do forno e, após seu resfriamento a temperatura ambiente, o GaAs e os dopantes são adicionados a solução. Como estes materiais estão armazenados em um reservatório no interior da câmara de crescimento, não é necessária sua abertura para esta operacção.

O bote volta novamente a zona aquecida e lá é mantido por um novo periodo de pelo menos três horas, para a dissolução e homogeneização dos sólidos no solvente.

Uma longa haste de quartzo, que desliza em uma conexão hermética, nos permite mover a regua pelo lado de fora do tubo de quartzo. No momento apropriado, a semente de sacrifício é colocada em contato com o fundo do líquido contido no reservatório.

Esta situação é mantida durante aproximadamente meia hora para que se complete a estabilização da parte inferior do líquido e a temperatura é então reduzida numa razão constante de 0,25°C/min.

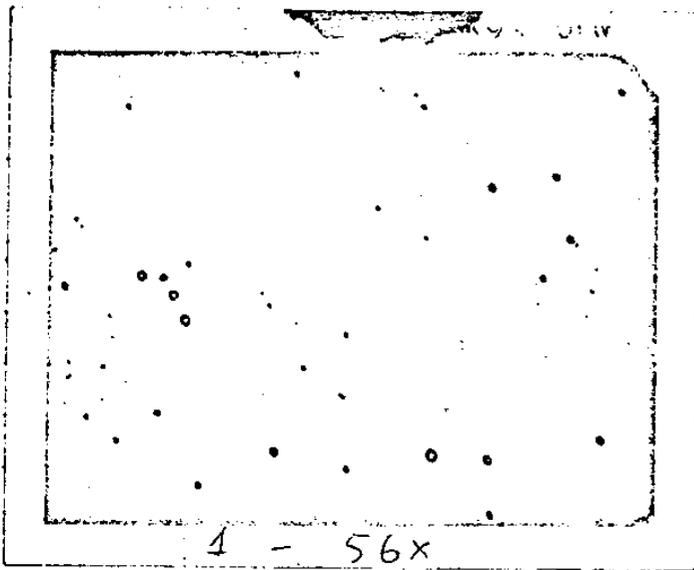
Ao se atingir a temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$ , a régua é empurrada até que a semente principal fique completamente em contato com a solução. O crescimento é continuado até que a camada crescida atinja a espessura desejada ( $10\mu\text{m}$ ).

Terminado o crescimento, o bote é retirado da câmara de crescimento e as sementes são analisadas quanto à morfologia, propriedades elétricas e óticas.

As camadas obtidas têm geralmente aspecto especular quando vistas a olho nu mas, quando analisadas em um microscópio metalográfico, sua superfície apresenta dois tipos de defeitos:

- a - Um conjunto de linhas extremamente finas que cobre toda a camada, sempre paralelas entre si e perpendiculares ao movimento da régua. Estas linhas são atribuídas ao "menisco" que se forma na interface entre a semente sólida e a borda da solução e que em vez de deslizar continuamente, "pula" em intervalos regulares durante o movimento da régua.
- b - Minúsculos pontos espaçados ao acaso que atribuímos a partículas de grafite despreendidas do bote.

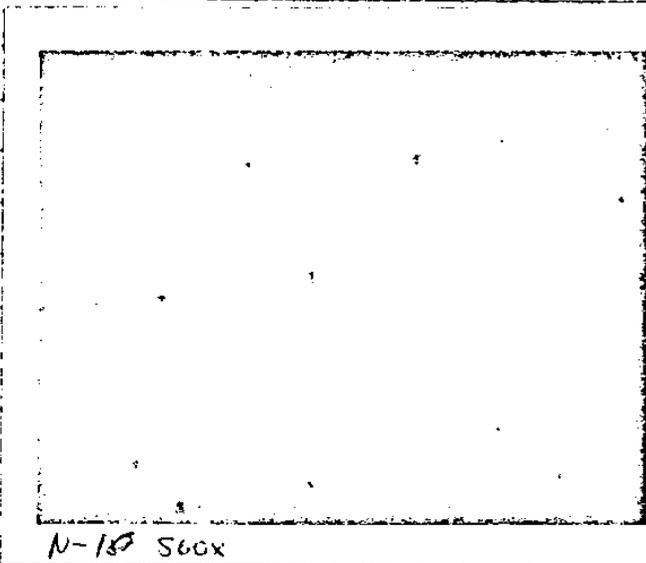
As superfícies das camadas são tipicamente como mostra a figura II-2 para a amostra  $P_1$ .



MONOCAMADA EPITAXIAL  
SUPERFICIE

AUMENTO 56x

1 - 56x

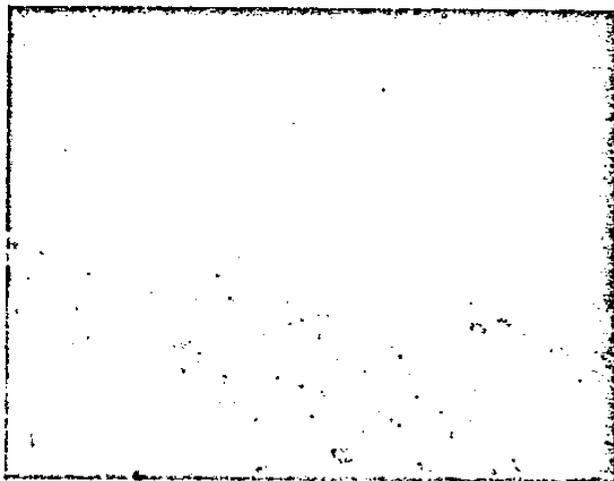


SUPERFICIE

AUMENTO 560x

N-18 560x

AMOSTRA P-1



SECCÃO TRANSVERSAL

AUMENTO 1100x

ESPESURA DA CAMADA =  $8\mu$

1 1100x

FIGURA II-2

### II-3 - O ARRANJO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA

Todos os espectros aqui referidos, foram obtidos a uma temperatura de 2°K com a amostra colocada no interior de um criostato de He líquido de imersão. O He líquido contido na câmara de medida era bombeado até se tornar super-fluido.

O feixe de luz proveniente de um laser de  $A_r$ , passava por um modulador mecânico funcionando na frequência de 133 Hz e era focalizado na amostra por um sistema ótico constituido por uma lente cilíndrica e uma lente esférica (figura II-3).

O propósito da lente cilíndrica era abrir o feixe do laser na direção vertical e, no lugar de um ponto de excitação ótica no cristal, obtínhamos uma linha luminosa de 3 ou 4mm de altura na superfície do cristal.

Esta linha era focalizada sobre a fenda do espectrômetro com uma lente colimadora de 5cm de distância focal e  $f/d = 1.2$ .

A introdução da lente cilíndrica neste sistema de medida melhorou sensivelmente a relação sinal-ruído do equipamento eletrônico, possibilitando-nos a tomada de espectros com intensidades de excitação tão baixas quanto 2 mW/cm<sup>2</sup>. Esta intensidade era variada por um conjunto de filtros de densidade neutra.

O feixe do laser era estabilizado em uma potência fixa de 100 mW com variações menores que 1%.

Próximo à saída do laser, foi colocado um prisma para difratar os fótons com energia diferente da energia da emissão estimulada, provenientes principalmente da luminescência da descarga gasosa no tubo do laser. Devido às baixas excitações usadas e à alta sensibilidade dos instrumentos de detecção, poderia haver a possibilidade destas linhas se apresentarem nos espectros, se esta precaução não fosse tomada.

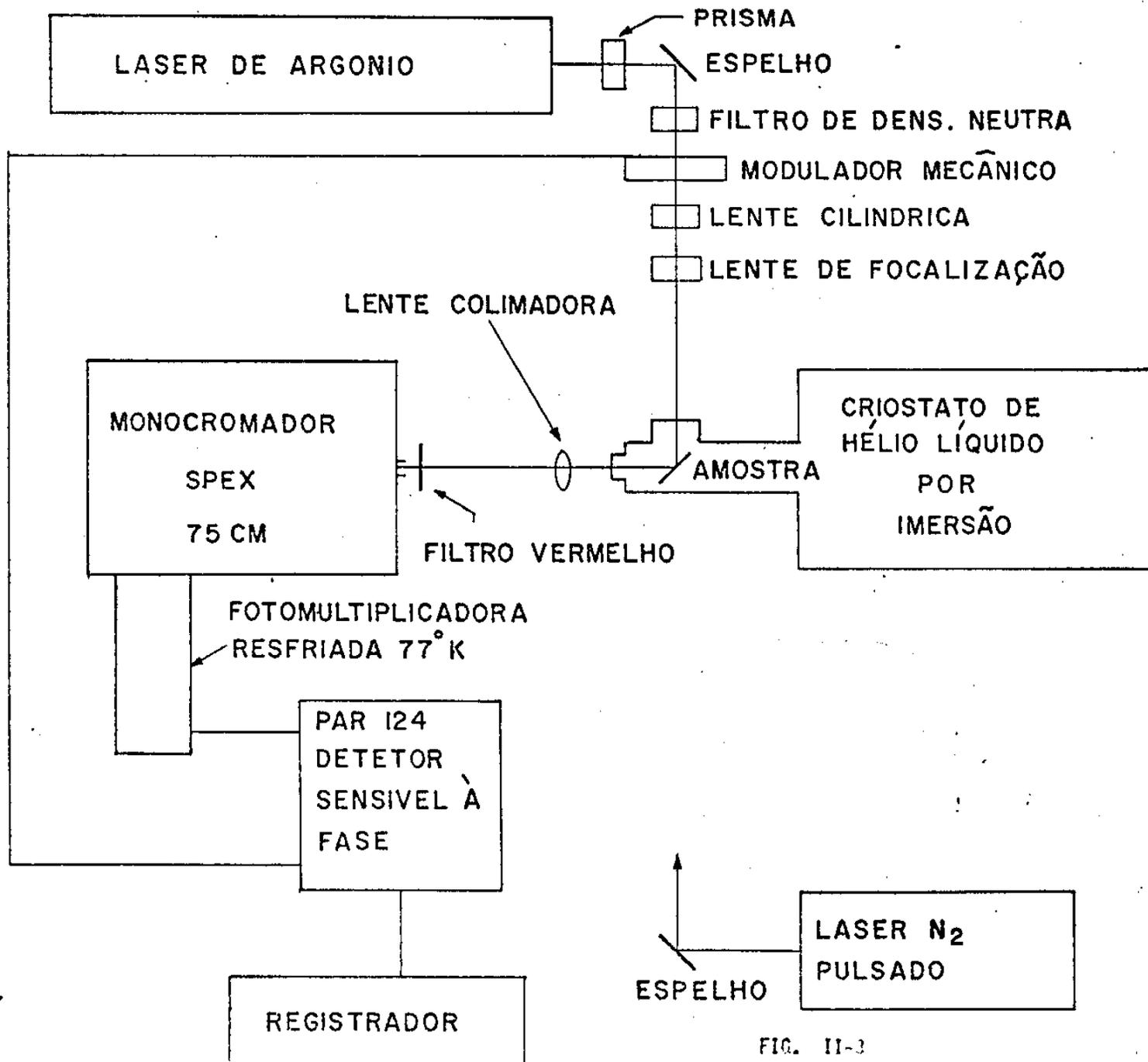


FIG. II-3

A fenda do espectrômetro era precedida de um filtro vermelho com corte em  $6.500\text{\AA}$ .

A finalidade deste era impedir a entrada de fótons na região do visível e ultra violeta no espectrômetro, os quais, por efeito de difração de ordens mais elevadas na rede, poderiam produzir sinais espúrios nos espectros obtidos.

Depois de analisada por um monocromador SPEX de  $0,75\text{ cm}$ , a luz incidia no fotocatodo de uma fotomultiplicadora que podia ser uma S1, para as medidas das bandas de luminescência devidas ao Mn em  $1,40\text{ eV}$ , ou uma RCA C31034 para as medidas das recombinações excitônicas em  $1,51\text{ eV}$ . As duas fotomultiplicadoras eram resfriadas à temperatura do  $\text{N}_2$  líquido.

O fotocatodo de GaAs da RCA C31034, possui uma eficiência quântica bem maior que a S-1 na região de  $1,51\text{ eV}$ , caindo rapidamente a partir de  $1,45\text{ eV}$ . As bandas da recombinação excitônica e das recombinações doador-aceitador-raço, possuem energia ligeiramente acima do limiar de detecção deste tipo de fotocatodo. Os espectros obtidos com este arranjo, podiam ser feitos com intensidades de excitação de pelo menos dez vezes menor que as usadas no caso da detecção ser feita com um fotocatodo tipo S-1.

A resolução do analisador não foi testada com um doublet como é convencional.

Entretanto, a linha de  $8716,7\text{\AA}$  de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão, que era utilizada para a calibração em energia do espectrômetro, sempre apresentava uma meia largura da ordem de  $0,5\text{\AA}$ , para as aberturas das fendas utilizadas durante as tomadas dos espectros da recombinação excitônica.

Estimamos portanto que a resolução total do sistema nestas condições seja pouco menor que  $1\text{\AA}$ .

A resolução para a tomada dos espectros das recombinações envolvendo os níveis profundos provocados pela introdução do Mn, era da ordem de  $3\text{\AA}$ .

Não foi feita nenhuma correção nos espectros, devido à sensibilidade-espectral das fotomultiplicadoras usadas.

Com o uso de calibrações periódicas no espectrômetro, a precisão absoluta nas medidas da energia dos fótons é da ordem de 0,1 meV. Entretanto, foram observados deslocamentos nos espectros das diferentes amostras que podiam chegar a até 0,3 meV. Este fato já havia sido notado anteriormente(43) e os valores em energia que atribuímos aos vários picos obtidos, são uma média dos valores encontrados nos diferentes espectros.

A saída da fotomultiplicadora alimentava um amplificador sensível à fase P.A.R. modelo 124.

Além de mantermos o cabo de conexão o mais curto possível, fomos obrigados a reduzir a impedância de entrada do amplificador para 10 k $\Omega$ . Isto foi necessário para que a frequência de corte inferior do sistema de acoplamento entre a fotomultiplicadora e o amplificador se tornasse da mesma ordem da frequência de modulação evitando-se assim perda de sinal.

O nível de tensão foi conseqüentemente reduzido em relação ao que poderia ser obtido, usando-se uma carga de 100 M $\Omega$  (Entrada do Lock-in) para a fotomultiplicadora. Não havendo praticamente nenhuma alteração na relação sinal-ruído, preferimos usar este expediente do que apelar para meios mais complicados, tais como o uso de um amplificador com F.E.T. ligado diretamente na saída da fotomultiplicadora.

Foram também realizadas medidas com altas intensidades de excitação, usando-se um laser de N<sub>2</sub> pulsado. Neste caso, o sinal era detectado por um amplificador "Box-car". Experimentalmente, selecionamos a combinação entre impedância de entrada do amplificador e tempo de abertura do "gate" que proporcionasse o maior sinal possível de saída. Assim, pudemos variar quase três décadas a intensidade de excitação neste caso.

Como estes espectros são bastante sensíveis à tensões mecânicas na

amostra, estas eram coladas a um bloco de cobre com a aplicação de uma pequena gota de borracha de silicone ou graxa de vácuo em um dos cantos. Foram feitos alguns espectros com as amostras presas com uma mola, exercendo o mínimo de pressão necessária para mantê-las fixas, não tendo havido mudanças apreciáveis nas bandas de emissão.

Para a transformação dos valores dos comprimentos de onda no ar ( $\text{\AA}^0$ ) em energia (eV) usamos os valores:

$$E = \frac{h c}{n \lambda}$$

$$h c = 12399 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^0 \quad n = 1,00027$$

$$E \text{ (eV)} = \frac{12396}{\lambda \text{ (\AA}^0\text{)}}$$

## 2- IV - O ARRANJO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS HALL

Usamos para a determinação das propriedades elétricas dos cristais um arranjo convencional para medidas de efeito Hall, utilizando campo de indução magnética constante e detecção em corrente contínua.

Um eletro-ímã Varian, produzia um campo de indução magnética constante de  $0,4 \text{ W/m}^2$  e uniforme em uma região pelo menos dez vezes maior que as dimensões da maior amostra utilizada.

A amostra era presa a um suporte de cobre no interior de um criostato cuja temperatura podia ser abaixada até  $77^{\circ}\text{K}$  pela imersão em nitrogênio líquido.

Todas as medidas a  $77^{\circ}\text{K}$  eram realizadas com a amostra mergulhada no  $\text{N}_2$  líquido.

Para a obtenção dos valores de  $\mu$  e  $R_H$  em função da temperatura, o  $\text{N}_2$  líquido era retirado do criostato e as medidas feitas enquanto a amostra esquentava naturalmente até a temperatura ambiente. A temperatura da amostra era monitorada por um termopar montado no bloco de cobre bastante perto da amostra.

Um ciclo típico de elevação de temperatura levava de quatro a cinco horas para se completar, proporcionando um intervalo de tempo bastante razoável para o equilíbrio térmico entre a amostra e o suporte e também para as leituras das medidas no sistema ponto por ponto.

A corrente elétrica era injetada entre dois contatos e a diferença de potencial nos outros dois contatos era medida por meio de um eletrômetro.

Para evitar efeitos não ôhmicos e de simetria nos contatos, a corrente era invertida, assim como os contatos de tensão e corrente, sendo a tensão medida novamente em cada caso.

Tomamos sempre os valores médios para os cálculos e geralmente os valores obtidos eram bastante próximos.

Os contatos nas amostras foram feitos nas geometrias propostas pelo método de Van der Pauw. Quatro pequenos contatos colocados nas bordas das amos-

tras produziam praticamente o mesmo resultado, quer as camadas estivessem cortadas na forma de um "trevo de quatro folhas" ou não.

Para as camadas altamente dopadas, o contato feito pelo "alloy" término de uma bolinha de Índio puro na superfície da amostra mostrou ótimas qualidades ôhmicas em toda a região de temperatura utilizada.

Devido à simplicidade deste método, resolvemos adotá-lo para as amostras menos dopadas. Neste caso a obtenção de contato ôhmicos era mais crítica e a operação de "alloy" era repetida várias vezes até que os testes mostrassem - que os contatos ôhmicos eram confiáveis em toda a região de temperatura usada nas medidas.

Somente a amostra menos dopada revelou uma transição de contacto ôhmico para não-ôhmico à uma temperatura de 90<sup>0</sup>K apesar de repetidos "alloys" nos contatos. Nesta amostra não foram consideradas as medidas feitas abaixo desta temperatura.

Os valores da resistividade e da constante de Hall eram determinados em função da temperatura desde 77<sup>0</sup>K até 300<sup>0</sup>K. Com a ajuda de um modelo teórico onde é levada em consideração a degenerescência da banda de valência deste semicondutor em  $\vec{k} = 0$ , foram determinados os valores do número de portadores livres ( $n$ ) da concentração de aceitadores ( $N_a$ ) e da concentração de doadores ( $N_d$ ) para as diversas amostras. O modelo teórico aplicado está descrito detalhadamente na referência(49).

### CAPÍTULO III

#### DESCRIÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

##### III - 1 - Propriedades Elétricas

Periodicamente são realizados em nossos sistemas, crescimentos de camadas de GaAs puras no intuito de se testar o grau de "limpeza" do sistema de crescimento.

Nestas camadas, crescidas sem dopagem intencional são feitas rotineiramente, medidas Hall a 77°K e 300°K. Conhecendo-se o número de portadores e a mobilidade destes podemos determinar aproximadamente o número total de impurezas residuais ionizadas ( $N_A + N_D$ ) introduzidas nas camadas pelo sistema de crescimento em si.

As camadas crescidas sem dopagem são consistentemente tipo n. Como o processo de espalhamento dos elétrons pelas impurezas ionizadas é o dominante a 77°K, usamos os valores medidos a estas temperaturas em conjunto com as curvas calculadas na figura 3 da referência(44), para a determinação de  $N_A + N_D$ .

Os valores típicos e extremos para n e  $\mu_H$  são:

| Amostra P <sub>1</sub>          |                   | Amostra P <sub>2</sub>          |                  | Amostra P <sub>3</sub>           |                | T K                         |
|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------|----------------------------------|----------------|-----------------------------|
| 77°                             | 300°              | 77°                             | 300°             | 77°                              | 300°           |                             |
| $5 \cdot 10^{15}$               | $6 \cdot 10^{15}$ | $8 \cdot 10^{15}$               | $10^{16}$        | $10^{16}$                        | $10^{16}$      | n cm <sup>-3</sup>          |
| $19 \cdot 10^3$                 | $6 \cdot 10^3$    | $10 \cdot 10^3$                 | $4,5 \cdot 10^3$ | $5 \cdot 10^3$                   | $3 \cdot 10^3$ | $\mu_H$ cm <sup>2</sup> /Vs |
| $\frac{N_A + N_D}{n} \approx 3$ |                   | $\frac{N_A + N_D}{n} \approx 5$ |                  | $\frac{N_A + N_D}{n} \approx 10$ |                |                             |

A amostra P<sub>1</sub> é uma representante do extremo considerado de boa qualidade para as nossas amostras. A título de comparação as mais puras camadas epitaxiais crescidas atualmente em outros laboratórios possuem  $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  e  $\mu_H \approx 150.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , correspondendo a um  $N_A + N_D \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

Tipicamente as camadas crescidas em nossos sistemas possuem um número de portadores livres na faixa entre  $5 \cdot 10^{15}$  a  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Mesmo assim, estas amostras possuem um número total de impurezas bem maior que a concentração de portadores livres, podendo chegar até  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

As impurezas mais prováveis de serem incorporadas no sistema são: Si, O, C, Ge.

Si e Ge são impurezas anfótericas em GaAs podendo dar origem a doadores e aceitadores simultaneamente. Existe bastante controversia a respeito da incorporação do O na rede do GaAs mas parece estar provado que este elemento é responsável pelo menos por um nível doador raso quando presente no material (45, 46, ). Sendo o cadinho de grafite, devemos de antemão esperar a presença de níveis doadores devido ao C em nossas camadas.

A introdução do Mn resultou no aparecimento de um nível aceitador em nossos cristais cujas principais características estão resumidas no quadro I.

| Amostra | P $\text{cm}^{-3}$  |                          | $N_A$<br>$\text{cm}^{-3}$ | $N_D$<br>$\text{cm}^{-3}$ | Mn no<br>reft<br>mg/g | $\mu$<br>300°K          | $E_A$<br>meV |
|---------|---------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------|
|         | 300°K               | 77°K                     |                           |                           |                       | $\text{cm}^2/\text{Vs}$ |              |
| # 1     | $7 \cdot 10^{16}$   | $2 \cdot 10^{13}$ (90°K) | $4 \cdot 10^{17}$         | $2 \cdot 10^{17}$         | 0,1                   | 200                     | 79           |
| # 2     | $6 \cdot 10^{17}$   | $2 \cdot 10^{13}$        | $3 \cdot 10^{18}$         | $1 \cdot 10^{17}$         | 0,3                   | 190                     | 79           |
| # 3     | $8 \cdot 10^{17}$   | $5 \cdot 10^{13}$        | $6 \cdot 10^{18}$         | $2 \cdot 10^{17}$         | 1                     | 190                     | 72           |
| # 4     | $2,2 \cdot 10^{18}$ | -                        | $4 \cdot 10^{19}$         | $5 \cdot 10^{17}$         | 1,8                   | 130                     | 73           |
| # 5     | $3 \cdot 10^{18}$   | $9 \cdot 10^{13}$        | $8 \cdot 10^{19}$         | $7 \cdot 10^{17}$         | 4                     | 130                     | 76           |
| # 6     | $3 \cdot 10^{18}$   | $8 \cdot 10^{13}$        | $10^{20}$                 | $10^{18}$                 | 20                    | 160                     | 76           |

Mais informações sobre as medidas Hall nestas camadas estão contidas na referência (49).

Todos os resultados aqui obtidos são coerentes com os encontrados na literatura corrente (47, 48, 49, 50).

Os valores obtidos para as concentrações de portadores livres em função da temperatura mostram que as propriedades elétricas destes cristais são controlados pelo nível aceitador profundo devido ao Mn. O número total de aceitadores aumenta com o aumento da concentração de Mn na solução de crescimento.

As amostras menos dopadas apresentam uma concentração de doadores  $N_d$  residuais razoavelmente constante e da ordem de  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Apesar de ligeiramente maior do que se esperaria pela análise dos dados obtidos nas amostras puras, este valor pode ser considerado como razoavelmente correto.

Com o aumento da dopagem, (amostras #5 e #6) esta quantidade aumenta de quase uma ordem de grandeza. Este efeito não é notado na referência (47) e sugere que doadores adicionais são introduzidos nas camadas pelo Mn metálico usado como dopante, que no caso não era tão puro quanto o usado na referência (47).

Para as pequenas quantidades de Mn usados nas amostras #1 até #4 ( $< 10^{-2}$  at%) o número de doadores introduzidos pela adição do Mn na solução é provavelmente menor que o de impurezas residuais produzido pelo sistema. Para os níveis de dopagens das amostras #5 e #6 ( $\sim 1$  at %) a situação se inverte por causa da quantidade considerável de Mn adicionada à solução.

### III - 2 - Fotoluminescência

#### III - 2a- Amostras puras

As amostras crescidas sem dopagem intencional, apresentam um espectro de fotoluminescência semelhante aos das camadas epitaxiais com a mesma quantidade de impurezas residuais ( 19 ).

Um pico bastante estreito ( $\sim 1$  meV) em 1,5133 eV aparece em todas as amostras por nós crescidas e é dominante em altas intensidades de excitação (figura III-1,2,3 ). A intensidade integrada desta banda é função praticamente linear da excitação ótica, mesmo para os altos níveis de bombeamento, conseguidos com a excitação pulsada do laser de  $N_2$  (figura III-4).

Esta banda é geralmente atribuída à transição doador-banda de valência. A ausência do efeito de saturação desta recombinação com o aumento da intensidade é consequência do pequeno tempo de recombinação deste tipo de transição ( $\sim 10^{-9}$  seg).

Nas medidas realizadas a níveis de bombeamento altos, a intensidade da parte de alta energia desta banda é uma função exponencial da energia de emissão do tipo:

$$I_{em}(\hbar\omega) \propto \exp -(\hbar\omega/k T_{ef})$$

Segundo Shah (51) podemos estar criando portadores quentes nestes altos níveis de excitação. Mesmo com as amostras mantidas a 2<sup>o</sup>K a temperatura efetiva dos portadores variou de 7<sup>o</sup>K até quase 40<sup>o</sup>K para um aumento de 10<sup>3</sup> vezes na intensidade de excitação (figura III-5 ). Uma outra série de medidas, realizadas com um laser de  $N_2$  pulsado, com uma potência de pico muito maior do que a conseguida com o laser de argônio, elevou a temperatura efetiva dos portadores para quase 70<sup>o</sup>K e provocou um deslocamento do pico para

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

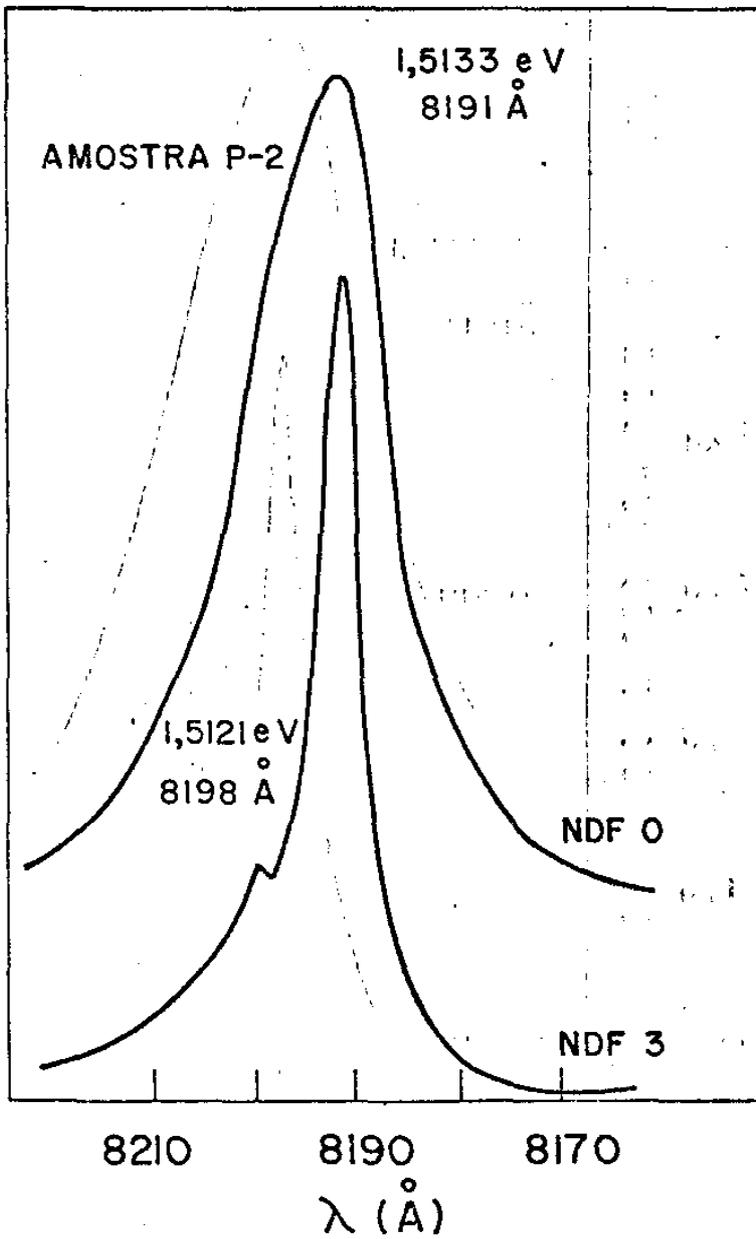


FIG. III-2

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

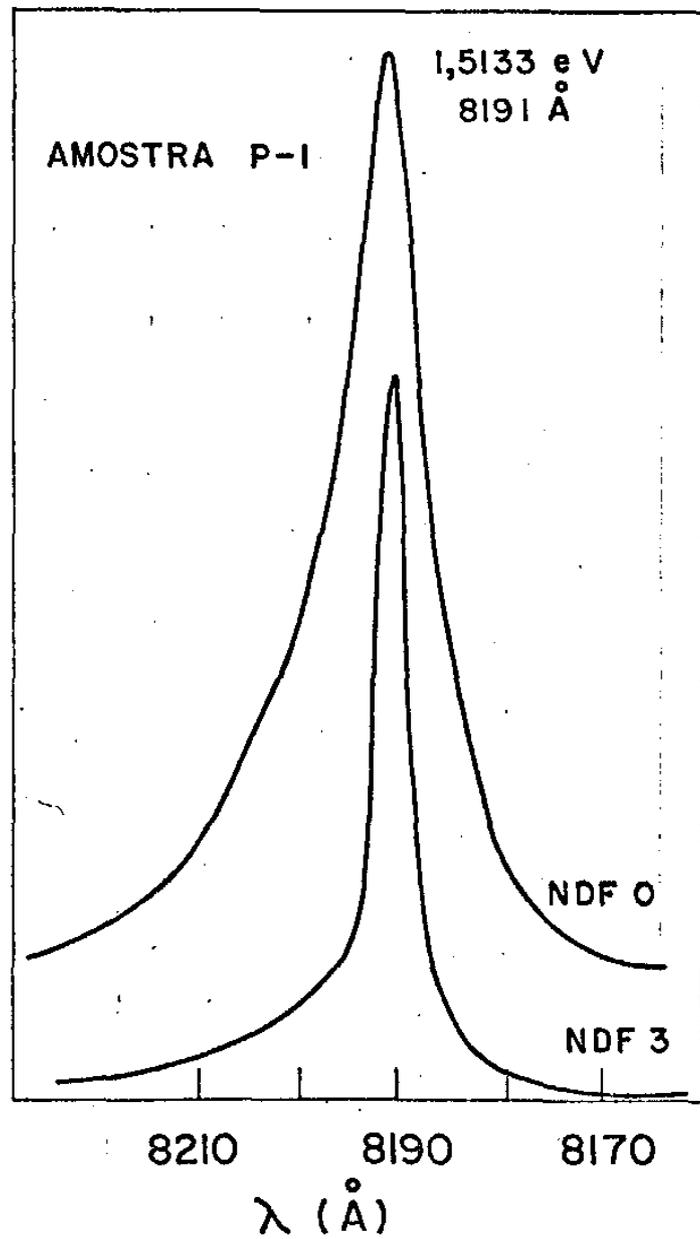


FIG. III-1

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

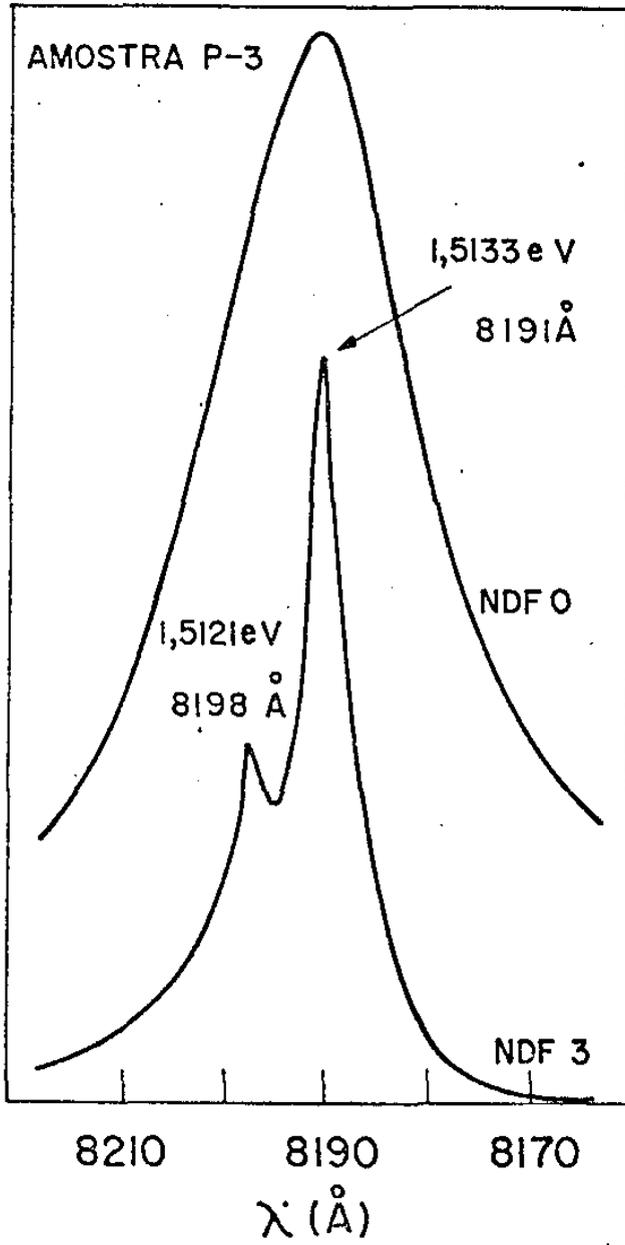


FIG III-3

LOG INTENSIDADE INTEGRADA DE EMISSÃO (UN. ARB.)

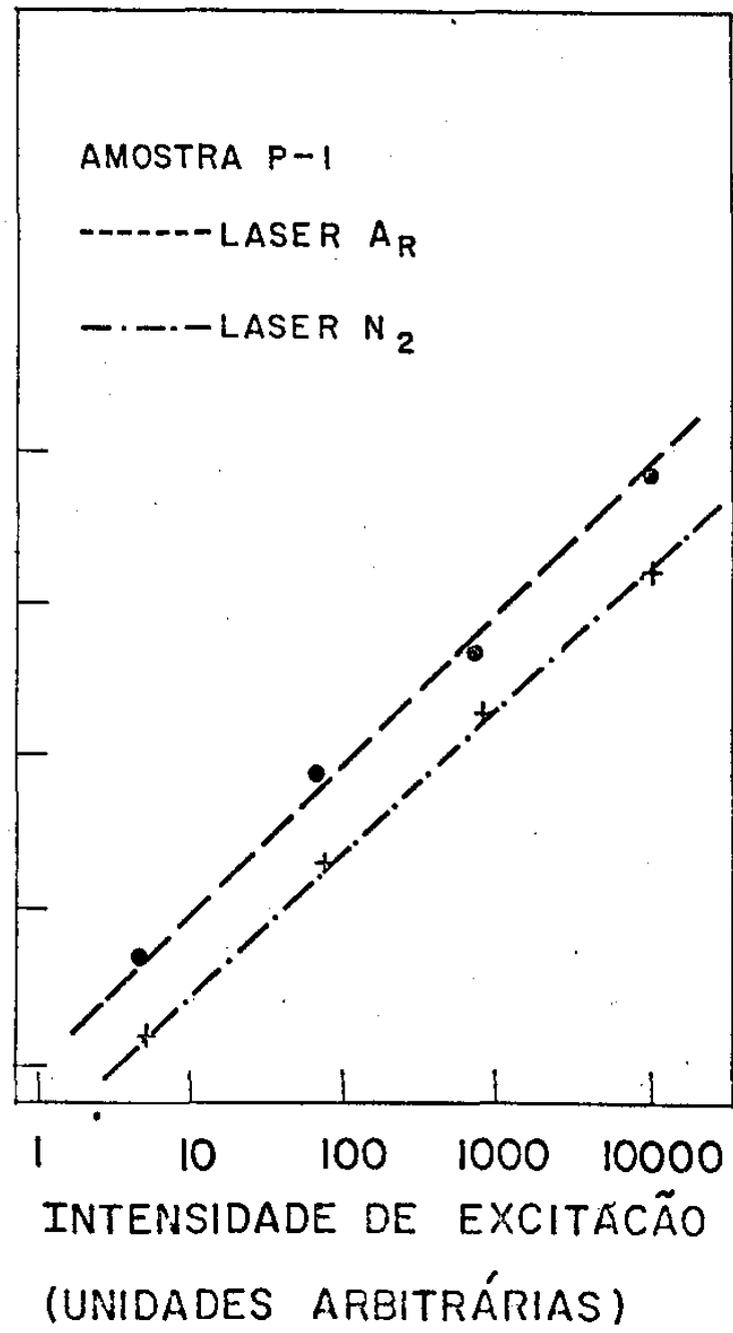


FIG III-4

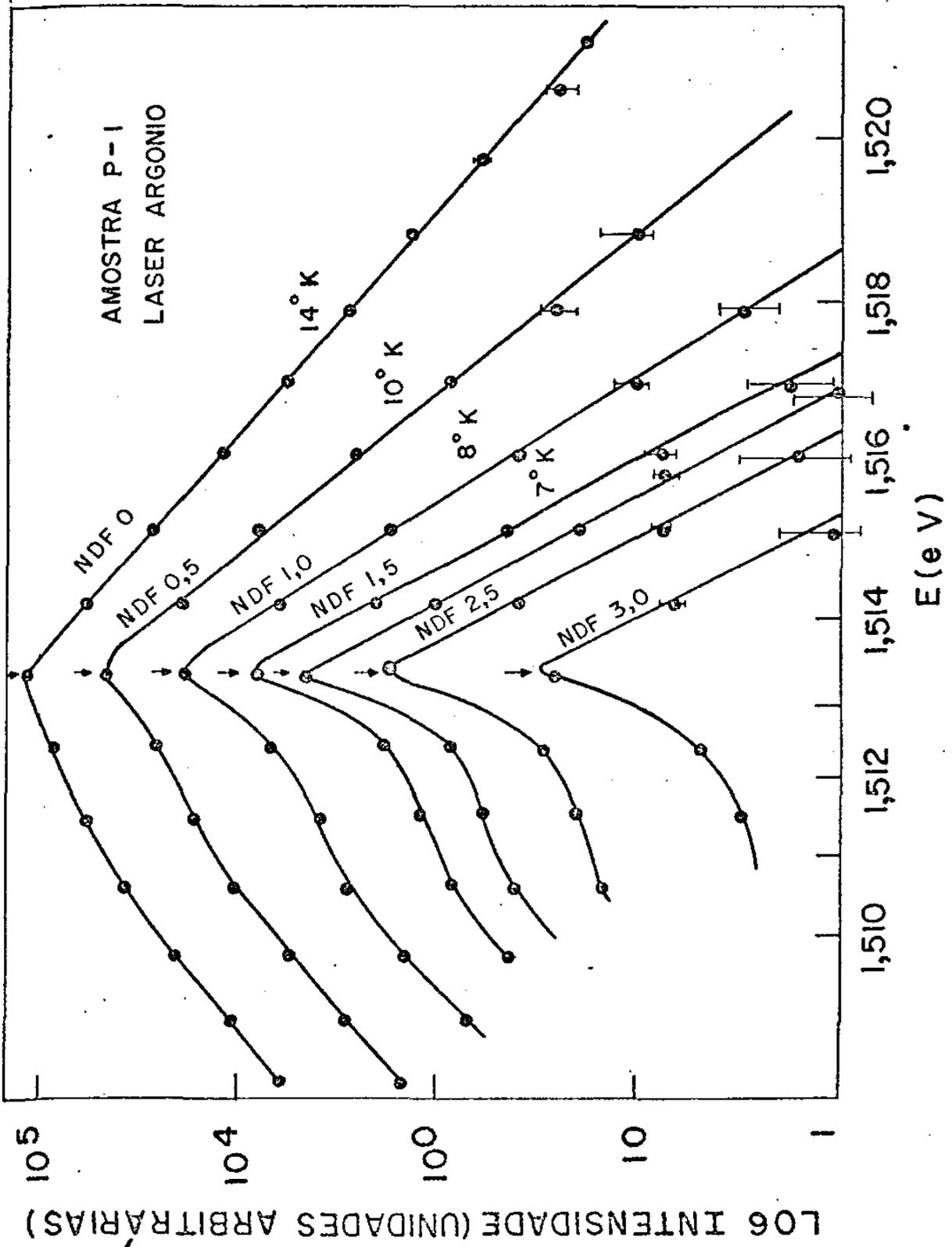


FIG. III-5

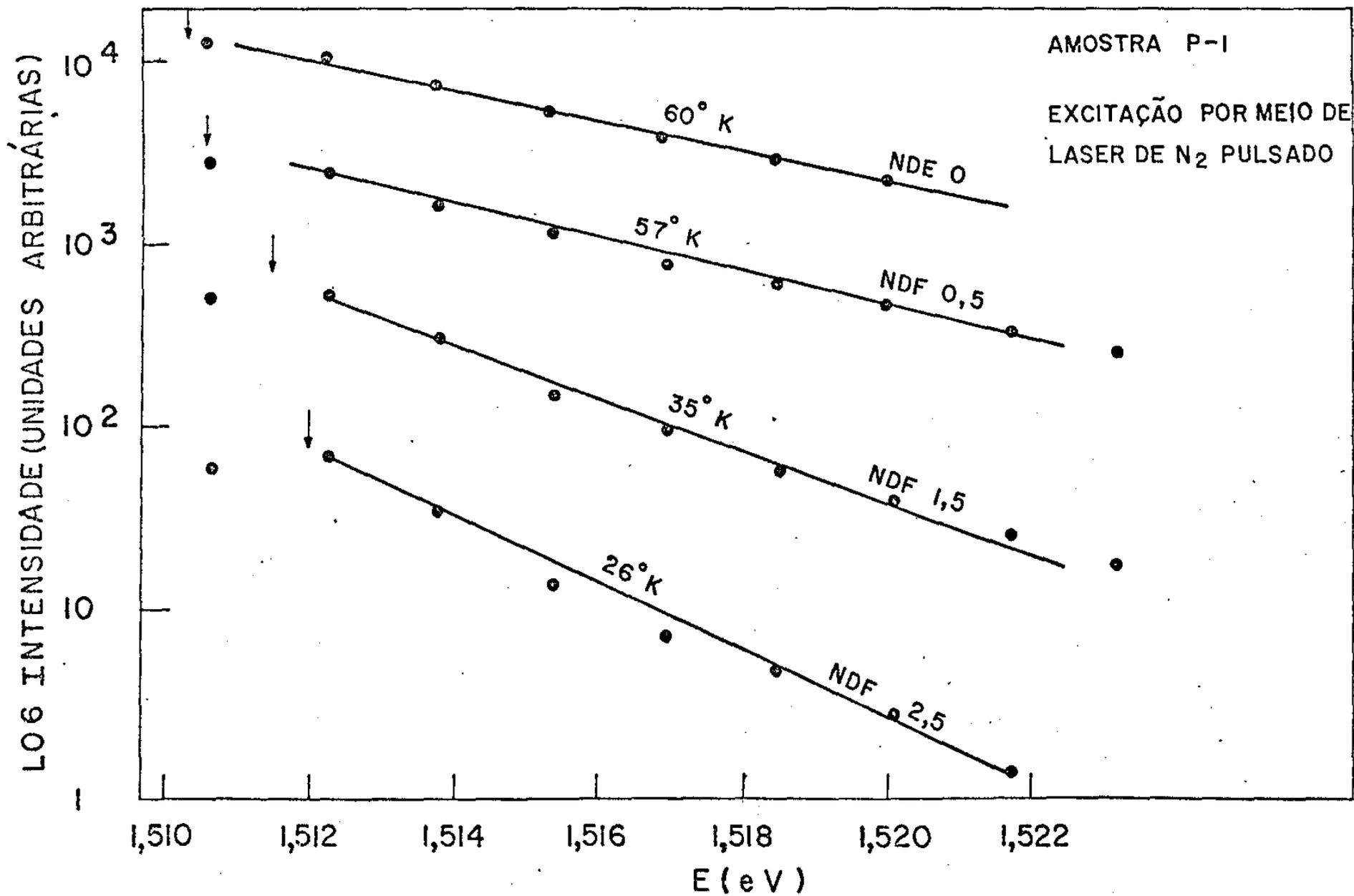
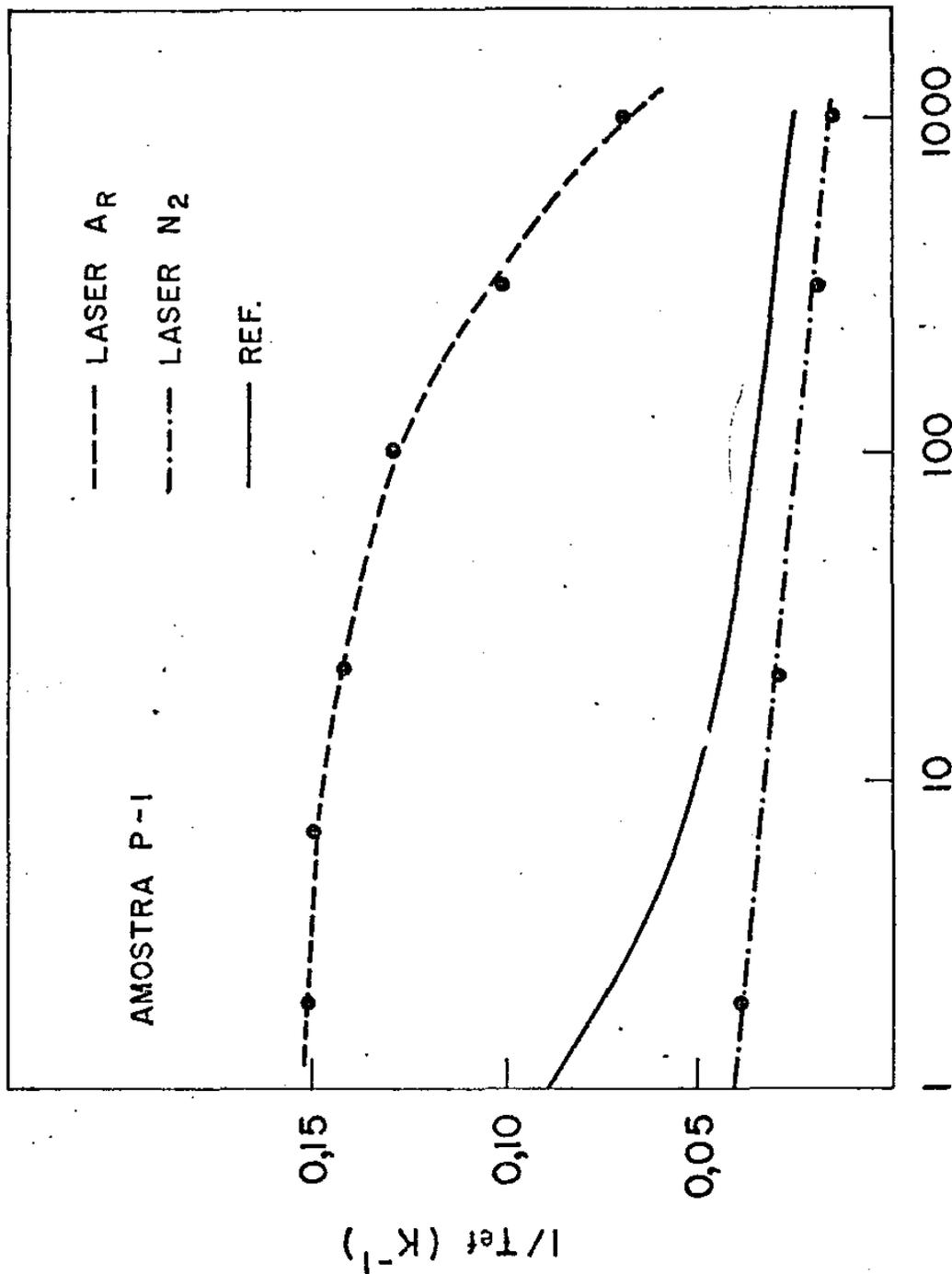


FIG. III-6



LOG INTENSIDADE MÁXIMA DE EMISSÃO (UNIDADES ARBITRÁRIAS)  
 EXCITAÇÃO

baixas energias (figura III-6).

A temperatura efetiva dos portadores quentes obedece à uma relação da forma  $I_{ex} \propto \exp(T_0 / T_{ef})$  para altas excitações como mostrado na figura III-7). Na mesma figura incluímos os resultados obtidos na referência (51), que são bastante concordantes com os por nós obtidos.

Uma outra banda, em 1,5121 eV também estreita, aparece em algumas amostras ( $P_2$  e  $P_3$ ) e sua intensidade está intimamente ligada à existência de outros picos na região de 1,49 eV.

Nota-se também nesta banda um efeito de saturação muito parecido com a saturação dos picos em 1,49 eV.

Todos estes fatos nos levam a crer que este pico provavelmente tem sua origem na aniquilação de excitons ligados a qualquer um dos aceitadores (neutralizados pela fotoexcitação) residuais presentes nas camadas. A separação em energia dos picos devido aos excitons ligados a diferentes aceitadores é muito pequena ( $\sim 0,01$  meV) para que possamos observar bandas individuais.

Se pudéssemos avaliar mais precisamente a meia-largura desta linha poderíamos determinar a origem dessa recombinação com maior certeza. Isto não é possível devido à sobreposição das duas bandas.

A estrutura de emissão observada na região de 1,47 a 1,49 eV é completamente dependente da amostra como mostra a figura III-8.

Os picos presentes nesta região de energias são atribuídas à recombinacões envolvendo aceitadores rasos (19, 31, 52). Estas recombinacões podem ser tanto do tipo aceitador-banda de valência, doador-aceitador, ou combinações destes tipos de transições radiativas (32, 33).

Observamos em nossas amostras a presença de três bandas de emissão com as energias de piso em: 1,4904 eV, 1,4824 eV e 1,4757 eV. A intensidade

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

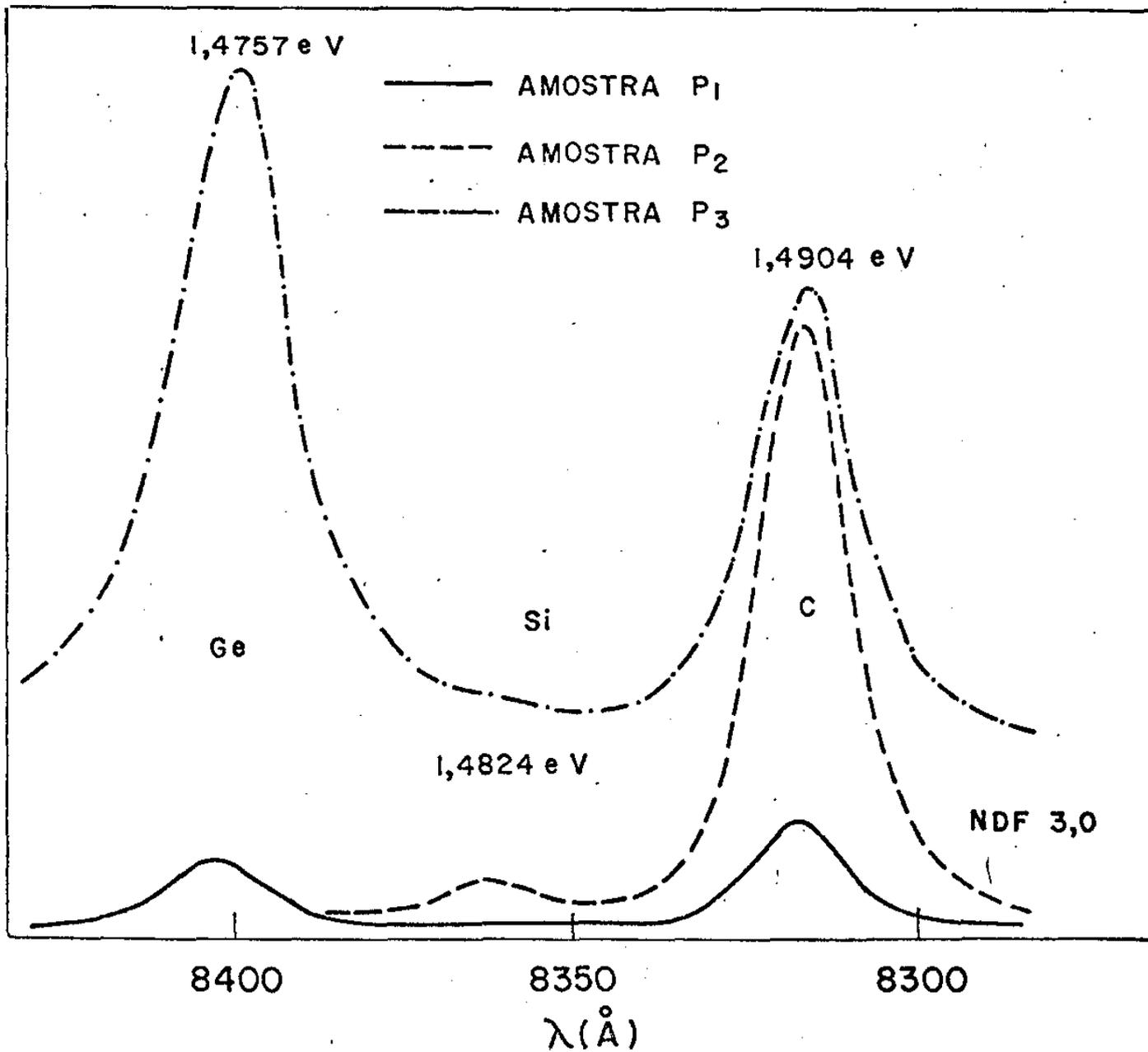


FIG. III-8

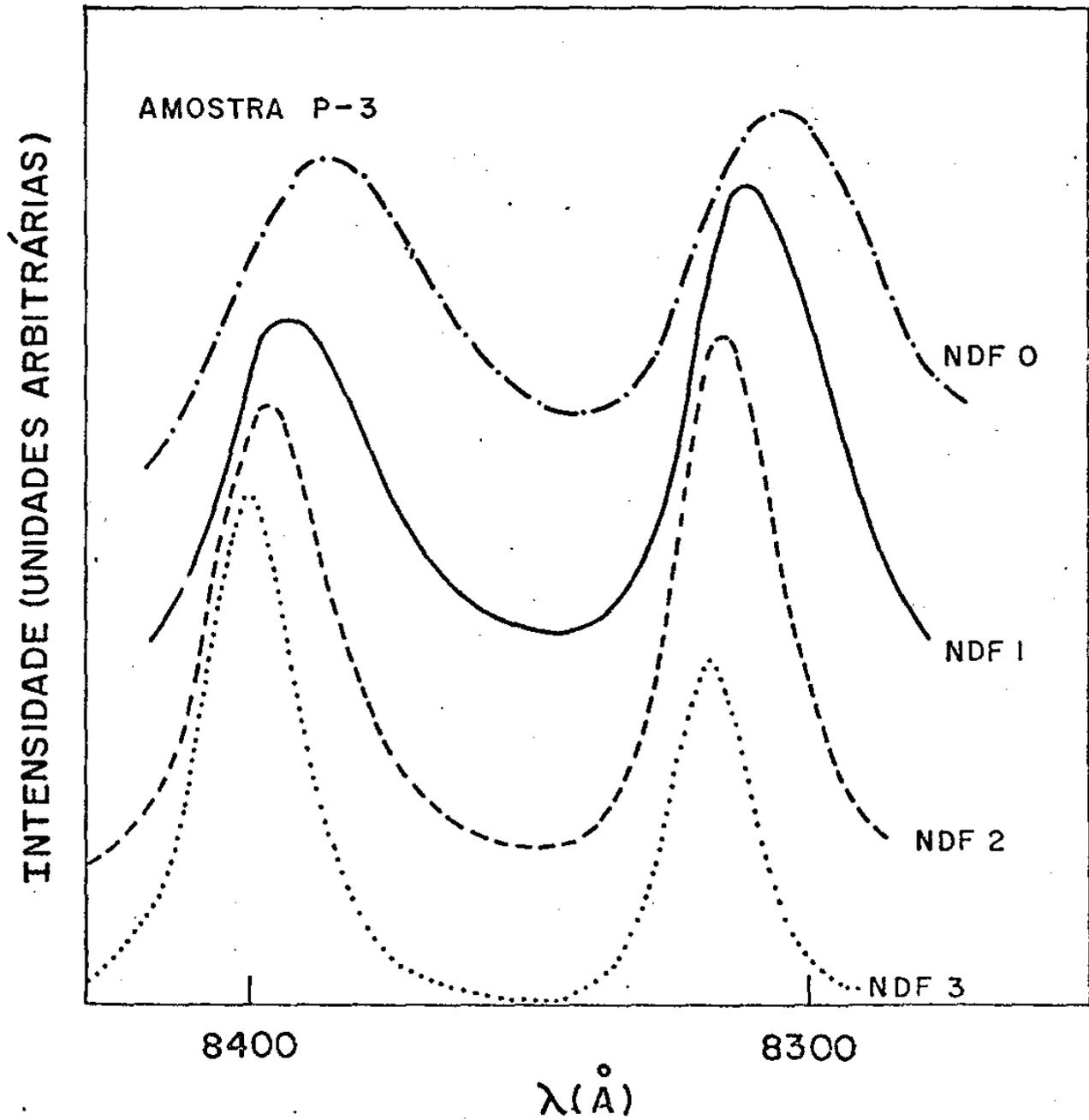


FIG. III-9

relativa destas bandas depende de cada amostra e, quanto maior a intensidade destas bandas, menor é a mobilidade dos portadores livres nas respectivas camadas.

Com o aumento da intensidade de excitação, estas bandas sofrem um acentuado efeito de saturação. Ainda mais, a meia-largura das bandas aumenta e nota-se um deslocamento do pico para regiões de energia mais altas como mostra a figura III - 9, para a amostra P-3.

Este comportamento é característico das transições tipo D-A como demonstrado primeiramente por R.C.C. Leite (31) e confirmado posteriormente por vários autores.

Neste caso, a energia de ionização de cada um destes três níveis será dada aproximadamente por  $E_A = E_G - E_{h\nu_{\max}} - E_D$ . (Estamos desprezando a contribuição devida à interação Coulombiana dos pares D-A).

Assim temos presentes em nossas amostras pelos menos três espécies diferentes de impurezas cujas energias de ativação são:

$$E_{A1} \equiv 1,520 - 1,4904 - 0,006 = 24.10^{-3} \text{ eV}$$

$$E_{A2} \equiv 1,520 - 1,4824 - 0,006 = 31.10^{-3} \text{ eV}$$

$$E_{A3} \equiv 1,520 - 1,4757 - 0,006 = 38.10^{-3} \text{ eV}$$

Estas energias estão bastante próximas dos valores existentes para o C, Si e Ge, respectivamente, no GaAs. (referência 53 e figura 5a da referência 54).

Cada um destes picos, deve ser portanto, o resultado da recombinação dos doadores presentes nas camadas com cada um dos particulares aceitadores.

### III - 2b - Amostras dopadas com Mn

#### Emissão em 1,41 eV

As medidas óticas (13, 34, 54, 55), elétricas (47, 50) e de E.P.R. (Ressonância Eletrônica Paramagnética) (54, 56, 57) realizadas por vários autores em cristais crescidos e dopados por diferentes técnicas, mostram que o Mn forma um nível aceitador profundo bastante bem comportado na rede do GaAs.

Todas as medidas de fotoluminescência, envolvendo recombinações radiativas relacionadas a esta impureza, até agora relatadas na literatura são totalmente concordantes e determinam uma estrutura bastante característica do espectro de emissão deste centro. Esta estrutura é similar a de outros aceitadores profundos do GaAs tais como Co, Cu, Ag e Cr (53).

O espectro típico apresenta um pico dominante cuja energia de máximo é 1,4077 eV. Este pico é atribuído à recombinação de um elétron ligado a um doador com um buraco ligado a um aceitador Mn neutro.

Aparecem ainda várias linhas com energias menores e intensidades sempre decrescentes, espaçadas do pico principal por múltiplos de 36 meV e que correspondem a esta mesma transição, com emissão simultânea de dois ou mais fonons L.O.

Outro pico, situado a 9 meV abaixo do pico principal é geralmente atribuído à replica desta mesma recombinação principal, com a emissão de um fonon T.A.

Estas bandas, observadas em todos os espectros de GaAs dopado com Mn estão presentes em todas as nossas camadas como mostram as figuras III-10 a III-13.

As amostras #2, #3, #4 apresentam uma estrutura idêntica e completamente coerente com os espectros das referências (13, 34, 54, 55) cujos métodos de crescimento são completamente diferentes.

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

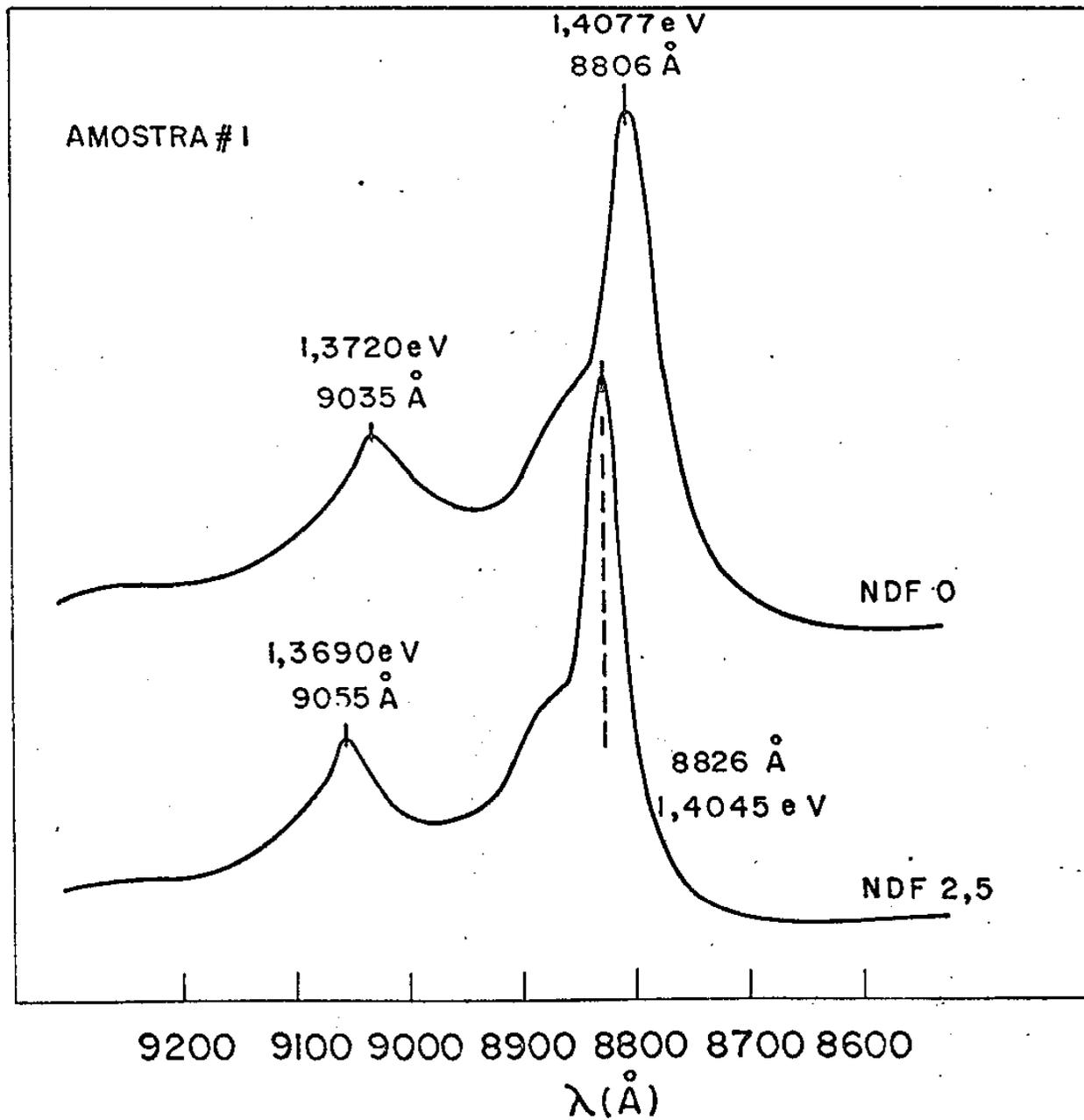


FIG. III-10

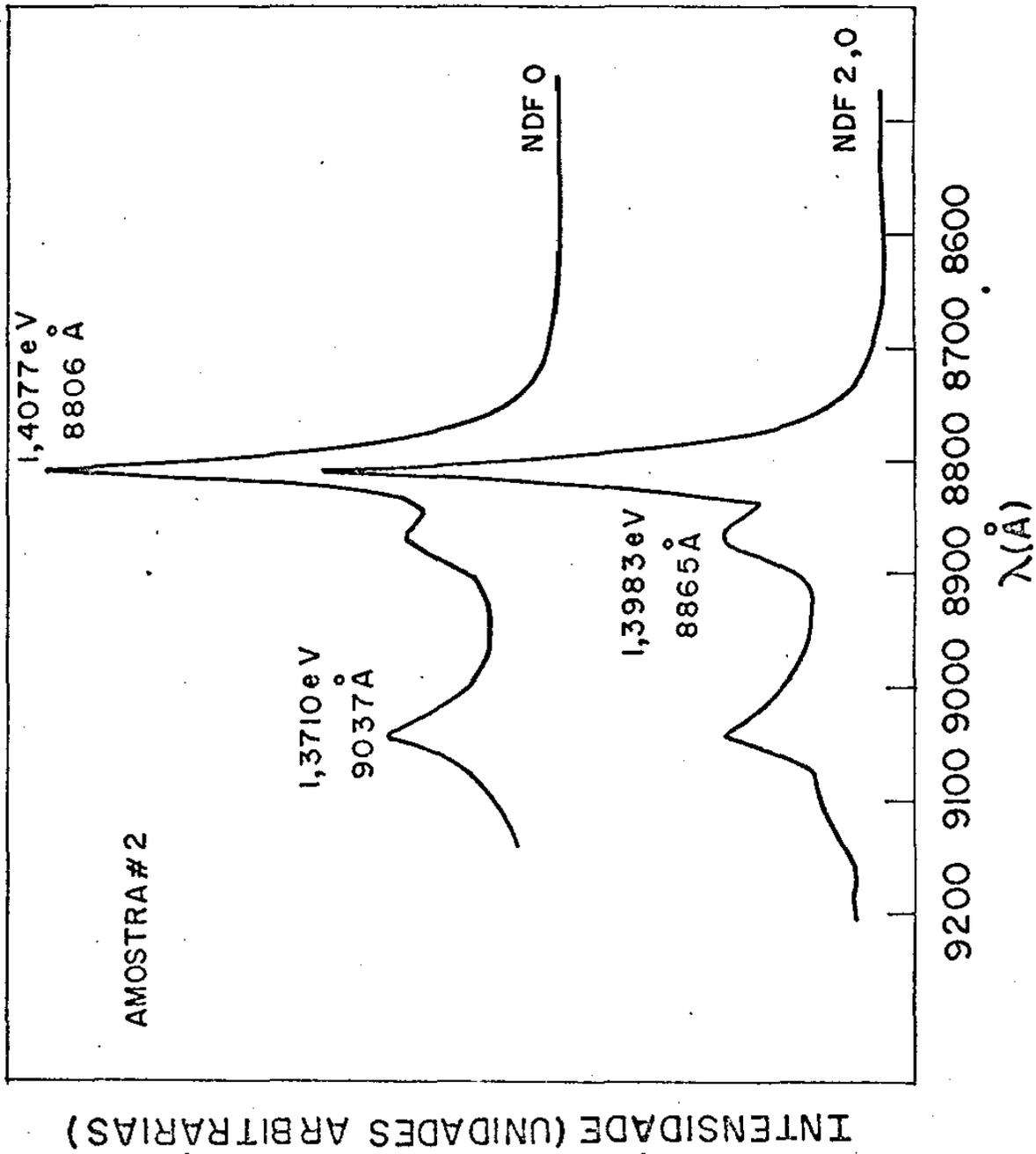


FIG. III-11

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRARIAS)

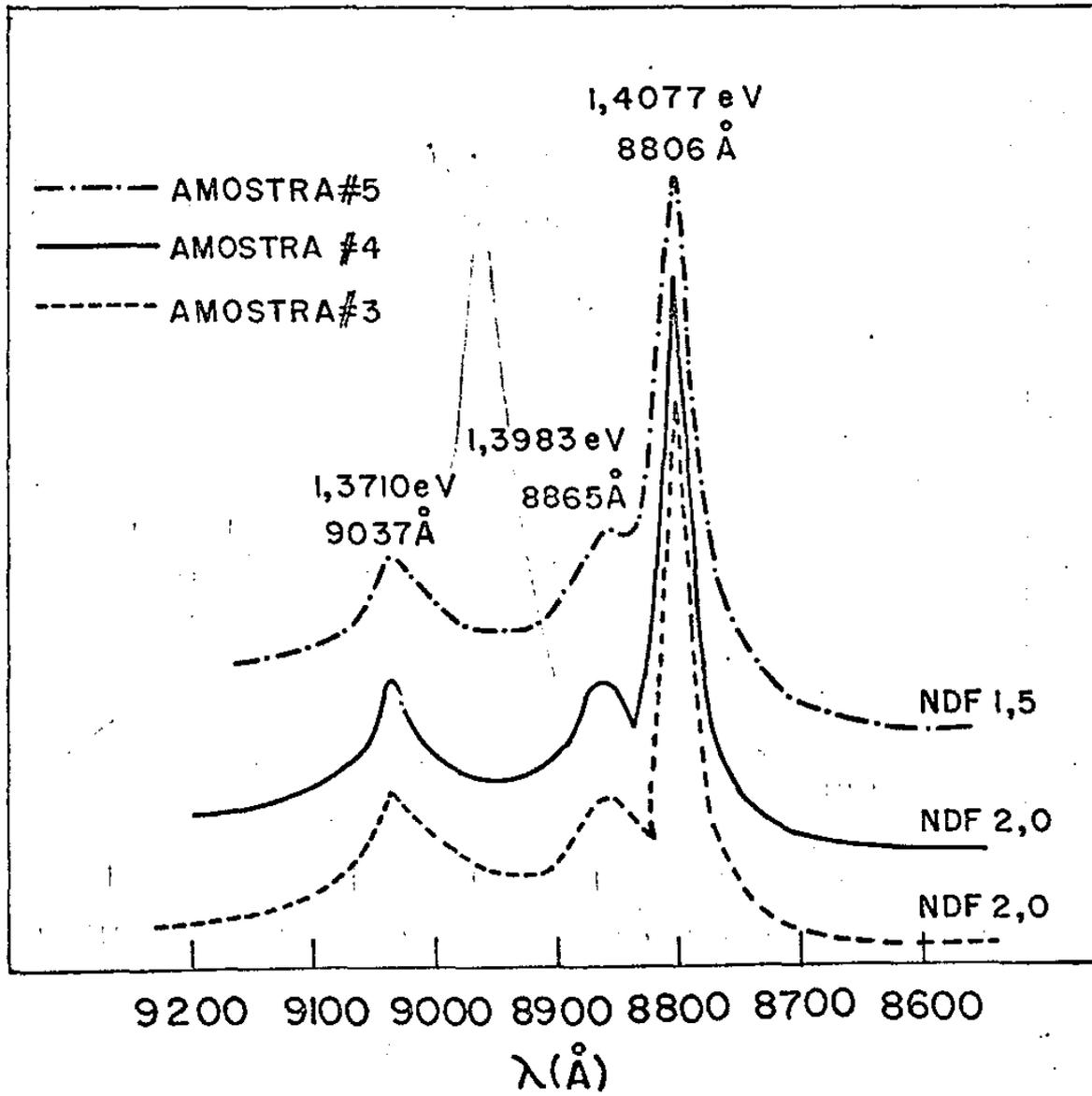


FIG. III-12

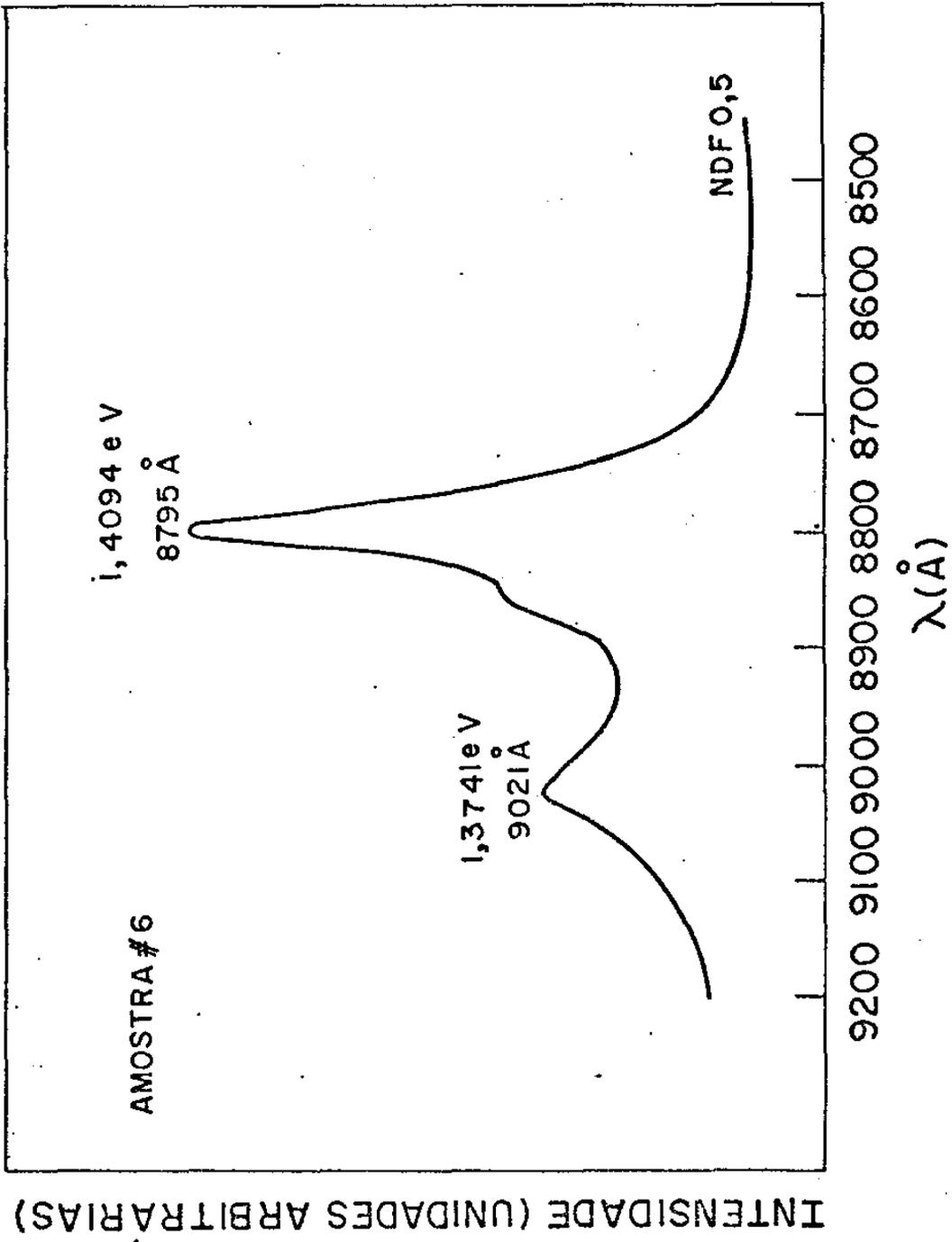


FIG. III-13

A forma da banda e a energia do máximo não se alteram nem com a intensidade nem com a dopagem para estas amostras.

A amostra #5 mostra um ligeiro aumento na meia largura da banda mais intensa e a #6 se encontra com esta banda bastante alargada. O pico correspondente à amostra #6 se desloca para energias mais altas.

Este comportamento é compreensível em se tratando de transições D-A. É também idêntico ao comportamento observado na figura 9 da referência(54).

A amostra #1 apresenta uma banda característica de mistura de recombinação D-A e aceitador banda.

Para o baixo nível de dopagem encontrado nesta amostra a emissão de vida à transição B-A compete a D-A mesmo em baixas excitações.

Aumentando o bombeamento ótico, a banda de condução vai sendo preenchida com elétrons fora do equilíbrio térmico favorecendo desta maneira a recombinação Banda-aceitador. Ao mesmo tempo a saturação das transições entre os pares distantes provoca um deslocamento do pico das recombinações doador - aceitador para altas energias, resultando no comportamento exibido pela figura III - 10 ). Este comportamento também é observado nas referências(34 e 54). Deve-se notar que com o aumento da dopagem a eficiência destas bandas diminui rapidamente. Para obter o espectro de emissão da amostra #6 (figura III-13 ) era necessário incidir quase a potência máxima, para a detecção ser feita na escala de maior sensibilidade do instrumental.

Em suma, o Mn é um aceitador profundo elétrica e óticamente ativo no GaAs com características previsíveis e interpretação relativamente fácil.

Os efeitos secundários provocados por esta impureza nas transições radiativas em energias mais altas foram surpreendentes e constituem a maior parte deste trabalho.

### III - 2c - Amostras dopadas com Mn

#### Emissão em 1,49 eV

A amostra #1 apresentou na região de 1,49 eV um espectro de emissão cujo comportamento é idêntico ao das amostras crescidas sem dopagem intencional, como mostra a figura III-14 . As bandas presentes nesta amostra têm, por analogia, origem em transições tipo Doador-Aceitador onde as várias impurezas envolvidas foram incorporadas na camada não-intencionalmente.

As amostras mais dopadas apresentam um espectro mais complexo. Os três picos originais presentes na #1, em 1,4904 eV; 1,4824 eV e 1,4757 eV parecem estar ainda presentes nos espectros, com diferentes intensidades para cada amostra. A banda em 1,4757 eV devida a recombinação envolvendo o nível aceitador provocado pela presença do Ge nas camadas é a menos intensa. Cada uma das bandas estão agora acompanhadas por novas emissões em 1,4933 eV, 1,4849eV e 1,4784 eV. Cada uma destas bandas está a uma energia da ordem de 2,7 eV acima das bandas originais, presentes nos cristais puros.

Existem várias hipóteses para explicar o aparecimento destas bandas, mas todas as hipóteses por nós elaboradas, baseadas em modelos teóricos correntes, falharam na previsão do comportamento destes picos.

Poderíamos atribuir a cada par de picos, transições realizadas entre uma espécie de aceitador com dois doadores diferentes. A separação em energia das bandas, entretanto, é muito grande para que esta hipótese seja correta.

Se considerarmos os picos como transições envolvendo excitons ligados a cada um dos aceitadores residuais ionizados, a diferença mínima de energia entre os picos seria de  $\approx 8$  meV, o que é grande demais para os  $\approx 2,7$  meV observados no espectro.

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

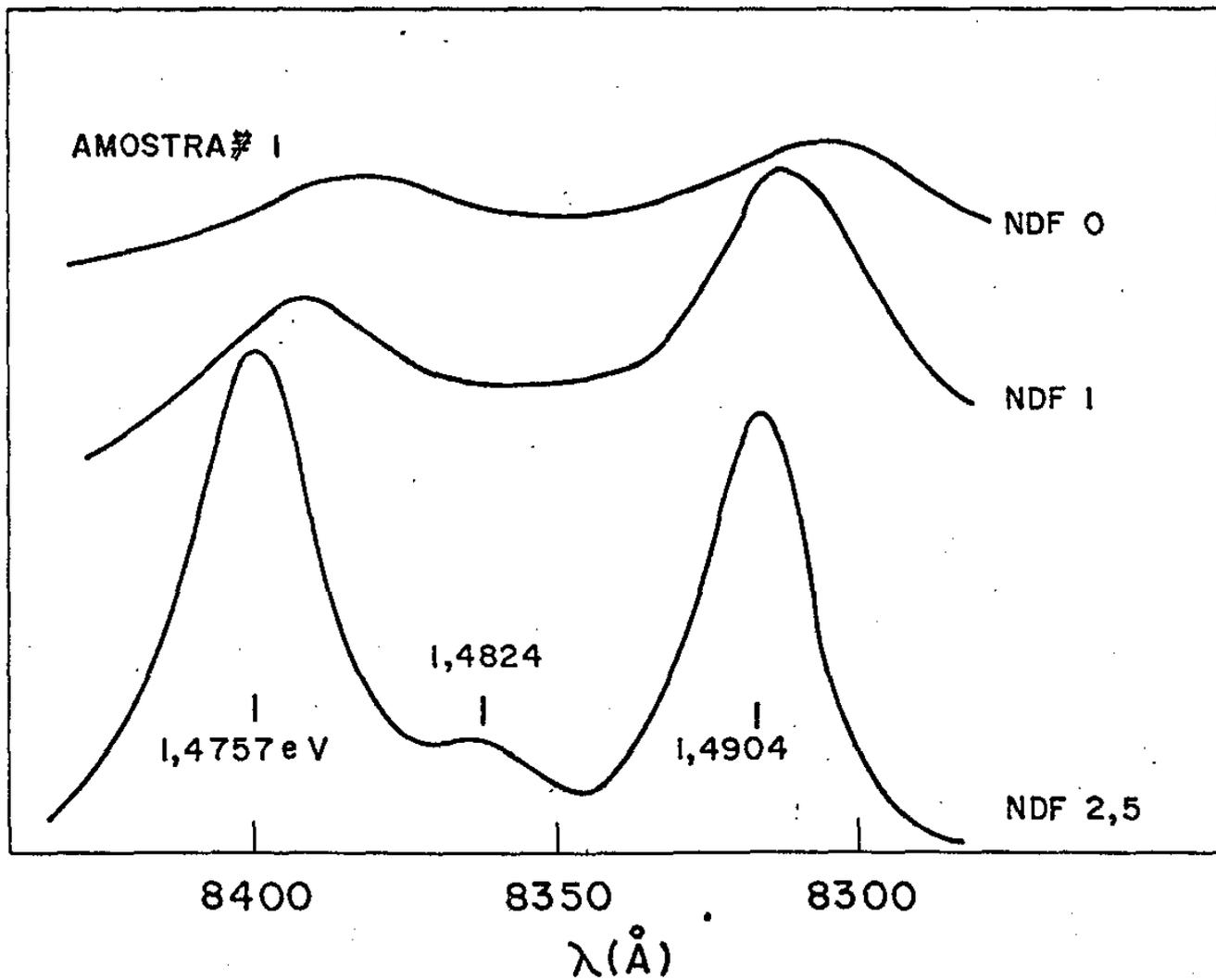


FIG. III-14

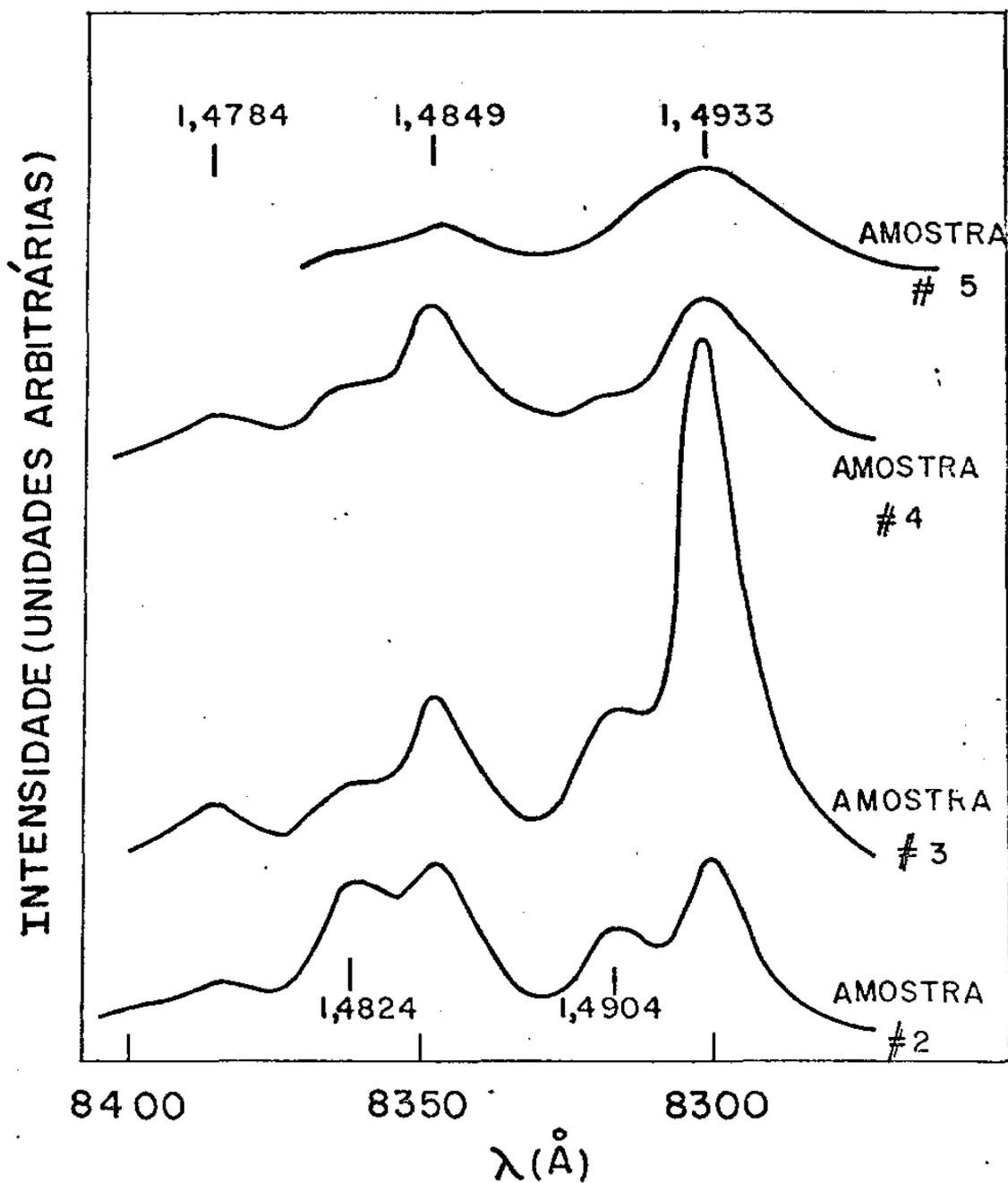


FIG. III-15

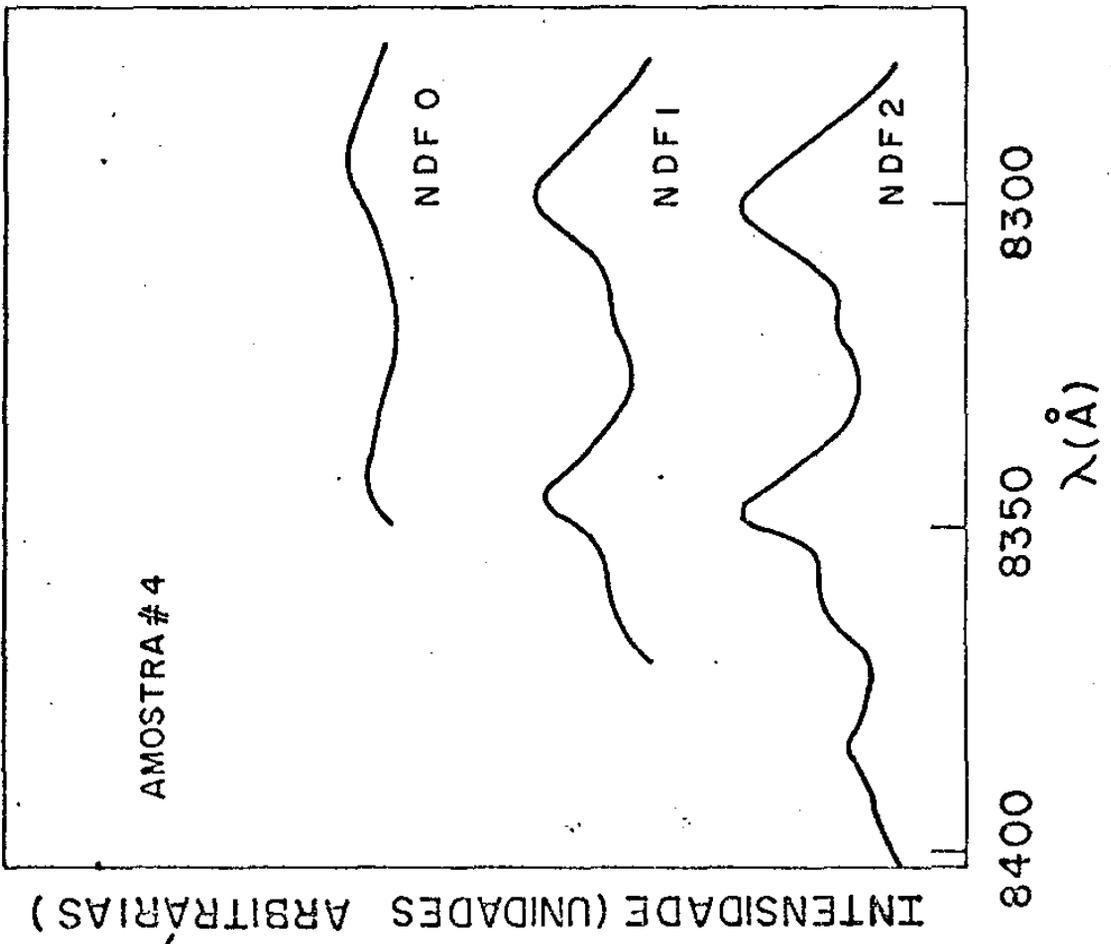
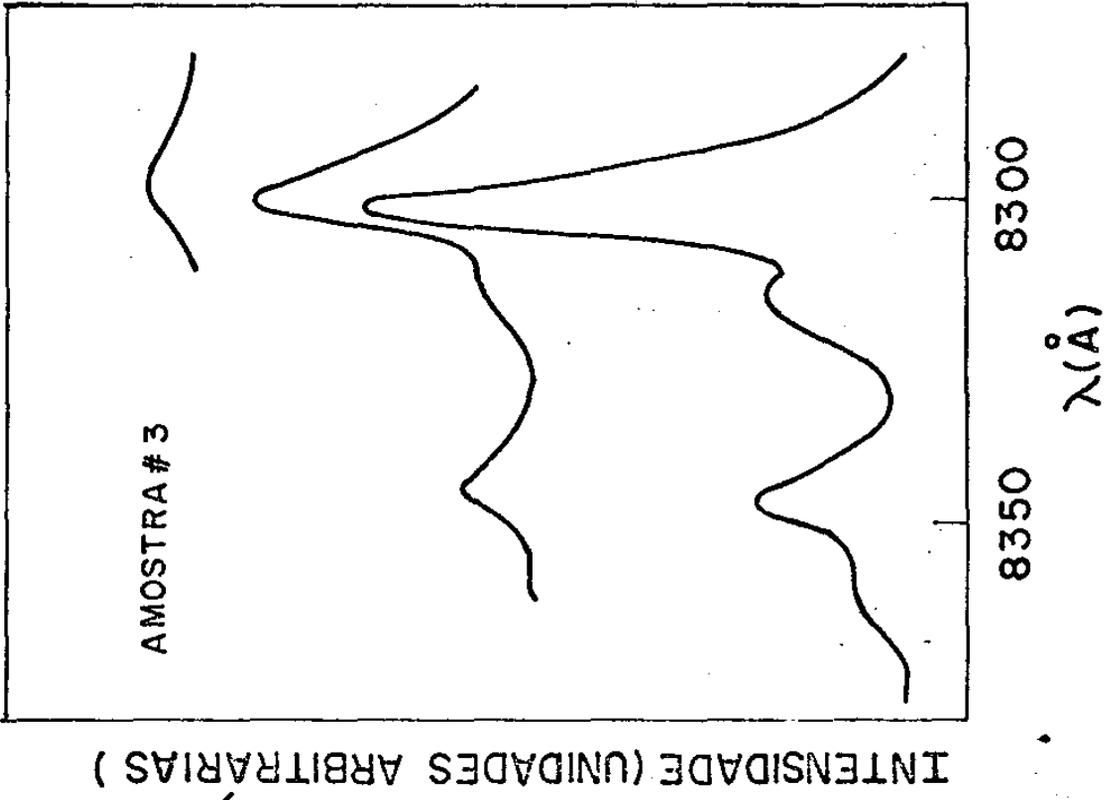


FIG. III-16

É também bastante improvável que estejamos introduzindo junto com o Mn, três outros tipos de aceitadores com as energias de ativação correspondentes aos picos obtidos.

Alguns autores (32,33 ) explicam o aparecimento de pares de linhas nesta região como originárias de transições D-A observadas juntamente com as correspondentes transições B-A (Energia ligeiramente maior).

Neste caso, com o aumento da excitação a banda cuja origem envolve transições B-A deve crescer mais rapidamente que a correspondente D-A.

Ainda mais, com o aumento da excitação, a banda D-A deve deslocar-se para altas energias enquanto que a banda devida às transições B-A permanece em uma energia fixa.

A figura III-16 mostra que todos os picos presentes nas amostras # 3 e #4 apresentam um acentuado efeito de saturação e se deslocam para altas energias com o aumento da excitação ótica.

Não conseguimos idealizar um modelo que explique satisfatoriamente o efeito de divisão destes picos.

III - 2d - Amostras dopadas com Mn

Emissão em 1,51 eV

As figuras III-17 a III-22 mostram os espectros de emissão das amostras na região de 1,51 eV, nos níveis de excitação mais baixos que conseguimos atingir.

Os espectros revelam uma estrutura composta de até oito bandas bastante estreitas de emissão, cuja presença e intensidade dependem da dopagem e do nível de excitação.

Estudando cuidadosamente os espectros podemos assumir a existência de oito linhas que foram denominadas pelas letras a até h. As energias destas linhas são:

|          |   |           |          |
|----------|---|-----------|----------|
| <u>a</u> | - | 1,5172 eV | 8170,0 Å |
| <u>b</u> | - | 1,5153 eV | 8180,5 Å |
| <u>c</u> | - | 1,5149 eV | 8183,0 Å |
| <u>d</u> | - | 1,5145 eV | 8185,0 Å |
| <u>e</u> | - | 1,5140 eV | 8187,5 Å |
| <u>f</u> | - | 1,5137 eV | 8189,0 Å |
| <u>g</u> | - | 1,5133 eV | 8191,0 Å |
| <u>h</u> | - | 1,5117 eV | 8200,0 Å |

Estas estruturas de linhas finas foi um resultado bastante inesperado pois é correntemente aceito o fato que somente os materiais ultra puros e de alta qualidade podem produzir este tipo de luminescência.

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

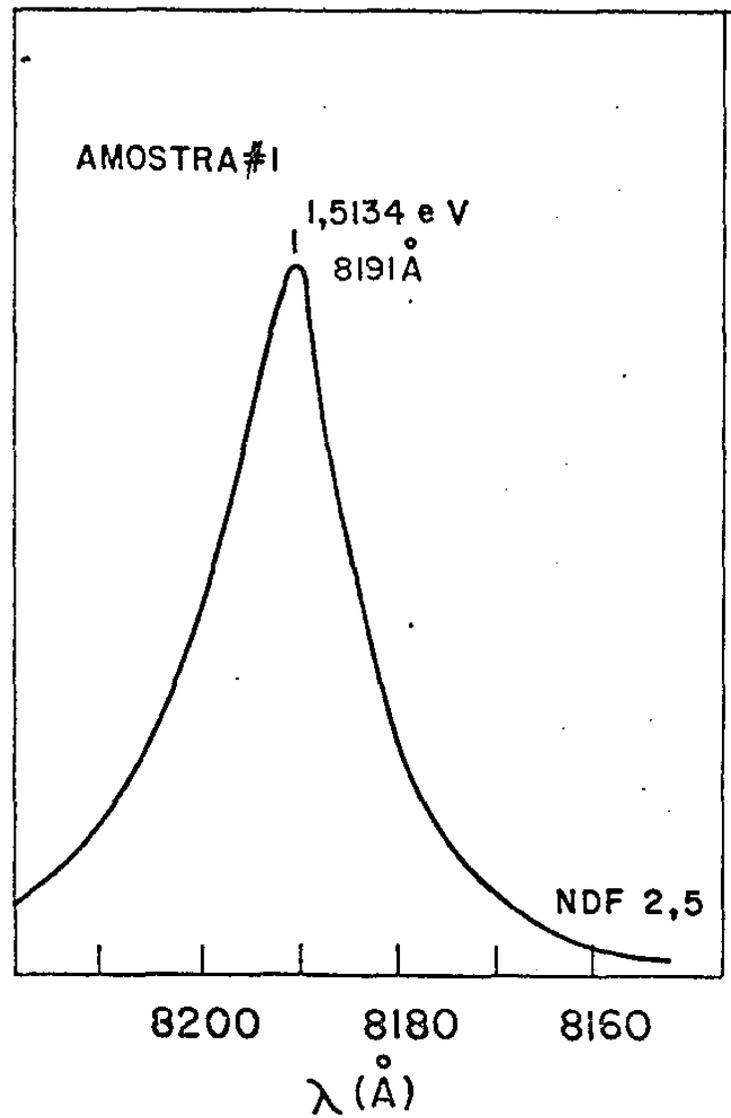


FIG. III-17

INTENSIDADE (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

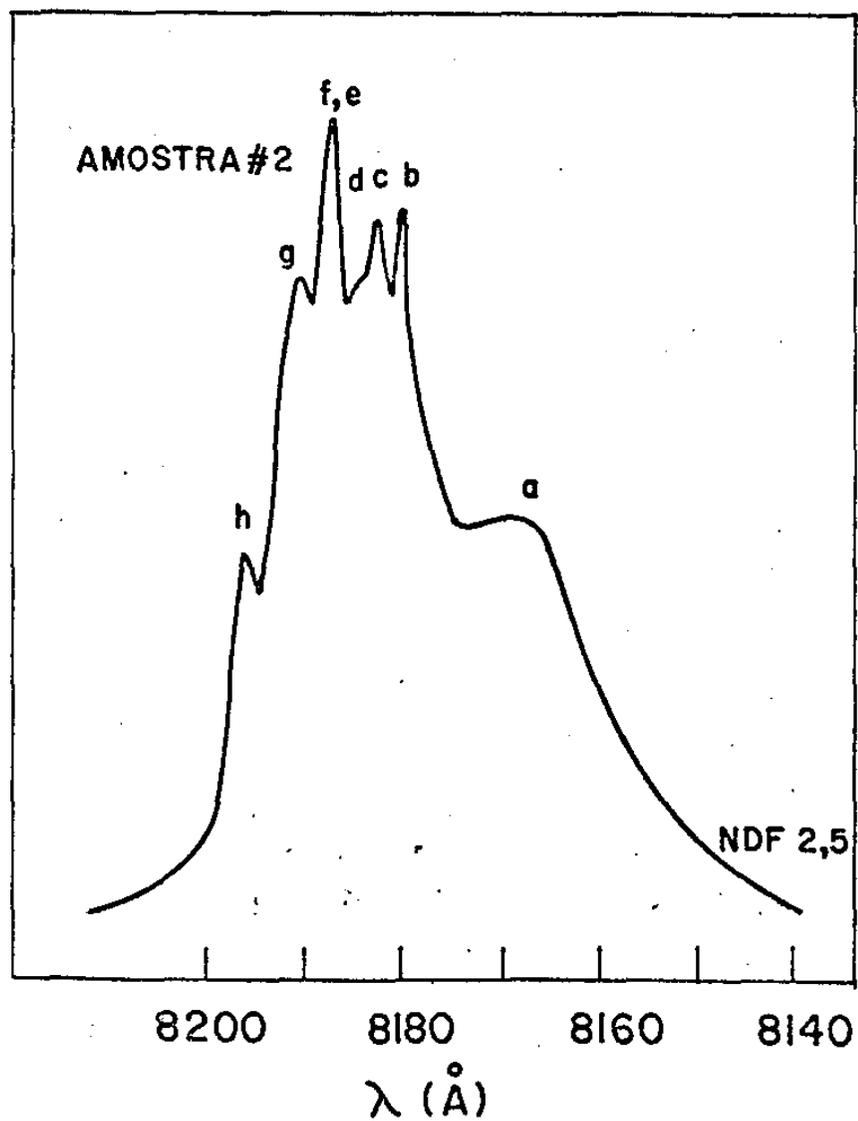


FIG. III-18

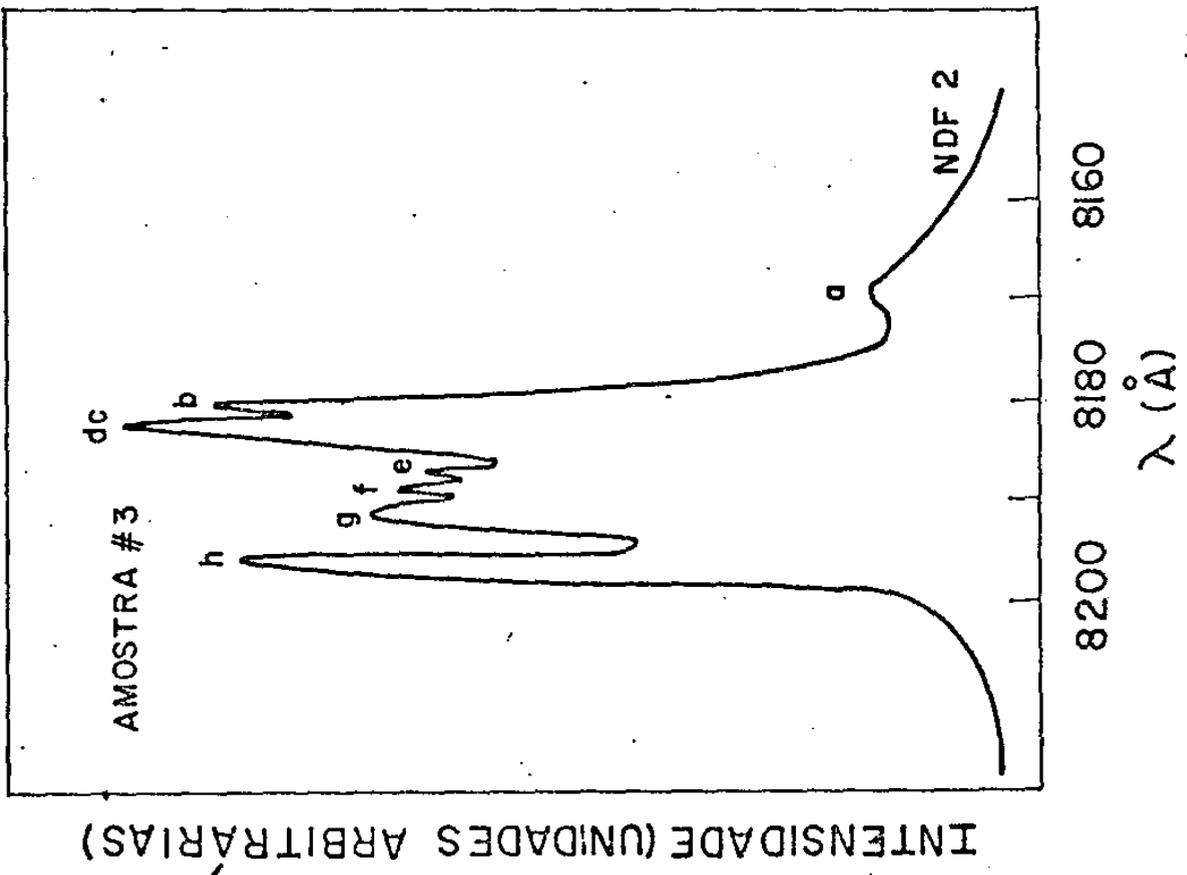
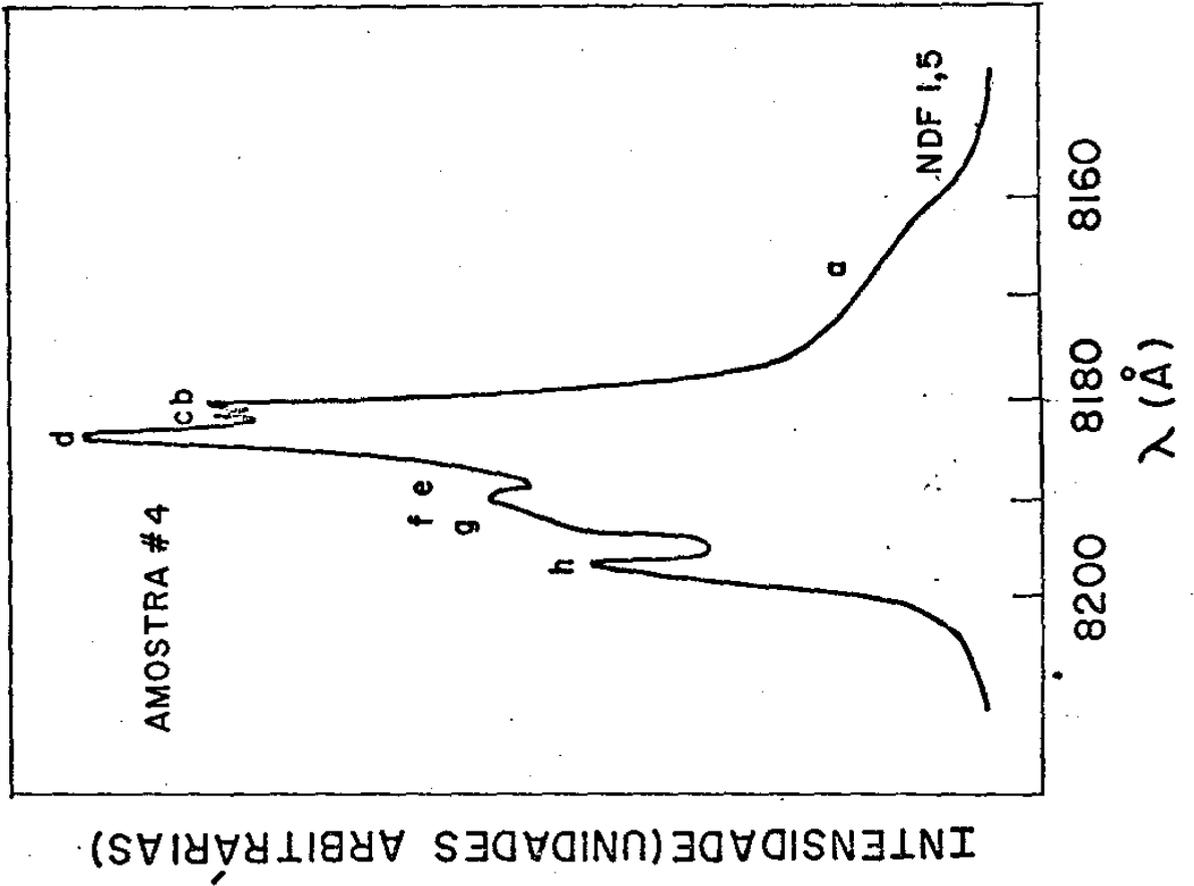


FIG. III-20

FIG. III-19

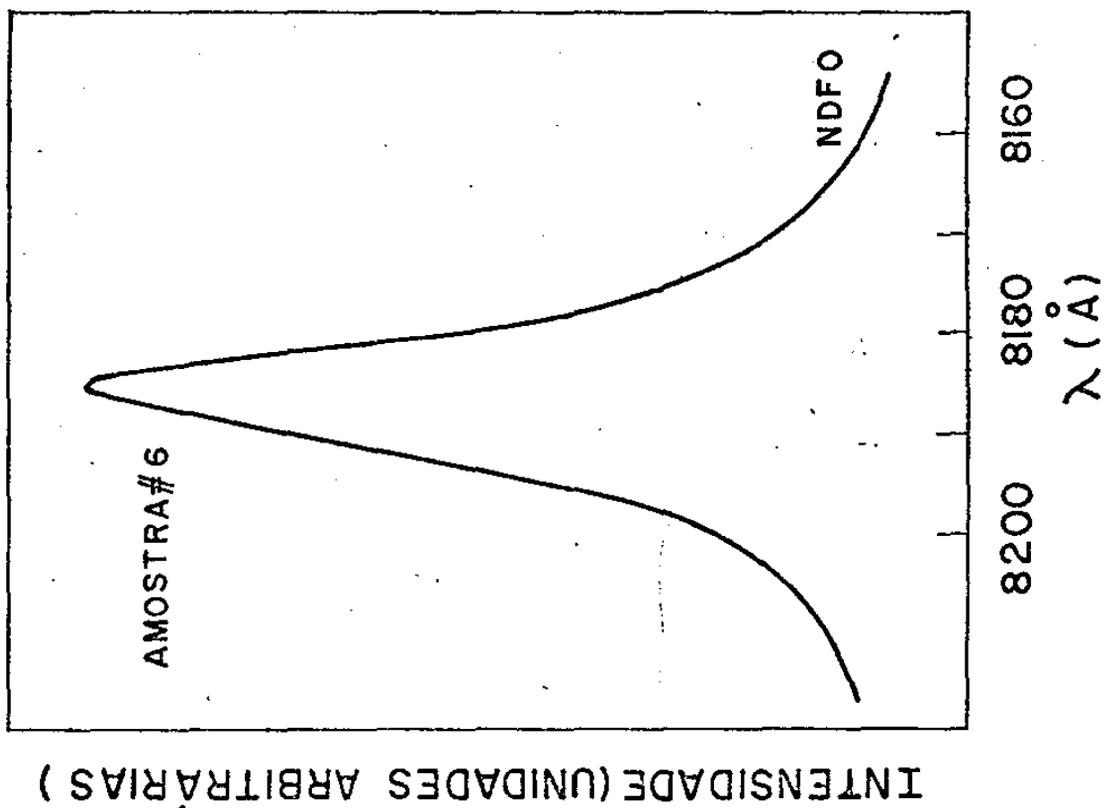


FIG. III-22

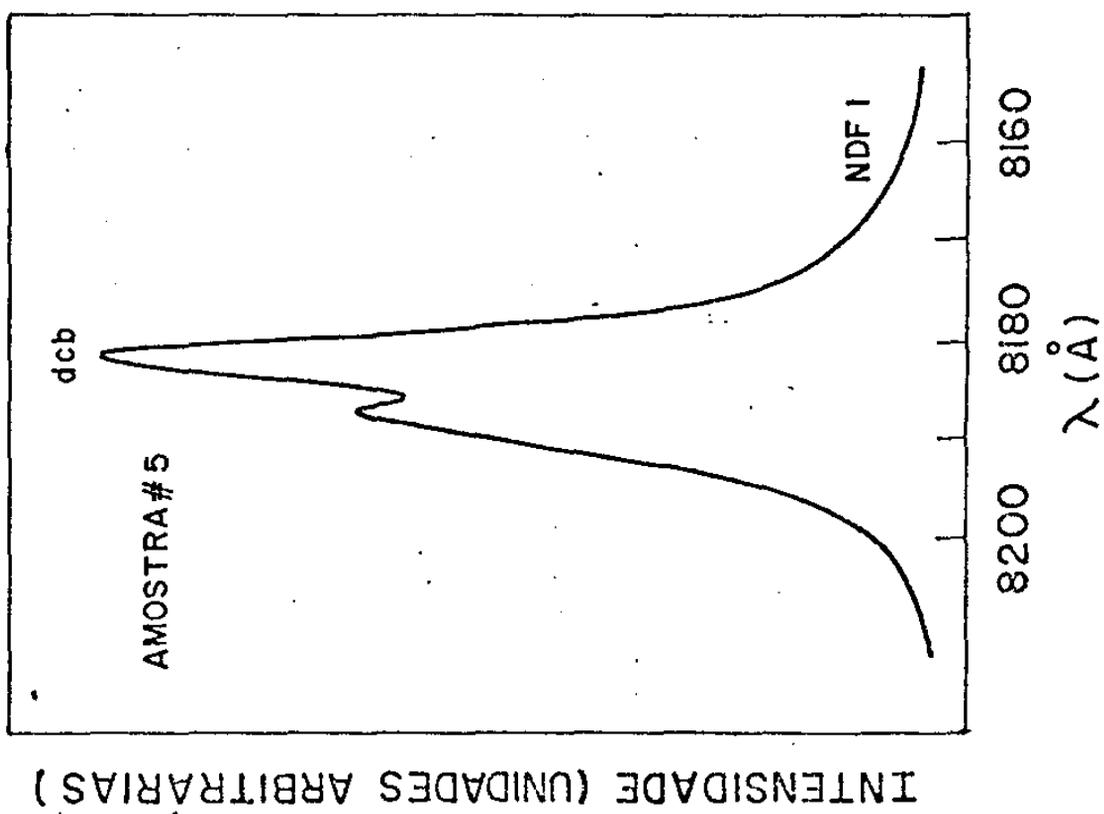


FIG. III-21

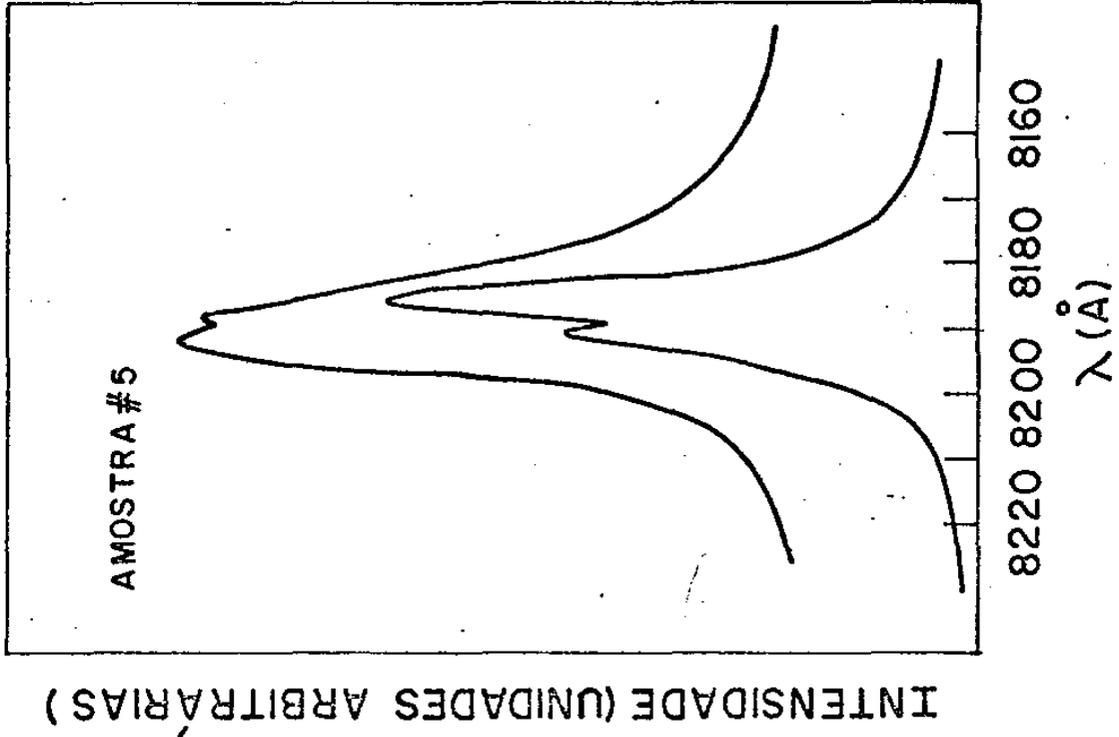


FIG. III-24

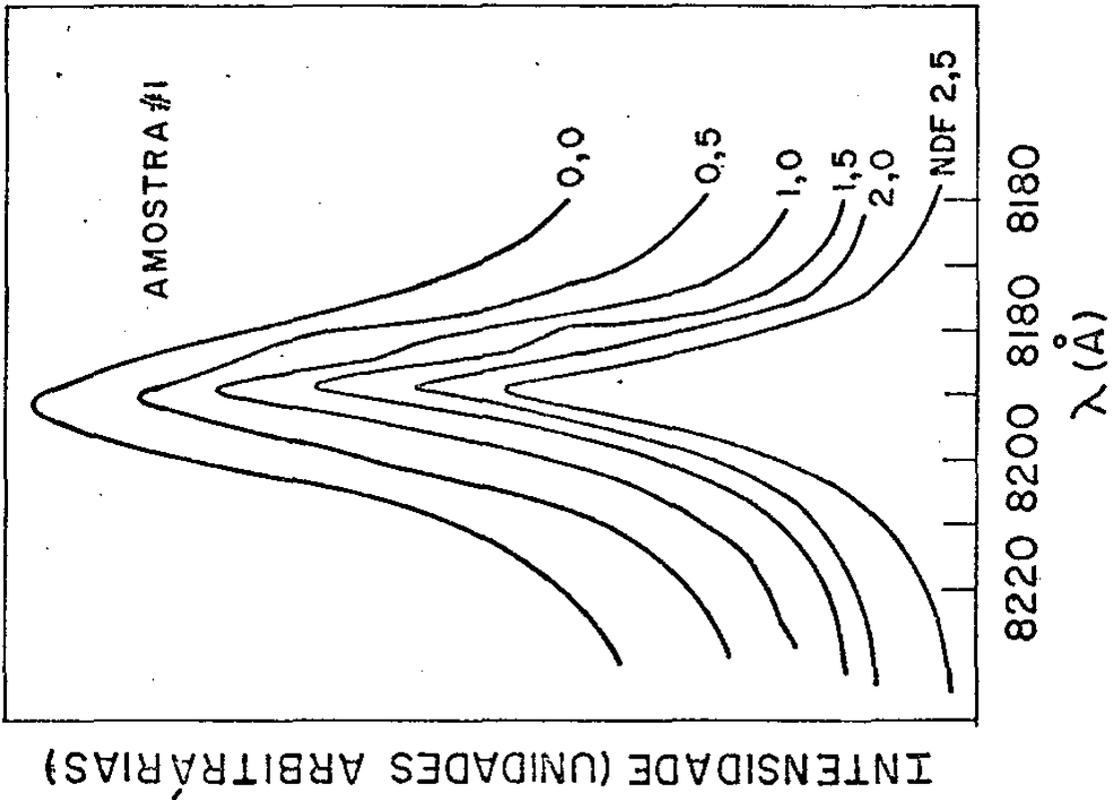


FIG. III-23

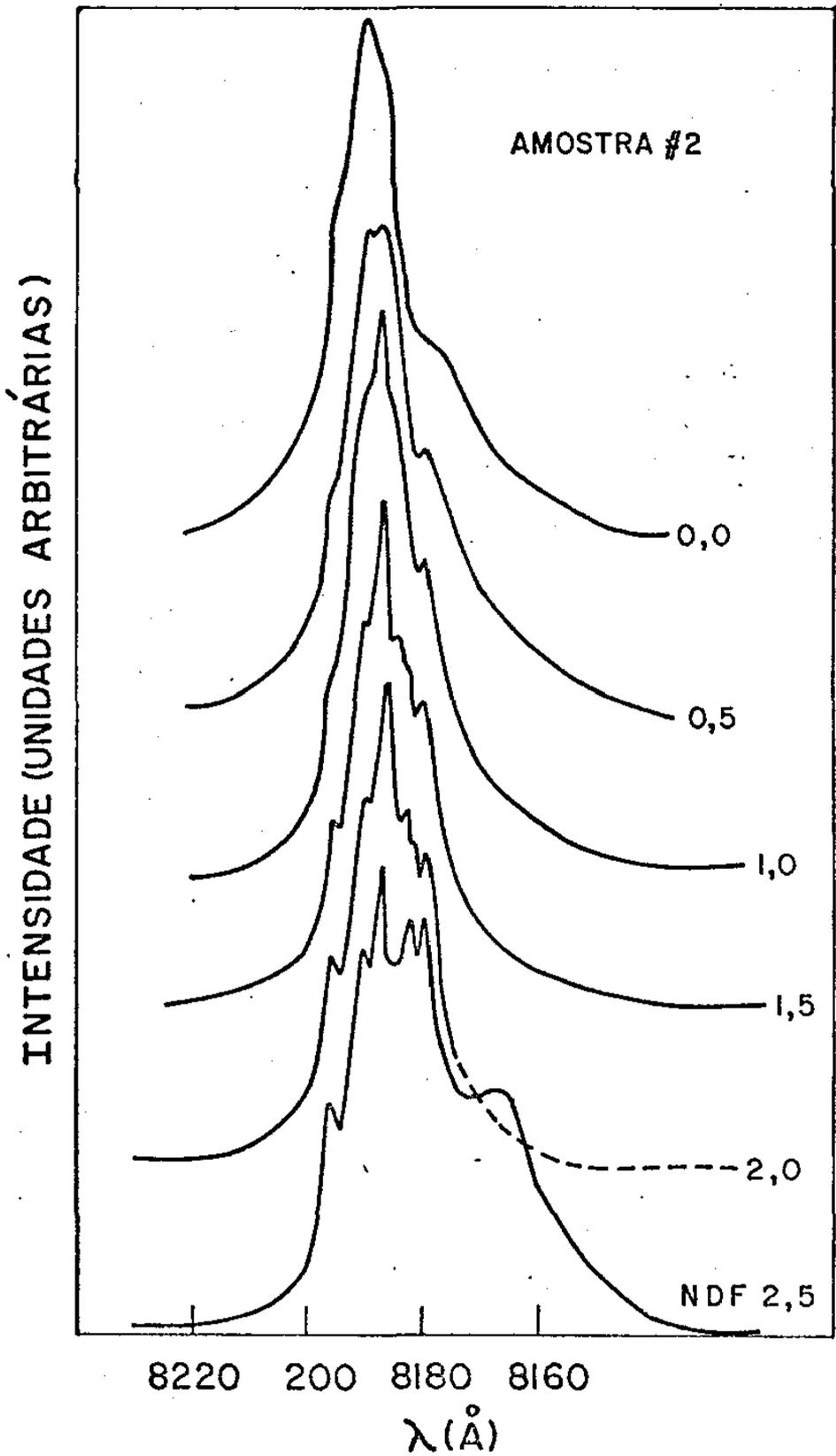


FIG. III-25

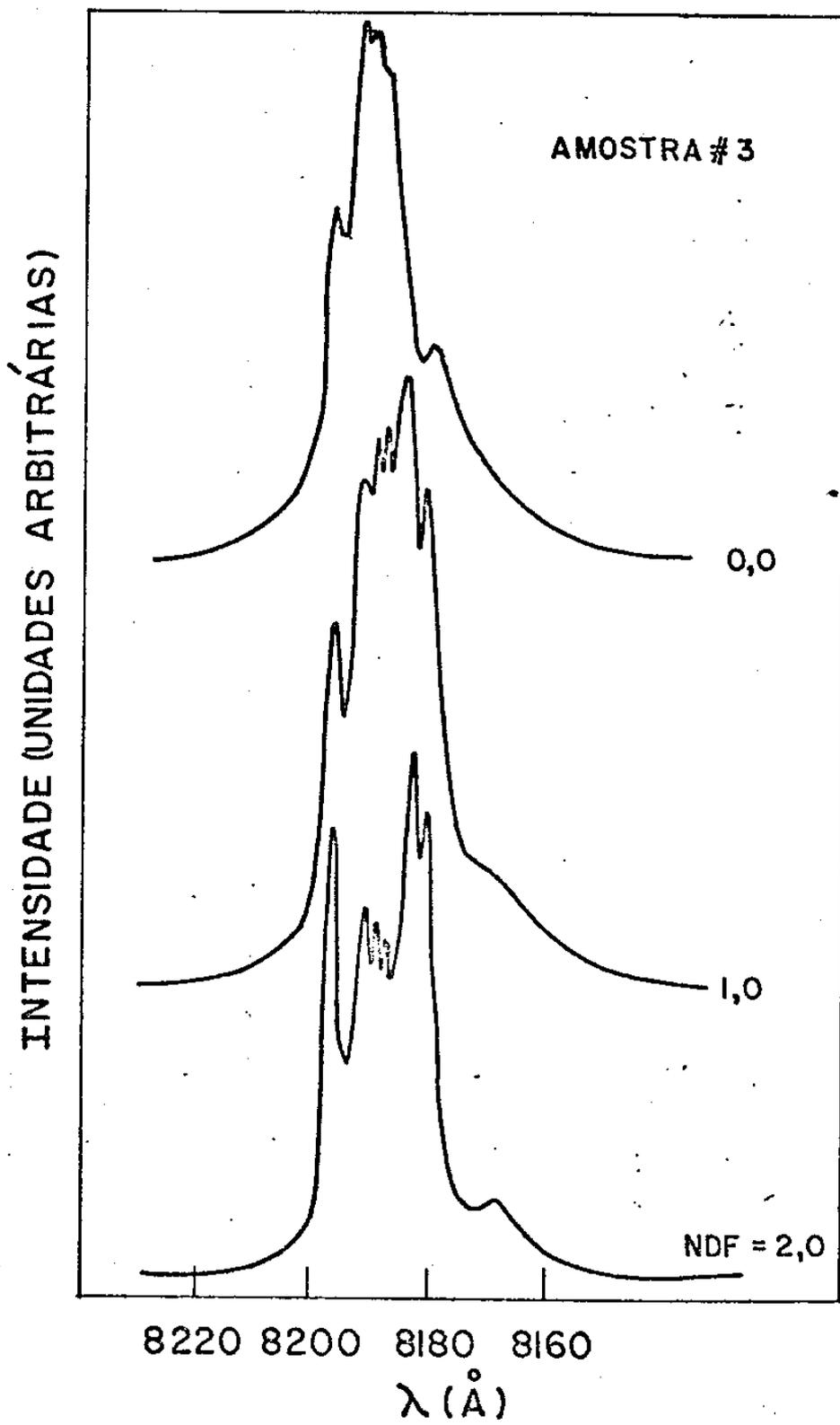


FIG. III-26

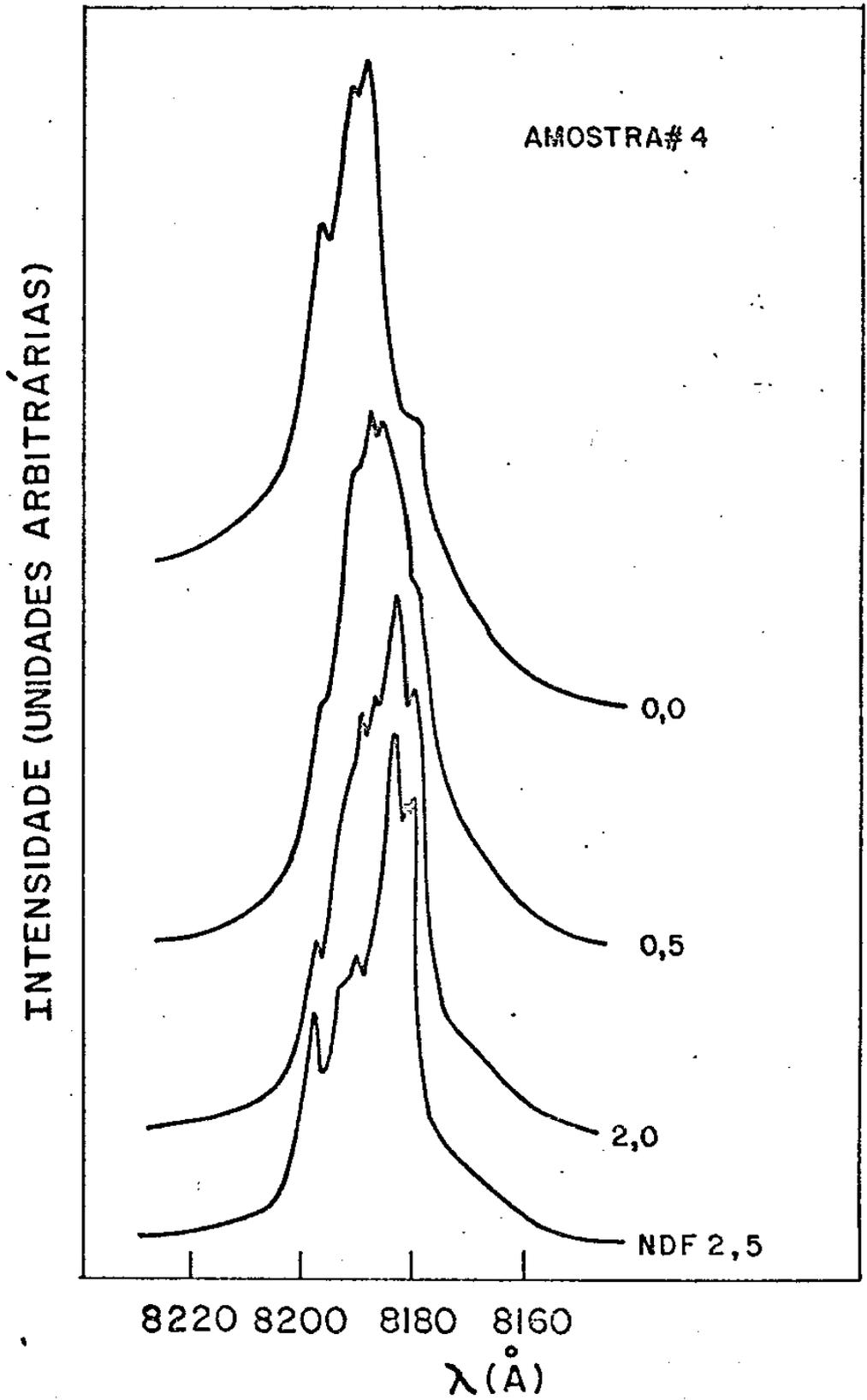


FIG. III-27

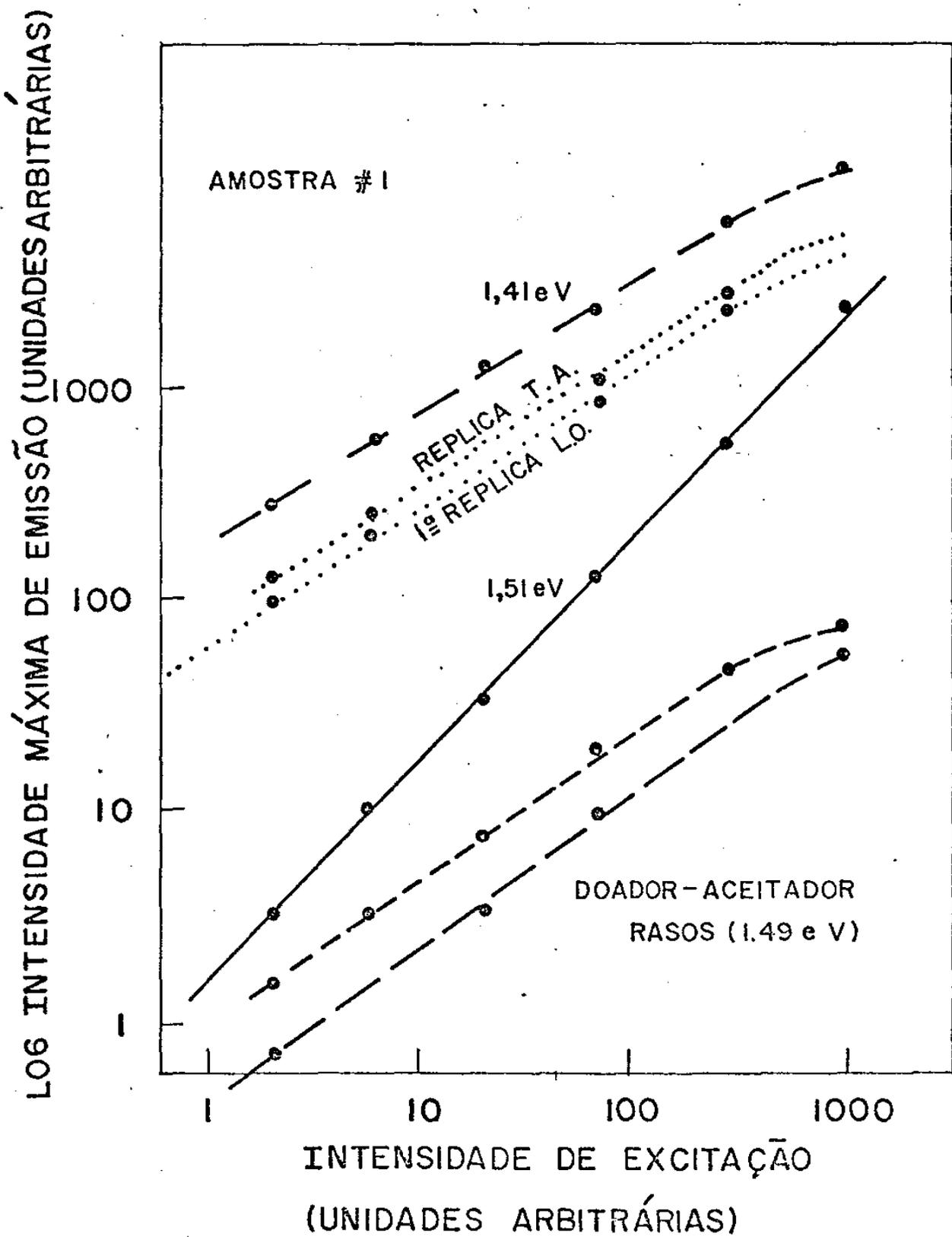


FIG. III-28

As linhas finas são normalmente atribuídas a excitons ligados fracamente a impurezas rasas.

Devido à pequena energia de ligação deste tipo de exciton no GaAs, supõe-se que mesmo em cristais razoavelmente puros ( $10^{15}$  a  $10^{16}$  imp/cm<sup>3</sup>) o campo elétrico perturbador produzido por este pequeno número de impurezas parece já ser suficiente para não permitir a ligação de um exciton a uma impureza rasa.

De toda a literatura citada, somente (54) apresenta espectros de GaAs dopado com Mn exibindo bandas de emissão na região de 1,51 eV. Estes autores, analisando superficialmente os resultados por eles obtidos à luz das teorias correntes, concluíram que os picos seriam devidos a excitons usualmente detetados no GaAs.

Os excitons a que se referem estes pesquisadores são detetados em cristais muito mais puros do que o menos dopado que foi por eles analisado.

Os espectros obtidos na referência (54) são completamente concordantes com os obtidos neste trabalho, para altas intensidades de excitação, como mostram as figuras 2,5 e 9 da citada referência e as figuras III-23 a III - 27.

Não nos é possível saber mesmo aproximadamente os níveis de excitação usados em (54), mas acreditamos que se as medidas fossem feitas em baixas excitações os espectros poderiam exibir a estrutura de linhas finas por nós observada.

Na referência (34) há uma citação em que seus autores procuram detetar o exciton ligado ao Mn em seus espectros na região 1,51 eV mas não o conseguiram.

Como as amostras usadas naquele trabalho eram ligeiramente dopadas,

(menos do que a nossa amostra #1) acreditamos que este fato se deve exclusivamente à pouca quantidade de Mn presentes nas amostras usadas. Nossa amostra menos dopada também não apresentou a estrutura de picos finos em 1,51 eV mas somente um único pico, que era bem mais largo que as bandas das amostras por nós crescidas sem dopagem intencional.

Outras referências mostram que para cristais dopados por difusão(13) ou implantação de ions (55) praticamente inexistem bandas de emissão na região de 1,51 eV.

A observação cuidadosa dos espectros de emissão do GaAs dopado ou não, existentes na literatura, revela que somente cristais crescidos epitaxialmente a partir da fase de Vapor e líquida, ou por feixe molecular apresentam estruturas excitônicas na região de 1,51 eV.

A par do baixo nível de dopagem residual atingido por estas técnicas de crescimento, deve-se levar em conta a extrema perfeição cristalina das camadas crescidas por estes processos. Isto resulta em um reduzido número de defeitos intrínsecos do material que podem prejudicar a formação de excitons de pequena energia de ligação, como são os excitons presentes no GaAs.

O Mn é um aceitador profundo no GaAs.

A função de onda desta impureza na rede do GaAs é extremamente localizada. (O raio de Bohr do buraco é estimado como sendo aproximadamente um parâmetro da rede (53)).

Tentando testar uma hipótese pela qual a alta energia de ionização desta impureza estaria em parte, ligada ao aparecimento da estrutura de linhas finas, realizamos o crescimento e obtivemos os espectros de fotoluminescência de diversos cristais dopados com outros aceitadores profundos tais como Fe (0,5 eV), Co (0,6 eV) e Ag (0,24 eV).

Não tivemos sucesso na obtenção de qualquer linha estreita de emissão

na região de 1,51 eV para estes materiais. Esta investigação não foi conduzida com tanto rigor como no caso dos cristais dopados com Mn. Mesmo assim, não existe na literatura qualquer referência às bandas em 1,51 eV para o GaAs dopado com estes, ou outros aceitadores profundos.

O estudo do comportamento da intensidade de emissão com o nível de bombeamento mostrou que os diferentes picos aumentam diferentemente com a variação da excitação. (figura III-23 a III-27 )

O comportamento geral com a excitação é entretanto coerente em relação às diversas amostras.

Aumentando-se a intensidade de excitação a maioria destes picos sofre um acentuado processo de saturação, e/ou aumento de meia largura. A altas intensidades permanecem somente duas ou três linhas bem caracterizadas.

Para baixas intensidades de excitação os picos de alta energia geralmente predominam sobre os de baixa energia.

Paradoxalmente este comportamento é bastante similar ao apresentado pelas bandas estreitas de emissão presentes nos espectros de cristais ultra puros (referência 20 ).

Apesar deste comportamento, as linhas obtidas neste trabalho não podem ser diretamente identificadas como resultante de transições correspondentes nos cristais puros. A posição em energia e a largura de banda de algumas das linhas existentes na estrutura do espectro de emissão dos cristais dopados com Mn não coincidem com as respectivas linhas nos cristais ultra-puros.

A primeira vista, não existe uma evidência forte de que estas bandas são provocadas diretamente pelo aceitador introduzido na dopagem. Nós acreditamos que este aceitador particular introduz mudanças nas recombinações dominantes desta região de energias permitindo que os estados responsáveis pela estrutura de linhas finas se revelem no espectro de emissão.

A amostra #1 não apresentou o espectro característico das linhas fi nas presentes nas amostras #2, #3 e #4.

A única banda apresentada por esta amostra em 1,5133 eV é bastante larga (meia largura  $\sim 3$  meV para baixas excitações) e tem a mesma energia do pico apresentado pelas amostras crescidas sem dopagem intencional.

As transições responsáveis pelos picos das amostras puras devem ser as mesmas que dão origem à banda apresentada pela amostra #1. A intensidade da parte de altas energias desta banda não é uma função exponencial da energia de emissão.

Existem vários mecanismos que podem explicar o alargamento desta ban da, e serão considerados no próximo capítulo.

Ainda mais, uma protuberância se desenvolve nas proximidades de 1,5155 eV para excitações crescentes como mostra a figura III - 23 . Isto pode ser uma indicação da presença da recombinação responsável pelo pico b nesta amostra.

Com o aumento da intensidade o máximo desta banda se desloca ligeiramente no sentido das baixas energias e a meia largura aumenta para aproximadamente 5 meV no máximo nível de bombeamento, correspondente ao uso de um fil tro de densidade neutra 0 cortando o feixe do laser.

Devemos notar que este deslocamento para baixas energias não é devi do nem ao aumento da temperatura da amostra e nem ao preenchimento de bandas que poderiam ser provocados pelo aumento da excitação.

O pico com esta mesma energia apresentado pela amostra pura não sofre deslocamento em energia, para os mesmos níveis de excitação, mostrando que estes fenômenos não podem ser responsáveis pelo comportamento apresentado pelo pico da amostra #1.

Os espectros das amostras #2, #3 e #4, tomados com baixos níveis de excitação, apresentam todos a estrutura característica de linhas finas.

Algumas das linhas não são evidentes em cada espectro, mas a observação global de todos os espectros, juntamente com o comportamento em intensidade, mostra claramente a existência de oito linhas estreitas para cada uma destas amostras.

O pico a é evidente por si só e é a linha mais larga e de maior energia do espectro. Este pico aparece bem resolvido nas medidas de baixa excitação e apresenta um processo de saturação extremamente rápida com o aumento da excitação ótica.

Tal processo não é frequentemente encontrado e sugere uma aniquilação total dos centros responsáveis por esta emissão pelos portadores livres criados através do bombeamento ótico.

O pico b está presente nas quatro amostras de menor dopagem, aparecendo como uma simples saliência na amostra #1 para ficar completamente resolvida nas amostras #2, #3 e #4.

Apesar de estar situada bem próxima da energia correspondente à banda do exciton livre no GaAs, a meia largura de décimos de meV desta linha, exclui a aniquilação deste tipo de exciton como a recombinação que dá origem ao pico b.

Este pico apresenta um processo de saturação com o aumento da intensidade, mas é difícil, se não impossível, a execução de um gráfico do tipo intensidade de emissão x intensidade de excitação para a verificação do grau de saturação desta banda particular.

A impossibilidade desta realização é causada pela sobreposição dos picos desta região do espectro.

Os picos c e d não estão claramente separados nos espectros mas a inspeção cuidadosa da forma das bandas nas amostras #2, #3 e #4, em função

da intensidade de excitação, sugere fortemente a existência destas duas linhas.

No espectro de mais baixa intensidade (NDF = 2,5) da amostra # 2, (figura III-18) existe um pico, denominado c em 1,5149 eV (8183,0 Å) cuja parte de baixa energia apresenta uma ligeira ondulação. Os espectros com excitação crescente (figura III-25) apresentam o pico, denominado d, em 1,5145 eV (8185,0 Å) com uma pequena saliência correspondente ao pico c, situação esta que se mantém até a completa saturação destas linhas com o aumento da excitação.

Por outro lado a amostra #3 (figura III-19) apresenta um pico bastante agudo em 1,5149 eV, correspondente ao pico c, novamente com a ondulação em torno de 1,5145 eV.

Aumentando-se a excitação este pico se alarga (figura III-26) e toma uma posição intermediária entre estas duas energias até a sua completa saturação com a intensidade. Este é o comportamento de dois picos bastante próximos que se sobrepõem formando um só, com uma energia que é aproximadamente a média dos picos originais.

A amostra #4 apresenta picos semelhantes com o mesmo comportamento (figura III-20 e III-27).

Podemos concluir que existem realmente nesta região do espectro dois picos bastante próximos e que se confundem mutuamente.

O processo de saturação apresentado por estas duas linhas é mais rápido que o processo apresentado pelo pico b. As linhas c e d estão completamente ausentes dos espectros de maior excitação das amostras #2, #3 e #4.

As amostras #5 e #6 apresentam uma banda bastante larga nesta região que acreditamos ser provenientes dos mesmos centros responsáveis pelos

picos b, c e d mas agora bastante alargados devido à grande quantidade de impurezas presente nas camadas (figura III-21, III-22). A alta intensidade de excitação necessária para a obtenção destes espectros também colabora para o alargamento e conseqüente fusão destas linhas na banda única observada.

Se bem que não haja uma certeza no grau de saturação destas bandas este é parecido com a saturação apresentada pelos picos na região de 1,49 eV. Assim podemos provavelmente associar as linhas b, c e d como tendo origem nas recombinações envolvendo indiretamente os níveis aceitadores residuais (como por exemplo excitons ligados a aceitadores neutros).

Por este mesmo raciocínio podemos chegar à conclusão de que existem três picos distintos, denominados e, f e g em 1,5140 eV, 1,5137 eV e 1,5133eV respectivamente.

Bandas em 1,5141 eV existentes nos cristais ultra puros são associados a recombinação de excitons ligados a doadores neutros. As bandas que ocorrem em 1,5133 eV são por sua vez interpretados como tendo sua origem em transições tipo doador-banda de valência. (18, 19, 58, a 64).

Os espectros destes materiais ultra puros não apresentam nenhuma outra linha situada entre duas citadas.

A interpretação dos picos por nós obtidos com estas energias é bastante complicada pois existem, nos cristais dopados, um grande número de mecanismos de recombinação cuja energia de emissão são bastante próximos.

A característica principal das linhas e, f e g é a ausência do efeito de saturação com a intensidade.

Apesar de não ser possível a determinação precisa da intensidade integrada destas linhas, a comparação de suas intensidades máximas com as dos picos apresentados pelos cristais sem dopagem seguem praticamente a mesma evolução com o nível de bombeamento.

Como a banda em 1,5136 eV das amostras  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  não sofre saturação apreciável este fato é uma indicação aproximada de que as linhas e, f e g também não sofrem este efeito.

A linha fina de menor energia presente em nossos espectros é a linha denominada h, situada em 1,5117 eV.

Esta linha tem energia bastante próxima à uma das linhas apresentada pelas amostras  $P_2$  e  $P_3$ , sendo geralmente associadas a excitons ligados a aceitadores neutros rasos.

Este tipo de exciton gera linhas geralmente fracas em cristais tipo n e às vezes dominante nos cristais do tipo p.

Este talvez não seja o mecanismo de recombinação que dá origem à linha h. A amostra #1, que é a que apresenta as bandas mais intensas de recombinação na região de energias correspondentes aos aceitadores rasos, não tem a linha h no seu espectro.

Mesmo assim, não podemos esquecer que todos os aceitadores rasos das amostras dopadas estão ionizados por compensação pelos doadores residuais presentes nas camadas. Isto quer dizer que doadores e aceitadores rasos neutros só existem em função do bombeamento ótico durante a realização da medida.

Existe uma grande quantidade de aceitadores neutros profundos devido ao Mn em todas as amostras dopadas. Não podemos a priori relacionar a energia desta emissão com a correspondente à da recombinação de um exciton ligado a um Mn neutro, devido à completa inexistência de teorias que nos permitam prever as energias das recombinações envolvendo excitons ligados a impurezas profundas.

A linha devida a este tipo de exciton geralmente aparece nos espectros como um "doublet" com linhas individuais extremamente finas e uma separação de aproximadamente 0,2 meV. Nosso sistema de medida tem resolução sufici-

ente para separar pelo menos parcialmente este "doublet".

A existência de uma s̄o banda, mesmo nas amostras sem dopagem, mostra se esta linha provêm da aniquilação de um exciton ligado a um aceitador raso, algum tipo de interação removeu o acoplamento J-J dos buracos com  $J = \frac{3}{2}$ , responsáveis pelo aparecimento do "doublet" no espectro.

CAPÍTULO IV.DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA.

A teoria da luminescência nos compostos III-V, não está desenvolvida a ponto de podermos calcular todos os parâmetros envolvidos nos processos de recombinação e, em alguns casos, só podemos avaliá-los através de experimentos ou cálculos indiretos baseados em valores experimentais.

Na abordagem qualitativa que nos propomos para a interpretação dos espectros obtidos, temos que analisar todos os casos possíveis à luz de propriedades, parâmetros e verificações já estabelecidos e aceitos na literatura. Somos assim, frequentemente levados a um trabalho exaustivo de catalogação e comparação com resultados de outros autores.

Em algumas recombinações observadas e expressas em nossos espectros, os picos são bastante estreitos e agrupados e não podemos determinar, nem mesmo aproximadamente, a forma de banda de emissão; o máximo que pode ser feito é atribuí-las uma energia de pico e uma meia largura aproximada, se esta já não estiver limitada pela resolução instrumental.

Apesar de todas as dificuldades, tentamos propor um modelo para as bandas de energia e os tipos de recombinações apresentadas pelas nossas amostras. Os impasses e as dúvidas presentes em nossas discussões, não são nem em quantidade nem em qualidade, maiores que os presentes em trabalhos semelhantes. Acreditamos que o problema proposto não está completamente resolvido, mas a tentativa de se esclarecer os resultados por nós obtidos, constitui um primeiro passo neste sentido.

#### IV - 1 - Introdução

O GaAs é um dos semicondutores mais singulares no sentido de que, com modelos teóricos extremamente elementares, quase sempre se consegue uma interpretação que concorda, razoavelmente bem, com resultados experimentais. Os modelos do átomo de Hidrogênio e da massa efetiva, por exemplo, prevêem energias de ionização para os excitons e impurezas rasas bastante próximos dos valores estabelecidos experimentalmente.

Atualmente, com refinadas técnicas de análise teórica, pode-se partir de modelos mais elaborados, para as vezes, obter-se resultados mais concordantes com os experimentais.

Até o presente, as condições que receberam maior atenção nos tratamentos teóricos no GaAs levam em conta os efeitos provocados pelas bandas de valência degeneradas, interação de "exchange" entre as cargas elétricas, blindagem e anisotropia na rede cristalina.

Mesmo assim, não existe uma teoria que descreva quantitativamente, a luminescência intrínseca do GaAs de maneira satisfatória. Baseando-nos então em modelos bastante simples, tentaremos explicar os mecanismos que dão origem às recombinações radiativas presentes nos espectros por nós obtidos.

O GaAs já foi e tem sido estudado extensivamente em quase todos os laboratórios de semicondutores do mundo e é provavelmente, dentre todos os semicondutores conhecidos, o material sobre o qual já se reuniu o maior número de publicações no que diz respeito às propriedades óticas.

O estudo da fotoluminescência é também um aspecto que não escapa a esta observação, tendo sido dado até agora uma grande atenção ao estudo e interpretação da recombinação radiativa em cristais ultra puros e a baixas temperaturas pois, neste caso, a interpretação é facilitada pela se

paração entre os picos individuais.

Geralmente, os cristais estudados são tipo n com densidades de portadores da ordem de  $10^{13}$  a  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  crescidos em uns poucos laboratórios dos EUA, Alemanha, Japão e Inglaterra pelo método epitaxial. A quantidade de defeitos destas camadas epitaxiais é tão baixa que a mobilidade dos elétrons nestes cristais é sempre superior a  $10^5$   $\text{cm}^2/\text{V.s}$  à  $77^\circ\text{K}$ .

No cristal tipo n a eficiência da recombinação radiativa envolvendo doadores rasos é muito maior que outros tipos de transições que resultam em fótons com energia da ordem da banda proibida deste material, podendo mascarar outras transições mesmo para pequenas quantidades relativas deste centro de recombinação. Uma demonstração irrefutável deste fato no GaAs é dada na figura 10 da referência (63).

A baixas temperaturas mesmo em materiais tão bons como os citados, a luminescência induzida por impurezas é sempre dominante no espectro de emissão. Estas são algumas das razões pelas quais não foi possível até agora obter-se no espectro do GaAs puro, o pico correspondente à transição banda-banda para baixas temperaturas e baixas excitações.

Estes cristais de alta pureza, apresentam sistematicamente uma série de picos bastante estreitos (0,1 a 1 meV de meia largura) na região de 1,51 eV e, embora já se tenha feito um grande esforço para a identificação das recombinações, não se chegou ainda a uma interpretação completamente satisfatória, com exceção de algumas linhas (18-20, 43, 58-64).

Foram também utilizadas outras técnicas de investigação tais como absorção, refletância, fotocondutividade, magnetoluminescência, etc, com o intuito de esclarecer alguns pontos contraditórios das interpretações existentes (20, 43, 65, 66, 67).

Dos trabalhos já publicados e citados na bibliografia, podemos

tirar algumas conclusões que nos parecem corretas e geralmente aceitas:

1 - O pico mais largo que ocorre nesta região do espectro, situa-se geralmente em torno de 1,5155 eV é atribuído à aniquilação de um exciton livre. A energia do máximo deste pico varia com a intensidade de excitação como também a meia-largura. (18, 19, 20, 22, 23, 43, 58, 64).

2 - Os outros picos de energia mais baixa, bem mais estreitos, - (0,1meV de meia largura) e geralmente dominantes no espectro total, são universalmente atribuídos a excitons fracamente ligados a impurezas. Não há acordo completo da posição em energia e do número destes picos no espectro entre os vários autores, mas podemos delimitar regiões de energia onde ocorrem determinados tipos de transições:

2a - Picos geralmente com maior amplitude e com energia próxima a 1,5140 eV são atribuídos, sem exceção, à aniquilação de excitons ligados a doadores neutros. (19, 58, 62, 63).

2b - Bandas ocorrendo na região de 1,5131 eV são interpretadas como resultantes da aniquilação de excitons ligados a doadores ionizados ou transições tipo doador-banda de valência, mas assim sendo, "a energia de ligação do buraco para a formação do complexo excitônico é tão pequena que seria imaterial ou irrelevante fazer-se qualquer distinção entre estes dois tipos de transição". (43, 60).

2c - Geralmente ocorrendo sob a forma de "doublet" nos cristais mais puros, as linhas nas proximidades de 1,5122 eV são associados à re-combinação de excitons ligados a aceitadores rasos neutros. (20, 58, 62).

2d - Outras linhas ocorrendo a energias bem mais baixas, entre-

1,511 e 1,512 eV, foram identificados como transições a "2 elétrons" sendo a impureza deixada em um estado excitado após a recombinação. (20, 59).

2e - Nas referências (61) e (64) interpreta-se uma linha a 1,5073 eV, como sendo associada à aniquilação de um exciton ligado a um aceitador neutro profundo isto é, do tipo que não obedece a aproximação da massa efetiva.

3 - Alguns investigadores detetaram bandas com energia maior que a do exciton livre. Devido à falta de dados conclusivos para a determinação da origem destas linhas, a maioria destes autores preferiu omitir qualquer alusão a estas bandas do espectro. Mesmo assim, existem algumas interpretações controvertidas na literatura. (18, 20, 22, 43, 65).

O aspecto que consideramos mais importante no presente trabalho, foi o fato de que a introdução de uma impureza particular, o Mn, na rede do GaAs, provocou uma grande alteração nas razões de recombinação das diversas transições possíveis. Mesmo com os níveis de dopagem extremamente elevados, presente em nossas amostras, se pode observar espectros de emissão que apresentam estruturas de linhas bastante estreitas semelhante às que aparecem nos espectros dos cristais puros na região de 1,51 eV.

Em trabalhos anteriores com níveis de impurezas comparáveis, nunca foram observadas linhas estreitas nesta região.

Os espectros que obtivemos exibem ainda bandas de menor energia perto de 1,47 eV atribuídas às recombinações doador-aceitador. Apresentam também a banda em 1,40 eV já bastante conhecida e atribuída à transições envolvendo os níveis aceitadores profundos, provocados pela dopagem do GaAs com Mn.

## IV - 2

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O ESPECTRO DE EMISSÃO DO GaAs DOPADO COM Mn NA REGIÃO DE 1,51 eV.

Os cristais estudados apresentaram na região de 1,51 eV um espectro de emissão composto por uma estrutura de até oito linhas estreitas que dependem fortemente tanto da quantidade de Mn introduzida durante o crescimento, como também da intensidade de excitação.

Os picos, quando presentes, possuem as energias:

|               |          |
|---------------|----------|
| a - 1,5172 eV | 8170,0 Å |
| b - 1,5153 eV | 8180,5 Å |
| c - 1,5149 eV | 8183,0 Å |
| d - 1,5145 eV | 8185,0 Å |
| e - 1,5140 eV | 8187,5 Å |
| f - 1,5137 eV | 8189,0 Å |
| g - 1,5133 eV | 8191,0 Å |
| h - 1,5117 eV | 8200,0 Å |

A luminescência dos cristais que possuem um nível intermediário-de dopagem (# 2, #3 e #4) a baixas intensidades de excitação ótica é, em certos aspectos, semelhante à de cristais ultra-puros encontrados na literatura.

Esta semelhança se prende à presença de um pico mais largo em uma região de energia alta, sugerindo um tipo de transição não localizada, tal como aquela proveniente da aniquilação de excitons livres, seguido por uma estrutura de linhas bem mais estreitas que podem ser associadas à transições de excitons ligados a impurezas.

Mesmo sendo muito pouco diferentes das energias atribuídas aos - vários tipos de recombinação existente nos cristais puros, os picos obti - dos neste trabalho, não são passíveis de uma correlação exata com os picos apresentados pelos cristais puros.

Ainda assim, a semelhança gráfica entre os espectros de emissão. é de fundamental importância para a nossa argumentação. Acreditamos que a presença do Mn permite que os estados responsáveis pela estrutura de li - nhas finas, sejam revelados no espectro por causa de alterações nas razões de recombinação dos diversos mecanismos de transição possíveis.

Este espectro deverá apresentar uma certa semelhança com os es - pectros dos cristais puros, logicamente com algumas modificações provoca - das pela introdução da impureza.

#### IV - 3 - O PICO EM 1,5172 eV (Pico a)

Alguns autores já detectaram recombinação radiativa com energia acima da energia atribuída ao exciton livre e abaixo daquela da banda proibida do GaAs. A maioria destes autores se eximiu de qualquer tentativa de interpretação do mecanismo envolvido nestas transições. Os que a fizeram, ou retificaram suas opiniões ou foram arduamente criticados.

Os espectros de nossas amostras dopadas com Mn a um nível intermediário (#2, #3 e #4) apresentaram uma banda em 1,5172 eV como mostram as figuras III-18 a 20 somente sob condições de baixa excitação. Um pequeno aumento no nível de bombeamento ocasiona ou o desaparecimento completo deste pico, ou sua transformação em uma pequena protuberância na parte de altas energias do espectro total.

O aspecto geral do espectro, sugere fortemente que este pico tenha sua origem na aniquilação de excitons livres. A interpretação proposta entra em contradição com as teorias correntemente estabelecidas em pelo menos dois pontos básicos:

1 - É crença geral que, para o GaAs, não deve existir a banda de emissão correspondente ao exciton livre no espectro de fotoluminescência, para cristais com níveis de impureza maiores do que  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

2 - A aniquilação de um exciton livre em seu estado fundamental produz, no espectro de fotoluminescência do GaAs puro a 2<sup>o</sup>K, uma banda cujo máximo se situa ao redor de 1,5155 eV (18, 19, 20, 58, 59, 60, 62, 64).

Recentemente, Bimberg e outros (22) levando em consideração efeitos provocados por blindagem, determinaram mais acuradamente este valor como sendo 1,5151 eV. Paralelamente, Sell e outros (43), baseados em medi-

das complementares de refletância e fotoluminescência, confirmaram este valor, mas refutaram o modelo proposto em(22)associando a complexa estrutura de emissão por eles obtida a uma recombinação polaritônica.

Apesar de existirem considerações teóricas sobre as concentrações de impurezas máximas sob as quais excitons livres possam existir(70), o estudo experimental da radiação emitida por esse tipo de exciton foi feito quase que exclusivamente em camadas epitaxiais de alta pureza e do tipo n.

Até o presente, não há um estudo sistemático da dependência da emissão, devido ao exciton livre em função da quantidade e das espécies de impurezas presentes no GaAs.

Devemos ainda relembrar aqui que materiais com menor pureza e perfeição cristalina, exibem a banda do exciton livre em medidas de absorção ótica, mesmo estando esta banda ausente no espectro de emissão. As recombinações induzidas por impurezas, aparentemente competem com muito mais eficiência com os excitons livres na emissão do que na absorção.

A crença a qual nos referimos anteriormente, é consequência do histórico do estudo da recombinação excitônica no GaAs, pois estes somente se revelaram nos espectros de emissão a partir de 1968, quando as primeiras camadas epitaxiais suficientemente puras e livres de defeitos cristalinos, começaram a ser obtidas.

É digno de nota que em 1962, Sturge(68) já havia detectado a presença de excitons nos espectros de absorção em cristais crescidos a partir do líquido estequiométrico e com concentrações de impurezas da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Posteriormente(43,66) foi demonstrado que mesmo em cristais com o espectro de emissão completamente dominado por recombinações induzidas por

impurezas, os espectros de fotorefletância, apresentam somente estruturas correspondentes ao exciton livre.

Enquanto os métodos de crescimento de GaAs eram aprimorados e a melhoria das quantidades das camadas se fazia sentir, dados experimentais se avolumavam sobre o assunto, sempre em camadas tipo n, que são as normalmente obtidas para crescimentos realizados sem dopagem intencional.

São poucos os estudos sobre a emissão do exciton livre, em cristais tipo p. Podem ser encontrados alguns dados em cristais tipo p intencionalmente dopados, mas sempre com quantidade total de impurezas bem abaixo da cifra de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Normalmente, estes cristais são crescidos para testes comparativos com os espectros dos cristais tipo n. (19, 62)

Dependendo de vários fatores ainda não muito bem estabelecidos para o GaAs, a eficiência de um determinado tipo de recombinação não pode ser calculada com precisão. Comparando-se as intensidades relativas entre as diversas bandas presentes nos espectros existentes, pode-se estimar qualitativamente a eficiência dos diversos tipos de transições possíveis.

A probabilidade de transição por unidade de tempo para um determinado tipo de recombinação é convenientemente sumarizada na regra de ouro (53) de Fermi sob a forma:

$$W_{em} \propto |H'_{u\ell}|^2 \rho_{u,\ell}(\omega)$$

onde;  $H'_{u,\ell}$  é o elemento de matriz do Hamiltoniano da perturbação dependente do tempo que liga os estados iniciais (u, upper) e finais ( $\ell$ , lower),  $\rho_{u,\ell}(\omega)$  é a densidade conjunta de estados, defini

da como sendo:

O número de estados por unidade de volume e unidade de energia, o qual ocorre com uma diferença de energia, entre todos os estados iniciais e finais, que seja igual  $\bar{h}$  do foton emitido.

No caso da ocorrência de um estado de energia intermediário, há possibilidade da recombinação ser feita por dois processos diferentes:

- a) A transição original  $u \rightarrow \ell$ , como emissão de um foton de energia  $\omega$ :
- b) A transição  $u \rightarrow \ell$  a qual, se radiativa, resultará em um foton com energia menor que  $\omega$ . Geralmente a transição  $u \rightarrow i \rightarrow \ell$ , domina o processo e faz com que a recombinação na energia  $\omega$  pareça ineficiente. (29)

No caso do GaAs, uma série de fatores convergem no sentido de tornar a recombinação envolvendo doadores a mais eficiente, à baixas temperaturas:

- a) O nível doador neste material possui uma função de onda - que alcança uma região espacial consideravelmente grande (O raio de Bohr do doador neutro é da ordem de  $100 \text{ \AA}$  comparado com  $2,5 \text{ \AA}$  que é a distância entre os vizinhos mais próximos). Assim, a secção de choque para a captura de um elétron da banda de condução por este nível é bastante grande.

- b) O tempo de recombinação de um elétron ligado a um doador - com um buraco da banda de valência, é da ordem de  $10^{-9}$  seg. Esta transição é bastante rápida e como resultado da emissão, o doador fica em seu estado ionizado, pronto para capturar outro elétrons da banda de condução. (53)

Para as transições doador-aceitador, as meias vidas radiativas são da ordem de  $10^{-7}$  seg. para cristais razoavelmente puros, (52) diminuindo com o aumento da dopagem. Para nossas amostras dopadas com Mn, estes tempos podem ser consideravelmente menores.

Todos estes fatores levam à predominância das transições envolvendo doadores no espectro do GaAs à baixa temperatura, mesmo com o alto grau de pureza dos cristais obtidos atualmente, como pode ser verificado por um exame dos espectros de emissão apresentados nas referências (58-64).

A captura contínua dos elétrons da banda de condução pelos doadores ionizados evita a ocupação dos estados desta banda pelos portadores gerados por excitação, praticamente anulando as transições banda-banda e banda-aceitador. A formação de excitons, também contribui para o esvaziamento dos estados da banda de condução.

Mesmo nos baixos níveis de dopagem de cristais ultra puros, amostras do tipo p (19, 62) apresentam espectros cujos picos associados à recombinação de excitons ligados a doadores neutros rivalizam em intensidade com os excitons ligados aos aceitadores neutros. Estes últimos devem estar presentes neste tipo de cristal em quantidade sensivelmente maiores que os doadores neutros que, teoricamente, deveriam estar ionizados por compensação.

Não devemos nos esquecer que as medidas de fotoluminescência são realizadas em condições fora do equilíbrio térmico e os doadores são neutralizados sempre por captura dos portadores induzidos pela excitação ótica durante a realização da medida. A concentração dos doadores neutralizados crescerá então com o nível de bombeamento ótico.

Acreditamos que a particular impureza introduzida em nossas amostras possui uma eficiência tão grande para realizar transições do ti

po doador-aceitador, que chega a afetar a predominância das transições envolvendo doadores na região de energia sob consideração.

Com efeito, a intensidade integrada da banda na região de 1,40 eV (equivalente à transição Doador-residual - Aceitador Mn) é milhares de vezes superior à intensidade da estrutura na região de 1,51 eV, pelo menos a baixas intensidades de excitação.

Esta análise não nos garante categoricamente a existência de excitons livres em cristais com altos níveis de dopagem como os nossos, mas também não vemos razão pela qual os excitons livres não possam ser formados nessas camadas, tendo em vista que o dopante majoritário tem uma energia de ionização de 110 meV, correspondendo a um raio de Bohr da ordem do parâmetro da rede do GaAs. Assim, esta impureza possui uma função de onda tão localizada que a probabilidade de captura e conseqüente ligação com um exciton é mínima.

Os excitons livres criados pelo bombeamento ótico, se ligariam preferencialmente aos doadores e aceitadores neutros residuais. (Esta afirmação é baseada somente na observação dos espectros das referências citadas). Em nossas amostras, as impurezas residuais tipo n, estão todas ionizadas por compensação, a baixos níveis de bombeamento ótico.

Desta maneira, a baixos níveis de excitação, pode ser possível a observação do pico correspondente à aniquilação dos excitons livres em nossos espectros. Com um pequeno aumento da intensidade, a criação sempre crescente dos doadores neutralizados faz com que a predominância das transições envolvendo este nível prejudique a formação de excitons livres.

A pequena quantidade de excitons livres, formada em conseqüência do bombeamento ótico, pode ainda se ligar às várias impurezas presentes no cristal.

O comportamento observado em função da excitação para o pico a,

presente em nossos espectros, é perfeitamente compatível com o raciocínio desenvolvido.

Coerentemente, os espectros das amostras de controle são totalmente dominados nesta região de energia por transições envolvendo doadores sem a menor indicação de qualquer recombinação devida a excitons livres.

Bimberg e outros (22), investigando a fotoluminescência em cristais ultra puros, crescidos epitaxialmente a partir da fase líquida ( $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu_{770\text{K}} \approx 1,7 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) detectaram um deslocamento da banda atribuída ao exciton livre em direção a altas energias com o aumento da intensidade de excitação ótica. O aumento da energia do pico desta banda é considerável e, para altas intensidades de bombeamento, o máximo da banda pode até ultrapassar 1,517 eV.

Este deslocamento segundo(22) é resultado da blindagem da interação Coulombiana, entre o elétron e o buraco que formam o exciton, blindagem esta provocada pelos portadores livres criados nas bandas do semiconductor devido ao bombeamento ótico.

Um detalhado tratamento teórico do problema da blindagem da interação excitônica, feito por Albers (24), resulta em uma descrição qualitativa aceitável, para os resultados experimentais obtidos em

Novamente nos deparamos com a quase inexistência de dados experimentais possibilitando uma avaliação mais segura da dependência da posição do pico em função da intensidade de excitação.

Anteriormente, Leite e outros (23) , observaram, juntamente com o deslocamento para altas energias, um alargamento do pico do exciton livre com o aumento da excitação.

Estes autores se preocuparam mais em interpretar o alargamento -

desta banda, atribuindo-o a colisões elétron-exciton e, por uma análise bastante rápida, atribuíram o pequeno deslocamento observado ao mesmo efeito de blindagem já observado em (22). A blindagem da interação Coulombiana por cargas livres, já havia sido notada em outros materiais e também em outros tipos de transições.(69)

Os cristais dopados com Mn, possuem um grande número de cargas localizadas resultantes da compensação entre as impurezas doadoras e aceitadoras. Este número é da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  conforme os resultados obtidos nas medidas Hall, para as amostras # 2, #3 e #4, onde aparece o pico em questão.

Somos de opinião que, o campo elétrico provocado por estas cargas localizadas, exercem um efeito semelhante ao de blindagem na interação Coulombiana do exciton.

Na Física do Estado Sólido, são conhecidos vários exemplos de blindagem na interação entre cargas elétricas. A mais comum e elementar delas é a que aparece no modelo do átomo de Hidrogênio, para a representação dos estados de energia das impurezas em sólidos monocristalinos.

Este modelo considera o elétron ou buraco mais fracamente ligado ao átomo de impureza como realizando órbitas em torno desta, de uma maneira similar a um elétron de um átomo de Hidrogênio. A massa da partícula a ser considerada nesta representação é a massa efetiva da mesma na sua respectiva banda de energia. A interação Coulombiana entre a carga móvel e a fixa é, neste modelo, reduzida proporcionalmente à constante dielétrica do material, devido à blindagem desta interação pela polarizabilidade do meio.

O efeito de blindagem é normalmente provocado por:

- a) Redistribuição espacial de um sistema de cargas livres;
- b) Polarizabilidade de uma distribuição de cargas, sempre sob a ação de um campo elétrico perturbador.

O sistema de cargas elétricas localizadas em nossas amostras é formado pelas impurezas ionizadas por compensação, não possuindo as propriedades enunciadas acima.

Por outro lado, devido ao caráter "livre" do exciton em consideração, este se move por todo o cristal.

O elétron e o buraco formadores do exciton livre, estão fracamente ligados entre si e separados por uma distância de aproximadamente  $270 \text{ \AA}$  (para cristais puros<sup>(43)</sup>). Estes efetivamente sentem a presença do campo elétrico provocado pela distribuição de cargas, pois a distância entre duas impurezas ionizadas para os níveis de dopagem residual encontrados nas amostras #2, #3 e #4 é da ordem de grandeza do diâmetro do exciton livre.

Chamaremos esta interação de "pseudo-blindagem", pois as cargas livres contidas no exciton estão ao mesmo tempo sofrendo o efeito da blindagem e agindo como o elemento perturbador para a mesma.

A "pseudo blindagem" diminui a energia de ligação do exciton livre fazendo com que a banda de fotoluminescência desta transição, se desloque para altas energias. Este deslocamento deve ser aproximadamente proporcional ao número de cargas ionizadas na amostra.

A separação entre o elétron e o buraco formadores do exciton também aumenta devido ao efeito da pseudo-blindagem.

A quantidade de centros ionizados é controlada pelos doadores residuais, cuja presença nas amostras não é intencional e, portanto, está fora de nosso controle.

Nas amostras que apresentam o pico em discussão, o número desses centros é constante e da ordem do máximo número de cargas livres que podem ser criadas pelo processo de excitação ótica por métodos convencionais em medidas de fotoluminescência. Acreditamos que o valor em energia do pico a, por nós obtido, está em razoável concordância com os resultados experimentais -

mostrados na figura 2 da referência (22).

Sendo a posição em energia desta banda dependente da quantidade de centros ionizados presentes na amostra, a constância da energia do pico em nossas medidas se deve ao número razoavelmente constante de impurezas doadoras residuais, introduzidas aleatoriamente durante o crescimento das amostras #2, #3 e #4, de acordo com os valores de  $N_d$  obtidos nas medidas elétricas.

Considerando ainda um valor razoável para a banda proibida do GaAs como sendo 1,5200 eV a 2°K, a energia de ionização do estado fundamental do exciton livre que observamos, é 2,8 meV, valor este pouco superior à metade do valor encontrado nos cristais puros.

Sell e outros(43) , em um estudo bastante pormenorizado e cuidadoso sobre a refletância e fotoluminescência em cristais ultra puros, não observaram o deslocamento no pico da refletância associada ao exciton livre, devido ao efeito de blindagem pelos portadores livres coreespondentemente ao da luminescência. Este fato experimental, levou-os a concluir que: "o aumento da energia da linha do exciton com o bombeamento, não provém do efeito de blindagem, pois é difícil explicar porque os excitons que contribuem para a luminescência, sofrem a blindagem pelas cargas livres e os que contribuem para a refletância não sofrem os mesmos efeitos".

Estes autores tentaram interpretar o comportamento por eles observado atribuindo esta recombinação à luminescência de polaritons.

Por outro lado, Shay e Nahory(66) reportaram espectros de refletância em GaAs relativamente puro, mas não foram felizes na interpretação de seus dados, em parte devido ao fato de que os resultados da luminescência na época, os levaram a crer que estavam observando transições provocadas por excitons ligados à impurezas.

As estruturas de refletância apresentadas por estes autores, são praticamente iguais às obtidas em (43), mostrando que são provocadas por excitações livres.

Contradizendo os resultados obtidos em (43), estes autores mostram um aumento significativo da energia do pico de refletância com o bombeamento ótico em seu trabalho, processo este que pode ser explicado por efeito de blindagem.

Na referência (43) propõe-se que os resultados em (66) são ocasionados por uma "mudança foto induzida na refletância intrínseca do polariton". Esta interpretação é um pouco vaga.

Achamos que as tentativas de interpretações dos espectros de refletância referentes às medidas realizadas em (43) com baixa excitação (feixe excitante passando por um monocromador) são bastante coerentes e possivelmente corretas.

As medidas realizadas com a amostra sob altos níveis de excitação no entanto, deixam uma dúvida quanto ao método de medida usado e as conclusões obtidas.

Neste caso, uma lâmpada de tungstênio ilumina a superfície da amostra e a luz refletida é analisada por um espectrômetro. Para aumentar o nível de bombeamento é usado o feixe de um laser de He-Ne que incide na mesma área iluminada pela lâmpada.

Levando-se em consideração a região do cristal onde se dá a excitação e a recombinação devidas às duas fontes luminosas distintas, podemos obter resultados diferentes para cristais ultra puros e ligeiramente dopados.

No caso da excitação pela lâmpada de tungstênio teremos que considerar duas regiões de energia dos fôtons separadamente:

a - Os fôtons com energia superior à da banda proibida do material

serão fortemente absorvidos e não penetram no cristal mais do que  $1\mu$ . A emissão das recombinações se dá em uma profundidade pouco maior por causa da difusão dos portadores excitados. Para o GaAs o comprimento de difusão ambipolar é da ordem de  $2\mu$ .

- b - Os fótons com energia pouco abaixo do gap, terão uma penetração bem maior do que no caso anterior, se o cristal for ultrapuro, pois o coeficiente de absorção cai bruscamente nesta região. Em cristais com dopagem moderada o coeficiente de absorção é grande para energias até quase 30 meV abaixo do gap, confinando todos os fótons de excitação com energias até este valor em uma região novamente da ordem de grandeza do caso a.

Medindo-se a refletividade de um cristal ultra puro diretamente do feixe da lâmpada de tungstênio com uma montagem como a usada na referência (43), a excitação do cristal varia bruscamente com a profundidade.

Os fótons com energia próxima da do exciton livre serão refletidos por um volume do cristal que, acreditamos, seja bem maior que o volume mais excitado até 1 ou  $2\mu$ m atrás da superfície do cristal.

O efeito de blindagem do exciton devido às cargas livres só seria notado nesta pequena região e assim, não deveríamos esperar mudanças deste espectro com relação ao de baixas intensidades obtido com iluminação de vareza "quase" monocromática.

Mesmo com o laser incidindo na amostra o espectro não deveria mostrar alteração sensível.

A excitação adicional está se dando no pequeno volume já excitado pelos fótons do feixe da lâmpada, que possuem energia maior que a da banda proibida.

No caso de um cristal moderadamente dopado, os fótons com energia

próxima da do exciton livre terão uma penetração igual aos de energia maior que a da banda proibida. Neste caso o coeficiente de absorção ótica é praticamente igual para as duas energias.

Assim, o fóton será refletido pelo mesmo volume do cristal que está sendo excitado. Se a energia do exciton muda por algum efeito relacionado ao nível de bombeamento, o espectro de refletância irá acusar esta mudança de energia como acontece no caso da refletância (66).

Diante desse impasse, preferimos ficar com a hipótese do efeito de blindagem, pois, em nosso caso, a quantidade de impurezas presentes na amostra é tão grande que é de se esperar a existência de alguma interação entre estas e os excitons livres.

Como já mencionamos no início dessa discussão, não existe acordo algum entre os autores que já se preocuparam em interpretar estas linhas do espectro do GaAs acima de 1,515 eV.

Geralmente, estes picos são muito pequenos quando comparados com o restante do espectro e, na maioria das vezes, vêm indicados com ampliações de 50 a 100 vezes na escala de intensidade. Não existe na literatura corrente espectro de emissão onde qualquer pico de emissão, nesta região de energia, seja comparável em intensidade com o resto da estrutura, como é o nosso caso.

#### IV - 4 - OS PICOS b, c e d.

Partindo dos resultados experimentais, os critérios que podemos nos basear para a identificação das linhas presentes nos espectros são:

- a - Energia do pico,
- b - Meia largura da banda,
- c - Comportamento com a intensidade de excitação,
- d - Comportamento com a dopagem.

Os picos ora em discussão não satisfazem simultaneamente nenhum dos requisitos impostos pelos critérios enunciados quando tentamos identificá-los baseados em comparações com processos de recombinação, normalmente encontrados em cristais puros nesta região de energias.

O pico b, apesar de ter uma energia bastante próxima da do pico do exciton livre no GaAs, tem uma meia-largura muito pequena a baixas intensidades que é incompatível com uma transição deste tipo.

Somente dois grupos de autores(43) e(59), relataram a existência de picos com energias próximas às das bandas c e d por nós detectadas(43) dá como origem destas bandas a emissão de luminescência do ramo inferior dos polaritons,(59) suspeita que estas bandas provem da aniquilação de excitons ligados a vários tipos de doadores neutros.

Nossos resultados se referem a cristais altamente dopados onde a interação exciton-impureza deve ser predominante sobre outros processos e principalmente sobre a interação polaritônica onde o número de fótons presentes na região onde se dá a recombinação é muitas ordens de grandeza inferior - aos centros introduzidos por dopagem, pelo menos para baixas intensidades de bombeamento ótico.

Não podendo associar ao pico b uma transição do tipo exciton livre, fica fora de cogitação, por considerações de energias, que as linhas c e d sejam provocadas por recombinações de excitons ligados a doadores neutros. Estes são os excitons mais fracamente ligados às impurezas neutras e portanto, os que resultam em linhas mais próximas em energia da banda do exciton livre.

Apesar deste tipo de transição ser bastante eficiente para cristais ultra puros, a não existência desta recombinação em nossos espectros pode ser explicada pela reduzida quantidade de doadores neutros nos cristais tipo p. Estes existem somente em função da excitação ótica para temperaturas próximas ao Hélio líquido.

Outros tipos de transições realizadas simultaneamente pelo doador neutro, nos levam a crer que sua meia vida neste estado se torna tão pequena que é praticamente impossível a um exciton se ligar a este defeito.

Cálculos teóricos das energias de ligação e dissociação de complexos formados por excitons ligados a impurezas neutras ou ionizadas já foram feitos por diversos autores (26, 27).

Com a aplicação destes cálculos teóricos para os diversos tipos de transições entre os complexos possíveis, levando em conta as impurezas presentes em nossos cristais, existe uma concordância quase que perfeita nas energias calculadas e experimentais dos picos se considerarmos estas três bandas como provenientes da recombinação de excitons pseudo-blindados, ligados aos três tipos de aceitadores rasos presentes em nossos cristais.

Hopfield (27) estima que a energia de dissociação para um exciton ligado a um aceitador neutro no GaAs seja da ordem de  $0,07 E_A$  onde  $E_A$  é a energia do nível aceitador. Assim, a energia de ligação deste complexo é:

$$E_{XAO} = E_X + 0,07 E_A$$

onde  $E_X$  é a energia do exciton livre.

A energia do fóton proveniente da aniquilação deste complexo será então:

$$\hbar\omega (X_{Ao}) = E_G - E_X - 0,07 E_A \quad (I)$$

Achamos razoável a inclusão da perturbação provocada pela distribuição de cargas localizadas devido às impurezas ionizadas somente diminuindo a energia de ionização do exciton livre. Haynes já previa empiricamente (pag.306 ref.53) que a energia de dissociação para este complexo é da ordem de 10% da energia de ionização do aceitador nos compostos III-V.

Tomando para  $E_G$  o valor de 1,5200 eV a 2<sup>0</sup>K, a energia de ionização do exciton livre pseudo-blindado é de 2,8 meV. As energias de ionização dos aceitadores nos determinados a partir dos espectros das amostras de controle são:

$$A_1 = 27 \text{ meV} \quad A_2 = 32 \text{ meV} \quad A_3 = 38 \text{ meV}$$

Segundo Hopfield as energias de emissão serão:

|                            | Calculada | Experimental |        |
|----------------------------|-----------|--------------|--------|
| $\hbar\omega (E_{XA_1^0})$ | 1,5155 eV | 1,5153 eV    | pico b |
| $\hbar\omega (E_{XA_2^0})$ | 1,5150 eV | 1,5149 eV    | pico c |
| $\hbar\omega (E_{XA_3^0})$ | 1,5145 eV | 1,5145 eV    | pico d |

Esta série de picos possui portanto um razoável suporte teórico, em termos de posição em energia no espectro, para ser associada à recombinação de excitons ligados a aceitadores neutros.

Um fato importante a ser notado é que neste modelo teórico, mesmo ligado a aceitadores neutros, os excitons sofrem o efeito da pseudo blindagem que a distribuição de impurezas ionizadas provocam nos excitons livres.

Este fato não nos causa surpresa pois visualizando a interação -

deste complexo com a ajuda de um modelo simples, podemos imaginar o exciton realizando órbitas enormes ao redor dos particulares tipos de aceitador, devido à pequena energia de ligação entre eles (da ordem de 2,5 meV).

A energia de ionização do exciton será diminuída então pela interação entre este e as cargas localizadas presentes em grande número em nos sas camadas epitaxiais.

A meia largura bastante pequena destas linhas é compatível com o tipo de transição que a elas tentamos associar.

Com o aumento da excitação a linha b tende a um alargamento acentuado que é geralmente observado para este tipo de recombinação (20) e atribuída ao alargamento dos níveis energéticos por colisões com portadores li vres.

Nas amostras #2, #3 e #4 variando-se a intensidade de excitação, estes picos exibem comportamento semelhante.

a - os picos c e d apresentam uma saturação bastante rápida com a intensidade, chegando mesmo a desaparecer nos espectros com níveis de bombeamento altos.

b - o pico b apresenta uma saturação bem mais lenta e alarga com o aumento da intensidade de excitação.

Este comportamento é previsível em face do modelo apresentado, tendo em conta a distribuição dos níveis de energia e dopagem dos cristais.

Os resultados das medidas elétricas mostram que para os melhores cristais crescidos em nossos reatores epitaxiais sem dopagem intencional -

$$N_D = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ e } \frac{N_D + N_A}{N_D} = 5 \text{ a } 10$$

Todos os níveis das impurezas residuais estarão presentes nas amos

tras dopadas, além do nível do  $M_n$  introduzido pela dopagem. Logo, teremos no mínimo  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  de impurezas doadoras e aceitadoras não intencionais divididas entre as diversas espécies de impurezas residuais presentes nas camadas.

O nível de Fermi em todos os cristais tipo p deverá ter aproximadamente a mesma energia do nível aceitador do  $M_n$ , a 110 meV acima da banda de valência. na temperatura de 2°K.

As outras três espécies de aceitadores residuais com menor energia estarão ionizadas por compensação, devido ao número de doadores, que são em maior número que estas.

Uma pequena parte dos aceitadores devido ao  $M_n$ , será também ionizada.

O bombeamento ótico cria então portadores livres em excesso do equilíbrio térmico, nas bandas do semiconductor, os quais irão se recombinar, por meio de vários processos diferentes.

Os portadores livres podem também interagir entre si, formando excitons livres que, por sua vez interagem com os centros devido às impurezas formando excitons ligados, decaindo então radiativamente.

Os portadores induzidos pela excitação ótica podem ainda ser capturados por impurezas ionizadas, neutralizando-as no decorrer das medidas de fotoluminescência; portanto, sempre teremos aceitadores e doadores neutralizados por captura, quer o cristal seja tipo n ou p.

A quantidade de impurezas de cada espécie que serão neutralizadas depende da seção de choque de captura da particular impureza considerada e também da intensidade do bombeamento ótico. Um aumento na excitação, acarreta um aumento no número de impurezas neutralizadas.

Lembrando que a recombinação radiativa envolvendo doadores neutros é das mais eficientes no GaAs e que a quase totalidade da emissão radiativa de nossas amostras, provêm de transições tipo doador-aceitador, onde o

aceitador  $\bar{e}$  o Mn, podemos concluir que o tempo de vida do doador neutro  $\bar{e}$  muito menor que o tempo de vida dos aceitadores residuais neutralizados.

Além disso, mesmo os doadores possuindo uma secção de choque de captura para os elétrons livres muito maior que a dos aceitadores, realizam uma quantidade de transições doador-aceitador que excede em várias ordens de grandeza as recombinações com os aceitadores residuais.

Deste modo, os excitons provavelmente terão maior facilidade de deligar aos aceitadores neutros do que a doadores neutros nas amostras dopadas com Mn.

A evolução dos três picos com o aumento de intensidade de excitação, pode ser explicada considerando-se que, quanto menor a energia de ionização de uma impureza aceitadora, maior será sua secção de choque de captura para buracos na banda de condução.

O aumento da intensidade de excitação faz com que os níveis aceitadores com menor energia de ionização sejam neutralizados mais rapidamente que os outros, isto é, estes níveis são preenchidos de baixo para cima a partir da banda de valência.

A baixas excitações, os três picos possuem intensidades relativas a leatórias, como também são as quantidades das três impurezas aceitadoras residuais nas amostras #2, #3 e #4. Aumentando-se o nível de bombeamento ótico, os picos c e d desaparecem gradativamente do espectro e o pico b permanece mas com intensidade relativa bem menor que as linhas restantes. Cada pico obedece a um tipo diferente de saturação, mostrando que são responsáveis por centros de recombinações distintos.

O nível aceitador de menor energia correspondente ao pico b é o que será neutralizado mais rapidamente com o aumento da excitação. Este fato é devido à maior secção de choque para captura de buracos deste centro em relação ao demais níveis aceitadores ionizados.

Assim, um número sempre crescente desta impureza neutralizada é passível de ligar sempre um maior número de excitons em relação aos outros dois níveis para excitações crescentes. A intensidade resultante da recombinação deste complexo, é então capaz de seguir a evolução dos outros picos, não desaparecendo completamente do espectro.

A maior energia de ionização dos outros dois aceitadores residuais implica em uma secção de choque de captura menor, acarretando um aumento mais lento destes aceitadores neutralizados em função do bombeamento ótico. Desta maneira, existirá uma intensidade onde o número destes aceitadores será imperceptível em relação aos aceitadores de menor energia.

Nenhum destes picos está presente na amostra #1. Acreditamos que a quantidade do dopante  $Mn$  ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) presente nesta amostra ainda não é suficiente para alterar o equilíbrio das recombinações nesta região de energia, de maneira a revelar as transições responsáveis pelas bandas em discussão.

Uma banda larga aparece na região destes picos para os cristais #5 e #6 cuja dopagem está na ordem dos  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Este seria um resultado esperado, pois é notório no GaAs o efeito da transformação dos níveis em bandas de impurezas em altas concentrações de dopagem.

Nota-se um acentuado decréscimo na eficiência da emissão radiativa nestes altos níveis de dopagem, efeito este provavelmente provocado pelo aumento das transições não radiativas normalmente associadas à existência de um elevado número de centros que facilitam este mecanismo de recombinação. Estes centros podem ser introduzidos no cristal por efeitos secundários ocasionados pela alta concentração de impurezas.

Comparando o comportamento em intensidade destes picos com as bandas ao redor de 1,514 eV, podemos notar que estes são os que apresentam uma saturação mais rápida, estando portanto associados à impurezas presentes em menor -

quantidade nas camadas. As medidas Hall mostram que estas impurezas são aceitadores residuais.

IV - 5 - 0 PICO h - 1,5117 eV.

A proximidade em energia entre este pico e o correspondente observado nas nossas amostras de controle, poderia nos induzir à interpretação de que estas bandas são causadas por transições envolvendo os mesmos centros de recombinação.

Esta conclusão no entanto seria conflitante com o modelo do exciton pseudo-blindado proposto para explicar os picos de maior energia do espectro.

Uma interpretação deste tipo não é verdadeira, pois se este fosse o caso, o pico h deveria estar presente na amostra #1, pois esta é, dentre as dopadas, a que apresenta as bandas mais intensas devido à recombinação na região de 1,49 eV.

Acreditamos que a emissão responsável por estes picos seja devida à aniquilação de excitons pseudo-blindados ligados a impurezas de  $M_n$  neutralizados.

Excitons ligados a aceitadores neutros profundos foram pela primeira vez identificados no GaAs por Bimberg e outros (64) estudando o espectro de emissão deste material levemente dopado com  $S_n$ . Esta interpretação foi confirmada em trabalhos subsequentes (61, 67).

Certas impurezas tais como o  $S_n$  e os metais de transição têm os enlaces atômicos feitos de tal maneira que os seus elétrons s e d participam simultaneamente das ligações covalentes. Este tipo de enlace induz geralmente à formação de um nível de energia de ionização quase sempre profundo para estas impurezas.

A aproximação do átomo de Hidrogênio e o modelo da massa efetiva assumem implicitamente que a energia potencial do ion de impureza decresce proporcionalmente a  $\frac{1}{r}$  para todo r. Sabemos, entretanto, que o potencial induzido pela impureza é bastante complexo e certamente não varia com  $\frac{1}{r}$  nas regiões próximas ao ion. Considerando também que a interação Coulombiana é afetada pela

constante dielétrica do meio, este modelo só prevê resultados satisfatórios, quando o raio de Bohr, associado à impureza, for muitas vezes maior que o parâmetro da rede do material considerado.

Sendo as energias de ionização dos aceitadores profundos no GaAs - maiores que 100 meV e os raios das órbitas dos buracos geralmente menores - que o parâmetro da rede (53. todos os cálculos baseados neste modelo. induzirão a resultados errôneos.

Bimberg (64) obtém, para um exciton ligado a um átomo de Sn neutro na rede, um pico de emissão cujo máximo ocorre na energia de 1,5073 eV. Um valor aproximado para a energia de ligação deste exciton, pode ser calculado como sendo 8,5 meV a partir da equação:

$$E_g - \hbar\omega = E_X + E_B$$

onde  $E_B$  é a energia de ligação do complexo excitônico, e  $E_X$  a energia de ionização do exciton livre, considerada em (64) como sendo 4,9 meV.

A energia de ligação do complexo é da ordem de 5% da energia de ionização da impureza ao qual o exciton está ligado.

Este valor é bem inferior ao que lhe seria atribuído por cálculos teóricos baseados no modelo da massa efetiva e do átomo de Hidrogênio.

Considerando em nosso caso  $\hbar\omega = 1,5117$  eV e  $E_X = 2,8$  meV (Energia de ionização do exciton livre pseudo-blindado) teremos:

$$E_{B(Mn)} \approx 5,5 \text{ eV}$$

Bastante inferior à previsão teórica, este resultado é, porém, novamente da ordem de 5% do valor da energia de ionização do aceitador Mn na rede do GaAs.

Não temos conhecimento de nenhum equivalente à regra de Haynes para o caso de impurezas profundas, mas a coincidência dos dois valores percenta

tuais nos parece bastante significativa.

Achamos que o fato destes picos possuírem uma energia quase igual à de um pico apresentado pelas amostras crescidas sem dopagem intencional, seja uma mera coincidência.

A emissão responsável por este pico nos parece ser proveniente da aniquilação de um exciton pseudo-blindado, que está ligado a um nível aceitador profundo associado à impureza de Mn, introduzida intencionalmente no crescimento da camada.

#### IV - 6 - OS PICOS e, f e g.

Uma banda de emissão na região de 1,513 eV no espectro de luminescência do GaAs, já era detetada mesma em materiais de baixa qualidade, crescidos a partir da fusão do líquido estequiométrico.

Esta linha, devido à sua posição em energia, é alternativamente associada a dois tipos de recombinação nos materiais epitaxiais ultra-puros:

a - Transição doador-banda de valência,

b - Aniquilação de um exciton ligado a um doador ionizado.

Este pico está presente praticamente em todos os espectros de emissão do GaAs ultra-puro publicados recentemente (18, 19, 58-64).

A forma de banda dessa emissão é bastante característica: o pico é assimétrico e sensivelmente mais largo que os outros nas proximidades.

Resultados de medidas realizadas por Ulbrich e Moreth (60) parecem favorecer a hipótese de que esta linha tem origem nas transições tipo doador-banda.

A interpretação desses autores é baseada em três aspectos principais:

- 1 - Comparando-se a forma da banda calculada para a recombinação de buracos livres com doadores neutros com os resultados experimentais, nota-se um excelente acordo entre estes. Esta concordância inclui ainda efeitos conhecidos, que são provocados por portadores "quentes" em regime de altos níveis de bombeamento ótico.
- 2 - Espectros de emissão por excitação ressonante mostram que este pico não emite luminescência quando excitado à mesma energia, como seria de se esperar se esta recombinação envolvesse com

plexos excitônicos. Esta interpretação é contestada em (62).

3 - Conclusões baseadas em medidas do tempo de retardo entre a excitação pulsada e o começo do desenvolvimento da luminescência levam a considerações que favorecem o modelo da transição doador-banda.

Além desses fatores, a intensidade integrada de emissão deste pico, aumenta linearmente com o nível de bombeamento (coeficiente angular  $\sim 0,87$ ) por mais de cinco décadas. Esta emissão, não mostra sinais de saturação até uma potência incidente de  $10 \text{ W/cm}^2$ .

Por outro lado, a intensidade dos picos associados à recombinação envolvendo excitons livres ou ligados, mostra uma dependência mais sub-linear com a excitação. Estas linhas geralmente apresentam um coeficiente angular decrescente ( $0,8 \dots 0,5$ ) exibindo uma saturação moderada para o mesmo intervalo de excitação.

A dificuldade na determinação da origem das recombinações responsáveis pelos picos de luminescência nesta região de energias reside no fato de existir mais de um tipo de transição cujas energias de emissão são bastante próximas.

Além das já citadas, podemos lembrar a possibilidade da existência de duas ou mais espécies diferentes de doadores presentes simultaneamente no cristal. As energias de ionização dos principais doadores no GaAs variam de  $5,7$  a  $6,2 \text{ meV}$  (53). Sendo bastante pequena, a diferença entre estas energias pode ocasionar eventual fusão de dois picos individuais em uma banda única cuja forma é mais complexa e talvez impossível de ser obtida teoricamente.

Dependendo ainda da intensidade relativa dos picos, a banda resultante pode ser assimétrica como as obtidas nos espectros existentes.

Nos cristais ultra puros, a sobreposição entre esta e as outras bandas em 1,5141 eV e 1,5124 eV, dificultam a comparação entre as formas de banda previstas teoricamente e os espectros obtidos. (Este fato é bastante evidente na figura 1 da referência 60. Temos a convicção que argumentos baseados na forma da banda de emissão, não são suficientemente fortes para que possamos tirar conclusões precisas a respeito da origem destas recombinações.

Nas nossas amostras de controle, crescidas sem dopagem intencional nos mesmos reatores epitaxiais em que foram feitas as camadas com Mn, a região de 1,51 eV é completamente dominada por um pico que tem características semelhantes ao descrito em 60).

Este pico é assimétrico e sua intensidade integrada cresce linearmente em função da excitação com um coeficiente angular próximo de 1.

Para altas intensidades de excitação a emissão da parte de alta energia deste pico é claramente uma função exponencial da energia. Para baixos níveis de bombeamento, no entanto, a incerteza no valor zero de referência na escala de intensidades nos leva a resultados contraditórios.

Escolhendo-se valores da referência bastante próximos e dentro do razoável, podemos ajustar a parte de altas energias deste pico tanto com uma exponencial como para uma função do tipo Lorentziana.

Poderíamos então, pelo estudo da forma da banda concluir que o alargamento da parte de alta energia da banda pode ser devido ou à formação de portadores quentes (51) ou às colisões entre os portadores (23).

Estas duas interpretações são evidentemente conflitantes entre si.

Esta parte da banda pode, ainda mais, possuir um comportamento complexo, diferente dos citados pois, se o espectro pode ser ajustado tanto para uma função exponencial como para uma Lorentziana, pode também ser uma função complexa.

Se considerarmos que mais de um nível doador participa das transi-

ções, o caráter complexo da forma da banda pode então ser explicado.

Esta hipótese nos parece ser tão plausível quanto a de Ulbrich(60).

Achamos que ambas as hipóteses propostas são razoáveis e somente estudos mais detalhados e argumentos mais sólidos poderão realmente indicar qual é o processo real de recombinação que dá origem a estas bandas.

Os cristais dopados com Mn apresentam uma estrutura complexa na região de energias entre 1,5133 eV e 1,5140 eV dependendo das amostras.

A amostra #1 apresenta um só pico em 1,5137 eV, energia esta bastante próxima da apresentada pelo pico dos cristais crescidos sem dopagem intencional.

Ainda mais, esta banda é muito mais larga do que a dos cristais puros e tentativas de se ajustar a parte de altas energias com uma função exponencial não tiveram sucesso.

Os resultados das medidas elétricas revelam que todas as amostras dopadas com Mn têm uma concentração de doadores pelo menos dez vezes maior do que a concentração das amostras puras crescidas no mesmo reator epitaxial.

Assim sendo, centros doadores adicionais foram introduzidos nas camadas dopadas com Mn.

Estes centros poderiam ter sido introduzidos nas camadas tanto por impurezas contidas no lin usado para dopagem como por mecanismos de compensação provocados pela perturbação na rede cristalina do GaAs devido à introdução do Mn.

Este último efeito, bastante conhecido nos compostos II-VI, é menos provável aqui, pois o Mn é uma das impurezas mais bem comportadas que se conhece no GaAs quanto às suas características de incorporação na rede.

Um aumento de só dez vezes na concentração de doadores é pouco para ocasionar um aumento tão grande na meia largura do pico da amostra #1.

Não há razão para que o nível doador introduzido pela dopagem com

Um seja o mesmo nível não intencional produzido pelo sistema de crescimento. Se considerarmos que a luminescência obtida da amostra #1 e a envoltória resultante de transições entre mais de uma qualidade de centros doadores, tanto o alargamento como a forma complexa da banda podem ser explicados.

Os espectros das amostras #2, #3 e #4 parecem confirmar esta hipótese. A participação intensa dos níveis doadores nas transições doador-aceitador revelariam os picos dos níveis individuais como discutido para as bandas anteriores.

Ainda mais, para excitações crescentes os três picos permanecem cada qual na mesma energia. O pico de menor energia cresce mais rapidamente que os outros dois e, eventualmente, os dominará. Este comportamento aliado ao alargamento dos picos pode ser interpretado como um deslocamento da envoltória dos picos para baixas energias, com o aumento da intensidade.

É este exatamente o comportamento apresentado pela amostra #1.

Poderíamos considerar a banda apresentada por esta amostra como formada por vários picos não resolvidos. O de mais baixa energia cresce mais rapidamente que os outros com a intensidade, provocando então o deslocamento observado no espectro dessa amostra.

Não devemos descartar a possibilidade de que um dos picos de menor energia seja oriundo da aniquilação de um exciton ligado a um doador ionizado.

A energia de ligação desse complexo, prevista teoricamente é da ordem de  $0,06 E_D$  (53), resultando em um valor de 0,36 eV se considerarmos  $E_D = 6$  meV. Esta energia é da ordem da separação em energia dos picos considerados. (Obs. não levamos em consideração o efeito da pseudo-blindagem do exciton).

Ulbrich (60), raciocinando em termos de energia de ligação de um buraco com um doador neutro (para formar um exciton ligado a um doador ionizado) chega à conclusão de que é praticamente impossível a formação desse complexo em cristais tipo n contendo mais de  $10^{14}$  impurezas  $\text{cm}^{-3}$ .

O campo elétrico associado às impurezas seria suficiente para romper a ligação fraca entre o buraco e o doador neutro.

Em nossos cristais tipo p, o grande número de doadores ionizados por compensação podem provavelmente capturar excitons livres e realizar transições. Devido à intensidade reduzida da recombinação dominante (exciton ligado a um doador neutro) nos cristais dopados com Mn, talvez seja possível a observação da transição do exciton ligado ao doador ionizado.

Não estamos convencidos de que a emissão de radiação nesta região de energia se faça através de um particular processo de recombinação como proposto em (60).

Acreditamos que estas bandas presentes nos espectros por nós obtidos e também as correspondentes dos cristais puros sejam provenientes de um processo bastante complicado envolvendo mais de um nível doador e talvez a existência de excitons ligados a estes níveis doadores ionizados.

Seria temerário qualquer interpretação mais precisa destes picos devido à falta absoluta de argumentos experimentais ou teóricos suficientemente fortes. Estudos mais profundos devem ser feitos para que possamos indicar o processo ou processos reais de recombinação que dão origem a estas bandas.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos os resultados de uma investigação na emissão excitônica do GaAs dopado com Mn.

As medidas de fotoluminescência, realizadas a 2<sup>0</sup>K, mostraram um espectro de emissão em torno de 1,51 eV, caracterizado pela presença de um grande número de linhas bastante estreitas.

Acreditava-se que somente o GaAs ultra-puro pudesse produzir tal tipo de espectro, pois estas linhas são universalmente associadas à aniquilação de excitons fracamente ligados às impurezas do cristal.

Não tivemos sucesso nas tentativas de associação direta destas linhas com os processos de recombinação que ocorrem normalmente nos cristais ultra-puros e nem com transições envolvendo os níveis eletrônicos introduzidos pelo Mn.

Foi proposto então um modelo teórico, razoavelmente consistente, que explica a origem de todas as transições observadas nesta região do espectro.

Muitos dos assuntos aqui abordados são de natureza relativamente recente, sendo ainda objeto de discussão entre diversos grupos de autores.

O modelo desenvolvido é baseado na existência de um exciton livre pseudo-blindado pelas cargas das impurezas presentes no cristal, ionizadas por compensação. Este mecanismo explicaria a alta energia do pico a presente nos espectros. A presença de recombinação de excitons livres em cristais com concentrações de impurezas da ordem de  $10^{18}$  cm<sup>3</sup> pode ser consequência de dois fatores:

- a - A transição Doador-Aceitador, envolvendo os níveis eletrôni -

cos devidos ao Mn, aparentemente impede a formação de um grande número de doadores neutros, eliminando praticamente a banda de emissão devido à aniquilação do exciton ligado ao doador neutro. Esta transição geralmente é dominante no GaAs a 2<sup>0</sup>K, mascarando outras transições de menor intensidade que possam ocorrer simultaneamente.

b-A pequena secção do choque do aceitador Mn neutro, deliberadamente introduzido na amostra e das impurezas residuais ionizadas, presentes em nossas amostras, não devem participar efetivamente na captura de excitons, pelo menos a baixas excitações. Assim, nestes baixos níveis de bombeamento ótico, pode ser possível a observação da aniquilação dos excitons livres nos cristais dopados. A neutralização das impurezas rasas, consequência da excitação crescente, provoca a captura dos excitons livres por estes centros neutros, reduzindo rapidamente a quantidade de excitons livres.

As bandas de emissão que ocorrem no GaAs com energia acima de 1,5155 eV (exciton livre do cristal puro) não possuem ainda interpretação satisfatória (22, 43, 62, 65).

A banda, ocorrendo aproximadamente em 1,517 eV em cristais puros já foi interpretada como sendo:

- a - Banda devida ao estado  $n = 2$  do exciton livre (22),
- b - Relacionada com impureza (43, 65),
- c - Banda devida ao estado  $n = 2$  do doador neutro (62).

Nenhuma destas interpretações se ajusta ao comportamento da banda

presente em algumas de nossas amostras.

Um fato que deve ser levado em consideração é que, para baixos níveis de bombeamento ótico, a linha a é quase tão intensa quanto as outras presentes no espectro. Isto não ocorre em nenhum outro espectro publicado na literatura, onde a intensidade destas bandas vem sempre acompanhada por um fator de multiplicação da ordem de 50 ou 100 vezes.

Este exciton livre pseudo-blindado, com uma energia de ionização da ordem de 2,4 eV, dá origem à série de excitons ligados às impurezas doadoras e aceitadoras presentes no cristal.

A coincidência entre os valores teóricos das energias de ligação calculados para estes excitons ligados a aceitadores neutros e os das energias de emissão obtidas para os picos b, c e d, nos leva a acreditar que estas emissões são ocasionadas pela aniquilação de excitons ligados às três espécies de aceitadores rasos residuais, inadvertidamente introduzidos nas camadas pelo sistema de crescimento (C, Ge e Si).

Estruturas similares às dos picos b, c e d existem em alguns trabalhos (43, 62) sempre sobre cristais ultra-puros. São atribuídas à emissão do exciton livre, havendo uma tendência recente de interpretá-las como emissões devidas a polaritons. Estas estruturas sempre possuem um pico largo ( $\sim 1$  meV) em  $\approx 1,5153$  eV seguido por vários picos bem mais estreitos em baixas energias.

Nossas medidas apresentam, em baixas intensidades de excitação, os três picos com uma largura de linha bem menor que 1 meV, sendo então incompatível com uma interpretação tipo exciton livre-polariton.

Heim e Hiesinger (62) discutem a possibilidade de serem as linhas estreitas, caindo na região de energia entre 1,5146 eV a 1,515 eV, provenientes da aniquilação de excitons ligados a centros complexos envolvendo doadores neutros ou estados excitados de excitons ligados a doadores neutros.

Estas possibilidades são muito remotas em nossas amostras, pois, sendo elas do tipo p, à temperatura de 2°K os doadores neutros estão presentes em uma quantidade muito pequena e somente em função da intensidade de excitação.

A pressão uniaxial, resultante das tensões superficiais ou internas nas amostras, poderia dividir (split) o pico do exciton livre em cristais puros, provocando uma estrutura semelhante a que obtivemos para os picos b, c e d. Neste caso, a intensidade relativa dos três picos deveria ser a mesma em função do nível de bombeamento.

Nossos dados mostram que as intensidades relativas destes três picos variam bastante com a excitação, eliminando esta possibilidade.

O exciton pseudo-blindado ligaria-se também ao aceitador majoritário presente no cristal (Hn), cuja aniquilação dá origem ao pico h. Mesmo sendo um nível profundo e com pequena secção de choque de captura, a grande quantidade destes centros pode ligar um número substancial de excitons de modo que a aniquilação destes pode ser observada no espectro de emissão.

A teoria dos defeitos "hidrogênicos" não pode ser aplicada a este tipo de defeito e, portanto, não podemos prever teoricamente a energia de ligação do exciton neste caso. A comparação com resultados obtidos para outros tipos de defeitos profundos no GaAs (61) fazem o modelo parecer aceitável.

Atribuímos os picos e, f e g à transições envolvendo doadores. Fica excluída a aniquilação de um exciton ligado a um doador neutro. Em cristais ultra-puros, esta transição resulta em uma linha de emissão cuja energia é bastante próxima da linha e dos nossos espectros.

O modelo do exciton pseudo-blindado não admite esta interpretação para a linha e.

Apesar da linha do exciton ligado ao doador neutro estar presente mesmo em cristais relativamente impuros a ser dominante no espectro dos ma-

teriais ultra-puros, temos várias razões para acreditar que este tipo de emissão deve ser muito fraco em nossas amostras, não devendo estar presente nos espectros.

As medidas realizadas em nossas amostras puras mostram que estas não apresentam o pico do exciton ligado ao doador neutro. Provavelmente isto se deve ao nível relativamente alto de dopagem residual ( $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Este resultado é coerente com os de Bogardus e Bebb (19).

As medidas em alta intensidade de excitação mostram que o pico principal apresentado pelas amostras P-1, P-2 e P-3 envolve um portador livre, (no caso, um buraco) pelo aparecimento de portadores "quentes" em altas excitações.

A amostra #1 também não apresenta o pico característico da aniquilação do exciton ligado ao doador neutro (1,5141 eV) mas sim um alargamento da banda presente em nossas amostras puras.

No caso das amostras dopadas com Mn, a emissão resultante da aniquilação de excitons ligados a doadores neutros devem ser pouco prováveis. As amostras dopadas com este material são todas tipo p, neste caso, sõ se formam os doadores neutros devido ao bombeamento ótico.

Mesmo não sendo totalmente conclusivos, tais fatos nos levam a supor que o pico e não deve ser resultante da aniquilação do exciton ligado ao doador neutro.

Acreditamos que os picos e, f e g são provenientes de transições tipo doador-banda e/ou exciton ligado a doador ionizado onde intervêm mais de um tipo de doador.

Estes vários tipos de doadores poderiam ser residuais, sendo revelados pela ação dos níveis de Mn, ou tendo sido introduzidos junto com o Mn metálico usado para a dopagem dos cristais.

Alguns autores julgam que a distinção entre processos de emissão com energia tão próxima é imaterial (43) ou apenas uma questão de semântica (62).

Não concordamos com tais afirmações, pois cada tipo de transição tem uma forma de banda característica, como também apresentam diferentes comportamentos com a variação de parâmetros tais como excitação, temperatura, campo magnético externo, pressão uniaxial, etc.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - R. Braunstein, - Phys. Rev. 90 1892 (1955).
- 2 - G.A. Wolff, R.A. Hebert and J.D. Broder - Phys. Rev. 100 (1955).
- 3 - R.J. Keyes and T.M. Quist - I.R.E. Trans. Electron Dev. E.D. 9 503 (1962).
- 4 - M. Gershenzon - I.R.E. Trans. Electron Dev. E.V.9 503 (1962).
- 5 - R. N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingstey, T. J. Soltys, R.O. Carlson - Phys. Rev. Letters 9 366 (1962).
- 6 - M.I. Nathan, W.P. Dumke, G. Burns, F.H. Dill, G. Lasher - Appl. Phys. Letters 1 (1962).
- 7 - M.I. Nathan and G. Burns - Phys. Rev. 129 125 (1963).
- 8 - C. Benoit a la Guillaume and C. Tric - J. Phys. Cham. Solids 25 837 (1964).
- 9 - M.I. Nathan and G. Burns - Appl. Phys. Letters 1 89 (1962).
- 10- R.C.C. Leite, J.E Ripper and P.A. Guglielmi - Appl. Phys. Letters 5 188 (1964).
- 11- M.I. Nathan, G. Burs, S.E. Bluman, J.C. Marinace - Phys. Rev. 132 1482 (1963).
- 12- W.J. Turner, G.D. Pettet and N.G. Anshe - J. Appl. Phys. 34 3274 (1963).
- 13- T.C. Lee and W.W. Anderson - Solid State Commun. 2 265 (1964).
- 14- E.W. Williams - Solid State Commun. 4 585 (1966).
- 15- E.W. Williams and D.M. Blachenall - Trans. Mett. Soc. A.I.M.E. 239 387 (1967).
- 16- R.C.C. Leite and A.E. Di Giovanni - Phys. Rev. 153 841 (1967).

- 17 - S.M. SZE and J.C.Irvin - Solid State Electron 11 599 (1968)
- 18 - M.A. Gileo, P.T.Baylei and P.E.Hill - Phys. Rev. 174 898 (1968).
- 19 - E. Bogardus and H.B.Bebb - Phys. Rev. 176 993 (1968).
- 20 - J.Shah, R.C.C.Leite and R.E.Nahory - Phys. Rev. 184 811 (1969).
- 21 - A.Baldereschi and N.O.Lipari - Phys. Rev. B3 439 (1971).
- 22 - D. Binberg and W.Schairer - Phys. Rev. Lett. 28 442 (1972).
- 23 - R.C.C.Leite, J.Shah and J.P.Gordon - Phys. Rev. Lett. 23 1332 (1969).
- 24 - W.A.Albers - Phys. Rev. Lett. 23 410 (1969).
- 25 - J.G. Gay - Phys. Rev. B.4 2567 (1971).
- 26 - R.R.Sharma e S.Rodrigues - Phys. Rev. 153 823 (1967)  
Phys. Rev. 159 649 (1967).
- 27 - J.J.Hopfield - Proc. 7<sup>o</sup> Interat. Conf. on Physics of Semicond. Paris 1964  
(Academic Press N.Y.) (1965).
- 28 - D.M.Eagles - J.Phys. Chem. Solids 16, 76 (1960).
- 29 - J.I.Pankove - Optical Processes in Semiconductors - Prentice Hall (1971).
- 30 - D.G. Thomas, M. Gershenzon and F.A.Trumbore - Phys. Rev. 133 A269 (1964).
- 31 - R.C.C.Leite and A.E.Di Giovanni - Phys. Rev. 153 841 (1967).
- 32 - W.A. Brantley, C.J.Wang, L.R.Dawson and H.J.Queisser - Solid State Comm. 10  
1141 (1972).

- 33 - M.Ozeki, K.Dazai and O.Ryuzan - Japan J.Appl. Phys. 11 1049 (1972).
- 34 - W.Schairer and M.Schmidt - Phys. Rev. B 10 2501 (1974).
- 35 - J.M.Whelan and G. H.Wheatley - J.Phys. Chem. Solids 6 169 (1958).
- 36 - R. Gremmelmaier - Z.Naturforsch 11a 511 (1958).
- 37 - P.L.Moody and C.Kolm - Rev. Sci. Instr. 29 1144 (1958).
- 38 - J.B.Mullin, B.N.Stranghan and W.S.Brickel - J.Phys. Chem. Solids 26 782 (1965).
- 39 - A.Steinemann and V.Zimmerli - "Crystal Growth" pp 81-87 Pergamon Press (1966).
- 40 - J.S.Harris et al - J.Appl. Phys. 40 4575 (1969).
- 41 - R.M.Logan et al - J.Phys. Chem. Solids 32 1739 (1971).
- 42 - H.Nelson - R.C.A. Rev. 24 603 (1963).
- 43 - D.P.Sell, S.E.Stokowski, R.Dingle and J.V. Dilorenzo - Phys. Rev. B.7 4568 (1973).
- 44 - D.L.Rode and S.Knight - Phys. Rev. B.3 2534 (1971).
- 45 - R.Solomon - Proc. 1970 Symp. on GaAs 11 (1970).
- 46 - M.Ishii, H.Kan and W.Susaki - Appl. Phys. Letters 29 375 (1976).
- 47 - P.Kordos, L.Jansak and V.Benck - Solid State Electronics 18 223 (1975).
- 48 - W.J.Brown and J.S.Blakemore - J.Appl. Phys. 43 2242 (1972).
- 49 - L.Gousskov, S.Bilac, J.Pimentel, A.Gousskov - Solid State Electronics 20 653 (1977).
- 50 - J.S.Blakemore, W.J.Brown, M.L.Stass and D.A.Woodbury - J.Appl.Phys. 44 3352 (1973).

- 51 - J.Shah and R.C.C.Leite - Phys. Rev. Lett. 22 1304 (1969).
- 52 - R.Dingle - Phys. Rev. 184 788 (1969).
- 53 - E.W.Williams and H.B.Beeb - Semiconductors and Semimetals Vol. 8 pg. 321
- 54 - M.Ilegems, R.Dingle and L.W.Rupp - J.Appl. Phys. 46 3059 (1975).
- 55 - M.Lin, K. Gamo and K. Masuda - Jap. J.Appl. Phys. 15 53 (1976).
- 56 - L.J.Vieland - J.Appl. Phys. 33 2007 (1962).
- 57 - R.S.Title - J.App. Phys. 40 4902 (1969).
- 58 - A.M.White, P.J.Dean, L.L.Taylor, R.C.Clarke, D.J.Ashen and J.B.Mullin.  
J.Phys. 5 1727 (1972).
- 59 - J.A.Rossi, C.M.Woffe, G.E.Stilman and J.O.Dimocks - Solid State Comm. 8 2021 (1970).
- 60 - R.Ulbrich and B.Moreth - Solid State Comm. 14 331 (1974).
- 61 - D.Bimberg, M.Sondergeld and E.Grobe - Phys. Rev. B.4 3451 (1971).
- 62 - U.Heim and P.Hiesinger - Phys. Status Solid B 66 461 (1974).
- 63 - C.M.Wolff and G.E.Stilman - Proc. 1970 Symp. GaAs 3 (1970).
- 64 - D.Bimberg, W.Chairer, M.Sondergeld and T.O Yep. - J.Luminescence 3 175 (1970).
- 65 - D.E.Hill - Solid State Comm. 11 1187 (1972).
- 66 - J.L.Shay and R.E.Nahory - Solid State Comm. 7 945 (1969).
- 67 - A.M.White, I.Hinchliff, P.T.Dean and P.D. Greene - Solid State Comm. 10 497 (1972).

68 - M.D.Sturge - Phys. Rev. 127 768 (1962).

69 - K.Colbow and D.Dunm - Phil. Mag. 22 176 (1976).

70 - J.O.Dimmock- "Semiconductors and Semimetals" Vol.3 pg. 270 Academic Press N.Y.  
(1967).