

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS  
DO INP CRESCIDO POR CBE: O EFEITO  
DA IMPUREZA ISOELETRÔNICA DE AS**

**EDSON LAURETO**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

*Este exemplar  
pertence a versão  
de tese de doutorado  
dependida pelo  
EDSON LAURETO e  
cada pela banca  
revisora.*

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DO  $\text{InP}^{\text{In}}$   
CRESCIDO POR CBE: O EFEITO DA IMPUREZA  
ISOELETRÔNICA DE ARSÊNIO**

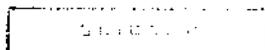


Autor: Edson Laureto

Orientador: Eliermes Arraes Meneses

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas, 1995.





INSTITUTO DE FÍSICA  
GLEB WATAGHIN

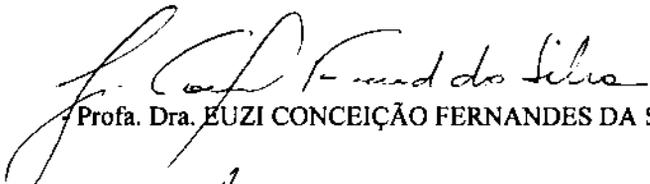
**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO**

***EDSON LAURETO***

DATA: 10.10.95

BANCA EXAMINADORA:

  
- Prof. Dr. ELJERMES ARRAES MENESES (Orientador)

  
- Profa. Dra. EUZI CONCEIÇÃO FERNANDES DA SILVA

  
- Prof. Dr. MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO

Dedico esta tese aos meus eternos amigos Luis Carlos Fazan e Vagner Fernandes de Oliveira, que mesmo vivendo tão pouco, me mostraram que é preciso viver intensamente.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que tudo fazem para o de melhor dar a seus filhos;

À minha família, que sempre me transmite muito amor e carinho;

Ao Prof. Eliermes, a quem tive a honra de ter como orientador;

À José Brás Barreto de Oliveira, a quem devo tudo o que aprendi durante este trabalho;

À Ivan Frederico Lupiano Dias e a José Leonil Duarte, pois sem eles meu nome certamente não estaria nesta tese;

Ao Grupo de Propriedades Óticas e à Marilene, pela sempre pronta disponibilidade para ajudar;

Ao pessoal do CBE, em especial ao Prof. Mauro M. G. de Carvalho, e também ao Prof. Marcio Pudenzi, pelas amostras, medidas SIMS e, principalmente, pelas valiosas discussões;

À Veríssimo M. de Aquino, Alexandre Urbano e Ary A. Perez Jr., meus irmãos;

À todos os amigos que fiz em Campinas, aos quais desejo toda a sorte do mundo;

À família Pavan, que me acolheu como um filho e a quem serei eternamente grato;

Aos meus amigos de Cambé-Pr., onde sempre encontrei conforto para as horas mais difíceis;

À Ana, pelo carinho e afeto nesses tempos em que estive "tão longe de tudo...";

Ao CNPq e à FINEP, pelo apoio financeiro.

## Resumo

São investigadas as propriedades elétricas e óticas na região excitônica do InP utilizando as técnicas de efeito Hall e fotoluminescência a baixas temperaturas, respectivamente. As amostras analisadas foram crescidas pela técnica de CBE (epitaxia por feixe químico), cujo sistema foi recentemente instalado no IFGW/Unicamp.

Os espectros de fotoluminescência caracterizam-se pelas linhas excitônicas intensas nas amostras sem dopagem, e são bem distintos para amostras com diferentes níveis de dopagem de Silício. Uma linha de luminescência situada em 1,389 eV é observada nas amostras dopadas, e é atribuída à transição radiativa  $D_{Si}^0-A_{Si}^0$ . A energia de ligação do Si como aceitador no InP é estimada em 28 meV. Outra linha, em 1,401 eV, se torna bastante evidente em amostras onde houve incorporação de impurezas de Arsênio. Com base na sua posição em energia, forma de linha, e correlação com a presença de As, é sugerido que esse pico esteja relacionado à recombinação de éxcitons ligados a "traps" isoeletrônicos, gerados por impurezas de As substituindo sítios do P. A formação desse estado ligado pode estar sendo assistida pela distorção da rede causada pela dopagem com Silício.

# ÍNDICE

Introdução	06
Apresentação do Trabalho	07
Conceitos Gerais	
I.1- Princípios Físicos	09
I.2-Impurezas Isoeletrônicas em Semicondutores	16
II. Montagem Experimental	21
III. Crescimento e Caracterização de InP sem dopagem	25
IV. Caracterização de InP dopado com Si	34
V. Impureza Isoeletrônica de As em InP	
V.1- Revisão	44
V.2- Luminescência em 1,401 eV em amostras de InP:Si	46
VI. Conclusão	59
Abstract	63
Apêndice	64
Referências	69

# INTRODUÇÃO

A técnica de crescimento epitaxial por feixe químico (CBE) é similar à já bem conhecida MBE (epitaxia por feixe molecular), usando porém fontes gasosas como material precursor<sup>(1)</sup>. Isto favorece enormemente a obtenção de materiais a base de Fósforo, cujas fontes usualmente possuem natureza gasosa. Assim, materiais como InP, InGaP e InGaAsP crescidos por CBE possivelmente apresentem melhor qualidade quando comparados àqueles provenientes de outras técnicas, do ponto de vista tanto de interface e homogeneidade do crescimento, quanto de propriedades elétricas e óticas.

Mas, para tanto, é necessário um processo de cuidadosa calibração do sistema e de otimização dos parâmetros de crescimento dos compostos e das ligas formadas por estes compostos, além de um controle adequado do processo de dopagem, recurso amplamente utilizado em dispositivos semicondutores. Só assim é possível obter-se estruturas semicondutoras de alta qualidade, tais como poços quânticos, múltiplos poços quânticos, delta "doping", super-redes, etc., o que, num estágio mais avançado, permite a fabricação de dispositivos semicondutores aptos para atender às necessidades da eletrônica e da optoeletrônica.

Realizamos aqui um estudo das propriedades elétricas e óticas na região excitônica apresentadas por amostras dos crescimentos realizados pelo sistema de CBE do IFGW/Unicamp. As técnicas utilizadas neste estudo foram as de efeito Hall e de fotoluminescência (PL) a baixas temperaturas. O material estudado foi o InP, um semicondutor III-V de gap direto, por ser o composto básico para as ligas e heteroestruturas semicondutoras envolvendo Fósforo que possuem maior importância tecnológica atualmente.

# **Apresentação do Trabalho**

Esse trabalho será estruturado na seguinte maneira.

Na Parte I, estudaremos alguns princípios físicos que serão necessários à compreensão dos tópicos abordados no restante do trabalho. Descreveremos também o papel de impurezas isoeletrônicas em materiais semicondutores, o que servirá de base para a interpretação de alguns dos nossos resultados.

Na Parte II descreveremos a montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência (PL) à baixas temperaturas.

A Parte III abordará a caracterização dos crescimentos epitaxiais do InP, através de medidas de fotoluminescência na região excitônica e de efeito Hall.

Na Parte IV trataremos do estudo das amostras de InP dopadas com Silício, analisando os espectros de PL e a sua variação com a concentração do dopante. Sugerimos que a banda de luminescência, observada em 1,389 eV nestas amostras dopadas, está relacionada à transição ótica envolvendo a impureza aceitadora de Si.

Na Parte V discutiremos os efeitos de impurezas isoeletrônicas no InP e apresentaremos dados experimentais que sugerem que a linha de luminescência, observada em 1,401 eV, esteja relacionada à recombinação do "éxciton ligado" à impureza de As substituindo isoeletronicamente sítios de P.

Finalmente, na Parte VI, serão dadas as conclusões referentes a este trabalho e comentários pertinentes sobre a possibilidade de que a formação do complexo isoeletrônico envolvendo As possa ser auxiliada pela deformação da rede causada pela impureza de Si.

## PARTE I

---

### CONCEITOS GERAIS

# I. CONCEITOS GERAIS

## I.1 - Princípios Físicos

Na condição idealizada de um material semiconductor puro submetido a temperatura de zero absoluto, todos os elétrons se encontram na banda de valência e todos os estados disponíveis na banda de condução estão vazios. Nessa condição, o material é estritamente um isolante. A aplicação de um campo elétrico externo produzirá corrente elétrica nula, já que os elétrons, "congelados" na banda de valência, não possuem energia suficiente para vencer o *gap* de energia entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Nessa região não existem, a princípio, estados permitidos para elétrons.

Por outro lado, se fazemos incidir luz de energia maior que esse *gap*, estaremos fornecendo a quantidade energética necessária para promover um elétron de seu estado fundamental para um estado excitado disponível na banda de condução. Porém, como a tendência natural de qualquer partícula é procurar seu estado de equilíbrio, o elétron, depois de ocupar por algum tempo (da ordem de  $10^{-12}$  seg) esse estado excitado, volta ao estado fundamental, liberando energia.

A técnica de fotoluminescência (PL) visa estudar as propriedades óticas de um material utilizando o processo descrito acima, ou seja, através das recombinações radiativas dos portadores fora dos seus estados de equilíbrio.

Deste modo, ao incidirmos luz de energia  $h\nu > E_g$  do material, onde  $E_g$  é a energia do *gap* fundamental, um elétron é tirado de seu estado de equilíbrio na banda de valência e excitado para um nível desocupado na banda de condução. Concomitantemente, porém, cria-se um portador de carga contrária na banda de valência (que na verdade é a falta do elétron), denominado buraco. As diferenças na estrutura das bandas de valência e de

condução ditam as diferenças na massa efetiva do buraco e do elétron, e assim os dois portadores apresentam propriedades distintas.

Através de vibrações da rede, o elétron relaxa para o fundo da banda de condução, buscando voltar ao estado fundamental, assim como o buraco, que desloca-se para o topo da banda de valência. Porém, como são portadores de cargas opostas, eles sofrem a interação coulombiana: ambos são atraídos mutuamente pelos potenciais criados por suas cargas. Forma-se então um estado ligado, cujo tempo de vida é da ordem de  $10^{-9}$  seg, denominado éxciton. O processo de recombinação ótica, ou o "retorno" do elétron para seu estado de equilíbrio, se dá com liberação de energia na forma de emissão de um fóton, cuja energia é igual a  $h\nu' = E_g - E_x$ , onde  $E_x$  é a energia gasta para a ligação do éxciton. Todo esse processo é esquematizado na Figura 1.1.

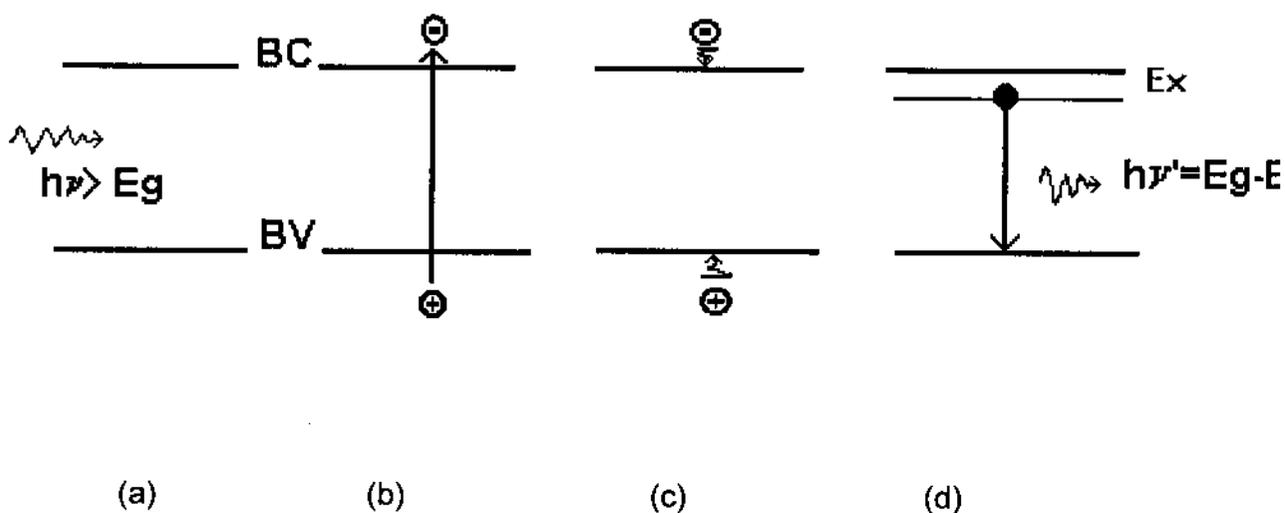


Figura 1.1 - Esquema demonstrando (a) o processo de excitação ótica, com (b) a promoção de um elétron para um nível na banda de condução e a criação de um buraco na banda de valência, (c) o processo de relaxação dos portadores para os extremos das bandas, e (d) a recombinação radiativa liberando um fóton de energia  $h\nu' = E_g - E_x$ .

É óbvio que, ao excitarmos um semicondutor com luz de energia adequada (ainda na temperatura de zero absoluto), é produzido um grande número de pares elétron-buraco, e este número depende da densidade de potência da luz incidente, a qual é definida como a potência de luz que incide sobre a unidade de área do material ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ). Com o aumento dessa densidade, efeitos de muitos corpos passam a ser relevantes, podendo culminar na quebra da ligação dos éxcitons devido à blindagem eletrônica. A recombinação observada se deveria então à transição de um portador livre na banda de condução para a banda de valência, conhecida como transição banda a banda.

Os casos descritos até aqui se aplicam bem a um material semicondutor totalmente puro. No entanto, esta situação é apenas idealizada, já que na realidade sempre existirá a incorporação de átomos estranhos à rede cristalina, que constituem as chamadas impurezas intrínsecas. Tais impurezas são provenientes do próprio ambiente de crescimento, e ocupam substitucionalmente sítios da rede que pertencem aos átomos constituintes do material. Uma impureza doadora é aquela que têm mais elétrons que o átomo do cristal hospedeiro, e assim ela “doa” elétrons para a rede a fim de se adequar às ligações químicas com seus vizinhos. Por outro lado, a impureza será aceitadora se o número de elétrons é menor que o do átomo substituído. Além disso, existem impurezas que exibem comportamento anfotérico, ou seja, podem ser tanto doadora como aceitadora num mesmo material. Esse caso é observado em compostos binários, como por exemplo, o Silício em cristais de  $\text{GaAs}^{(2)}$ . O Si tem quatro elétrons de valência. Se a substituição é feita sobre um sítio de Ga, que possui três elétrons de valência, a impureza será doadora. Se, de outro modo, a substituição é feita sobre um sítio do As, então a impureza é aceitadora, e ambos os casos podem ocorrer no mesmo cristal.

Entretanto, o elétron adicional de uma impureza doadora continua sendo fortemente atraído pelo átomo. No caso de uma impureza aceitadora, o buraco (ou a falta do elétron) continua igualmente ligado. Podemos então considerar uma impureza como análoga a um átomo de hidrogênio: assim

como o elétron do átomo de hidrogênio está em órbita em torno do núcleo, o portador está em órbita em torno da impureza ionizada, porém imerso num meio dielétrico, ou seja, a rede cristalina. Usando essa analogia, podemos chegar a expressões para estimar a energia de ligação desse portador ao átomo de impureza, isto é, a energia de ionização do complexo. Para defeitos doadores neutros em semicondutores, a energia de ligação é dada por

$$E_D = 13,6 m_e^*/m\epsilon^2 \text{ [eV]} \quad (1.1)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material. O fator 13,6 se refere à energia de ionização do átomo de hidrogênio.

Do mesmo modo, para defeitos aceitadores neutros, a energia de ligação seria dada pela mesma expressão, alterando  $m_e^*$  para  $m_h^*$ . Vale a pena destacar que o modelo do átomo de hidrogênio é apenas uma aproximação para o cálculo das energias de ligação, já que nas redondezas da impureza a massa efetiva do portador pode ser bastante diferente do que no restante do meio cristalino.

Se excitarmos óticamente o cristal, podemos fornecer energia suficiente para quebrar essas ligações. Porém, as impurezas permanecem sendo centros atrativos para portadores, e assim elas podem capturá-los antes do processo de recombinação. Deste modo, o fóton liberado nesse processo teria aproximadamente a energia do gap do material diminuída da energia que foi gasta para capturar o portador, ou seja, da energia de ligação da impureza.

Além disso, é possível que um éxciton também seja capturado pela impureza, seguindo a analogia com os complexos hidrogenóides<sup>(3)</sup>. Um conjunto de complexos possíveis, e seus análogos hidrogênicos, é dado na Figura 1.2.

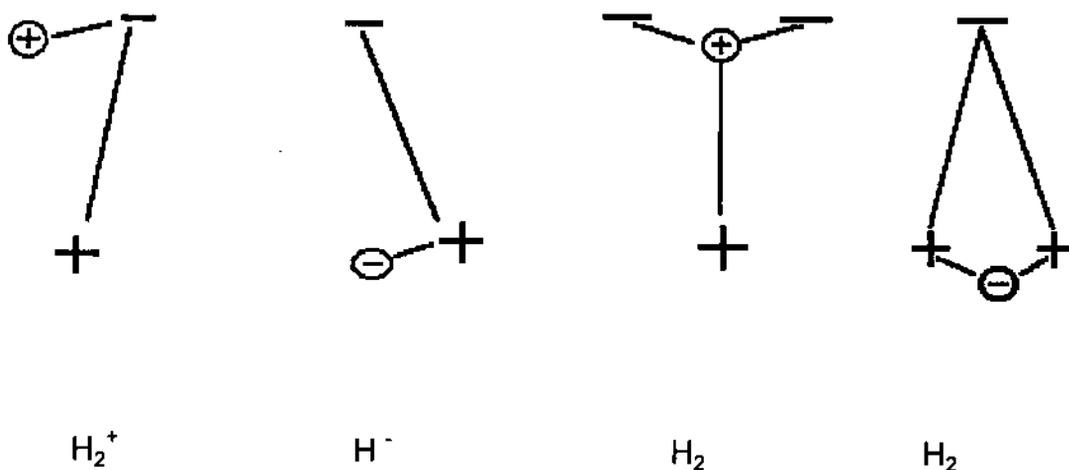


Figura 1.2- Complexos de éxciton ligado e seus análogos hidrogenóides. O círculo positivo representa uma impureza doadora e o círculo negativo representa uma impureza aceitadora, ambas ionizadas.

Portanto, existirão níveis de energia dentro do gap do material, relacionados a esses mecanismos de recombinação. As transições podem então ser identificadas numa medida de PL, já que cada uma resultaria em fótons com energias diferentes, devido às diferentes energias de ligação de cada complexo.

Outro mecanismo de recombinação possível envolve impurezas doadoras e aceitadoras formando pares e agindo como moléculas neutras imersas na rede cristalina. O fóton emitido pela transição ótica referente a este processo tem energia igual a:

$$h\nu_{D-A} = E_g - E_D - E_A + q^2/\epsilon r \quad (1.2)$$

onde  $E_D$  e  $E_A$  são as energias de ligação das impurezas isoladas e o último termo é a energia gasta para o emparelhamento, sendo  $r$  a distância entre o par ligado.

Diversos parâmetros influenciam nestes processos óticos, por exemplo, a temperatura a que o cristal está submetido, a densidade de potência da fonte de excitação que incide sobre o material, a pressão hidrostática imposta ao material, etc.. Por outro lado, a medida de PL realizada com variação de algum dos parâmetros acima citados, entre outros, pode auxiliar na interpretação dos processos óticos inerentes ao material. Geralmente, diferentes emissões provocadas por diferentes mecanismos de recombinação possuem comportamentos distintos ao se variar alguma condição no ato da medida. Deste modo, obter-se-ia informações auxiliares sobre a natureza dos processos que estariam ocorrendo durante a varredura do espectro, resultando na caracterização ótica do material analisado.

Citamos até o momento somente os efeitos de impurezas que são indesejáveis no cristal. Todavia, é possível inserir propositalmente impurezas num material durante o seu crescimento, através do processo denominado *dopagem*. Ao mesmo tempo em que se processa o crescimento do cristal, existe um fluxo de átomos do elemento que funcionará como o dopante, e estes concorrem com os átomos formadores do cristal na ocupação dos sítios da rede. Assim, o controle desse fluxo resultaria na obtenção de qualquer nível de dopagem requerido.

Os efeitos causados por esse processo dependem da sua intensidade. Se a dopagem é pesada, então a quantidade de impurezas no material é grande, e os níveis de energia dentro do gap atribuídos a estas impurezas acabam formando bandas. Tais bandas podem até mesmo se fundir com a banda intrínseca do material que está mais próxima (por exemplo, uma banda de níveis doadores com relação a banda de condução), o que então alteraria o valor do gap do material. Óticamente, é conhecido que o aumento

progressivo na dopagem de um material conduz o pico de luminescência, referente à transição banda a banda, para menores energias<sup>(4)</sup>. Isto se deve à redução do gap fundamental, que faz a energia do fóton liberado na recombinação dos portadores fotoexcitados diminuir.

A dopagem é, enfim, um recurso extensamente utilizado na fabricação de dispositivos semicondutores.

## 1.2 - Impurezas isoeletrônicas em semicondutores

Como vimos, se um átomo de uma determinada rede cristalina for substituído por outro que tenha mais elétrons de valência que o primeiro, então o substituinte é classificado como uma impureza doadora, por que ele necessita perder um elétron para se ajustar às ligações da rede devido à substituição do átomo. Por outro lado, se este átomo tiver menos elétrons de valência, então ele é uma impureza aceitadora que, para se adequar às ligações feitas pelo átomo da rede, precisa ganhar um elétron.

Esses conceitos parecem bastante claros. Porém, o que aconteceria se um átomo fosse retirado da rede, e em seu lugar entrasse outro cujo número de elétrons de valência é o mesmo que do anterior? Se seguíssemos o raciocínio apresentado acima, seria razoável pensar que alguma alteração significativa só ocorreria se a quantidade desses átomos "isovalentes" fosse grande o bastante para que um composto de dois elementos como, por exemplo, GaAs, adquirisse a forma de uma liga ternária do tipo  $Al_{1-x}Ga_xAs$ . Neste caso, átomos de Al substituem átomos de Ga, e dependendo do valor de "x" (concentração de cada elemento) mudanças profundas ocorrem com relação ao composto binário.

No entanto, como veremos a seguir, mesmo em concentrações que não chegam a alterar tão drasticamente o material, átomos estranhos à rede cristalina, se incorporados à ela ocupando o lugar de um átomo de mesma valência, podem alterar significativamente as propriedades do cristal. Essas alterações são claramente observadas quando analisadas as propriedades óticas dos materiais com impurezas isovalentes.

Já está bem estabelecido que a substituição de um átomo da rede cristalina por outro de mesma estrutura eletrônica de valência produz um sistema neutro. Não há, neste caso, "sobra" ou "falta" de elétrons para ajuste das ligações químicas desse átomo com seus vizinhos. A camada de valência deve ser a mesma, tanto para o átomo da rede quanto para o átomo

da impureza, já que ambos pertencem à mesma coluna da Tabela Periódica. Porém, quaisquer átomos de uma mesma coluna diferem essencialmente um do outro na configuração eletrônica das camadas mais internas. Resultado disso são as diferenças em raio covalente e eletronegatividade entre esses elementos. Se um átomo está numa posição mais inferior na tabela, ele tem mais elétrons e necessariamente um raio covalente maior. É regra da Tabela Periódica que elementos nas posições mais inferiores tenham menor eletronegatividade, e que esta grandeza cresce a medida que subimos na tabela na direção dos elementos com menor número de elétrons.

Deste modo, espera-se que algo novo possa ocorrer quando existe uma substituição entre átomos de mesma valência. O fato desses átomos possuírem diferentes eletronegatividades é o primeiro dado relevante. Sabemos que a eletronegatividade é uma grandeza que mede a tendência relativa apresentada por um átomo ligado de atrair elétrons para si mesmo. Portanto, um átomo no lugar de outro, que tinha eletronegatividade maior, pode gerar um potencial ao seu redor que seja menos atrativo para elétrons (ou, do mesmo modo, mais atrativo para buracos). O mesmo se aplica quando a eletronegatividade do substituinte é maior que o da rede, gerando então um potencial mais atrativo para elétrons. Tais potenciais podem ainda ser "reforçados" pela diferença em dimensão dos átomos envolvidos. O volume deixado pelo átomo da rede é insuficiente (no caso da substituição ser feita por um átomo maior) ou é mais que o bastante (no caso da substituição ser feita por um átomo menor) para o volume da impureza, e isso poderia provocar algum tipo de deformação da rede.

A incidência de luz de energia maior que o gap sobre o material excita um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-buraco. Esses portadores estão praticamente livres e "viajam" pela rede. Assuma que existam defeitos pontuais neste cristal, ou seja, sítios onde houve a substituição de um átomo da rede por um átomo de impureza. Seja essa substituição do tipo isovalente como a que descrevemos anteriormente, e que esta impureza venha de uma posição inferior na

Tabela Periódica que a do átomo que ela substitui. Devido às diferenças entre esses átomos, eventualmente existirá um potencial formado na vizinhança desse sítio e que será atrativo para o buraco, como já vimos. O buraco, portanto, “sentirá” a sua influência, e se esse potencial for suficientemente forte, ele poderá até reter o portador. Assim, o buraco estaria efetivamente ligado à impureza. Devido a este fato, substituintes isovalentes que conseguem ligar um portador livre são chamados de armadilhas (“traps”) isoeletrônicas. Eles realmente capturam o portador, gerando assim um estado ligado.

Toda essa discussão também se aplica ao caso para a captura de um elétron, só mudando a natureza do portador livre. Ora, se a impureza, outrora neutra, possui agora um portador de carga ligado a ela, é natural pensar que um portador de carga oposta sofra a influência do campo coulombiano criado por esse complexo ionizado. A ligação deste segundo portador forma então o sistema classicamente denominado “éxciton ligado a “trap” isoeletrônico”<sup>(5)</sup>. O termo “éxciton ligado” vem da existência de um par elétron-buraco ligado à impureza, e o termo “isoeletrônico” vem do fato da impureza ter o mesmo número de elétrons de valência que o átomo da rede que ela substituiu.

A seguinte questão pode agora ser colocada: serão todos os átomos isoeletrônicos (com relação à camada de valência do átomo da rede hospedeira) geradores de “traps” para portadores? As diferenças entre os átomos colocadas acima só conseguem dizer que, para existir um estado ligado, aquele potencial na vizinhança da impureza deve ser suficientemente intenso para capturar um portador. Porém, não é capaz de detectar quais elementos teriam a propriedade de formar “traps” quando fossem impurezas isoeletrônicas numa determinada rede cristalina.

O problema do mecanismo de ligação, assim como dos fatores que levam à existência ou não-existência desses estados ligados, se tornaram então objeto das investigações teóricas. Uma breve revisão dos principais trabalhos abordando essa questão é dada por Baldereschi<sup>(6)</sup>.

Em geral, o potencial em torno da impureza gerado pela substituição isovalente é tomado como um potencial de curto alcance, e a sua intensidade é dada pela diferença entre os pseudopotenciais atômicos dos átomos envolvidos. Em uma primeira aproximação, o comportamento de substituintes isoeletrônicos pode ser descrito por um poço de potencial de largura da ordem de 1 Å (por ser de curto alcance), e assim, de acordo com a Mecânica Quântica<sup>(7)</sup>, um estado ligado só existiria se  $V_0 a > \pi^2 \hbar^2 / 8m^*$ , a qual é a condição para se ter, no mínimo, um nível de energia para o elétron no poço. Aqui,  $V_0$  é a profundidade do poço (ou a intensidade do potencial),  $a$  a sua largura, e  $m^*$  a massa efetiva da partícula (elétron ou buraco) a ser ligada à impureza.

O poço de potencial, porém, é somente uma aproximação, sendo que o comportamento real dos “traps” isoeletrônicos deve ser descrito levando-se em conta as diferenças nos pseudopotenciais atômicos somadas a outros efeitos como relaxação da rede, blindagem dielétrica e acoplamento spin-órbita<sup>(6)</sup>. A resultante de todos esses fatores é a teoria mais aceita para descrição de impurezas isoeletrônicas em semicondutores<sup>(4)</sup>. As energias de ligação calculadas através dessa teoria, no entanto, são geralmente muito maiores que as observadas experimentalmente, e isso se deve principalmente<sup>(8)</sup> à imprecisão na medida do potencial provocado pela substituição isovalente (o qual é tomado como a diferença dos pseudopotenciais atômicos entre átomo de impureza e átomo da rede), já que existe uma forte dependência entre este potencial e a energia de ligação. Porém, a teoria foi capaz de prever a possibilidade ou não de se formarem estados ligados devidos à impurezas isoeletrônicas em diversos semicondutores, em concordância com as observações experimentais. Como um exemplo, a substituição de fósforo por bismuto ou antimônio em GaP pode gerar um estado ligado (veja figura 1 da ref. 4). Ambos seriam armadilhas para buracos, pois a impureza é menos eletronegativa que átomo da rede. O caso de nitrogênio substituindo fósforo no mesmo composto é

também um caso clássico de impurezas isoeletrônicas em semicondutores<sup>(5)</sup>. Neste caso, o sistema se torna armadilha para elétrons.

Um outro dado interessante e que parece bem estabelecido diz respeito à influência da massa efetiva do portador a ser ligado. Em materiais onde a massa efetiva do elétron é muito pequena, como nos casos de semicondutores III-V de gap direto, por exemplo, InP ou GaAs, a formação de "traps" para elétrons é bastante improvável. Se o valor da massa efetiva é pequeno, a energia cinética do portador é alta. Com isso, o potencial formado pela substituição isoeletrônica precisa ser muito forte para conseguir retê-lo. Se essa substituição é feita sobre o cátion de um composto oriundo da parte superior da Tabela Periódica, as diferenças entre impureza e tal cátion serão muito pequenas para se formar um potencial da intensidade necessária para a captura do elétron, e portanto a probabilidade de existir um estado ligado provocado pela impureza isovalente neste tipo de material é bastante baixa.

## PARTE II

---

### MONTAGEM EXPERIMENTAL

## II. APARATO EXPERIMENTAL

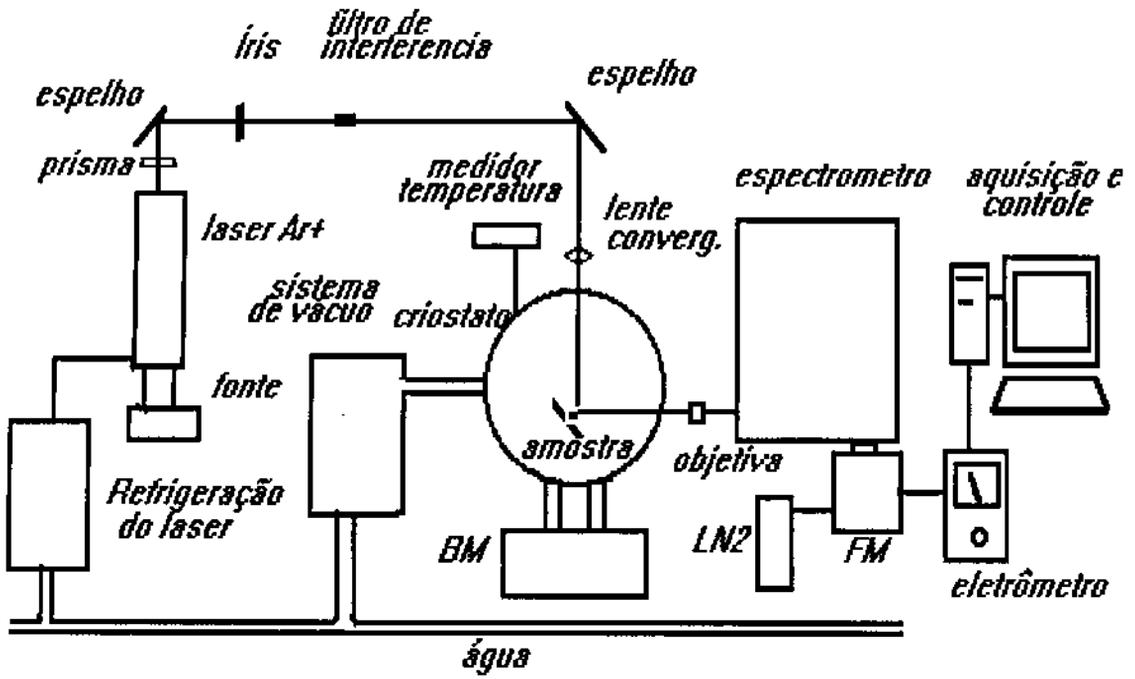
A montagem experimental utilizada para medidas de fotoluminescência (PL) está esquematizada na Figura 01. A fonte de excitação usada é um laser de  $Ar^+$ , emitindo na linha em 4880 Å ou em 5145 Å, adequadamente refrigerado a água. Seu feixe de luz é transferido através de um prisma e de espelhos e focalizado na amostra por uso de uma lente convergente de distância focal adequada. O ângulo de incidência foi de cerca de 45 graus. O diâmetro do "spot" de luz sobre a amostra é de aproximadamente 3 mm. No caminho de luz entre o laser e a lente convergente, é comumente usada uma ÍRIS afim de eliminar linhas de plasma do feixe que causam ruído na medida. Caso ainda sejam observadas essas linhas no espectro (linhas do plasma são bastante estreitas), usa-se um filtro de interferência, que só permitirá a passagem de luz com comprimento de onda para o qual ele é adequado.

A amostra semicondutora é presa por uma garra metálica junto a um porta-amostras, estando todo o conjunto no interior de um criostato Janis. Antes de se iniciar a medida, este criostato é submetido a um processo de limpeza realizado pela bomba mecânica (BM, Figura 01). O sistema de vácuo que, nesta montagem, é composto por uma bomba mecânica, uma bomba difusora refrigerada a água, e um "trap" de nitrogênio líquido ( $LN_2$ ) faz com que a pressão no interior do criostato atinja aproximadamente  $10^{-6}$  Torr.  $LN_2$  também resfria as paredes internas do criostato, já estando sob baixa pressão. É recomendável aguardar ter-se aproximadamente 180 K no medidor de temperatura para então se fazer a transferência de hélio (He) líquido. Após a transferência, a BM conectada ao criostato diminui sua pressão interna, fazendo com que o He líquido atinja seu estado de superfluidez, tornando-se transparente e alcançando temperaturas em torno de 2 K. O gás He

evaporado vai diretamente para o sistema de recuperação, sendo que sua perda é quase nula.

A luminescência da amostra excitada é coletada e focalizada por uma objetiva na fenda do espectrômetro (Spex de 0,5 m). A grade de difração (600 l/mm com "blaze" em 10.000 Å), movida por um motor de passo, faz então a varredura de comprimento de onda. O sinal selecionado é detectado e amplificado pela fotomultiplicadora (FM) tipo S1, que opera com 1400 V e é refrigerada com LN<sub>2</sub> até aproximadamente -70 °C, e captado por um eletrômetro, o qual transfere a tensão equivalente a este sinal para o sistema de aquisição de dados; este processa a informação que será registrada e armazenada pelo microcomputador.

**FIGURA 01**



Esquema demonstrativo do arranjo experimental para medidas de fotoluminescência.

## PARTE III

---

### CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE InP SEM DOPAGEM

### III. Crescimento e Caracterização de InP sem dopagem

Os parâmetros de crescimento e propriedades elétricas das amostras de InP bulk sem dopagem estão listados na tabela abaixo. Apesar de termos caracterizado cerca de meia centena delas, apresentamos nesta tese apenas um conjunto de melhor qualidade.

amostra	$\Phi_{\text{TMI}}$ (sccm)	$\Phi_{\text{PH}_3}$ (sccm)	$T_{\text{subst}}$ (°C)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs) 300K 77K	$n$ (cm <sup>-3</sup> ) 300K 77K	espessura ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta t_{\text{growth}}$ (horas)
cbe#72	2	5	520	2300	$1,2 \cdot 10^{16}$	1,1	2
				3400	$6,6 \cdot 10^{15}$		
cbe#77	4	10	520	2500	$1,2 \cdot 10^{16}$	1,3	1
				6200	$6,9 \cdot 10^{15}$		
cbe#80	4	10	530	2900	$1,7 \cdot 10^{16}$	0,9	1
				10100	$8,2 \cdot 10^{15}$		
cbe#83	5	10	530	2600	$1,3 \cdot 10^{16}$	1	1
				11500	$5,7 \cdot 10^{15}$		

Tabela 01- Dados de crescimento e propriedades elétricas de amostras de InP sem dopagem. Os fluxos de TMI (trimetil-Índio) e PH<sub>3</sub> (Fosfina) são dados em sccm (standard cubic centimeter). A temperatura do substrato em graus Celsius, a mobilidade em centímetros quadrados por Volt por segundo, e a concentração Hall em portadores por centímetro cúbico.

Como em todas as técnicas epitaxiais, a taxa de crescimento depende do fluxo do organo-metálico (no caso, o TMI). Temperaturas de substrato usadas nestes crescimentos se encontram na região que mais favorece o

crescimento ordenado e a pureza do material, isto é, menos favorável à formação de defeitos na rede e à incorporação de impurezas.

Os valores de mobilidade e concentração à 77 K e temperatura ambiente foram obtidos através de medidas usando o efeito Hall. As amostras são todas do tipo-n. Verifica-se que a mobilidade eletrônica à 77 K é praticamente dobrada quando a temperatura de crescimento aumenta de 520 para 530 °C, mesmo com um pequeno aumento na concentração de portadores. Isso pode ser uma indicação da menor incorporação de impurezas à rede ao realizar o crescimento com  $T_{\text{subst}} = 530 \text{ °C}$  em comparação com temperaturas mais baixas. No entanto, as mobilidades e concentrações destas amostras estão muito aquém dos valores relatados na literatura sobre InP puro<sup>(9)</sup>. A questão é que não se teve a intenção de obter amostras com altíssimo grau de pureza. Para tanto, seria necessário manter as células dos dopantes (Si, Be) em temperaturas muito inferiores às de trabalho, diminuindo a emissão de radiação na câmara e acarretando numa menor incorporação de impurezas intrínsecas ao crescimento.

Os espectros de fotoluminescência na região excitônica à  $T \sim 2 \text{ K}$  dessas amostras são caracterizados por duas regiões de emissão próximas do gap (Figura 3.1): a de maior energia, envolvendo os picos relacionados à recombinação de éxcitons livres e ligados; e a de menor energia, relacionada à recombinação doador-aceitador neutros ( $D^0-A^0$ ). Pela posição em energia da última banda, é conjecturado que o aceitador envolvido na transição seja o carbono<sup>(10)</sup>. Não é possível determinar a espécie química do doador que participa da transição, devido às energias de ligação de diferentes espécies terem valores muito próximos, mas é indicado que o Silício é um sério candidato, já que ele é usado em uma das etapas da purificação do organometálico<sup>(11)</sup> (no caso, o TMI). A intensidade relativa desta banda indica que a concentração de impurezas ainda é alta nestas amostras sem dopagem, o que resulta nas baixas mobilidades medidas, com relação à literatura. Esta banda é menos evidente na amostra cbe#80 do que nas demais, indicando menor compensação nesta amostra<sup>(12)</sup>.

Um estudo da variação das recombinações do éxciton ligado com a potência de excitação realizado sobre a amostra cbe#80 (Figura 3.2) demonstra que a recombinação do éxciton livre é favorecida, em comparação com as de éxciton ligado, quando a potência aumenta. Este é um resultado esperado, já que com o aumento do número de portadores foto-gerados, a interação entre eles também aumenta, quebrando as ligações dos éxcitons com as impurezas rasas.

Para auxiliar na identificação das linhas excitônicas, foram realizadas medidas de PL em função da temperatura, usando baixa potência de excitação (Figuras 3.3 e 3.4). Estas medidas revelam que, com aumento da temperatura, os picos de maior energia crescem em intensidade relativa com respeito às recombinações de éxciton ligado. O pico estreito de mais alta energia presente nos espectros de todas as amostras, é identificado como a recombinação do éxciton livre, já que ele se torna gradativamente dominante e relativamente mais largo com o aumento da temperatura até 50 K. Este alargamento em energia da transição se deve à redução do tempo-de-vida do éxciton, devido ao princípio da incerteza, quando energia térmica é fornecida à rede<sup>(13)</sup>. Em temperaturas maiores que 30 K, pode-se observar um aumento de intensidade no lado de maior energia dos espectros. Isto se deve à recombinação do elétron livre na banda de condução com o buraco livre na banda de valência; a probabilidade de que o par elétron-buraco forme um éxciton diminui com o acréscimo de energia térmica fornecida à rede, favorecendo assim a recombinação banda-banda.

As transições de éxciton ligado são bem evidentes nos espectros de baixa temperatura. São observados algumas componentes da recombinação do éxciton ligado ao doador neutro. As diferentes componentes  $(D^0X)_n$  surgem devido aos diferentes estados rotacionais do buraco com  $j=3/2$ <sup>(14)</sup>.

No lado de menor energia é observada a linha referente à transição  $A^0X$ , mais evidente no espectro da amostra cbe#77 (Figura 3.3), porém sempre com menor intensidade se comparada aos outros processos de

recombinação. Isto é uma indicação do baixo grau de compensação nestas amostras<sup>(15)</sup>.

Com aumento da temperatura, estes picos perdem intensidade tal que em 15 K a linha  $A^{\circ}X$  já não é mais observada, assim como os componentes  $(D^{\circ}X)_n$  em torno de 30 K. Nesta região de temperatura, a transição  $D^{\circ}h$ , envolvendo a impureza doadora intrínseca e o buraco na banda de valência, é claramente visível, sendo responsável pelo "ombro" no lado de menor energia dos espectros à 50 K (Fig. 3.3 e 3.4).

É verificado também o comportamento do gap fundamental com a temperatura pela comparação entre os espectros. O acréscimo de temperatura afeta a energia atribuída a um nível dentro do gap através da redução da borda da banda com a qual o nível está associado. Experimentalmente, observamos que os picos relacionados às transições deslocam-se para menores energias quando a temperatura aumenta, o que é evidente pela comparação entre os espectros.

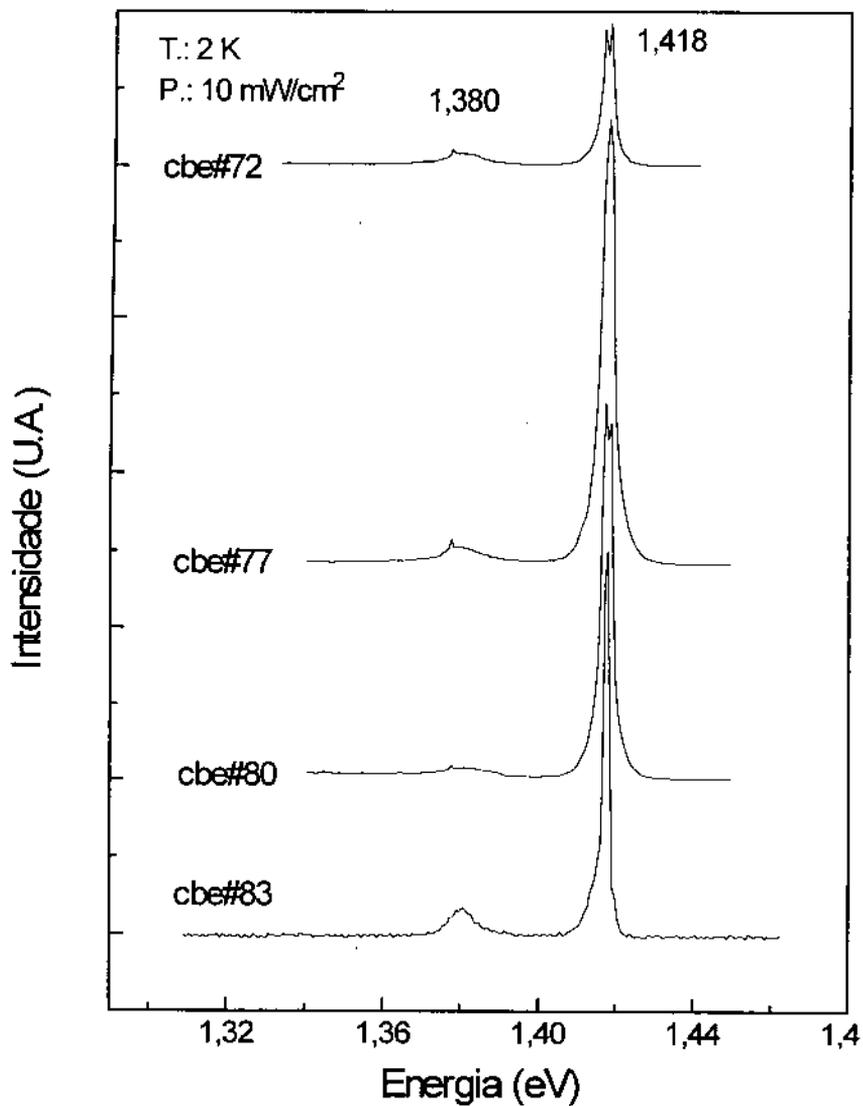


Figura 3.1- Espectro de PL das amostras cbe#72, cbe#77, cbe#80 e cbe#83 em T=2 K. A densidade de potência da excitação utilizada é de ~10 mW/cm<sup>2</sup>.

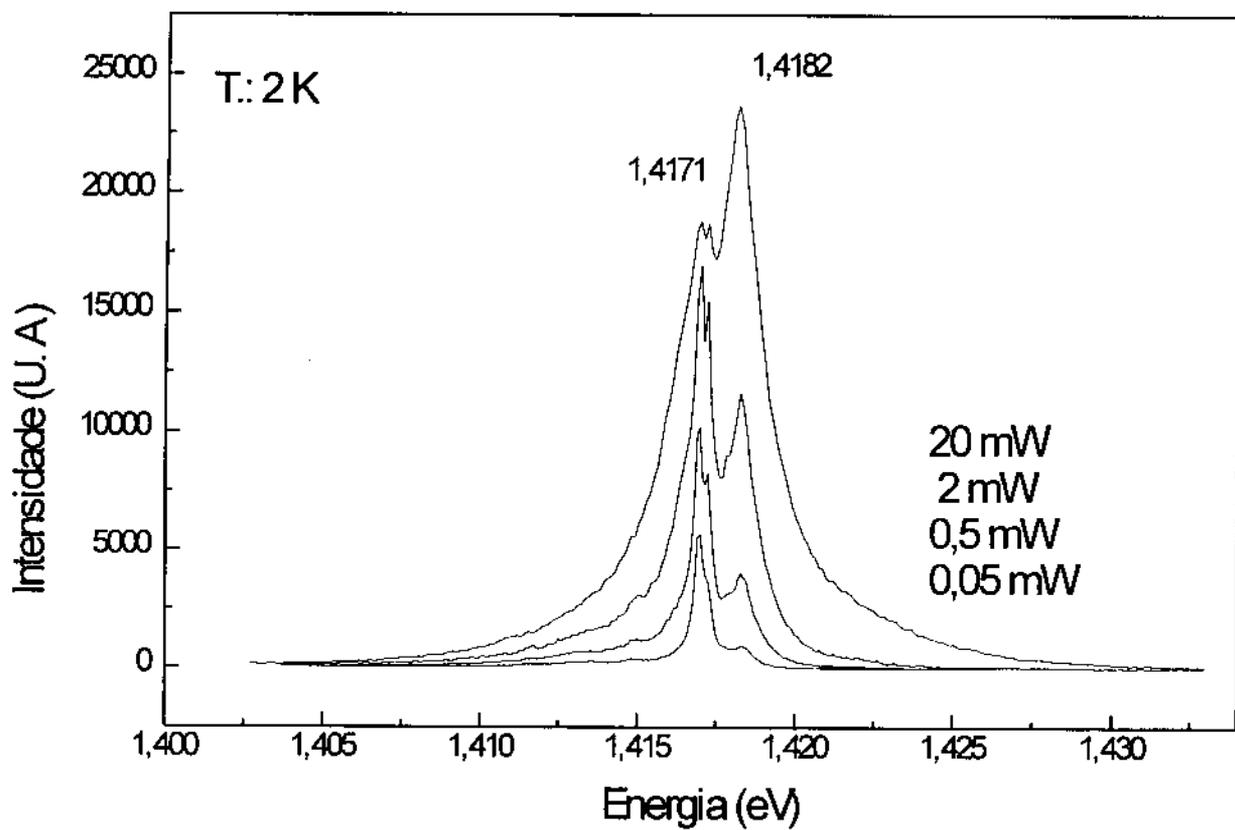


Figura 3.2- PL em função da potência de excitação da amostra cbe#80 (T= 2 K).

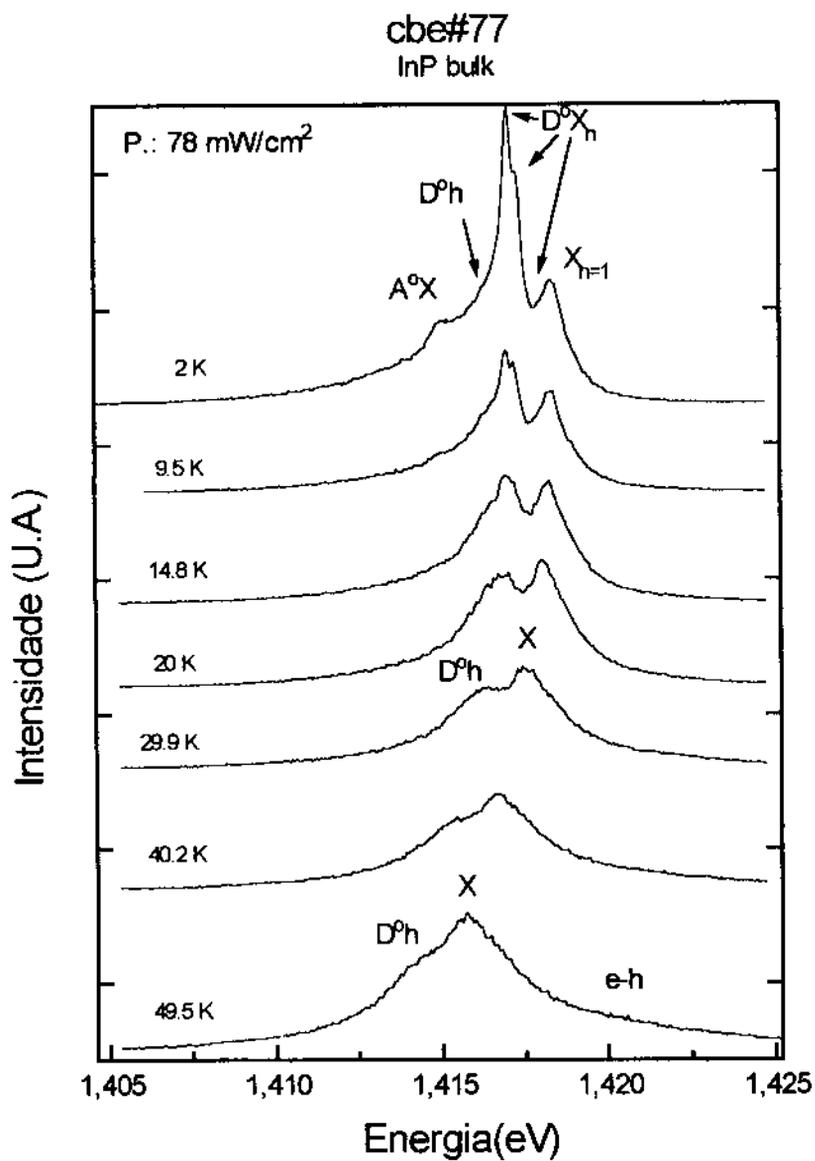


Figura 3.3- PL em função da temperatura da amostra cbe#77 ( $P=78 \text{ mW/cm}^2$ ).

cbe#80  
InP bulk

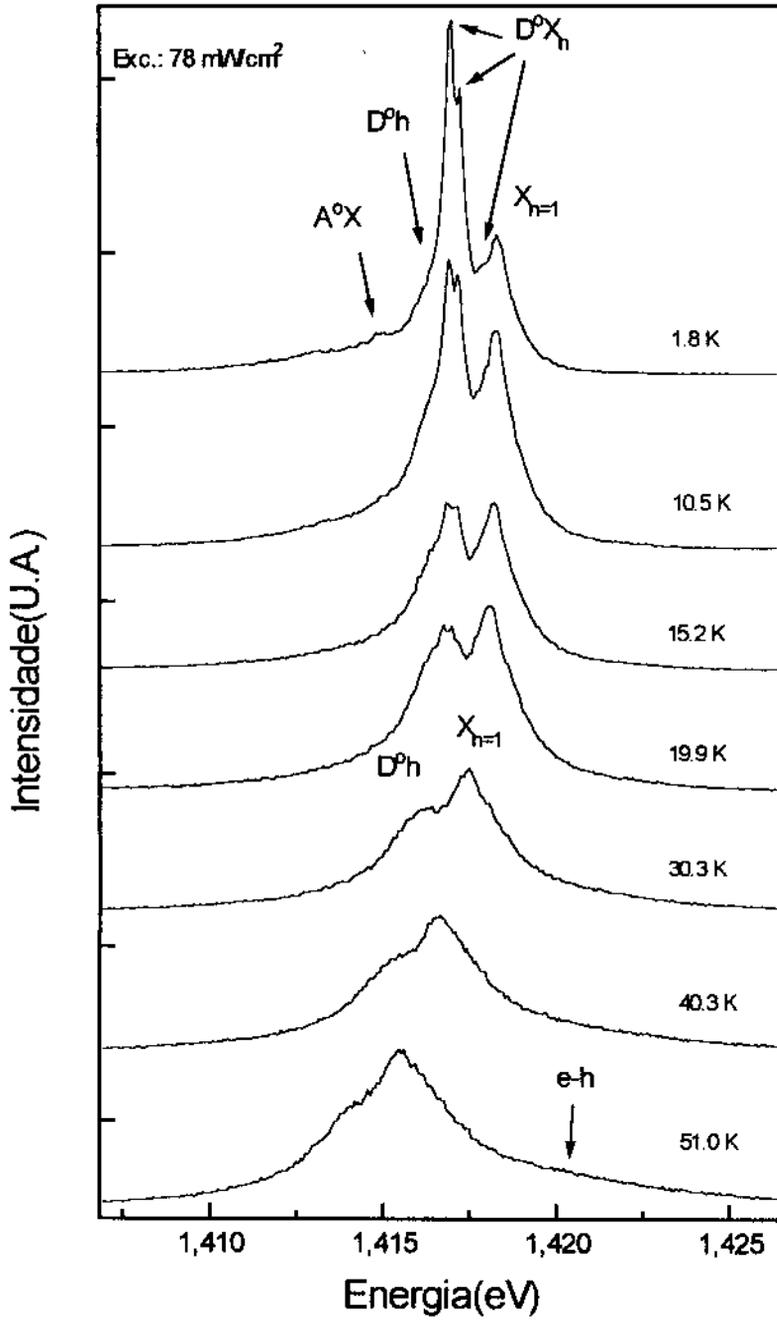


Figura 3.4- PL em função da temperatura da amostra cbe#80 ( $P=78 \text{ mW/cm}^2$ ).

## PARTE IV

---

### CARACTERIZAÇÃO DE InP DOPADO COM SILÍCIO

## IV. Caracterização de InP dopado com Silício

O processo de dopagem consiste na introdução proposital de impurezas na rede cristalina, durante o crescimento do material. No caso de crescimentos de InP por CBE, os elementos mais frequentemente utilizados como dopantes são Si (dopante tipo-n) e Be (dopante tipo-p)<sup>(16)</sup>. O objetivo desse capítulo é apresentar a caracterização das amostras de InP dopadas com Si e preparadas por CBE, visando analisar principalmente suas propriedades óticas.

Na Fig. 4.1 mostramos os espectros de fotoluminescência a 2 K das amostras cbe#152, cbe#132, cbe#114 e cbe#156, todas dopadas com Silício. Usamos uma baixa densidade de potência de excitação de modo a evidenciar os aspectos relacionados às recombinações radiativas envolvendo impurezas. No extremo esquerdo da figura é mostrada a concentração de portadores de cada amostra obtida por medidas de efeito Hall a temperatura ambiente, definida por  $n_{300K}$ .

Comparando com os espectros de PL a 2 K das amostras não dopadas (Figura 3.1), no regime de baixas potências de excitação, percebe-se que a estrutura fina da região de recombinação excitônica deu lugar aqui a uma única estrutura, com pico em 1,417 eV na amostra cbe#152 (amostra menos dopada). Essa estrutura única se deve a incorporação do Silício como doador em InP, provocando a predominância da recombinação do éxciton ligado ao doador de Si neutro ( $D^0X$ ) nesta região de energia<sup>(17)</sup>. Percebe-se também que, com o aumento da concentração, essa estrutura se alarga, o que indica o alargamento da banda de níveis doadores.

A forma desse pico muda drasticamente do espectro da amostra cbe#152 ( $n=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) para o espectro da amostra cbe#132 ( $n=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). A estrutura bem definida se torna agora uma banda larga, cujo máximo de intensidade se desloca para maiores energias quando a concentração de portadores aumenta (perceba a projeção da banda para a direita dos

espectros da Fig. 4.1 para valores crescentes de  $n_{300K}$ ). Esse efeito é próprio de amostras muito dopadas, onde ocorre a “fusão” da banda dos níveis doadores com o fundo da banda de condução. Com isso, o nível de Fermi penetra na banda de condução, e a medida que mais impurezas são introduzidas no material, maior o número de portadores livres na banda, o que faz o pico de luminescência avançar para maiores energias. De fato, para computar a variação do pico de energia dessa transição, devemos levar em conta fatores como o preenchimento da banda de condução, a formação da “cauda” da banda de condução (band tailing), provocada pela interação Coulombiana entre portadores livres e impurezas doadoras ionizadas, e os efeitos de muitos corpos provocados pela interação de troca entre os elétrons<sup>(18,19)</sup>. O que temos, afinal, é uma transição ótica entre portadores livres na banda de condução e buracos na banda de valência, a qual substitui a transição excitônica observada na amostra menos dopada (cbe#152).

A banda de luminescência de menor energia, centrada em aproximadamente 1,380 eV no espectro da amostra cbe#152, é observada também nos espectros das amostras não dopadas (veja Fig. 3.1). É percebido que esta banda é bem mais intensa no espectro da amostra cbe#152 com relação aos espectros das não-dopadas, o que se deve às condições de crescimento diferentes nos dois casos. Encontra-se na literatura esta banda relacionada à transição  $D^0-A^0$ , onde o aceitador envolvido é o carbono<sup>(19,20)</sup>. A impureza residual aceitadora predominante em materiais crescidos por CBE é realmente o carbono<sup>(21)</sup>, o que nos leva a acreditar que a relação se aplique também aqui.

Uma nova transição, bastante evidente neste espectro (Fig. 4.1), está localizada em 1,389 eV. Um estudo aplicado a esta transição proporcionou os seguintes dados:

a) A banda, centrada em 1,389 eV, só é evidente nas amostras de InP dopadas com silício (veja também Fig. 4.2). Nos espectros das amostras

não dopadas, nenhuma luminescência é observada nessa região de energia (veja, por exemplo, Fig. 3.1);

b) Esta banda fica mais evidente, ou é reforçada, quando a amostra é submetida a excitação em baixas potências, como é mostrado na Figura 4.3 ;

c) No regime de altas potências de excitação, só é observado uma única banda larga nos espectros dessas amostras, se estendendo de 1,377 a 1,391 eV, aproximadamente, e é assimétrica para o lado de maior energia (veja Fig. 4.3).

Podemos deduzir, portanto, que este novo tipo de transição radiativa está envolvendo algum complexo associado à dopagem de silício, e é característica de uma transição entre impurezas doadoras e aceitadoras neutras ( $D^0-A^0$ ). Devido a baixa potência de excitação, os portadores foto-gerados são capturados pelas impurezas ionizadas, tornando-as neutras. Assim, a transição doador neutro para aceitador neutro é favorecida com relação à transição banda-banda<sup>(22)</sup>.

Podemos construir um modelo para explicar tal comportamento considerando a transição  $D^0-A^0_C$ , centrada em 1,380 eV. Quando a potência de excitação aumenta, o número de portadores foto-gerados aumenta também. Por fim, todas as impurezas ficam neutras e ainda restam portadores livres na banda. Portanto, com o aumento da potência, a transição  $e-A^0$ , envolvendo o portador na banda e a impureza aceitadora, se fortalece. Deste modo, para os espectros obtidos em regime de excitação forte, teríamos uma banda alargada composta de três mecanismos de recombinação:  $D^0-A^0_C$ ,  $e-A^0_C$  e  $D^0-A^0$ , onde a identidade deste último aceitador ainda está indeterminada. Contudo, considerando o conjunto de informações, podemos sugerir que este aceitador seja um átomo de Silício, uma vez que esta banda surge somente quando dopamos o InP com esse elemento. Esse resultado apresenta uma certa discrepância com o trabalho anterior<sup>(17)</sup>, onde a luminescência envolvendo aceitador de Silício foi sugerida estar em 1,383 eV. Porém, como esta banda foi observada em todas as

amostras dopadas com Silício, e está ausente nas amostras onde não ocorre a dopagem, acreditamos que a hipótese da sua relação com impurezas aceitadoras de Si é a mais provável.

Podemos então estimar<sup>(23)</sup> a energia de ligação do silício como impureza aceitadora no InP, assumindo a energia de ligação do doador  $E_D = 7$  meV e  $E_{\text{gap}}(2\text{ K}) = 1,424$  eV.

$$h\nu(D^0-A^0_{\text{Si}}) = E_{\text{gap}} - (E_D + E_A)$$

$$1,389 = 1,424 - 0,007 - E_A$$

$$E_A = 28 \text{ meV.}$$

O Silício deve ser, portanto, um aceitador mais raso que o carbono no InP.

É observado também um alargamento da banda de menor energia (veja Fig. 4.1) com o aumento da concentração Hall das amostras. Esse efeito é análogo ao discutido acima para a transição banda-banda. Com o aumento da ocupação da banda de condução, as transições passam a envolver portadores livres na banda, e impurezas aceitadoras com níveis de energia dentro do gap. A banda se desloca para maiores energias com aumento de  $n_{300\text{K}}$  devido à crescente penetração do nível de Fermi na banda de condução. A largura dessa banda de luminescência nos leva a acreditar que ela seja composta das recombinações radiativas envolvendo tanto aceitador de silício quanto aceitador de carbono.

A Figura 4.2 mostra os espectros de fotoluminescência a 2 K das amostras cbe#87 e cbe#105, que apresentaram concentrações Hall de valores intermediários aos apresentados nas amostras da Fig. 4.1. Pela baixa intensidade relativa da banda de luminescência relacionada à recombinação  $D^0-A^0_{\text{C}}$ , percebe-se que os parâmetros de crescimento

utilizados foram bastante favoráveis no que diz respeito à qualidade do material. É evidente também nestes espectros a luminescência centrada em 1,389 eV, a qual sugerimos estar relacionada à transição  $D^0-A^0_{Si}$ .

O aspecto que chama a atenção nesta figura é o pico intenso e estreito em torno de 1,401 eV na PL da amostra cbe#87, o qual está totalmente ausente nos outros espectros (comparando com as Fig. 4.1 e 4.2). A princípio, atribuímos este pico à transição ótica relacionada a algum complexo excitônico envolvendo Si. Porém, a pesquisa bibliográfica nos mostrou que esta transição não se encontra nos registros da literatura <sup>(19,20)</sup>. Este pico se tornou evidente também na PL a 2 K da amostra cbe#141 (veja Figura 5.1).

A detecção de impurezas residuais de As em concentrações consideráveis nas amostras cbe#87 e cbe#141, através de medidas SIMS, serviram de motivação para o estudo que será apresentado a seguir. Será sugerido que a luminescência observada em 1,401 eV em nossas amostras de InP é devida à recombinação de “éxcitons ligados” à impurezas isoeletrônicas de As.

# InP:Si

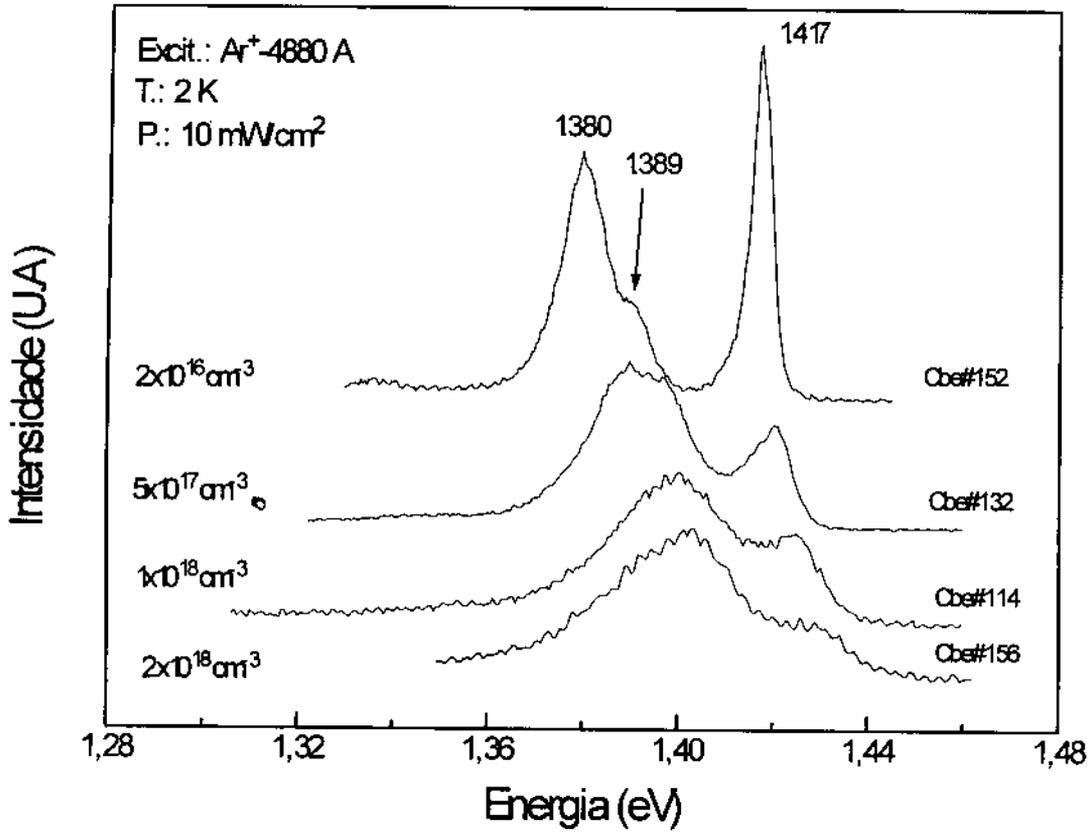


Figura 4.1- Espectro de PL das amostras dopadas com Si listadas à direita de cada curva. No extremo esquerdo da figura incluímos as concentrações de portadores livres em cada amostra obtidas por efeito Hall a temperatura ambiente.

# InP:Si

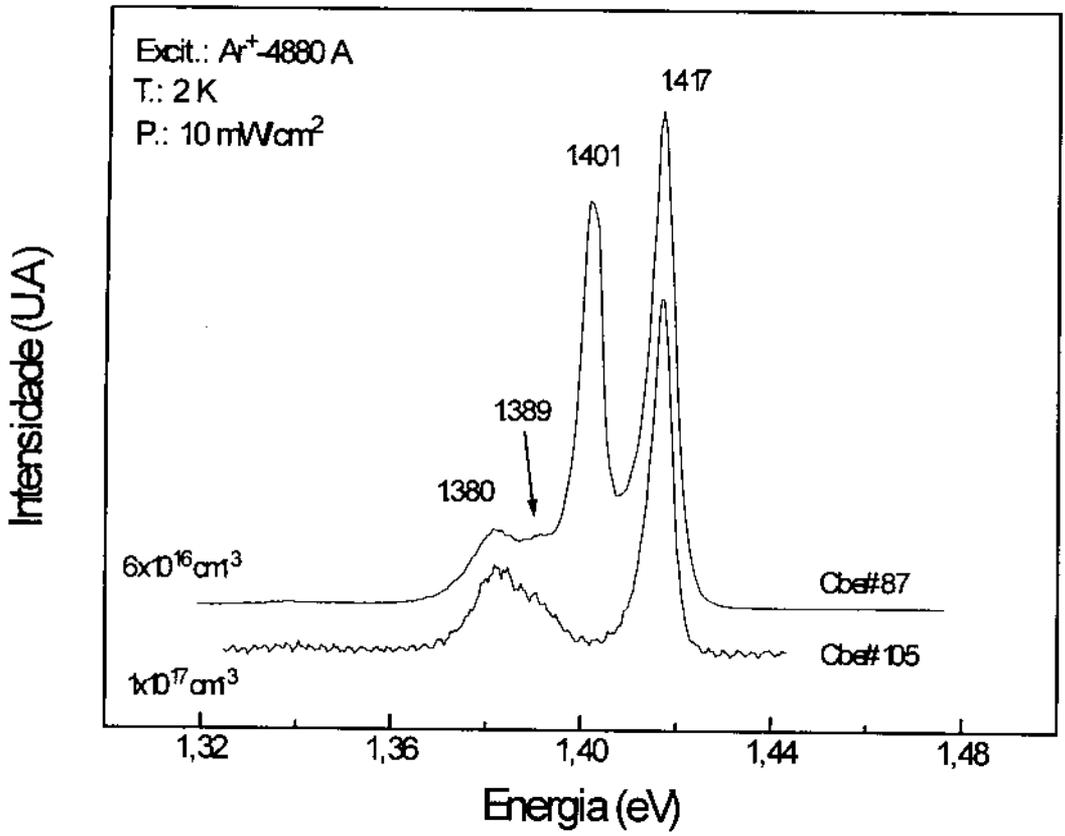


Figura 4.2- Espectro de PL das amostras cbe#87 e cbe#105. A concentração de portadores a temperatura ambiente em cada amostra é mostrada no extremo esquerdo da curva de PL correspondente.

# InP:Si

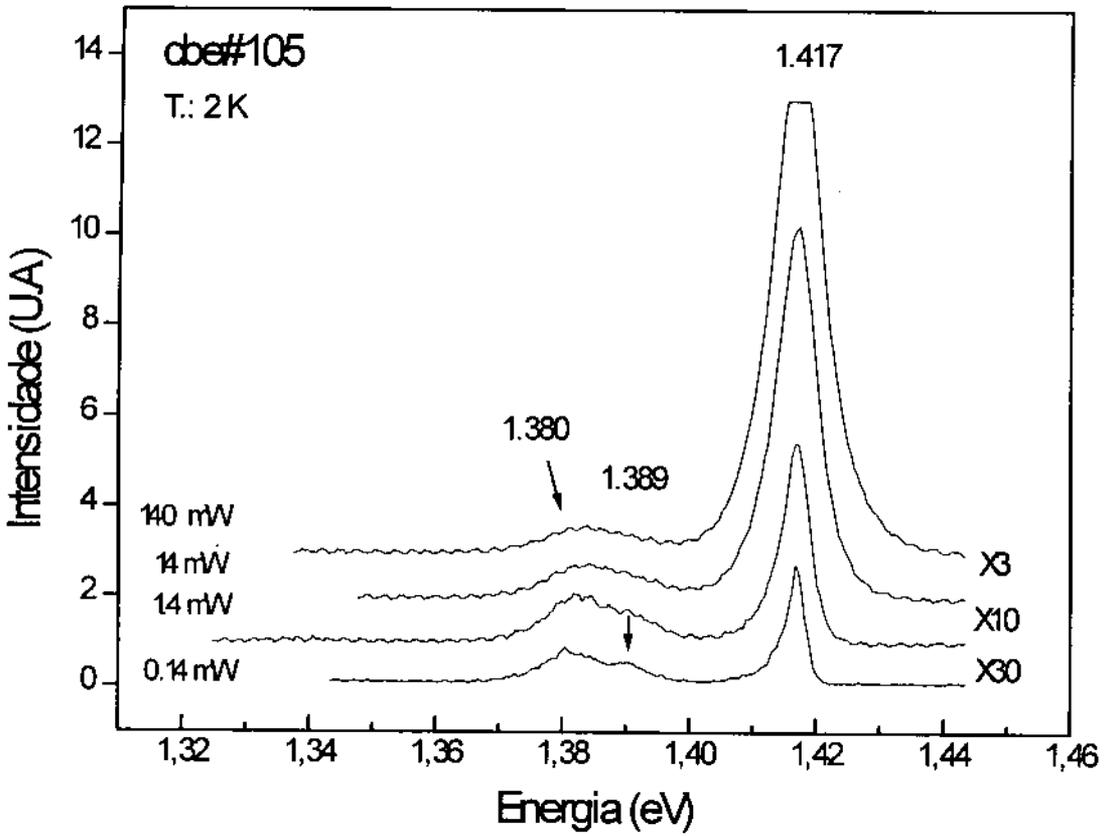


Figura 4.3- PL em função da potência de excitação da amostra cbe#105. A banda de luminescência centrada em 1,389 eV se torna mais evidente para menores potências de excitação.

## PARTE V

---

### IMPUREZA ISOELETRÔNICA DE ARSÊNIO EM InP

## V. “TRAPS” ISOELETRÔNICOS EM InP: O CASO DA IMPUREZA DE As

### V.1 - Revisão

O estudo realizado na Parte I desta dissertação proporcionou a idéia geral da influência de impurezas isoeletrônicas em semicondutores. Passaremos agora para a análise do papel de impurezas desse tipo no caso particular do InP.

O trabalho pioneiro se deve a P. J. Dean et. al<sup>(24)</sup>, que detectou picos de luminescência devido a transições óticas próximas do gap em amostras de InP dopado com bismuto, e os atribuiu às recombinações radiativas do éxciton ligado ao “trap” isoeletrônico de Bi e suas réplicas de fônon. A impureza de Bi no InP introduziu um estado ligado para buracos cuja energia foi estimada em  $\sim 20$  meV.

Um trabalho posterior foi mais abrangente, e os efeitos de impurezas de Bi no InP foram estudados utilizando espectroscopia ótica incluindo medidas com aplicação de campo magnético, com resolução temporal, e dependentes da temperatura e da densidade de potência da excitação<sup>(25)</sup>. Foi obtida uma energia de 28 meV para a ionização completa do éxciton ligado ao “trap” isoeletrônico de Bi, pela dependência com a temperatura da linha de luminescência relacionada a este complexo. Tal energia concorda muito bem com o valor obtido óticamente. Porém, a curva do “quenching” térmico dessa transição também determinou a energia para a ionização do elétron somente, e esta resultou em 7,4 meV. Este valor é muito próximo da energia de ligação do doador raso no InP, e então foi sugerido que o modelo do pseudo-doador seria uma descrição física mais adequada para o “trap”.

Neste modelo, o éxciton ligado à impureza isoeletrônica é uma excitação bem localizada: o buraco fica extremamente localizado no átomo da impureza, e o elétron é ligado através da ação do campo Coulombiano gerado pela carga positiva resultante. Deste modo, a função de onda do

elêtron ligado ao “trap” isoeletrônico carregado é igual àquela para um doador raso.

Mais recentemente, foi relatada uma linha de luminescência atribuída à recombinação radiativa de éxcitons ligados a impurezas de Sb substituindo isoeletronicamente sítios de Fósforo em InP<sup>(26)</sup>. Utilizando também o modelo do pseudo-doador, foi obtido que a energia requerida para a ionização completa do éxciton ligado ao átomo de Sb é de ~ 24 meV.

Este é um resultado bastante sugestivo. Observando a Tabela Periódica, percebemos que o átomo de Bi tem maior raio atômico e é menos eletronegativo em comparação com o átomo de Sb. Se a formação do estado ligado referente ao “trap” isoeletrônico em semicondutores depende das diferenças em tamanho e eletronegatividade dos átomos envolvidos na substituição isovalente, então é de se esperar que o estado gerado pela impureza de Bi possua uma energia de ligação maior que o estado ligado proveniente do Sb, o que está em concordância com os dados experimentais acima citados.

Pode-se observar também que são mencionados na literatura somente casos de “traps” para buracos em compostos III-V de gap direto como o InP. Este fato vêm a ser uma forte indicação de que, realmente, a massa efetiva do portador a ser capturado pela impureza isovalente exerce uma grande influência sobre a possibilidade de formação do estado ligado (como foi mencionado na Parte I).

## V.2- Luminescência em 1,401 eV em amostras de InP:Si

Na Parte IV, descrevemos os espectros de InP:Si e fornecemos a natureza das transições radiativas observadas, com base nas formas de linha e na posição em energia das linhas de luminescência. No entanto, o pico de luminescência observado no espectro da amostra cbe#87 em 1,401 eV ainda não foi explicado. Este espectro é mostrado novamente na Fig. 5.1, por motivos de maior clareza. Na mesma figura inserimos o espectro de PL da amostra cbe#141, onde também surgiu a linha em torno de 1,401 eV, porém com menor intensidade. Supomos, a princípio, que ambas estejam relacionadas com o mesmo modo de transição radiativa, e vamos procurar um modelo físico adequado para sua descrição.

Percebemos que o pico no espectro superior da Fig. 5.1 (amostra cbe#87) tem praticamente a mesma forma de linha que o pico excitônico (em 1,417 eV). Isto pode ser uma indicação de que ele também possua uma natureza excitônica. Porém, a energia do fóton correspondente é muito menor que o gerado na extinção de qualquer complexo excitônico comumente observado em InP (dentre os quais podemos citar os complexos listados na Fig. 2.1). A atribuição desta linha a uma contribuição de fônon também é bastante improvável, já que ela se tornou evidente somente em um número restrito de amostras. Convém frisar aqui que esta linha de luminescência está ausente dos registros da literatura sobre InP (veja referências nas partes III e IV). A possibilidade da relação com centros D-X também é bastante remota, a menos que a amostra estivesse sob pressão hidrostática<sup>(27)</sup> (mesmo assim, não existem registros de luminescência relacionada a centros D-X). Portanto, sua natureza parece não estar relacionada a nenhum processo comumente observado neste composto.

Procuramos então relacionar esta transição com algum complexo envolvendo impurezas. Para tanto, realizamos medidas SIMS nestas amostras (cbe#87 e cbe#141), a fim de traçar o perfil das impurezas intrínsecas. Os resultados não trouxeram qualquer novidade. Foi verificado

então a presença de impurezas de Arsênio no cristal em concentrações consideráveis. Tomamos a amostra cbe#105 e igualmente tiramos a sua curva SIMS com respeito ao elemento As. Como podemos observar na Fig. 4.1, o espectro de PL dessa amostra não apresenta a linha em 1,401 eV. As curvas de SIMS das amostras cbe#105, cbe#141 e cbe#87 são mostrados nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, respectivamente.

Os resultados foram expressivos: a concentração de As detectada na amostra cbe#141 foi estimada ser quatro vezes maior que a mesma detectada na amostra cbe#105, podendo ser até seis vezes maior na amostra cbe#87. Novas medidas SIMS feitas sobre outras amostras de InP, cujos espectros de PL não apresentaram a linha em questão, também indicaram concentrações de As da ordem da cbe#105.

No entanto, em todos os crescimentos de InP, a célula de arsina ( $AsH_3$ ), a qual fornece o Arsênio no sistema CBE, esteve fechada e mantida em baixas temperaturas, não havendo, portanto, motivo para detectar-se mais impurezas deste elemento em um determinado processo de crescimento do que em outro. Realizamos então um levantamento de todos os crescimentos feitos pela máquina até o momento. Deste modo, verificamos que os crescimentos ocorridos em amostras anteriores (cbe#86 e cbe#140) às amostras em questão (cbe#87 e cbe#141) se referiam a compostos envolvendo As. É muito provável que este fato possa confirmar o resultado das medidas SIMS: as amostras cbe#87 e cbe#141 foram contaminadas devido a "memória" de As na câmara de crescimento. Convém ressaltar que as duas situações foram casos isolados, já que nenhum outro crescimento de amostras de InP, dentre as que foram analisadas por esse trabalho, foi precedido por processos do CBE que envolvessem o elemento As. Acreditamos, com base na forma de linha, na posição em energia, e na correlação com impurezas de As, que o pico na região de 1,401 eV esteja relacionado com a recombinação do éxciton ligado à impureza isoeletrônica de As. A energia de ligação deste complexo pode ser estimada através da expressão dada abaixo:

$$E_b = E_g - h\nu_{\text{pico}} \quad [\text{eV}]. \quad (5.1)$$

Usando  $E_g (2 \text{ K}) = 1,424 \text{ eV}$ , e observando a posição em energia do pico, teremos que:

$$E_b = 1,424 - 1,401$$

$$E_b = 23 \text{ meV}. \quad (5.2)$$

A variação da intensidade de luminescência com a temperatura para a amostra cbe#87 é mostrada na Figura 5.5. Novamente podemos observar que o pico em 1,401 eV tem um comportamento muito parecido com o pico de maior energia relacionado à transição do éxciton ligado ao doador ( $D^0X$ ). À medida que energia térmica é fornecida a rede, as duas linhas seguem a mesma tendência de alargamento, resultado da redução do tempo-de-vida do éxciton (veja a referência 13).

Seguindo o procedimento realizado em Ruhle e colaboradores<sup>(25)</sup>, plotamos a variação da intensidade do pico em 1,401 eV contra o inverso da temperatura. Os pontos experimentais são obtidos tomando a intensidade do pico em 1,401 eV nos espectros mostrados na Figura 5.5, e foram muito bem descritos pela curva teórica (a qual será deduzida no Apêndice) dada pela expressão:

$$I(T) = \frac{I_0}{[1 + C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT) + C_3 \exp(-E_3/kT)]} \quad (5.3)$$

O resultado está na Figura 5.6, obtido pelo melhor ajuste utilizando o método dos mínimos quadrados. Os fatores aplicados à expressão acima que resultaram na curva contínua da Fig. 5.6 são:

$$C_1 = 0,786$$

$$E_1 = 0,725$$

$$C_2 = 35,51$$

$$E_2 = 7,069$$

$$C_3 = 6915,6$$

$$E_3 = 22,84$$

Cada exponencial existente na equação (5.3) representa um processo de dissociação possível para o complexo. Como discutido no Apêndice, os fatores  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  dão as energias referentes a cada processo, e os coeficientes  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  indicam o peso de cada processo para a extinção do complexo.

$E_1$  expressa o reforço no acoplamento do fônon. Como o buraco fica preso ao átomo da impureza, a rede se torna bastante polarizada nas vizinhanças desse átomo. Se ocorre a recombinação ótica, a impureza volta a ser neutra, e a rede relaxa para seu estado normal não-polarizado, ou seja, ocorre a emissão de fônons.

Com o acréscimo de temperatura, aumenta a oscilação dos átomos da rede em torno de sua posição de equilíbrio. No entanto, a posição média dos átomos permanece constante, já que o potencial é simétrico numa rede cúbica (caso do InP). Porém, a superposição do campo coulumbiano criado pela ligação do buraco ao átomo de As torna o potencial resultante assimétrico, repelindo cargas positivas e atraindo cargas negativas. Se a oscilação dos átomos aumenta, os momentos de dipolo induzidos pelos estados  $As^+$  são reforçados, comparados à situação quando  $T = 0$  K. Com isso, a polarização da rede vem a ser mais forte à medida que a temperatura aumenta, e assim o acoplamento do fônon na transição aumenta também. O pequeno decréscimo de intensidade da luminescência para temperaturas menores que 10 K (veja Fig. 5.6) é resultado do processo de ionização do complexo praticamente desprezível nesta região de temperatura (como podemos ver também do valor obtido para o coeficiente  $C_1$ ), já que a energia térmica fornecida à rede é traduzida no reforço do acoplamento do fônon.

Destacamos aqui que o valor de  $E_1$  não se refere à energia do fônon emitido, medindo somente o reforço no acoplamento de fônons à transição ótica.

A queda da intensidade do pico para temperaturas mais elevadas se relaciona a dois diferentes processos de ionização do complexo, com as energias  $E_2$  e  $E_3$  dadas acima, respectivamente.

No primeiro temos a ionização do elétron ligado pelo potencial coulombiano do "trap", e o valor obtido para  $E_2$  é muito próximo da energia de ligação do doador raso no InP. Este resultado vem reforçar o modelo do pseudo-doador discutido em V.1: o elétron está ligado à impureza isovalente atraído pelo potencial coulombiano do buraco.

Pode ser observado também que o valor do coeficiente  $C_2$  é pequeno comparado a  $C_3$ , uma vez que o centro  $As^+$  pode rapidamente capturar outro elétron foto gerado na banda de condução.

O último processo diz respeito à total ionização do éxciton ligado, gerando um elétron e um buraco livres. O valor de  $E_3$  concorda muito bem com o valor da energia de ligação do complexo obtida óticamente, como visto na Eq. (5.2).

Um último comentário diz respeito ao papel das impurezas de Si presentes nestas amostras, provenientes da dopagem intencional.

Os valores obtidos para  $C_1$  e  $C_2$  no caso de InP com impurezas de As concordam bem com os mesmo obtidos no caso de InP:Bi<sup>(25)</sup>. Porém, o valor encontrado para  $C_3$ , no melhor ajuste da curva teórica (Fig. 5.6), é três ordens de grandeza menor que o obtido no mesmo ajuste para o caso de InP:Bi. Isto pode ser uma indicação de que algum outro mecanismo esteja exercendo influência sobre a dissociação do complexo, diferente dos efeitos do acréscimo de temperatura. Nossa sugestão é que a formação do estado ligado está sendo "assistida" pelas impurezas de Si existentes na rede do InP.

Vimos que, basicamente, a formação do estado ligado depende:

a) Da diferença em eletronegatividade entre o átomo da rede, a ser substituído, e o átomo isovalente de impureza;

b) Da deformação da rede em torno da impureza isoeletrônica, causada pela diferença no tamanho dos átomos.

Vimos também que a teoria prediz que não devem existir estados ligados devidos à impurezas de As em GaP, e que, devido às similaridades na estrutura da banda de valência do GaP e do InP, não se espera estados ligados de As também no InP. Isto se deve principalmente à diferença de tamanho reduzida entre P-As se comparada às diferenças entre P-Bi e P-Sb (tais impurezas formam estados ligados que já foram verificados experimentalmente<sup>(25,26)</sup>). Assim, sugerimos que a deformação da rede, necessária para que o potencial criado em torno da impureza de As capture um buraco, seja dada pela dopagem de Silício. Esta suposição está baseada nos resultados de medidas de PL a 2 K e de SIMS sobre a amostra cbe#192. Tal amostra de InP foi crescida sob uma atmosfera de As, porém sem dopagem de Si. A curva SIMS (Figura 5.7) indica que houve incorporação de As à rede, em níveis comparáveis aos das amostras cbe#141 e cbe#87. No entanto, no espectro de PL a 2 K (Figura 5.8), a luminescência em 1,401 eV está totalmente ausente.

Enfim, os resultados indicam que nossa hipótese de transição envolvendo a impureza isoeletrônica de As no lugar do P é a mais provável para a descrição física da luminescência observada em 1,401 eV nas nossas amostras de InP. É provável que a formação deste estado ligado só ocorra devido à dopagem do material.

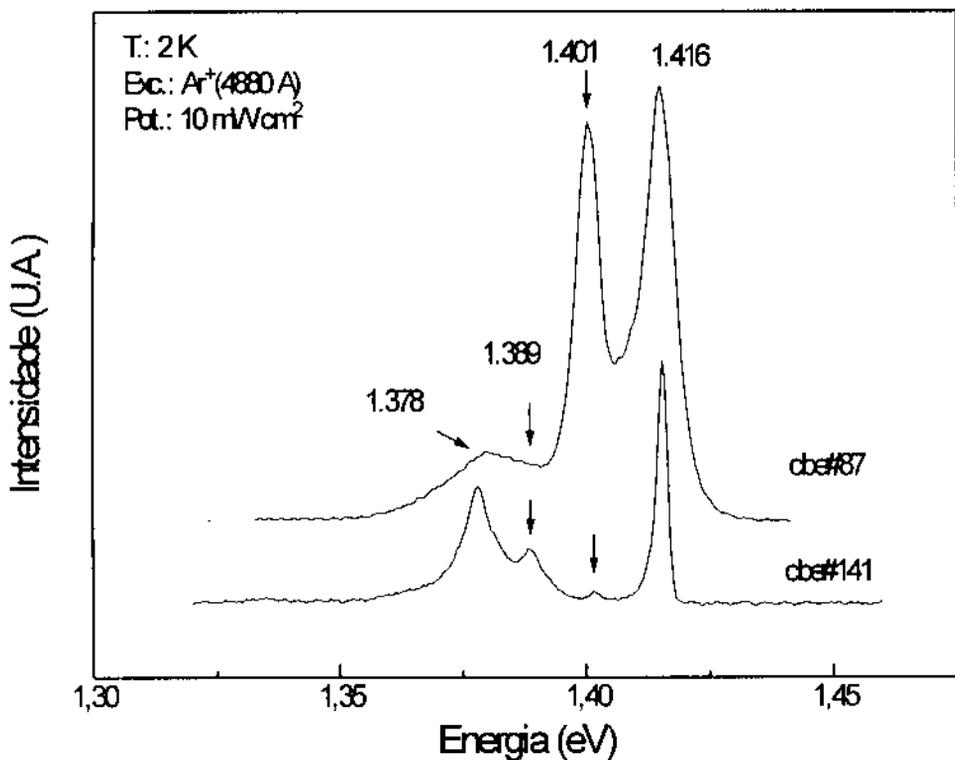
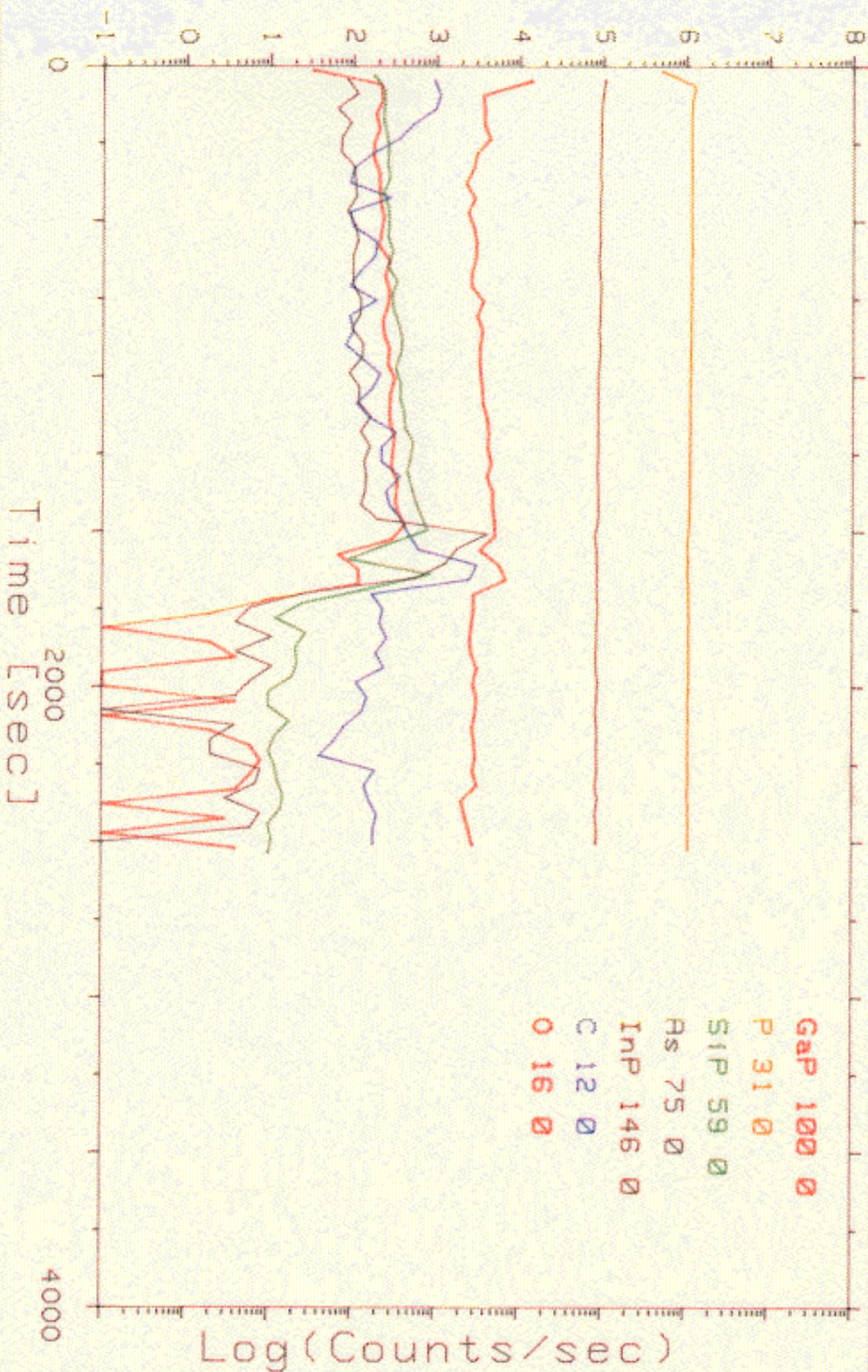
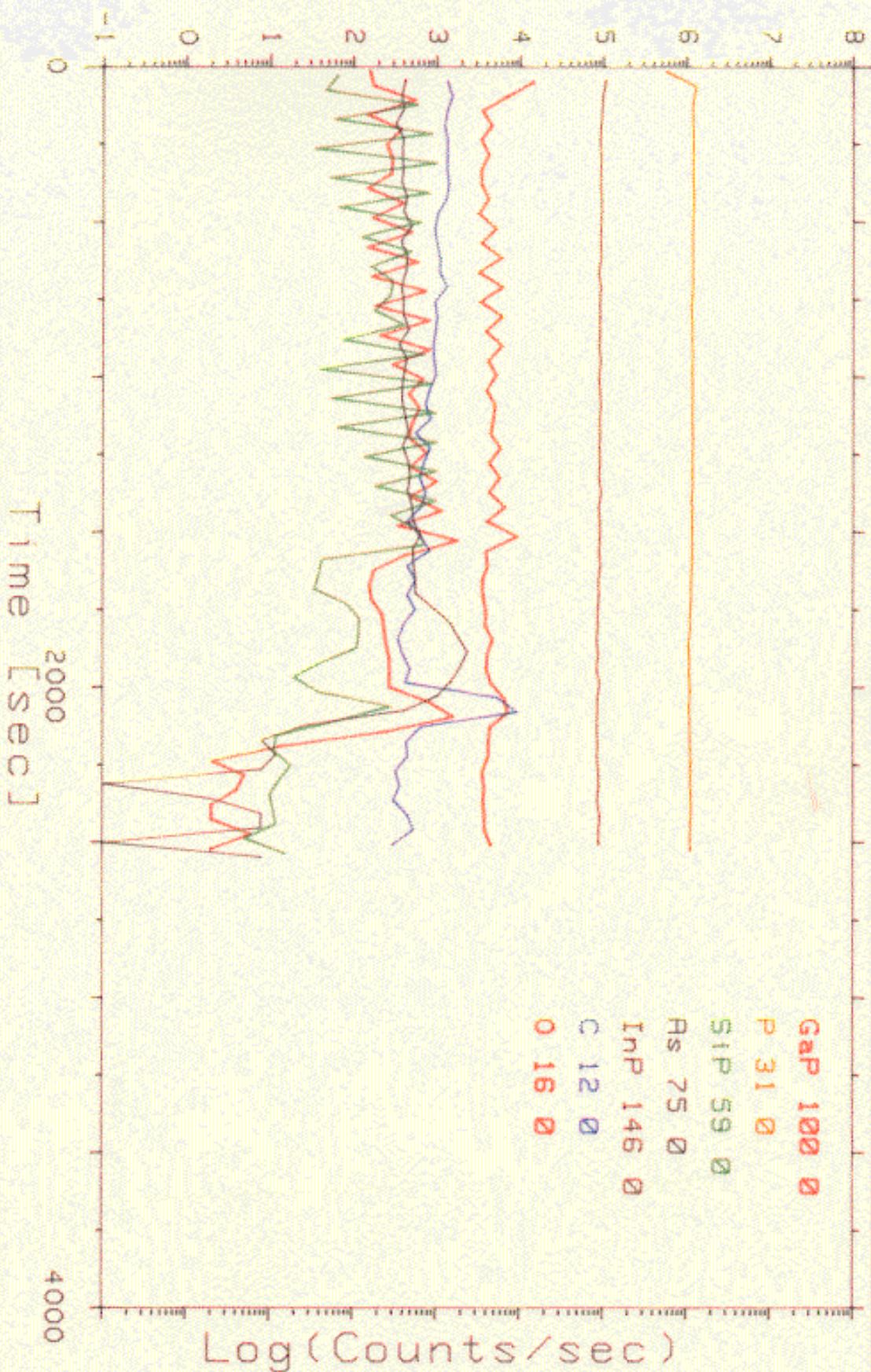


Figura 5.1- PL a 2 K das amostras cbe#87 e cbe#141, que apresentaram a linha de luminescência em 1,401 eV. A amostra cbe#141 é InP dopado com 15 planos de Si ("delta doping"), igualmente espaçados por 600 Å de crescimento de InP sem dopagem. Os picos em 1,378eV e 1,389 eV se devem à recombinação do D-A<sub>C</sub> e do D-A<sub>Si</sub>, respectivamente, como discutido na Parte IV.



It=8.0E-08 A Ep=10.0 kV ANG.INC.-35GRAUS CBE#105 ERM004 PF  
 133 CESIO Negative 16:14:38 12 May 1995

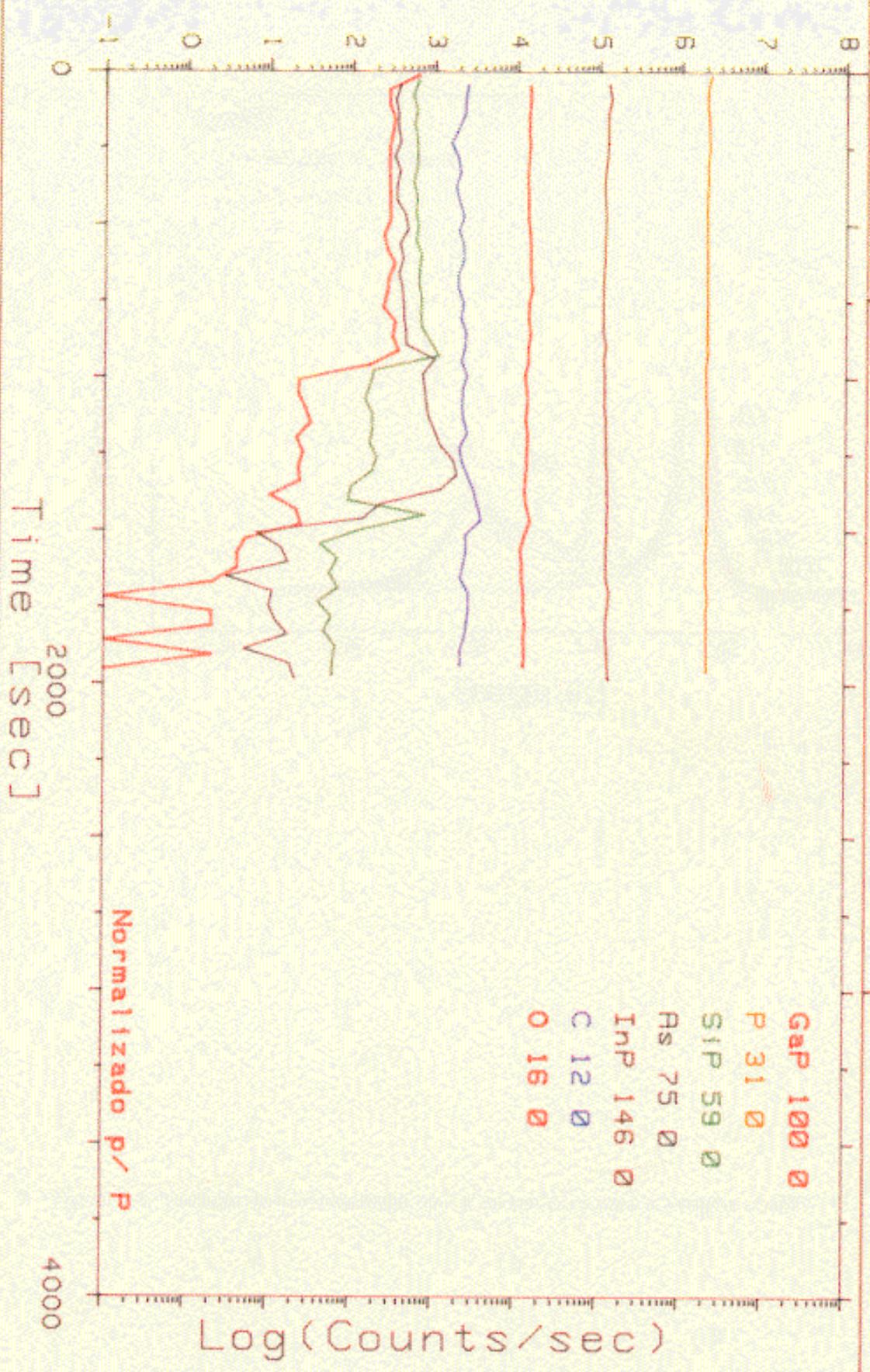
Figura 5.2 - Espectro SIMS da amostra CBE 105



It=8.0E-08 A Ep=10.0 kV ANG.INC.-35GRAUS CBE#141 ERM003 PF  
133 CESIO Negative 15:28:26 12 May 1995

Figura 5.3 - Espectro SIMS da amostra CBE 141

Gap 100 0  
P 31 0  
SiP 59 0  
As 75 0  
InP 146 0  
C 12 0  
O 16 0



It=6.0E-08 A Ep=10.0 kV CBE#87 MMGC096 PF  
133 CESIO Negative 20:47:11 3 May 1995

Figura 5.4 - Espectro SIMS da amostra CBE 87

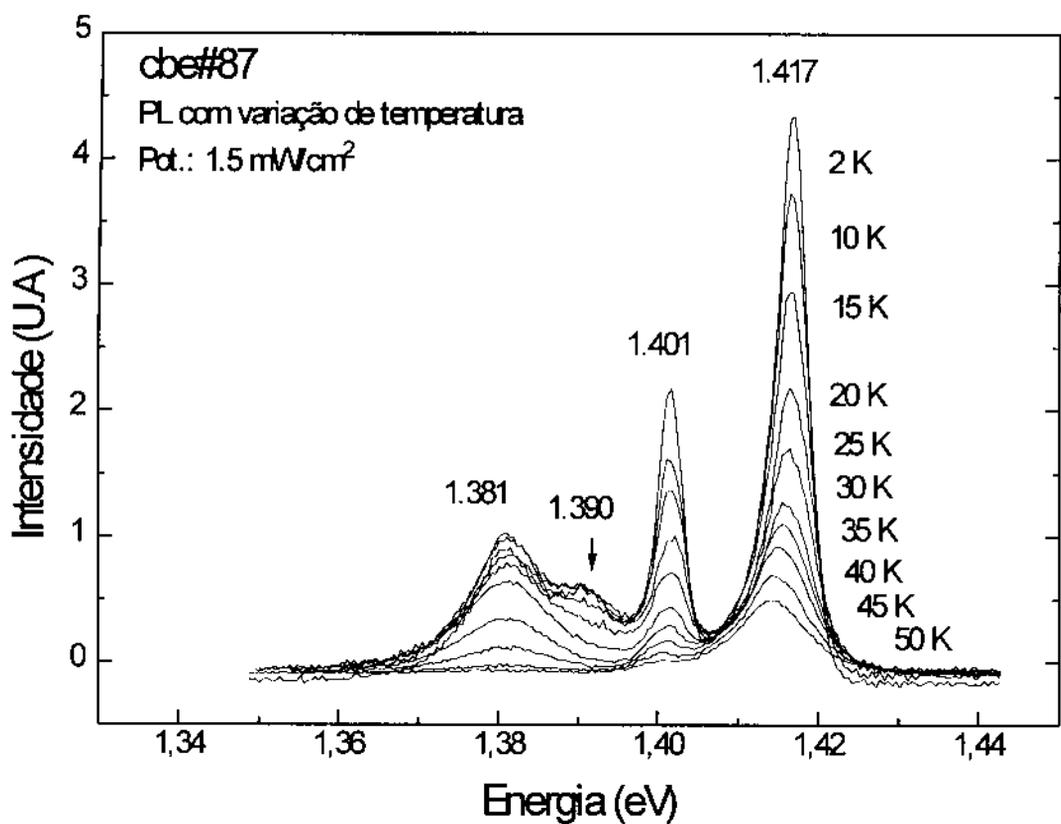
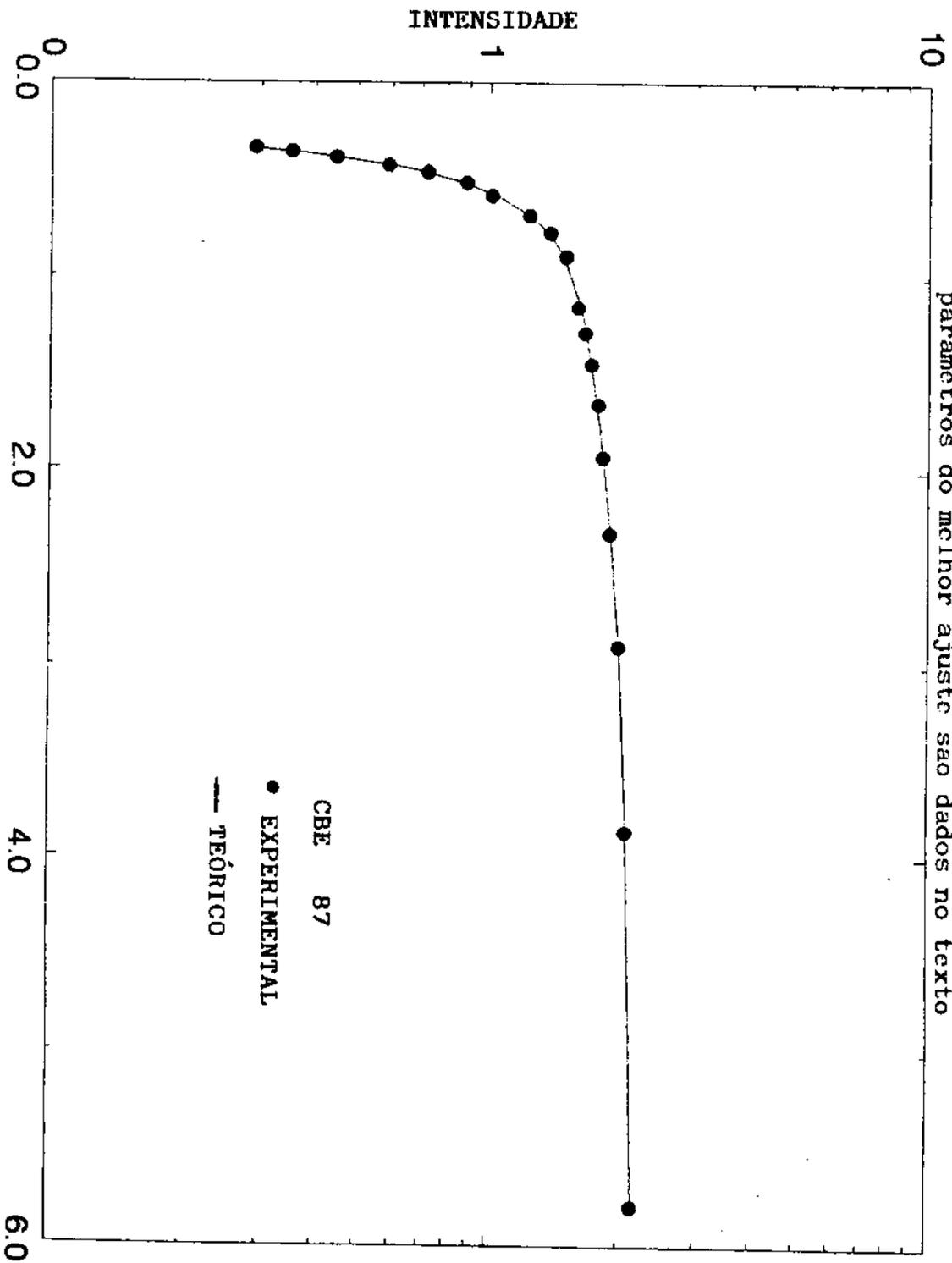


Figura 5.5- Variação da luminescência com a temperatura para a amostra cbe#87.

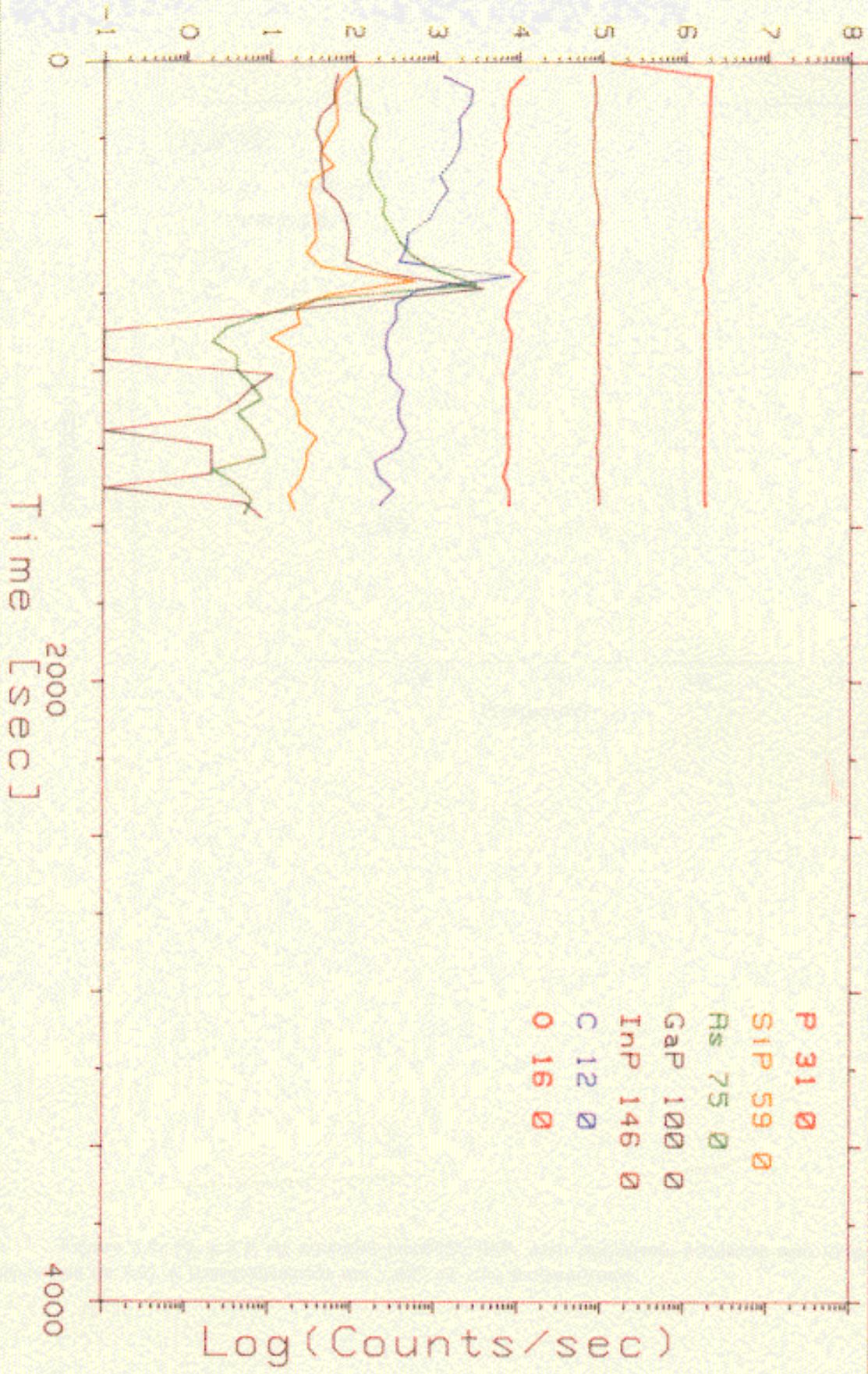
Figura 5.6 - Ajuste da curva teórica (Eq. 5.3) aos pontos experimentais, referentes à variação da intensidade do pico de luminescência em 1,401 eV com a temperatura, para a amostra CBE 87. Os parâmetros do melhor ajuste são dados no texto



CAMECA  
RIBER SURFACE ANALYSIS

SIMS

LSPA IFGM  
UNICAMP



P 31 0  
SiP 59 0  
As 75 0  
GaP 100 0  
InP 146 0  
C 12 0  
O 16 0

It=1.0E-07 A Ep=10.0 kV CBE#192 EAM007 PF  
133 CESIO Negative 18:45:19 9 Aug 1995

Figura 5.7 - Espectro SIMS da amostra CBE 192

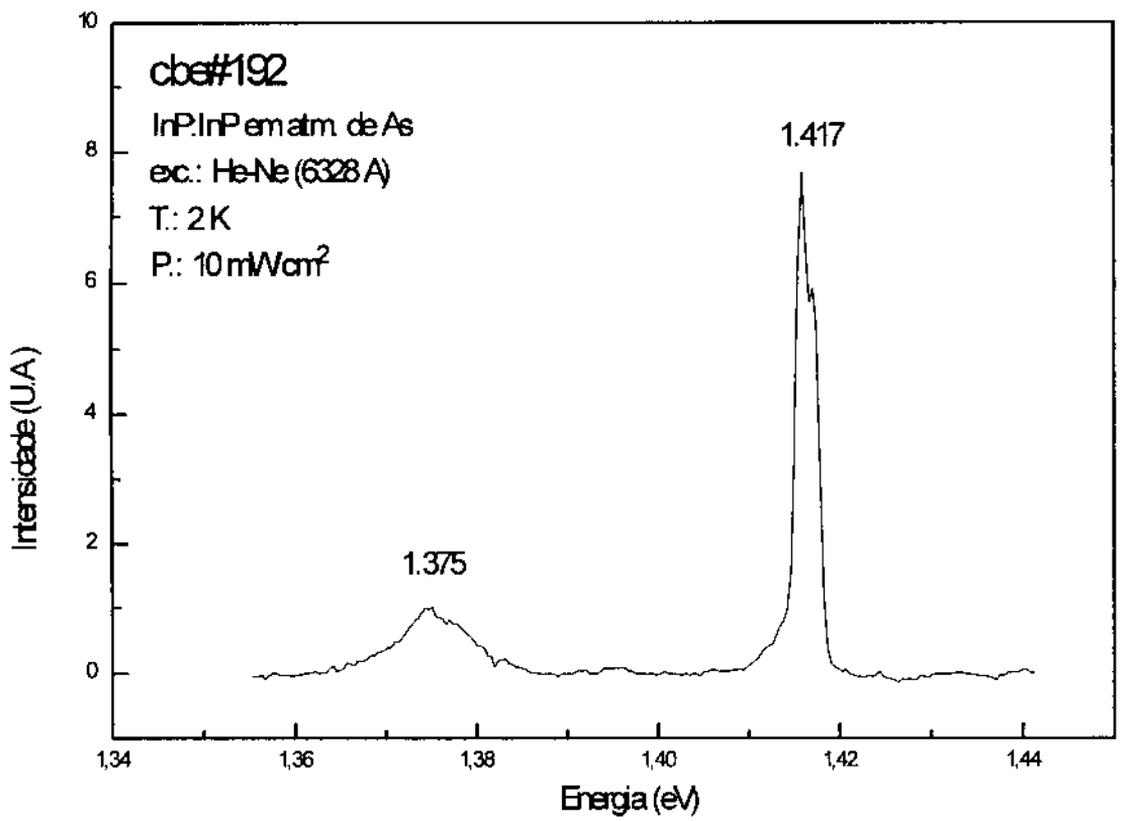


Figura 5.8- PL a 2 K da amostra cbe#192 (InP, sem dopagem, crescido sob uma atmosfera de As). A luminescência em 1,401 eV não é observada.

## PARTE VI

---

## CONCLUSÃO

## VI. CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi o de promover a caracterização das amostras de InP obtidas pela técnica de crescimento de CBE, visando o estudo das propriedades óticas do material e da influência da dopagem de Si sobre estas propriedades. Dentro desse contexto, nossa colaboração consistiu basicamente nos resultados apresentados a seguir.

O monitoramento das linhas excitônicas permitiu que fossem obtidas amostras de InP de bom nível de qualidade, tanto com relação às propriedades óticas quanto elétricas, propriedades essas que podem ainda ser melhoradas se houver a necessidade de se obter materiais com altíssimo grau de pureza.

Com as medidas de PL à baixas temperaturas foi possível observar os efeitos da dopagem com Silício, o que, confrontando com as medidas elétricas e com os dados do crescimento, leva ao controle adequado da dopagem, recurso tão importante na tecnologia de dispositivos semicondutores. Além disso, acreditamos ter evidenciado o comportamento anfotérico da impureza de Silício no InP, de uma forma muito mais clara que a referência anterior sobre o assunto<sup>(17)</sup>.

Nossa observação da linha de luminescência em 1,401 eV nas amostras de InP, citadas na Parte V dessa dissertação, nos conduziu ao estudo das impurezas intrínsecas aos processos epitaxiais que resultaram nestas amostras (através de medidas SIMS). Foi então verificada a influência da "memória" da câmara de crescimento com relação aos processos anteriores, a qual acreditamos, no nosso caso, ser responsável pelas impurezas residuais de As que alteraram profundamente as propriedades óticas do material. Nossa hipótese de que a recombinação de "éxcitons ligados à impurezas isoeletrônicas" de As seja responsável pelo pico de luminescência em 1,401 eV concorda com os resultados experimentais, tanto de luminescência quanto de SIMS, confrontando, porém, com as investigações teóricas<sup>(6)</sup> sobre o assunto. Nossa sugestão, então, é que a

dopagem de Si está desempenhando um papel fundamental na formação do estado ligado devido ao As. Estudos posteriores serão realizados de modo a esclarecer melhor este ponto. Da pesquisa já realizada, podemos adiantar que, quanto mais fraca é a dopagem de Si, menos intenso se torna o pico em 1,401 eV (veja Fig. 5.1 - comparação entre os espectros de fotoluminescência das amostras cbe#87 e cbe#141. A amostra cbe#87 tem dopagem homogênea; na amostra cbe#141, a dopagem é do tipo delta, sendo portanto mais fraca, se consideramos todo o volume do material).

Do ponto de vista de interação com o processo de crescimento, acreditamos que nossa contribuição tenha sido útil na busca das condições ideais para o desempenho aprimorado do sistema de CBE. Por outro lado, a observação experimental de luminescência relacionada a impurezas de As no InP vem a ser um resultado original, o qual pode ser acrescentado ao reduzido catálogo de impurezas isoeletrônicas que produzem armadilhas para portadores em semicondutores. A possível influência da dopagem de Si sobre a formação do estado ligado, pode gerar uma frente de trabalho na qual usaríamos o processo de co-dopagem em materiais semicondutores (usando dois tipos de dopantes simultaneamente, um do tipo-n ou do tipo-p, o outro isoeletrônico), o que poderia ampliar significativamente a quantidade de “traps” isoeletrônicos responsáveis por transições radiativas com energia próxima à do gap.

## ABSTRACT

Electrical and optical properties of Indium Phosphide (InP) are investigated using Hall measurements and low temperature photoluminescence (PL), respectively. The samples studied were grown by chemical beam epitaxy (CBE), at the system recently installed at IFGW/Unicamp.

The PL spectra for the undoped samples are dominated by strong excitonic lines and are remarkably distinct from those spectra for samples doped with Si at different concentrations. One line is observed at 1,389 eV in the PL spectra for all doped samples and is attributed to the radiative transition between neutral donor to neutral acceptor, both due to Si impurity ( $D_{Si}^0-A_{Si}^0$ ). The binding energy for Si acceptor in InP is estimated to be 28 meV. Another line, at 1,401 eV, is present in the spectra of samples in which As is incorporated. Based in its energetic position, line shape, and correlation to the presence of As, we suggest that this peak is related to the recombination of excitons bound to isoelectronic "traps" generated when As atoms replace P atoms sites. The formation of this bound state is probably assisted by the distortion of the lattice due to Silicon doping.

## APÊNDICE

---

## VI. APÊNDICE

Vamos estudar o comportamento de um determinado complexo com relação à variação de temperatura<sup>(28)</sup>.

Assumimos, a princípio, que tal complexo possua um estado fundamental de energia  $E_0$ . Com o aumento da temperatura, este complexo deve sofrer um processo de dissociação, o qual culminará em sua extinção. Digamos que existam três processos possíveis para a dissociação, com energias  $E_1$ ,  $E_2$ , e  $E_3$ , respectivamente.

As seguintes suposições serão válidas:

a) O complexo é um sistema fechado, e todo o restante do cristal, incluindo os outros complexos, fazem parte de um “reservatório” de temperatura. Despreza-se, portanto, a interação entre complexos;

b) O complexo está em equilíbrio térmico com esse reservatório de temperatura.

Ora, baseando-se nas suposições acima, podemos aplicar a distribuição canônica (ou de Gibbs) ao sistema, considerando-o entretanto quantizado, para dar conta dos estados fundamental e “excitados” (estados de energia  $E_0$  e  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$ , respectivamente). Tal distribuição é dada por

$$\rho_n = A_n \exp(-E_n/kT) \quad (A.1)$$

onde

$$1/A_n = \sum_n \exp(-E_n/kT)$$

sendo  $n$  um dos estados possíveis.

Denominamos  $N_g(T)$  o número total de complexos existentes à uma temperatura  $T$ . Esse complexos podem estar em qualquer um dos estados possíveis, tal que

$$N_g(T) = N_0(T) + N_1(T) + N_2(T) + N_3(T) \quad (\text{A.2})$$

onde  $N_i(T)$  é o número médio de complexos no estado  $i$ .

Cada  $N_i(T)$  pode ser calculado aplicando a distribuição canônica:

$$N_0(T) = \rho_0 N_g(T) = A_0 e^{(-E_0/kT)} N_g = N_g A_0 e^{(-E_0/kT)} \quad (\text{A.3-a})$$

$$N_1(T) = \rho_1 N_g(T) = A_1 e^{(-E_1/kT)} N_g = N_g A_1 e^{(-E_1/kT)} \quad (\text{A.3-b})$$

$$N_2(T) = \rho_2 N_g(T) = A_2 e^{(-E_2/kT)} N_g = N_g A_2 e^{(-E_2/kT)} \quad (\text{A.3-c})$$

$$N_3(T) = \rho_3 N_g(T) = A_3 e^{(-E_3/kT)} N_g = N_g A_3 e^{(-E_3/kT)} \quad (\text{A.3-d})$$

Normalizando com relação à  $N_0(T)$ , temos:

$$N_1(T) = N_0(T) \frac{A_1}{A_0} e^{-(E_1 - E_0)/kT} \quad (\text{A.4-a})$$

$$N_2(T) = N_0(T) \frac{A_2}{A_0} e^{-(E_2 - E_0)/kT} \quad (\text{A.4-b})$$

$$N_3(T) = N_0(T) \frac{A_3}{A_0} e^{-(E_3 - E_0)/kT} \quad (\text{A.4-c})$$

A substituição das expressões em (A.4) em (A.2) resulta em

$$\frac{N_g(T)}{N_0(T)} = \left[ 1 + \frac{A_1}{A_0} e^{-(E_1 - E_0)/kT} + \frac{A_2}{A_0} e^{-(E_2 - E_0)/kT} + \frac{A_3}{A_0} e^{-(E_3 - E_0)/kT} \right] \quad (\text{A.5})$$

É óbvio que, com o incremento da temperatura, se chegará a um valor tal que todos os complexos estarão dissociados. Porém, dentro da região de temperatura de interesse, assumimos que o número total de complexos é independente desta grandeza. Deste modo,

$$N_g(T) = N_g(0) = N_0(0)$$

já que, a 0 K, todos os complexos estarão no estado fundamental.

Assim, (A.5) pode ser reescrita como

$$\frac{N_g(0)}{N_0(T)} = \left[ 1 + \frac{A_1}{A_0} e^{-(E_1 - E_0)/kT} + \frac{A_2}{A_0} e^{-(E_2 - E_0)/kT} + \frac{A_3}{A_0} e^{-(E_3 - E_0)/kT} \right]$$

ou

$$N_0(T)/N_g(0) = [1 + C_1 e^{-\Delta E_1/kT} + C_2 e^{-\Delta E_2/kT} + C_3 e^{-\Delta E_3/kT}]^{-1}$$

(A.6)

Agora revisemos.  $N_0(T)$  é o número de complexos à temperatura T no estado fundamental.  $N_g(0)$  é o número total de complexos em T = 0K. Ou seja, temos aqui uma medida do número de complexos no estado fundamental, a uma temperatura T, com relação ao número total de complexos no estado fundamental em 0 K.

Sabe-se, por outro lado, que a intensidade de luminescência referente a uma transição ótica é diretamente ligada ao número de "entidades"

envolvidas nessa transição. Por exemplo, a intensidade de luminescência da recombinação ótica de éxcitons livres em um semicondutor de gap direto é diretamente proporcional ao número de éxcitons livres gerados no material.

Tomando essa discussão e voltando à equação (A.6), então teremos que a razão  $N_0(t)/N_0(0)$  pode ser relacionada à intensidade de luminescência provocada pela recombinação ótica dos  $N_0$  complexos que estão no estado fundamental de energia  $E_0$ , quando a temperatura for igual a  $T$ . À medida que a temperatura aumenta, a intensidade de luminescência deve ser reduzida, já que a probabilidade de dissociação do complexo aumenta (o complexo passa a ocupar um dos estados "excitados", se dissociando e não mais contribuindo para a luminescência).

$\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  e  $\Delta E_3$  seriam as energias devidas a cada processo de dissociação.  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  determinariam quão eficiente está sendo determinado processo para a dissociação total do complexo.

## REFERÊNCIAS

- (1)- Y. M. Houg, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **17** (4), 277 (1992)
- (2)- E. Bogardus e H. B. Bebb, *Phys. Rev.* **176** (3), 993, (1968)
- (3)- M. A. Lampert, *Phys. Rev. Letters* **1**, 450 (1958)
- (4)- A. Mooradian, H. Y. Fan, "Photoluminescence of Indium Arsenide", *Radiative Recombination in Semiconductors*, 7th Int. Conf. Phys. of Semicond., Paris, 1964, Donud, (1965) pag. 39
- (5)- D. G. Thomas, J. J. Hopfield e C. J. Frosch, *Phys. Rev. Letters* **15**, 857 (1965)
- (6)- A. Baldereschi, *Journal of Luminescence* **7**, 79 (1973)
- (7)- S. Gasiorowicz, "Física Quântica", Ed. Guanabara Dois, 1979 ,pag. 74
- (8)- A. Baldereschi e J. J. Hopfield, *Phys. Rev. Letters* **28**, 171 (1972)
- (9)- H. Heinecke, B. Baur, R. Höger e A. Miklis, *Journal of Crystal Growth* **111**, 589 (1991)
- (10)- P. J. Dean, W. Robbins e S. G. Bishop, *Journal of Phys. C* **12**, 5567 (1978)
- (11)- Informação fornecida pelo Prof. Dr. Mauro M. C. de Carvalho, do IFGW/Unicamp

- (12)- L. Pavesi e F. Piazza, Phys. Rev. B **44** (16), 9052 (1991)
- (13)- J. I. Pankove, "Optical Process in Semiconductors", Dover Publications, Inc., New York, pag. 28.
- (14)- P. J. Dean e M. Skolnick, J. Appl. Phys. **54** (1), 346 (1983)
- (15)- T. Sudersena Rao, C Lacelle e A. P. Routh, J. Vac. Sci. Tech. B **11** (3), 840 (1993)
- (16)- W. T. Tsang, Journal of Crystal Growth **105**, 1 (1990)
- (17)- G. S. Pomrenke, Journal of Crystal Growth **64**, 158 (1983)
- (18)- M. Bugajski e W. Lewandowski, J. Appl. Phys. **57** (2), 521 (1985)
- (19)- Y. Morishita, M. Imaizumi e M. Gotoda, Journal of Crystal Growth **104**, 457 (1990)
- (20)- K. Beer, B. Baur, H. Heinecke, R. Treichler, Journal of Crystal Growth **120**, 312 (1992)
- (21)- J. L. Benchimol, F. Alaoui, Y. Gao, G. Le Roux, E. V. K. Rao e F Alexandre, Journal of Crystal Growth **105**, 135 (1990)
- (22)- J. I. Pankove, "Optical Process in Semiconductors", Dover Publications, InC., New York, pag. 147
- (23)- F. Williams, Phys. Status Solidi **25**, 493 (1968)

(24)- P. J. Dean, A. M. White e M. G. Astles, *Solid State Commun.* **9**, 1555 (1971)

(25)- W. Ruhle, W. Schmid, R. Meck, N. Stath, J. U. Fishbach, I. Strottner, K. W. Benz e M. Pilkuhn, *Phys. Rev. B* **18** (12), 7022 (1978)

(26)- S. G. Bishop, B. V. Shanabook, P. B. Klein e R. L. Henry, *Phys. Rev. B* **38** (12), 8469 (1988)

(27)- J. A. Wolk, *Phys. Rev. Letters* **68** (24), 3619 (1992)

(28)- D. Bimberg e M. Sondergeld, *Phys. Rev. B* **4** (10), 3451 (1971)