

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo de Filmes Finos de $GaAs_{1-x}N_x$ /GaAs por
Espectroscopia Raman e de Fotoluminescência**

JONATHAN FERNANDO TEIXEIRA

Brasília-DF
Junho, 2008

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo de Filmes Finos de $GaAs_{1-x}N_x$ /GaAs por
Espectroscopia Raman e de Fotoluminescência**

JONATHAN FERNANDO TEIXEIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. SEBASTIÃO WILLIAM DA SILVA

Dissertação de mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Física como parte dos requisitos à
obtenção do título de Mestre em Física.

Brasília-DF
Junho, 2008

Estudo de Filmes Finos de $GaAs_{1-x}N_x$ /GaAs por Espectroscopia Raman e de Fotoluminescência

Por

Jonathan Fernando Teixeira

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Sebastião William da Silva

(Orientador) IF-UnB

Prof. Dr. Ricardo Gargano

IF-UnB

Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte

IF-UFU

Brasília, 17 de junho de 2008

Prof(a). Dr(a). Vanessa Carvalho de Andrade

Coordenador(a) de Pós-Graduação

Instituto de Física

Universidade de Brasília

“Há dois tipos de sabedoria, a inferior e a superior. A sabedoria inferior é dada pelo quanto uma pessoa sabe e a superior é dada pelo quanto ela tem consciência de que não sabe.”

Augusto Cury

Agradecimentos

À Deus em primeiro lugar, por ter me dado forças para chegar ao término deste trabalho e realizar mais um sonho.

Aos meus pais, Paulo e Helena Teixeira, e irmãos, Keynes, Franklin e Jeanne por todo o carinho, amor, apoio e incentivo que me deram ao longo dessa jornada.

Ao meu orientador, professor Sebastião William da Silva, por todo o afinho na orientação, paciência e demonstração de amizade. Pelo exemplo de dedicação e excelência de seu trabalho.

Ao grupo do laboratório *Photovoltaics and Nanostructures*, da Universidade de Houston e ao professor José Antônio Coaquira, pelas amostras e construtivas discussões dos dados experimentais.

Aos meus amigos e companheiros do curso de Física, que me acompanham a vários anos, Guilherme, Ednardo, Gabriela, Andrei e Camila, pelos momentos de descontração e lazer.

Em especial ao Japonês (vulgo Fábio), pelo auxílio ininterrupto no laboratório desde o início deste trabalho, mesmo nos fins de semana. Ao Gordo (lê-se Pedro Henrique) e Wiliam, pela ajuda na confecção desta dissertação. Trabalho este, que não seria o mesmo sem eles.

Aos professores do Instituto de Física da UnB, em especial, aos professores do Grupo de Física Aplicada, Júnio Márcio, Paulo César e Maria Aparecida pela agradável convivência ao longo destes anos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

A dependência da quantidade de nitrogênio (N) nas propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de $GaAs_{1-x}N_x/GaAs$, com $0,0144 \leq x \leq 0,0370$, tratados termicamente e como crescidos, foram investigados por espectroscopias Raman e de Fotoluminescência. Os espectros Raman exibem a presença de dois modos característicos do filme de $GaAs_{1-x}N_x$. É observado um sistemático decréscimo da frequência do fônon longitudinal óptico do tipo-GaAs (LO_1), próximo a 292 cm^{-1} e um aumento linear da intensidade do fônon longitudinal óptico do tipo-GaN (LO_2), próximo a 475 cm^{-1} , com o aumento da concentração de N. É também evidente que a concentração de N nos filmes de $GaAs_{1-x}N_x$, determinado por espectroscopia Raman (x_{Raman}), exibe uma dependência linear com aquela determinada por difração de Raios-X de alta resolução (HRXDR) (x_{XRD}). Foi verificado que o sistemático *redshift* observado para o fônon LO_1 e geralmente associado a deformações (*strain*) da rede e aos efeitos de liga, é também influenciado pela presença da dopagem não intencional assim como pela quebra da ordem de longo alcance da rede cristalina, devido a introdução do N. Os resultados de Fotoluminescência (PL) evidenciaram um decréscimo de até 460 meV do *band gap* do $GaAs_{1-x}N_x$ com o aumento da concentração de N, no intervalo de x estudado. Medidas de PL em função da temperatura e da intensidade de excitação revelaram que o decréscimo de energia do *band gap* com o aumento da temperatura é significamente maior para o GaAs do que para o $GaAs_{1-x}N_x$ e que na temperatura de 7 K, o processo de recombinação bimolecular dos portadores é predominantemente radiativo. Todos os resultados de PL, são explicados pelo modelo *Band Anticrossing*.

Abstract

The dependence of nitrogen (N) concentration on optical properties in thermally treated and *as grown* thin films of $GaAs_{1-x}N_x$, with $0,0144 \leq x \leq 0,0370$, is investigated through Raman spectroscopy and Photoluminescence. Raman spectra exhibits the presence of two $GaAs_{1-x}N_x$ characteristic modes. A systematic decrease of the longitudinal optical GaAs-type phonon frequency (LO_1) near 292 cm^{-1} and a linear increase of longitudinal optical phonon of the GaN-type (LO_2), near 475 cm^{-1} is observed with increasing N concentration. It is also evident that the N concentration in $GaAs_{1-x}N_x$, determined by Raman spectroscopy (x_{Raman}), exhibits a linear dependence with the one determined by High Resolution X-Ray Diffraction (HRXRD) (x_{XRD}). It was verified that the systematic *redshift* observed for the LO_1 phonon, usually associated to lattice strain and alloy effects, is associated with non-intentional doping and the loss of long range crystalline order. The photoluminescence (PL) results showed a reduction of up to 460 meV of the $GaAs_{1-x}N_x$ band gap with increasing N concentration. PL measurements as a function of temperature and excitation intensity, revealed that the decrease of band gap energy with temperature increase is significantly greater for GaAs compared to $GaAs_{1-x}N_x$, and that at 7K the carrier bimolecular recombination process is predominantly radiative. All PL results are explained by the *Band Anticrossing* model.

Sumário

1	Introdução	1
2	Semicondutores	5
2.1	Teoria de Bandas de Energia	5
2.2	Condutividade em Semicondutores	7
2.3	Defeitos e Dopagens em Semicondutores	9
2.3.1	Defeitos Pontuais	9
2.3.2	Dopagem tipo-n e tipo-p	11
2.4	Filmes Finos	12
2.4.1	Filme de $GaAs_{1-x}N_x$ e GaAs	14
2.5	Propriedades do $GaAs_{x-1}N_x$	15
2.5.1	Deformação da Rede	15
2.5.2	Defeitos no $GaAs_{1-x}N_x$	21
2.6	Crescimento Epitaxial	22
2.6.1	Técnicas de Crescimento Epitaxial	23
3	Espectroscopia Óptica	28
3.1	Espectroscopia Raman	28
3.1.1	Aspectos Teóricos do Efeito Raman	29
3.1.2	Desordem	33
3.1.3	Plasmons	36

3.1.4	Modelo da Cadeia Linear	38
3.1.5	Efeito do <i>stress</i> na frequência do modo LO	42
3.2	Espectroscopia de Fotoluminescência - PL	44
3.2.1	Aspectos Teóricos da PL	44
3.2.2	Intensidade da PL em Função da Intensidade de Excitação e da Temperatura	47
3.2.3	Modelo <i>Band Anticrossing</i> (BAC)	49
4	Procedimentos Experimentais e Amostras	53
4.1	Espectroscopia de Fotoluminescência	53
4.2	Espectroscopia Raman	55
4.3	Amostras de $GaAs_{1-x}N_x$	56
5	Resultados e Discussão	58
5.1	Espectros Raman do $GaAs_{1-x}N_x$	58
5.2	Fotoluminescência de Filmes Finos de $GaAs_{1-x}N_x$	75
6	Conclusão	88
6.1	Perspectivas e Trabalhos Futuros	90

Lista de Tabelas

2.1	Expressões que descrevem a variação do <i>band gap</i> com a composição química de algumas ligas semicondutoras à temperatura ambiente[15].	13
3.1	Valores dos parâmetros Γ e β , na orientação[001] [39].	43
3.2	Potenciais de Deformação do Fônon para o GaAs <i>bulk</i> [39]	43
5.1	Parâmetros da estrutura <i>zincblende</i> utilizados para calcular o <i>strain</i> que induz o desdobramento da banda de valência na liga GaAsN [9].	79

Lista de Figuras

2.1	a) Variação de E_0 (energia do orbital do átomo de H sem acoplamento) e A (termo de acoplamento) versus distância entre 2 átomos de H; b) Soluções quânticas, dadas por $(E_0 - A)$ e $(E_0 + A)$, versus distância entre 2 átomos de H.	6
2.2	Bandas de energia para dois átomos isolados a), para 6 átomos do mesmo tipo b) e a banda de energia para N átomos c).	7
2.3	Esquema de bandas de energia do condutor, do semiconductor e do isolante.	8
2.4	Indicação dos tipos de defeitos pontuais: vacâncias, auto-intersticial, Par Frenkel, impureza substitucional e impureza intersticial	11
2.5	Estrutura de bandas de energia do GaAs. A referência para o eixo de energia (eixo- y) é o topo da banda de valência, no ponto Γ_8 (a) e Estrutura Cristalina do GaAs (b).	14
2.6	<i>Band gap</i> de alguns semicondutores em função do parâmetro de rede. As linhas contínuas e tracejadas indicam gap direto e indireto, respectivamente.	16
2.7	Semiconductor com e sem a tensão biaxial aplicada no plano[001].	17
2.8	Possíveis configurações do nitrogênio na liga GaAsN; a) nitrogênio substitucional - N_{As} ; b) nitrogênio intersticial - N-N; c) vacâncias de Ga.	21
2.9	Esquema do reator de epitaxia por feixe molecular (MBE)	24
2.10	Ilustração esquemática do reator de crescimento MOVPE.	25

2.11	Sistema CBE contendo os precursores do grupo III, arrastados com H_2 e os do grupo V. O substrato no qual é depositado o filme encontra-se na posição vertical e pode sofrer rotação durante o processo. O esquema mostra também o canhão de elétrons e a tela fosforescente do sistema RHEED.	26
3.1	Efeito Raman: radiação eletromagnética espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados relaxam para estados de mais baixa energia (banda anti- Stokes).	32
3.2	Relação entre Γ e a razão assimétrica Γ_a/Γ_b como função do comprimento de correlação L [28].	36
3.3	Interação do plasmon-LO-fonon no GaAs [33].	38
3.4	Cadeia linear para os átomos A e B, mostrando as constantes de força para os primeiro e segundo vizinhos.	39
3.5	Dependência das frequências dos fônons ópticos da liga $Al_xGa_{1-x}As$ em função da concentração de Al [35].	41
3.6	Representação dos processos de absorção, termalização e recombinação radiativa presentes em experimentos de PL. BC representa a banda de condução e BV a banda de valência.	45
3.7	Ilustração do processo de excitação e recombinação de pares elétrons-buracos em um semiconductor, mostrando a termalização, a reemissão térmica e a recombinação, via emissão de fótons (direta) e via centro de recombinação (defeito). . .	46
3.8	Energia do <i>band gap</i> do $GaAs_{1-x}N_x$, em função do percentual de nitrogênio na liga.	50
3.9	Esquema ilustrativo do modelo <i>band anticrossing</i> (a) Energia do <i>band gap</i> da liga $GaAs_{1-x}N_x$ em função da concentração de N (b).	51
4.1	Diagrama esquemático da espectroscopia de fotoluminescência	54
4.2	Diagrama esquemático do espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000	55

5.1	Espectro Raman à temperatura ambiente da GaAs puro(a), da liga de $GaAs_{1-x}N_x$ com $x = 0,037$ não recozida(b) e recozida(c).	59
5.2	Espectros Raman das Amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ recozidas, com diferentes x , na região dos fônons LO_1 e TO_1 do tipo-GaAs. É observado claramente um <i>redshift</i> da banda LO_1	61
5.3	Espectros Raman das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$, recozida, com diferentes x_{XRD} , na região dos fônons LO_2 do tipo-GaN. É observado um <i>blueshift</i> e um aumento da intensidade da banda LO_2 , diretamente proporcional a x	62
5.4	Valores de x_{Raman} , calculados usando a Equação 5.1, envolvendo a intensidade integrada dos fônons LO_1 e LO_2 , como função da concentração N determinada por difração de Raios-X (x_{XRD}).	64
5.5	Relação entre a taxa $I_{LO_2}/(I_{LO_2}+I_{LO_1})$ com a concentração (x_{XRD}) nas amostras de $GaAs_{1-x}N_x$	65
5.6	Evolução da frequência vibracional dos modos LO_1 (a) e do fônon LO_2 em função de x_{XRD} (b).	67
5.7	Deslocamento Raman $\Delta\omega_{LO}/\omega_{LO}^0$ calculado com a Equação 3.23 e os dados experimentais obtidos em função da concentração de N	70
5.8	Frequências dos fônons LO-Plasmon em função da concentração de portadores para o GaAs puro e para o $GaAs_{0,9818}N_{0,018}$	72
5.9	Espectros de fotoluminescência a 7 K, normalizados com relação à transição banda-banda do GaAsN.	76
5.10	Dependência da energia do pico de PL, com a concentração x de nitrogênio (x_{XRD}).	78
5.11	Espectros de PL em diferentes temperaturas das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ com $x = 1,44, 1,82$ e $3,05$ %.	81
5.12	PL integrada das amostras $GaAs_{0,9856}N_{0,0144}$, $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$ e $GaAs_{0,9695}N_{0,0305}$ em função da temperatura.	82
5.13	Variação do <i>band gap</i> das amostras $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$ e $GaAs_{0,9695}N_{0,0305}$	84

5.14	PL a 7 K da amostra $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$ para intensidades de excitação variando de 2,5 - 2500 mW/cm^2	86
5.15	Dependência da energia do <i>band gap</i> da amostra $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$ (a), e da raiz quadrada da intensidade da PL $((I_{PL})^{1/2})$ (b), em função da densidade de excitação.	87

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de dispositivos de dimensões cada vez menores, exigiu tanto o melhoramento das técnicas de fabricação de nanoestruturas, quanto a melhor compreensão da física destes materiais. O grande avanço tecnológico na área de produção de dispositivos optoeletrônicos semicondutores foi devido, em grande parte, ao surgimento e evolução de técnicas de crescimento epitaxial de filmes finos cristalinos. Essas técnicas proporcionam um controle extremamente preciso das características físicas dos filmes crescidos, como por exemplo, espessura, qualidade morfológica da superfície, composição e dopagem. Juntamente com o crescimento do filme, a sua caracterização exerce um papel fundamental. Por meio das técnicas de microscopia ou de análise de propriedades óticas e elétricas, foi possível entender e solucionar problemas tanto de caráter tecnológico como de física básica.

A análise de materiais semicondutores e de estruturas desenvolvidas com esses materiais, é realizada geralmente através de técnicas experimentais, como Espectroscopia Raman, Raio-X, Fotoluminescência, Fotorefletância entre outras. Essas técnicas se destacam pela riqueza de informações proporcionadas (cristalinidade, defeitos na interface, tensão, *band gap* de energia, etc) e pelo caráter não destrutivo. Assim, cada técnica tem seu mérito e suas particularidades e, portanto, em geral uma combinação de diferentes técnicas de caracterização é necessária para se obter

uma melhor compreensão da estrutura analisada.

Dessas técnicas, a espectroscopia Raman se destaca devido a grande variedade de propriedades investigadas, entre elas pode-se citar: estudo de materiais amorfos e policristalinos, introdução de impurezas e defeitos, camadas tensionadas de filmes, super-redes e poços quânticos, entre outros. Desta forma, a espectroscopia Raman oferece inúmeras possibilidades de estudos. Outra técnica também muito utilizada é a espectroscopia de fotoluminescência, que se baseia no processo de emissão radiativa espontânea dos materiais. Pode-se extrair um bom conjunto de informações sobre as propriedades ópticas e estruturais de semicondutores e de heteroestruturas semicondutoras, a partir da análise da dependência de sua emissão espontânea com a energia.

Camadas epitaxiais de ligas ternárias e quaternárias crescidas à partir de semicondutores da família III-V, apresentam algumas propriedades interessantes do ponto de vista científico, além da grande aplicabilidade tecnológica. O interesse pelo $GaAs_{1-x}N_x$, por exemplo, é devido as suas distintas propriedades ópticas [1], por sua aplicação tecnológica em células solares de alta eficiência [2], dispositivos ópticoeletrônicos em fibra-óptica de redes de comunicação [3] e aplicações fotovoltaicas [4]. Isso motivou o surgimento de um grande número de trabalhos científicos, teóricos e experimentais, acerca das propriedades das mais diversas heteroestruturas formadas por materiais semicondutores ou combinações destes.

O interesse no estudo das ligas de GaAsN e GaAsInN entre outras baseadas na introdução do nitrogênio, cresceu rapidamente desde a descoberta de Weyers *et al*, em 1992 e Kondow *et al* em 1994, os quais mostraram que o *band gap* do GaAs decresce rapidamente com a adição de pequenas frações de nitrogênio (N) [3, 5]. Contudo, verificou-se que com a introdução do N, há uma grande redução do parâmetro de rede da liga de GaAsN, o que resulta no aparecimento de *stress* quando crescido sobre o GaAs. Para eliminar esse efeito, foi introduzido o elemento

índio, formando a liga quaternária GaAsInN, que também apresenta o decréscimo da energia de *band gap*, com a vantagem de não está sujeita ao *stress*, pois este composto tem parâmetro de rede muito próximo ao do GaAs [6].

Para explicar essa inesperada redução do *band gap* de energia das ligas GaAsN e GaAsInN, foi proposto por Shan *et al* [7], em 1999, um modelo de desdobramento (*splitting*) da banda de condução em duas sub-bandas, que se originam na interação da banda de condução do GaAs com estados localizados gerados pela introdução do nitrogênio, modelo este denominado de *band anticrossing* (BAC). Em 2002, Chtourou *et al* [8] usou o modelo BAC para explicar o efeito da temperatura na estrutura de banda das ligas de GaAsN. Neste trabalho foi verificado que a variação da energia do *band gap* do GaAsN, com o aumento da temperatura, é menor que a encontrada para o GaAs. Coaquira *et al* [9], em 2007, também usando o modelo BAC, verificaram uma redução do *band gap* de aproximadamente 300 meV para $x = 0,015$, para amostras estressadas de $GaAs_{1-x}N_x$. Em 1998, Prokofyeva *et al* [10] mostraram que o espectro Raman das ligas de $GaAs_{1-x}N_x$ apresentam dois picos principais, característicos da liga, com comportamentos distintos. Foi verificado que o pico de mais baixa energia (LO_1), atribuído ao modo vibracional da liga de GaAsN do tipo-GaAs, apresenta um *redshift* com relação ao GaAs-*bulk*, quando a quantidade de nitrogênio é aumentada. Um comportamento inverso foi verificado para o pico de mais alta energia (LO_2), proveniente da vibração do modo local do N. Efeitos de desordem provocado pela introdução do N foi estudado por Tite *et al* [11]. Neste trabalho foi verificado que átomos de N ligados a átomos de Ga geram um pico Raman em 425 cm^{-1} .

O objetivo deste trabalho é a caracterização de heteroestruturas semicondutoras de $GaAs_{1-x}N_x$, crescidos sobre substrato de GaAs [001], com baixo percentual de nitrogênio ($0,0144 \leq x \leq 0,0370$). As técnicas de espectroscopia Raman e de Fotoluminescência foram utilizadas para investigar as propriedades estruturais e ópticas

de dois conjuntos de amostras, sendo um tratado termicamente e outro mantido como crescido.

A dissertação está organizada da seguinte maneira: No Capítulo 2, é feita uma revisão teórica onde será descrito de forma sucinta a teoria da física dos semicondutores, das técnicas de epitaxia e da liga $GaAs_{1-x}N_x$. As técnicas experimentais e os efeitos físicos a elas associadas foram descritas no Capítulo 3. A metodologia experimental está detalhada no capítulo 4, bem como o processo de crescimento das amostras utilizadas neste trabalho. No Capítulo 5, é apresentado e discutido os resultados experimentais obtidos. Finalmente, no Capítulo 6 têm-se as conclusões do trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Semicondutores

Para se discutir semicondutores, necessita-se de um passo anterior que é o conhecimento do conceito de bandas de energia. Tal conceito é utilizado para compreender as diferenças entre materiais condutores, semicondutores e isolantes.

2.1 Teoria de Bandas de Energia

Richard Feynman sugeriu um modelo para o entendimento da formação das ligações químicas covalentes. Segundo Feynman [12], quando se aproximam dois átomos (cada um com estado de energia E_0), ocorrerá uma interação entre os estados de energia desses átomos, permitindo que elétrons possam tunelar entre ambos os estados. Resolvendo a equação de Schrödinger eletrônica para o caso da molécula de hidrogênio, obtém-se duas soluções, dadas por $E_0 \pm A$, onde E_0 é a solução sem acoplamento e o termo A representa a interação entre os estados. A Figura 2.1(a) mostra como a energia E_0 e o termo A variam com a distância entre dois átomos, enquanto que a Figura 2.1(b) mostra a variação das duas soluções quânticas, $E_0 \pm A$, em função da distância entre os átomos, esta figura também mostra que existe uma distância em que a solução $E_0 - A$ é mínima (solução para 2 elétrons de spin

opostos), representando a estabilidade da ligação química da molécula de hidrogênio. A solução $E_0 + A$ não será ocupada por elétrons. Todos os níveis de energia desse sistema de dois átomos têm uma dupla degenerescência de troca.

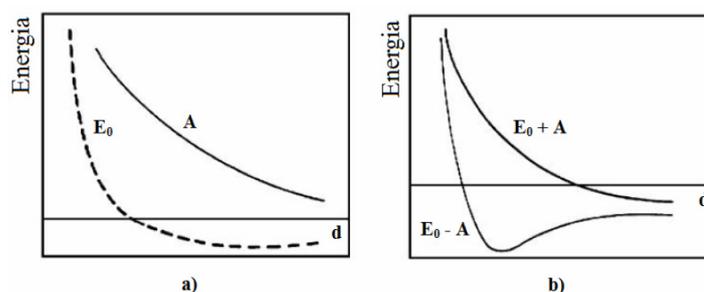


Figura 2.1: a) Variação de E_0 (energia do orbital do átomo de H sem acoplamento) e A (termo de acoplamento) versus distância entre 2 átomos de H; b) Soluções quânticas, dadas por $(E_0 - A)$ e $(E_0 + A)$, versus distância entre 2 átomos de H.

Considerando um sistema de n átomos de uma dada espécie, haverá n estados de energia, quando os átomos estão bem separados. Quando a separação diminui, cada um desses estados se desdobrará num conjunto de n subníveis. Assim, quanto maior for o número de átomos acrescentado ao sistema, maior será o número de subníveis contido no mesmo conjunto desdobrado. Deste modo, tem-se que os subníveis de cada conjunto num sólido ($\sim 10^{23}$ átomos/mol) estão de tal forma próximos, que constituem praticamente uma banda contínua de energia. Estas bandas de energia correspondem às soluções possíveis da equação de Schrödinger eletrônica para diferentes distâncias entre os átomos, como mostra a Figura 2.2. A sobreposição das funções de onda dos elétrons fazem com que os níveis de energia se alarguem, fazendo surgir bandas de energia permitidas e bandas proibidas.

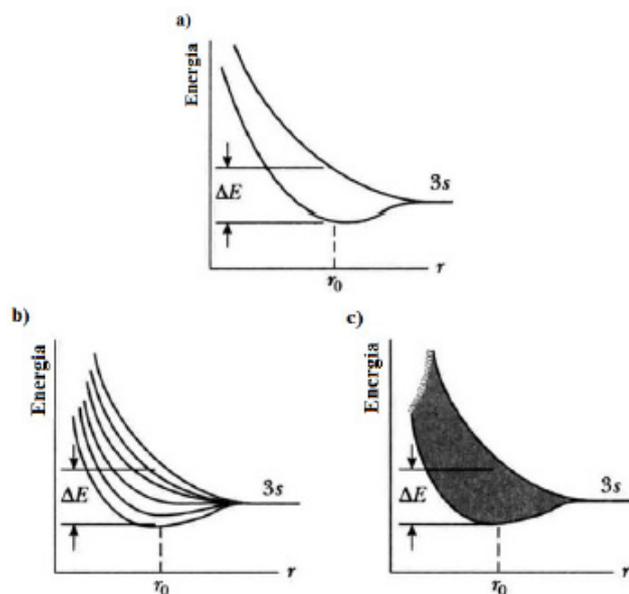


Figura 2.2: Bandas de energia para dois átomos isolados a), para 6 átomos do mesmo tipo b) e a banda de energia para N átomos c).

2.2 Condutividade em Semicondutores

Em referências clássicas de física do estado sólido [13, 14] um semicondutor, à temperatura ambiente, é geralmente definido com um material com condutividade elétrica no intervalo de 10^{-2} - $10^9 \Omega \text{ cm}^{-1}$. Alternativamente, ele pode ser definido como um material cujo *band gap* de energia (para excitações eletrônicas) está entre zero e por volta de 4 eV. Materiais com *band gap* de energia zero são metais ou semi-metais, enquanto aqueles com *band gap* de energia maior que 3 eV são freqüentemente conhecidos como isolantes. Entretanto, existem exceções para esta definição, como por exemplo, o GaN. Tal composto possui *band gap* de energia de 3,5 eV e tem recebido muita atenção como material optoeletrônico.

No zero absoluto, cristais perfeitos de semicondutores comportam-se como isolantes. A condutividade é nula porque todos os estados da banda de valência estão preenchidos e todos os estados da banda de condução estão vazios. Contudo,

a diferença de energia entre as bandas de condução e valência é inferior a 3 eV, o que torna esta barreira facilmente transponível por elétrons submetidos a diferentes tipos de excitações. À temperatura ambiente, os semicondutores têm uma pequena condutividade, resultante da excitação térmica de elétrons da banda de valência para banda de condução. A Figura 2.3 ilustra o modelo de bandas de energia de um condutor, um semicondutor e um isolante. Assim, a diferença básica entre semicondutores e isolantes está na largura do *band gap* do material.

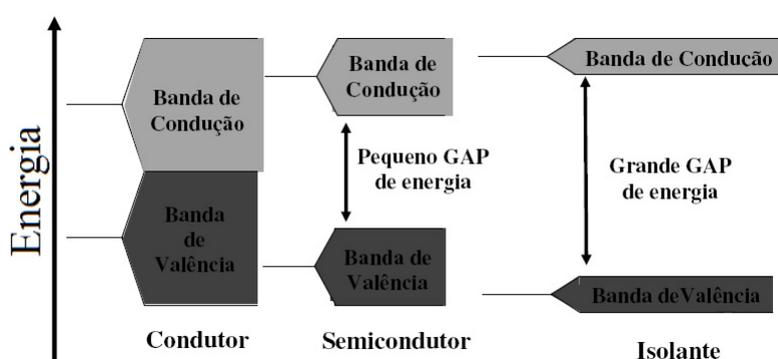


Figura 2.3: Esquema de bandas de energia do condutor, do semicondutor e do isolante.

Nos semicondutores, a condutividade não se deve somente aos elétrons que foram excitados da banda de valência para a banda de condução. Os *buracos* deixados por estes elétrons na banda de valência também dão uma contribuição importante, pois eles permitem certa liberdade de movimento aos elétrons naquela banda. Dentre os semicondutores elementares, formados a partir dos elementos pertencentes ao grupo IV da tabela periódica, o silício (Si) e o germânio (Ge) são os mais importantes. A estrutura cristalina do Si e do Ge é a mesma do diamante, nesta estrutura cada átomo é cercado por quatro átomos vizinhos, formando um tetraédrico. Além dos semicondutores elementares, há substâncias compostas possuidoras de propriedades semicondutoras que podem ser obtidos na forma de ligas binárias, terciárias ou quartenárias. Compostos formados por elementos do grupo III e V da tabela periódica (como o GaAs, InGaAs, GaAsN), têm propriedades muito

similares à aqueles do grupo IV. Estes compostos, apresentam ligações parcialmente iônicas, devido a transferência de elétrons dos átomos do grupo III para os átomos do grupo V. Estas ligações iônicas, causam significantes mudanças nas propriedades semicondutoras do material e aumenta a interação Coulombiana entre os íons.

2.3 Defeitos e Dopagens em Semicondutores

Defeitos sempre existem em qualquer material e os semicondutores não fogem à regra. Um defeito pode ser originado de diversas maneiras, seja por uma alteração da rede cristalina, seja pela adição de impurezas, como quando uma amostra passa por um processo de dopagem, por exemplo. De uma maneira geral, a suposição de que uma rede cristalina é perfeitamente periódica é o ponto fundamental para o estudo de algumas de suas propriedades, como eletrônicas, mecânicas e ópticas. A presença de defeitos provoca a quebra da periodicidade da rede cristalina, introduz fontes de espalhamento e provocam a quebra da coerência das funções de onda que descrevem o cristal (funções de Bloch), entre outros efeitos. Em termos de dimensionalidade podemos classificar os defeitos em pontuais, lineares, planares e volumétricos. Neste trabalho apenas os defeitos pontuais serão discutidos.

2.3.1 Defeitos Pontuais

Os chamados defeitos pontuais se deve a falta ou o excesso de um elemento na rede cristalina e são de grande relevância para as propriedades dos semicondutores. Estes defeitos ocorrem em escala atômica, como mostrado na Figura 2.4. A seguir foram listados alguns tipos de defeitos pontuais:

1. Vacância é ocasionada pela falta de um átomo na rede cristalina. Este defeito é gerado em temperaturas maiores que zero kelvin. Sua concentração

aumenta exponencialmente com a temperatura, dada pela seguinte relação do tipo Arrhenius:

$$n_v = n_0 e^{-E_{av}/kT} \quad (2.1)$$

onde, n_0 é o número de posições de ponto da rede cristalina por cm^3 , E_{av} é a energia de ativação necessária para gerar o defeito, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

2. Auto-intersticial, é uma quebra espontânea de simetria. Sua densidade no material, também é determinada termodinamicamente pela Equação 2.1.
3. Par Frenkel, corresponde à formação do par vacância / auto-intersticial.
4. Anti-sítio, é um defeito que pode ocorrer em um cristal formado por um composto, como é o caso do semicondutor GaAs. A troca de posições de um átomo de Ga com um átomo As resulta nesse tipo de defeito.
5. Impureza substitucional, corresponde à presença de um átomo estranho ao material em posição de ponto da rede. Muitas vezes é desejada a presença de certas impurezas, em concentrações especificadas, em posições substitucionais, como é o caso das impurezas tipo dopante do semicondutor.
6. Impureza intersticial, corresponde à presença de um átomo de elemento estranho ao material em posição fora da simetria de rede. Normalmente não se deseja este tipo de defeito. A maioria de defeitos de impurezas intersticiais, geralmente são prejudiciais ao funcionamento dos dispositivos, por eles formados.

Dos defeitos pontuais descritos acima, todos são do tipo intrínsecos, exceto os últimos dois que são extrínsecos. Os defeitos intrínsecos sempre estão presentes

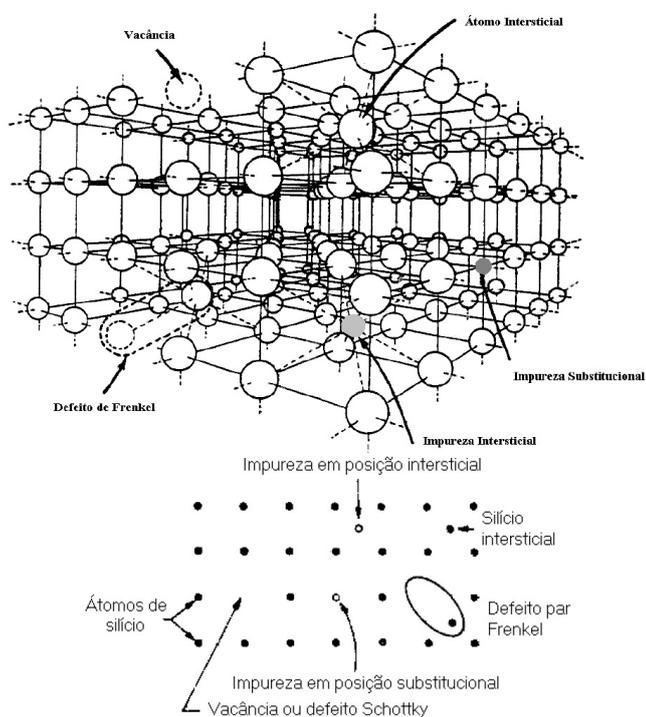


Figura 2.4: Indicação dos tipos de defeitos pontuais: vacâncias, auto-intersticial, Par Frenkel, impureza substitucional e impureza intersticial

no cristal em níveis determinados por considerações termodinâmicas. Estes defeitos são até necessários para permitir a entrada no cristal de impurezas tipo dopantes, usados na fabricação dos dispositivos, os quais por sua vez também constituem defeitos necessários.

2.3.2 Dopagem tipo-n e tipo-p

A adição de pequenas quantidades de outras substâncias a um semicondutor pode modificar consideravelmente as propriedades do material. Essas impurezas podem substituir os átomos da rede cristalina (impurezas substitucionais) ou ocupar posições vagas entre os átomos da rede (impurezas intersticiais). Os átomos substitucionais, tendo valência diferente da valência dos átomos substituídos, ocasionará

um processo denominado de *dopagem*. Tais semicondutores dopados podem ser do *tipo n* ou do *tipo p*.

Em uma estrutura de silício puro, cada átomo forma uma ligação covalente. Os elétrons envolvidos na ligação constituem a banda de valência. Por exemplo, ao adicionar uma pequena quantidade de fósforo (ou outro átomo do grupo V) ao silício (quatro elétrons por átomo na camada de valência), quatro dos elétrons do fósforo serão utilizados na ligação covalente e o quinto elétron ficará praticamente “livre”. Esse quinto elétron, tendo uma energia de ligação pequena, poderá facilmente ir para a banda de condução, a uma temperatura mais baixa do que a necessária para os elétrons da banda de valência. O átomo de fósforo é chamado de átomo *doador*, pois ele facilmente doa um elétron à banda de condução. Os semicondutores dopados com impurezas doadoras são denominados *tipo n*, pois os portadores de carga negativa são mais numerosos que os portadores de carga positiva (buracos).

Por outro lado, se adicionarmos um átomo da coluna III (Al, por exemplo) ao silício, somente três elétrons serão utilizados na ligação covalente. O átomo de alumínio é denominado de átomo *aceitador*, pois ele facilmente aceita um elétron da banda de valência do Si, deixando um buraco nesta banda. Assim o buraco na banda de valência irá se comportar como uma carga positiva. Quando um número suficiente de aceitadores de carga é adicionado, a quantidade de buracos supera amplamente o número de elétrons oriundos da excitação térmica. Assim, os buracos são os portadores majoritários, enquanto os elétrons são os portadores minoritários. Os semicondutores dopados com impurezas aceitadoras são denominados *tipo p*.

2.4 Filmes Finos

Filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. São utilizados, por exemplo, nas conexões das regiões ativas de um

dispositivo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor.

Os compostos III-V como InP, GaSb, GaN e GaAs, e as misturas (ligas) desses compostos, como $Ga_xAs_{1-x}Sb$, $Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_xN_{1-x}$ e $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$, são a base dos LASERs semicondutores e são importantes por possuírem gap direto. A eficiência na emissão de luz é muito baixa em materiais de gap indireto, como, por exemplo o Si e o Ge. Os subíndices x e y indicam o percentual de cada elemento constituinte da liga. O *band gap* é definido pela composição química, o que possibilita modificar sua energia em valores que estejam entre o maior e o menor valor de *band gap* dos materiais que constituem a liga. Na Tabela 2.1, é dada uma relação de equações que descrevem a variação do *band gap* com a composição para algumas ligas tecnologicamente importantes [15].

Tabela 2.1: Expressões que descrevem a variação do *band gap* com a composição química de algumas ligas semicondutoras à temperatura ambiente[15].

Composto	Energia do <i>band gap</i> (eV)
$Al_xGa_{1-x}As$	$1,424 + 1,455x$
$Al_xIn_{1-x}As$	$0,36 + 2,012x + 0,698x^2$
$Ga_xIn_{1-x}P$	$1,351 + 0,643x + 0,786x^2$
$Ga_xIn_{1-x}As$	$0,36 + 1,064x$
$GaAs_xSb_{1-x}$	$0,726 - 0,502x + 1,2x^2$

2.4.1 Filme de $GaAs_{1-x}N_x$ e GaAs

Semicondutor Arseneto de Gálio

As bandas de energia de um semicondutor, têm uma estrutura que está intimamente relacionada com o arranjo cristalino, e podem ser consideradas como um mapeamento dos níveis de energia permitidos aos elétrons de valência do sólido com relação ao vetor de onda (k) do elétron. A Figura 2.5 (a) mostra a estrutura de bandas do GaAs [15].

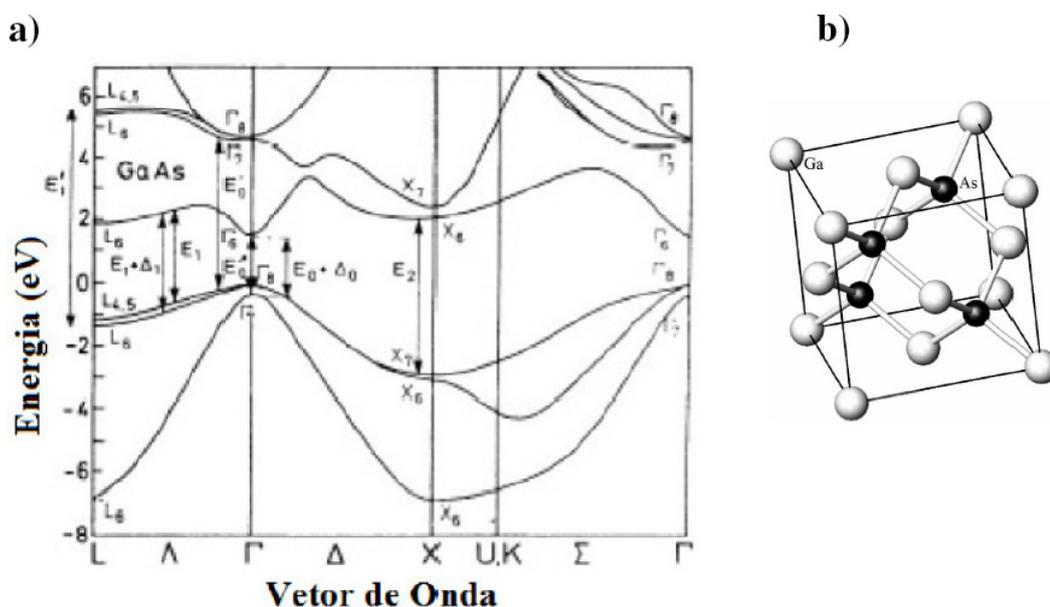


Figura 2.5: Estrutura de bandas de energia do GaAs. A referência para o eixo de energia (eixo-y) é o topo da banda de valência, no ponto Γ_8 (a) e Estrutura Cristalina do GaAs (b).

O Arseneto de Gálio é um semicondutor formado pela combinação entre o metal da coluna V (Arsênio) com um metal da coluna III (Gálio), por tal motivo é classificado como pertencente ao grupo dos semicondutores III-V. Nesse tipo de composto as ligações químicas são covalentes e parcialmente iônicas, de forma que os

átomos apresentam ligações tetraédricas. Esta estrutura é chamada de *zincblende* (Figura 2.5 (b)), que consiste de duas redes cúbicas de face centrada (fcc), onde cada uma delas apresenta um único tipo de átomo, e deslocadas entre si por uma distância que corresponde a um quarto da diagonal principal de uma das redes. A primeira zona de Brillouin da rede recíproca é um octaedro truncado. Alguns pontos de simetria da primeira zona de Brillouin recebem notação específica, sendo exemplos os pontos Γ , X e L [13], onde Γ representa o centro da zona, X e L as suas bordas.

2.5 Propriedades do $GaAs_{x-1}N_x$

As distintas propriedades do $GaAs_{1-x}N_x$ surgem a partir da grande diferença de tamanho entre os átomos de N e As. O raio covalente do N é de 0,068 nm enquanto do arsênio é de 0,121 nm. A grande diferença no comprimento de ligação causa relaxamento da rede em torno do átomo de nitrogênio substitucional, o que está associado as flutuações de potencial causadas pelas variações aleatórias na composição das ligas ternárias. A grande eletronegatividade do N em comparação com o Ga e o As, faz com que a ligação Ga-N se torne mais polar do que a ligação Ga-As, assim favorecendo uma maior densidade eletrônica ao redor do átomo de N. Dois importantes parâmetros nos compostos semicondutores, o *band gap* de energia E_g e o parâmetro de rede a , são mostradas na Figura 2.6.

2.5.1 Deformação da Rede

O *stress* nos filmes sobre substratos, ocorre devido aos processos nos quais se produz mudanças nas dimensões do filme. As condições de deposição como temperatura, pressão, potência de plasma, etc., influem diretamente no valor do *stress*. Entre alguns dos modelos propostos para explicar o *stress* em filmes finos temos:

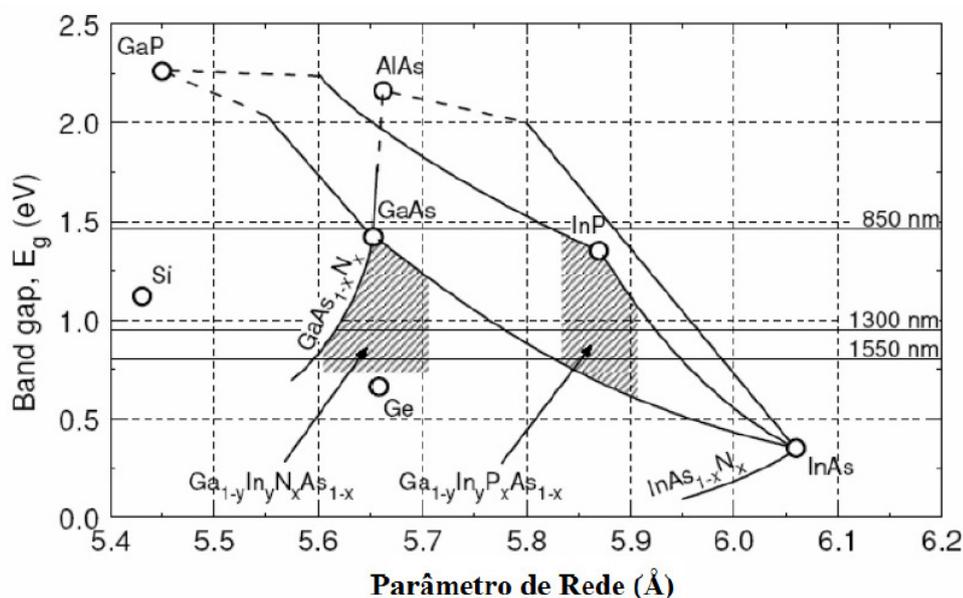


Figura 2.6: *Band gap* de alguns semicondutores em função do parâmetro de rede. As linhas contínuas e tracejadas indicam gap direto e indireto, respectivamente.

1. Variação de volume - Processos que geram uma mudança no volume atômico, podem gerar *stress*. O *stress* pode ser compressivo ou tensivo. O *stress* compressivo significa que o filme está sob uma força compressiva proveniente do substrato, devido a tendência do filme de expandir-se paralelamente à superfície. No caso de *stress* tensivo, o filme está sob uma tensão, também de origem no substrato, devido a tendência de se contrair.
2. Tensão superficial - O *stress* nas superfícies ou tensão superficial, pode ter uma importante contribuição no *stress* total dos filmes finos [16]. Se a tensão superficial é σ_1 para a interface filme-vácuo e σ_2 para a interface filme-substrato, então o filme com a espessura d , está submetido a um *stress* total dado por:

$$\sigma_t = (\sigma_1 + \sigma_2)/d.$$

Em geral, uma pressão externa é aplicada em uma determinada direção onde o cristal apresenta uma simetria. Apresentaremos aqui somente o caso estudado

nesse trabalho. Na Figura 2.7, está ilustrada uma amostra semicondutora cristalina sujeita a uma tensão biaxial no plano [001].

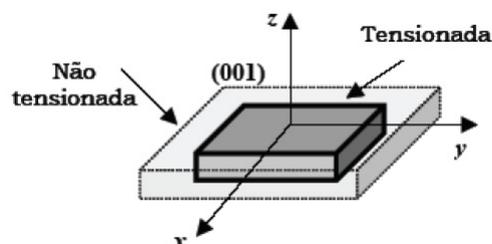


Figura 2.7: Semicondutor com e sem a tensão biaxial aplicada no plano[001].

Pode-se ter também, uma variação do volume da liga, não causada pelo substrato e sim pela diferença de tamanho dos átomos que a formam. Na prática, pode-se crescer um filme com grande espessura, assim este sofrerá relaxação e poderá ser considerado como uma amostra *bulk*. Para as amostras estudadas neste trabalho, o arsênio é substituído pelo nitrogênio, este último possui volume atômico menor do que o primeiro, assim o GaAsN estará sujeito a uma deformação (*strain*), pois seu volume tende a diminuir.

Para calcular a variação do parâmetro de rede, provocado pelo *strain*, de um filme, pode-se recorrer ao método utilizado por Chen *et al* [17], o qual diz que na estrutura cristalina do GaAs, cada átomo de arsênio está ligado com quatro átomos de gálio vizinhos a ele. A distância entre estes dois átomos é dada por:

$$d_0 = r_a + r_b \quad (2.2)$$

onde r_a e r_b são os raios covalentes dos átomos a e b , respectivamente. Na incorporação de um átomo substitucional, essa distância passará a ser:

$$d = r_a + r_s \quad (2.3)$$

onde r_s será o raio covalente do átomo substitucional. Quando a distância entre os átomos vizinhos varia de d_0 para d , pode-se definir a chamada *deformação específica* ou *deformação elástica*, ε , dada por:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{a - a_0}{a} \quad (2.4)$$

onde a_0 e a são os parâmetros de rede sem deformação e deformado, respectivamente.

Um cristal sujeito a uma tensão (*stress*) sofre uma deformação (*strain*). Essas duas grandezas tensoriais estão relacionadas entre si pela lei de Hooke. No presente caso, o cristal do GaAsN tem a simetria cúbica, de modo que, a tensão (σ) e a deformação (ε) são tensores com 6 componente diferentes. De acordo com Chen *et al* [17] as componente de ε projetados sobre os três eixos [100], [010] e [001] são iguais, assim $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon$. Utilizando a lei de Hooke, o *stress* [001], σ , será dado por [17]:

$$\sigma_z = C_{11}\varepsilon_z + C_{12}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) = (C_{11} + 2C_{12})\varepsilon \quad (2.5)$$

onde os coeficientes C_{11} e C_{12} são as constantes elásticas da liga. Assim, o *stress* para filmes crescidos ao longo da direção [001] terá uma expressão final dada por:

$$\sigma_z = (C_{11} + 2C_{12})\frac{d - d_0}{d_0} = (C_{11} + 2C_{12})\frac{a - a_0}{a} \quad (2.6)$$

O *stress* é uma propriedade importante nos mais diversos materiais, tendo influências em vários fenômenos reportados na literatura.

Deformação da rede na liga $GaAs_{1-x}N_x$

As constantes elásticas mencionadas na seção anterior, podem ser calculadas para o $GaAs_{1-x}N_x$, em função do percentual x , de nitrogênio, de acordo com Reason *et al* [18], por:

$$C_{ij}(GaAs_{1-x}N_x) = xC_{ij}(GaN) + (1-x)C_{ij}(GaAs) - b_{ij}x(1-x), \quad (2.7)$$

onde ocorre uma interpolação linear das constantes elásticas do binário, se $b_{ij} = 0$, e valores não-nulos de b_{ij} implica em um desvio dessa interpolação, assim chamado *bowing* das propriedades elásticas. A fim de quantificar b_{ij} para a liga GaAsN, Reason *et al* [18], determinaram a dependência na composição b_{ij} para o qual o *stress* medido utilizando MOSS (*multibeam optical stress sensor*) e o *stress* medido utilizando XRC (*x-ray rocking curve*) são iguais ($MOSS_\sigma = XRC_\sigma$). Tal igualdade ocasionou uma equação com duas incógnitas (b_{11} e b_{12}), assumiu-se então a razão entre elas, b_{11}/b_{12} . Estudos teóricos têm predito que essa razão é $b_{11}/b_{12} = 2$, para a liga $Ga_xIn_{1-x}Sb$ [19], como essa liga é um composto III-V, foi considerado essa mesma razão para o GaAsN.

Zhuang *et al* [20], utilizaram esse modelo para calcular o *strain*, de onde obteve as equações para a variação de parâmetro de rede causada pelo nitrogênio substitucional N_{As} (2.8) ou pelos complexos intersticiais N-As ou N-N (2.10).

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{GaAs_{1-x}N_x} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} = \frac{C_{11}(x) + 2C_{12}(x)}{C_{11}(x)} \cdot \frac{r_N - r_{As}}{r_{Ga} + r_{As}} \cdot \frac{x}{2} \quad (2.8)$$

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{GaAs_{1-x}N_x} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} = \frac{C_{11}(x) + 2C_{12}(x)}{C_{11}(x)} \frac{d_b - r_{Ga} - r_{As}}{r_{Ga} + r_{As}} \frac{x}{2} \quad (2.9)$$

onde r_N , r_{As} e r_{Ga} são os raios covalentes do N, As e Ga, respectivamente. $C_{11}(x)$, $C_{12}(x)$ são as constantes elásticas da liga de $GaAs_{1-x}N_x$ e d_b é a distância da ligação N-As, dado por:

$$d_b = \frac{\sqrt{3}r_{eff}}{3} + \sqrt{\frac{(r_{eff} + r_{Ga})^2 - 2r_{eff}^2}{3}} \quad (2.10)$$

sendo $r_{eff} = \frac{r_N + r_{As}}{2}$. Somando as equações 2.8 e 2.10, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta a}{a} &= f \cdot \frac{C_{11}(x) + 2C_{12}(x)}{C_{11}(x)} \cdot \frac{r_N - r_{As}}{r_{Ga} + r_{As}} \cdot \frac{x}{2} + \\ &+ (1 - f) \cdot \frac{C_{11}(x) + 2C_{12}(x)}{C_{11}(x)} \cdot \frac{d_b - r_{Ga} - r_{As}}{r_{Ga} + r_{As}} \cdot \frac{x}{2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde f é a fração de nitrogênio que foi incorporado substitucionalmente.

Nos casos aproximados, onde x é pequeno e todos os átomos de N substituem átomos de As, a variação do parâmetro de rede pode ser obtida pela lei de Vegard. A lei de Vegard diz que o parâmetro de rede da liga ternária $GaAs_{1-x}N_x$ varia de forma linear com a concentração de nitrogênio, obedecendo a Equação 2.12.

$$a_0^{GaAsN}(x) = a_0^{GaAs}(1 - x) + a_0^{GaN}(x) \quad (2.12)$$

para o GaAsN, tem-se $a_0^{GaAs} = 5,64756 \text{ \AA}$ e $a_0^{GaN} = 4,48367 \text{ \AA}$, tais valores são encontrados experimentalmente. Entretanto, algumas investigações experimentais mais detalhadas, sugerem que a lei de Vegard não é válida para todos os casos [21], pois ele descreve a variação do parâmetro de rede considerando apenas a introdução de nitrogênio substitucional. Na realidade o nitrogênio incorporado que não substitui o arsênio, tem uma grande relevância no material, por tal motivo, neste trabalho foi utilizado o modelo proposto por Zhuang *et al* [20].

2.5.2 Defeitos no $GaAs_{1-x}N_x$

Em um liga idealizada de $GaAs_{1-x}N_x$, todos os átomos de nitrogênio introduzidos substituirão átomos de arsênio na estrutura *zincblende*, formando ligação do tipo nitrogênio-gálio (N-Ga), esse nitrogênio é chamado de substitucional. Tendo o nitrogênio mesma valência que o arsênio, o material não será dopado. Porém, nem todo nitrogênio incorporado à liga, entrará no lugar do arsênio. Um percentual desses nitrogênios farão ligações com os átomos de arsênio, ao invés de substituí-los, formando a ligação nitrogênio-arsênio (N-As). Também ocorrerá ligações entre nitrogênios incorporados, formando a ligação nitrogênio-nitrogênio (N-N), esses dois tipos de ligações, são não-substitucionais ou também chamadas de intersticiais, como mostrado na Figura 2.8. As ligações intersticiais fazem com que o material fique dopado, podendo alterar portanto, algumas de suas propriedades físicas.

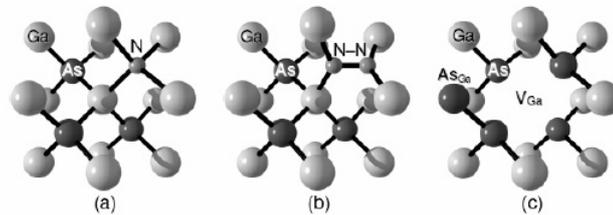


Figura 2.8: Possíveis configurações do nitrogênio na liga GaAsN; a) nitrogênio substitucional - N_{As} ; b) nitrogênio intersticial - N-N; c) vacâncias de Ga.

2.6 Crescimento Epitaxial

O termo *Epitaxia* vem do grego; *Epi* significa “sobre”, *Taxis* significa “arranjo”. A confecção de muitos dispositivos semicondutores depende quase que exclusivamente de técnicas epitaxiais, um processo pelo qual filmes finos ou camadas cristalograficamente orientadas são crescidas como uma extensão estruturalmente semelhante de um monocristal orientado, denominado substrato. Os átomos que formarão a camada são organizados em uma rede cristalina que, em princípio, segue o molde fornecido pelas ligações químicas pendentes na superfície do substrato cristalino. Em outras palavras, o substrato funciona como um modelo que será seguido pelo filme a ser formado. A espessura dessas camadas pode variar de alguns poucos Angstroms (Å) até alguns micrômetros. Por meio dessa técnica pode-se crescer, intercaladamente, várias camadas de diferentes materiais, formando as superredes. A epitaxia classifica-se em dois tipos: homoepitaxia e heteroepitaxia. Homoepitaxia, refere-se ao caso de crescimento de filmes hepitaxiais sobre substratos composto pelo mesmo material, por exemplo GaAs/GaAs. Nesse caso, tanto substrato quanto a camada epitaxial possuem o mesmo parâmetro de rede, e o processo de crescimento dependerá exclusivamente das propriedades superficiais. No caso da heteroepitaxia, ocorrerá um crescimento de uma camada semicondutora de composição diferente ao da composição do material do substrato, por exemplo AlAs/GaAs.

O crescimento epitaxial foi proposto e realizado pela primeira vez por Nelson [22] em 1963, com a deposição de camadas semicondutoras pelo método de Epitaxia de Fase Líquida (Liquid-Phase Epitaxy - L.P.E), que se tornou uma técnica valiosa para a preparação de GaAs para o uso em dispositivos eletro-ópticos e predominou até o final da década de 60. Hoje, há diversos métodos de crescimento epitaxial para os mais variados cristais. Essas técnicas, variam conforme a fase em que os átomos a serem depositados se encontram (líquida, vapor ou molecular) e o tipo de precursor (material fonte desses átomos). Dentre outros podemos citar, a Epi-

taxia por Fase Vapor (*Vapour Phase Epitaxy* - VPE), Epitaxia por Fase Gasosa de Organo-metálicos (*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy* - MOVPE), a Epitaxia por Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE) e a Epitaxia por Feixe Químico (*Chemical Beam Epitaxy* - CBE).

2.6.1 Técnicas de Crescimento Epitaxial

As amostras deste trabalho foram crescidas no laboratório *Photovoltaics and Nanostructures*, da Universidade de Houston, Texas e foi utilizado a técnica de epitaxia por feixe químico (CBE-*Chemical Beam Epitaxy*), que é a junção de outras duas técnicas bem conhecidas: a epitaxia por feixe molecular (MBE) e a epitaxia por Fase Gasosa de Organo-metálicos (MOVPE). Para entender como funciona a CBE, primeiro será feito um breve resumo da MBE e MOVPE.

Epitaxia por Feixe Molecular - MBE

A MBE é realizada em câmara de alto vácuo, o que possibilita o monitoramento do crescimento em tempo real. O sistema da técnica MBE está esquematizado na Figura 2.9.

Na MBE, os precursores do crescimento são gerado pela evaporação dos componentes em células de fusão, colocadas diretamente na frente do substrato. Os feixes moleculares são direcionados para a amostra. Os átomos condensam na superfície do substrato e formam novas camadas atômicas, seguindo a mesma estrutura e orientação do substrato. Um sistema de anteparos (Obturadores) permite a interrupção de um ou mais feixes moleculares. Isso permite controlar a espessura, a composição e a dopagem das camadas crescidas seqüencialmente.

Com essas características, a técnica MBE é capaz de produzir camadas monocristalinas com precisão atômica. As superfícies ou interfaces de crescimento são atômicamente abruptas, de modo que filmes extremamente finos podem ser pro-

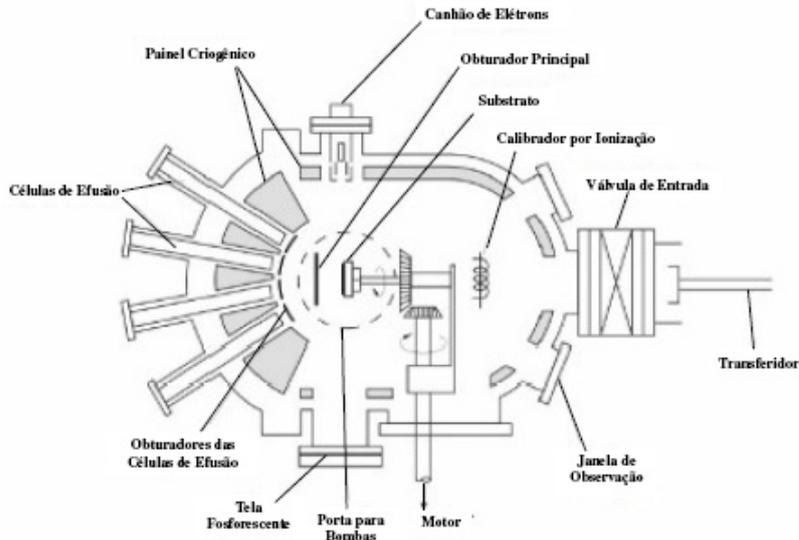


Figura 2.9: Esquema do reator de epitaxia por feixe molecular (MBE)

duzidos. Isso permite a confecção de nanoestruturas, pois a taxa de crescimento é relativamente baixa, o que torna possível um preciso controle de espessura. A temperatura de crescimento é baixa, o que minimiza quaisquer processos indesejáveis, termicamente ativados, tais como difusão na interface.

Epitaxia por Fase Gasosa de Organo-metálicos - MOVPE

Esta é uma importante técnica de crescimento de heteroestruturas tais como poços quânticos e superredes. Lasers com baixa corrente limiar e eficientes fotodetectores são exemplos de dispositivos fabricados com camadas crescidas pela técnica MOVPE. Essa técnica utiliza-se de um fluxo de gás contendo os precursores do crescimento, que flui em grande velocidade sobre um substrato aquecido. Na Figura 2.10 é mostrado um esquema do reator de crescimento MOVPE para o GaAs. O organometálico (trimetil gálio - TMG) é mantido a uma temperatura próxima de -10°C e é conduzido ao reator pelo gás de arraste, H_2 , onde se localiza o substrato. O hidreto de arsênio (AsH_3), ou arsina, é estocado em um cilindro sob alta pressão

e chega ao reator sem necessidade de gás de arraste. Na região aquecida do reator, o TMG e a arsina sofrem pirólise, catálise e reações químicas diversas com a conseqüente deposição de Ga e As sobre o substrato. O metano produzido é arrastado para fora do reator pelo gás vetor (H_2). Deste modo o filme é crescido.

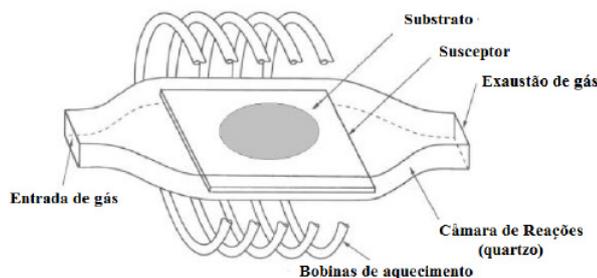


Figura 2.10: Ilustração esquemática do reator de crescimento MOVPE.

Epitaxia por Feixe Químico - CBE

Este sistema é um misto entre os dois citados, com o feixe de organometálicos (grupo III) arrastados de uma fonte líquida de trimetilíndio (TMI) ou trietilgálio (TEG), mantidas sob pressão por um fluxo de hidrogênio. A Figura 2.11 mostra esquematicamente uma câmara de crescimento utilizada no sistema CBE. As paredes internas da câmara de crescimento são protegidas por uma parede dupla e oca, denominada criopainel (posição 1 do esquema) que, durante o crescimento, é mantida cheia de nitrogênio líquido, evitando a dessorção de moléculas da parede da câmara. O sistema possui ainda obturadores na frente de cada injetor, que possibilitam a interrupção do fluxo de gases e dopantes. Isso permite a obtenção de melhores interfaces. Um porta amostra, que pode girar em torno de um eixo perpendicular à amostra, permite a obtenção de um crescimento mais homogêneo.

A diferença básica entre as técnicas de MBE e CBE é a origem dos precursores que serão inseridos na câmara. Enquanto no MBE os precursores são de

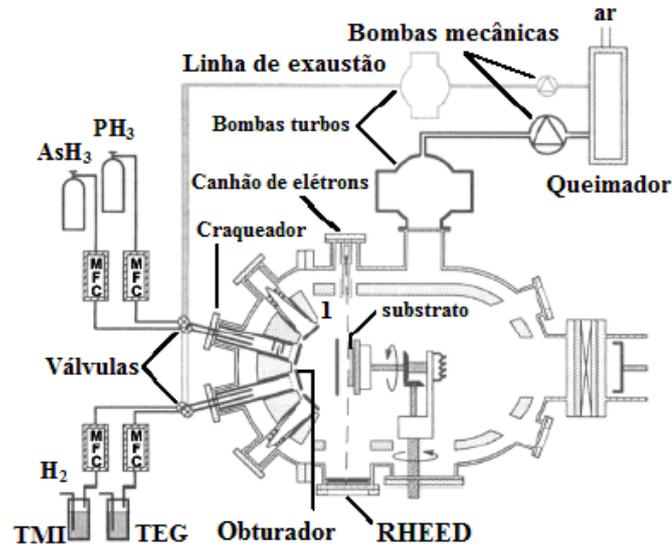


Figura 2.11: Sistema CBE contendo os precursores do grupo III, arrastados com H_2 e os do grupo V. O substrato no qual é depositado o filme encontra-se na posição vertical e pode sofrer rotação durante o processo. O esquema mostra também o canhão de elétrons e a tela fosforescente do sistema RHEED.

origem sólida, na sua forma elementar, a técnica CBE usa uma câmara de MBE, com hidretos como precursores do grupo V e vapores de organometálicos como precursores do grupo III. Somente com a quebra desses compostos, os materiais necessários ao crescimento surgem na sua forma elementar. O emprego de um feixe molecular de organometálicos introduz maior complexidade nas reações químicas superficiais no crescimento por CBE quando comparado ao MBE. Isso ocorre porque é preciso que as moléculas de organometálicos sejam quebradas para haver a liberação dos átomos do grupo III, e conseqüentemente, crescimento epitaxial. Como ocorre na MOVPE, a própria superfície do cristal catalisa a quebra por pirólise das moléculas de organometálicos, o que introduz vantagens e desvantagens à técnica. Por um lado, pode haver a presença residual de carbono ou hidrogênio proveniente das moléculas organometálicas. Por outro, possibilita o crescimento seletivo [23, 24] através do re-

cobrimto prévio da superfície por uma máscara, geralmente de material dielétrico. Para que haja eficiência na quebra dos materiais organometálicos, e que os resíduos dessa quebra (carbono e hidrogênio) não influenciem a formação da camada epitaxial, é necessário que a temperatura do substrato seja mantida entre 450° - 530°C para uma camada epitaxial de InP, e 500° - 600°C para o GaAs. No sistema MBE, esse tipo de crescimento seletivo normalmente não ocorre. Como exemplo, um crescimento de filmes de GaAs sobre um substrato de GaAs pela técnica MBE seria feito usando fontes sólidas de Ga e As, as quais seriam aquecidas levando à evaporação desses materiais, o vapor resultante seria injetado na câmara de crescimento. Já na técnica CBE, o Ga e o As seriam resultado da quebra de moléculas de Trimetilgálio e Arsina, respectivamente. Dessa forma, na superfície do filme, além dos átomos de Ga e As, teremos átomos de Hidrogênio (H) e Carbono (C). A maior parte desses átomos (H e C) é evaporada e não afeta significativamente o processo de crescimento.

Ao serem arrastados, e despressurizados, os vapores dessas substâncias atingem a amostra previamente aquecida, em uma câmara de alto vácuo. Em geral, para os dopantes, utilizam-se células de efusão para que a pressão na câmara seja mantida baixa durante o crescimento. Essa pressão possibilita monitorar a superfície cristalina “in situ” por difração de elétrons de alta energia por reflexão, RHEED (*reflection high-energy electron diffraction*). Apesar de utilizar os mesmos precursores que o MOVPE, os gases Arsina (AsH_3) e Fosfina (PH_3), o CBE é menos poluente, devido à menor quantidade de gases usada e à sua maior eficiência na utilização dos materiais.

Capítulo 3

Espectroscopia Óptica

Espectroscopia, é um ramo da ciência que trata da obtenção e da análise qualitativa e quantitativa dos espectros de absorção ou emissão das amostras. Muito do nosso atual conhecimento, acerca da estrutura da matéria, é baseado em investigações espectroscópicas. Informações sobre a estrutura molecular e sobre interações de moléculas com seus vizinhos, podem ser obtidas de diversos modos, a partir dos espectros de emissão ou absorção gerados quando a radiação interage com a matéria.

Algumas das técnicas utilizadas para a análise de materiais semicondutores, empregam a incidência de elétrons ou íons nas amostras. Essas técnicas podem alterar as características do material sob análise. A espectroscopia óptica, por sua vez, elimina estes inconvenientes, pois tal técnica não altera as características da amostra.

3.1 Espectroscopia Raman

O espalhamento inelástico de uma luz monocromática foi predito teoricamente pelo físico austríaco Adolf Gustav Stephan Smekal em 1923 e foi demonstrado experimentalmente por Sir Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928. No início dos anos 60 com a contribuição pioneira de Sérgio Porto [25], que introduziu o uso de lasers na excitação do espectro Raman, a espectroscopia Raman tornou-se

um método amplamente utilizado tanto em materiais líquidos e gasosos como em sólidos [26]. Essa é uma técnica poderosa para se obter informações sobre a estrutura cristalina por meio das medidas das vibrações da rede cristalina.

3.1.1 Aspectos Teóricos do Efeito Raman

A natureza do efeito Raman pode ser explicada tanto pela teoria clássica como pela teoria quântica. Pela teoria clássica sabe-se que quando uma molécula é introduzida num campo eletromagnético há a indução de um momento de dipolo nesta molécula. O vetor momento de dipolo induzido é proporcional ao tensor polarizabilidade da molécula (α) e ao campo elétrico (\vec{E}), da radiação incidente e é dada pela expressão:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (3.1)$$

O tensor polarizabilidade é geralmente função das coordenadas nucleares e portanto da frequência vibracional da molécula. Na teoria clássica considera-se um sistema onde a molécula pode vibrar livremente, mas não rotacionar, de modo que a molécula é fixa no espaço em sua configuração de equilíbrio, e o núcleo pode vibrar em torno da sua posição de equilíbrio. A expressão da polarizabilidade pode ser obtida expandindo cada componente do tensor, na série de Taylor com as respectivas coordenadas normais de vibração. Para simplificar, será utilizado apenas as derivadas de primeira ordem e um modo normal de vibração Q_k [27],

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (3.2)$$

onde α_0 é a polarizabilidade da configuração em equilíbrio e representa a mudança da polarização com o comprimento da ligação, a partir do equilíbrio. Q_k é a coordenada normal de vibração associada com a vibração molecular de frequências (ω_k). O índice

“0” nas derivadas indicam que elas foram tomadas na configuração de equilíbrio. Assumindo um movimento harmônico simples, a dependência do tempo de Q_k , será dado por $Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$ [27], onde Q_{k_0} é a amplitude da coordenada normal e δ_k o fator de fase.

O plano de polarização é definido pelo plano de oscilação do campo elétrico. Considerando-se um experimento de luz espalhada onde a radiação incidente seja monocromática com uma frequência bem definida (ω_E). O campo elétrico incidente é descrito como $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_E t)$. Desta forma, utilizando as substituições das equações anteriores, pode-se reescrever o vetor momento de dipolo induzido:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_E t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \frac{Q_{k_0} \vec{E}_0}{2} \{ \cos[(\omega_E + \omega_k)t + \delta_k] \cos[(\omega_E - \omega_k)t + \delta_k] \} \quad (3.3)$$

A Equação 3.3 mostra que, quando a molécula vibra com frequência ω_E , o momento de dipolo pode oscilar com as frequências ω_E , $\omega_E + \omega_k$ e $\omega_E - \omega_k$ que correspondem ao espalhamento Rayleigh e aos espalhamentos Raman, respectivamente, tal que frequências menores que ω_E são denominadas linhas de Stokes e as maiores, linhas anti-Stokes. Para os dois últimos termos terem contribuição é necessário que $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0$. Como a polarizabilidade, por sua vez, depende da conformação molecular e esta é alterada com os deslocamentos dos núcleos durante as vibrações, o espectro Raman vai apresentar bandas que são características dos grupos químicos que vibram, tal como ocorre com o infravermelho, contudo com regras de seleção diferentes daquela técnica.

Entretanto, a teoria clássica tem limitações. Não pode ser aplicada para rotações moleculares, pois a teoria clássica não descreve frequências rotacionais discretas de moléculas e nem fornece informação da relação de α com as propriedades do espalhamento molecular, em particular com as frequências de transição e com a frequência da radiação incidente. Para tais problemas utiliza-se a teoria quântica.

Pela teoria quântica, tem-se que a incidência de uma radiação óptica em uma molécula seguida de uma re-emissão pode resultar em 3 possibilidades: O fóton é absorvido e a luz espalhada tem a mesma frequência da radiação espalhada incidente (espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh), a radiação espalhada tem frequência menor do que a incidente (espalhamento Raman Stokes) ou a radiação espalhada tem frequência maior do que a incidente (espalhamento Raman Anti-Stokes). As frequências da radiação espalhada são características do material, assim fornece muitas informações sobre os estados quântico moleculares.

O espalhamento Anti-Stokes ocorre quando o fóton interage com a molécula já num estado excitado ($h\nu_1$), ao liberar energia ela vai para o estado fundamental ($h\nu_0$). O espalhamento Stokes é caracterizado pela excitação da molécula quando está em seu estado fundamental ($h\nu_0$), porém ao liberar energia ela vai para um estado vibracional com energia maior do que estado fundamental ($h\nu_1$). E no espalhamento Rayleigh a molécula é excitada quando está em seu estado fundamental e após liberar energia retorna para o mesmo estado energético. Os mecanismos de espalhamento podem ser representados quanticamente pelo esquema mostrado na Figura 3.1.

A espectroscopia de espalhamento de luz, entre elas o espalhamento Raman, está sujeita a regras de seleção que se originam da conservação do vetor de onda durante o processo de espalhamento, de modo que:

$$\vec{K}_e = \vec{K}_i \pm \vec{q} \quad (3.4)$$

onde \vec{K}_e e \vec{K}_i são os vetores da luz espalhada e incidente e \vec{q} o vetor de onda do fônon envolvido. O sinal - (+) aplica-se ao espalhamento Stokes (anti-Stokes).

Os valores da Equação 3.4 são confinadas a primeira zona de Brillouin (ZB), e as magnitudes dos vetores de onda da radiação incidente \vec{K}_i e espalhada \vec{K}_e são muito pequenas quando comparadas com um vetor qualquer da zona de Brillouin.

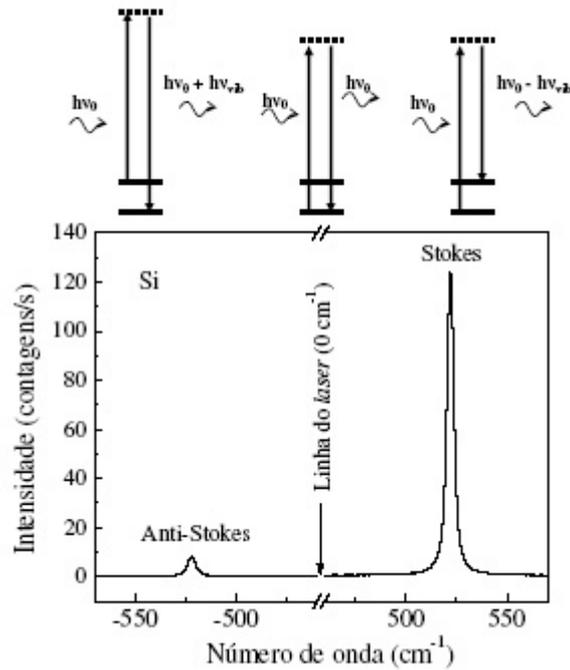


Figura 3.1: Efeito Raman: radiação eletromagnética espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados relaxam para estados de mais baixa energia (banda anti- Stokes).

Assim, para conservar \vec{K} , as excitações criam ou aniquilam fônons com vetores de onda com magnitudes muito próximas de zero, isto é, muito próximas ao centro da zona de Brillouin (ponto Γ). Deste modo, de muitas excitações existentes para todos os \vec{K} dentro da ZB somente pode-se investigar, por meio do espalhamento de luz, as excitações para $\vec{K} \simeq 0$. A mesma restrição se aplica a muitas outras espectroscopias ópticas.

Algumas das restrições impostas à espectroscopia óptica, pela conservação de \vec{K} , são uma consequência direta da existência de translação da rede como elemento de simetria. Estas restrições podem ser usadas para o estudo de uma série de problemas desde que se tenha amostras apropriadas.

3.1.2 Desordem

No caso de materiais perfeitamente ordenados, caso ideal, há simetria de translação e os elétrons são chamados elétrons de Bloch. Este teorema demonstra que a simetria de translação do sólido se reflete na função de onda ψ do cristal, que apresenta uma dinâmica regular e periódica, assim seu Hamiltoniano é invariante frente a translações [13]. Entretanto, materiais reais apresentam sempre algum grau de desordem, devido à presença de impurezas, deformações na rede, vacâncias ou outros defeitos. Com isso, a simetria de translação é quebrada e temos que abandonar o teorema de Bloch, sendo em geral necessário abordar o problema com modelos numéricos que incorporem a desordem. A aproximação de elétrons quase-livres, é apropriada para bandas de energias largas. Quando as bandas são estreitas, estamos mais próximos da situação de átomos isolados, que seria o limite de *bandas de largura zero*. Neste limite, em vez de trabalhar com os estados de Bloch, que são totalmente deslocalizados, é mais conveniente trabalhar com funções de onda razoavelmente localizadas, centradas nos pontos de rede. Estas são conhecidas como funções de Wannier. O limite de elétrons fortemente ligados, *tight-binding*, corresponde a funções de Wannier que não diferem muito dos orbitais atômicos nos átomos isolados. Neste caso, quando se tratarem de orbitais não degenerados, e levando em conta apenas o último orbital (parcialmente) ocupado em cada átomo, pode-se utilizar o modelo para sistemas desordenados, descrito pelo Hamiltoniano *tight-binding* [28].

$$H = \sum_i E_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i,j} V_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (3.5)$$
$$\langle i||j\rangle = \delta_{(i,j)}$$

onde i é o índice de sítio da rede. No primeiro termo do Hamiltoniano, E_i é a energia do orbital localizado no sítio i e no segundo termo $V_{i,j} \equiv -H_{i,j}$ para $i \neq j$ recebe

a denominação “integral de salto” ou *hopping*, pois se relaciona com a transferência (“salto”) de um elétron de um sítio de rede para outro (mais rigorosamente, de um estado de Wannier para outro, centrado em sítios distintos). Ainda dentro da aproximação *tight-binding*, é usual considerar que as integrais de salto só são não nulas entre sítios vizinhos na rede [28].

A desordem é introduzida tomando-se as energias dos sítios E_i como aleatórias e assumindo-se alguma função distribuição para elas. Na desordem correlacionada considera-se a introdução de correlações entre as energias dos diferentes sítios da rede. Neste modelo, as energias dos sítios atômicos E_i que vão descrever a paisagem de energia potencial são obtidos por

$$E_i = \frac{1}{\pi L^2} \sum_j E_j e^{-|R_i - R_j|^2/L^2} \quad (3.6)$$

onde R_i é a posição espacial do sítio i e L é o comprimento de correlação da desordem. Desta forma, introduz-se um vínculo entre as energias dos diferentes sítios, sendo que este vínculo será mais forte quanto maior for $|R_i - R_j|$ e quanto maior for L .

Um dos principais aspectos das ligas de semicondutores substitucionais é o caráter flutuante do potencial da liga (*Alloy Potential Fluctuations - APF*). O APF destrói a invariância translacional, um efeito que se manifesta com a quebra das regras de seleções usuais Raman em $\vec{K} \simeq 0$ (centro da zona de Brillouin) [29], desta forma levando a um alargamento e assimetria dos modos Raman. Parayanthal *et al* [29] utilizaram os espectros Raman para avaliar o comprimento de correlação local e assim obter informações valiosas sobre a natureza microscópica da desordem em ligas.

Em um cristal “ideal” (com simetria de translação) a função correlação local do fônon é infinita e assim os auto-estados do fônon são ondas planas. Isto leva às usuais regras de seleção para o espalhamento Raman em $\vec{K} \simeq 0$. Entretanto, introduzindo APF, o modo de correlação se torna finito originando uma relaxação

da regra de seleção em $\vec{K} \simeq 0$. Uma função de correlação Gaussiana $\exp(-2r^2/L^2)$ tem sido utilizado com sucesso para estimar a desordem estrutural. A intensidade Raman, $I(\omega)$, para uma frequência ω , pode ser escrito como [29]

$$I(\omega) \propto \int_0^1 \exp\left[\frac{-q^2 L^2}{4}\right] \cdot \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (3.7)$$

onde q é expresso em unidades de $2\pi/a$ e a é o parâmetro de rede, Γ_0 (por exemplo, $= 3,0 \text{ cm}^{-1}$ - largura total a meia altura do GaAs-*bulk*) e $\omega(q)$ é a dispersão do modo LO aproximado para [29].

$$\omega^2(q) = A + \{A^2 - B[1 - \cos(\pi q)]\}^{1/2} \quad (3.8)$$

onde $A = 4,26 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ e $B = 7,11 \times 10^8 \text{ cm}^{-4}$ para o GaAs. Esta aproximação descreve diversos materiais semicondutores

Para a heteroestrutura $In_xGa_{1-x}As/\text{GaAs}$, segundo Chuanyong [30], uma combinação do *stress* induz um *up shift* e o comprimento de correlação induz a um *down shift*, assim a frequência do modo LO GaAs-like ω_{cal} pode ser escrita como:

$$\omega_{cal} = \omega_0 - \beta\varepsilon\omega_0 + \Delta\omega \quad (3.9)$$

Parayanthal *et al* [29], na Figura 3.2, mostra a relação entre o Γ (largura a meia altura) e da razão assimétrica Γ_a/Γ_b , onde $\Gamma = \Gamma_a + \Gamma_b$, como função do comprimento de correlação L calculado pelas Equações 3.7 e 3.8. A linha pontilhada e a linha sólida foram calculadas para as relações de dispersão AlAs (L_1) e do GaAs (L_2), respectivamente.

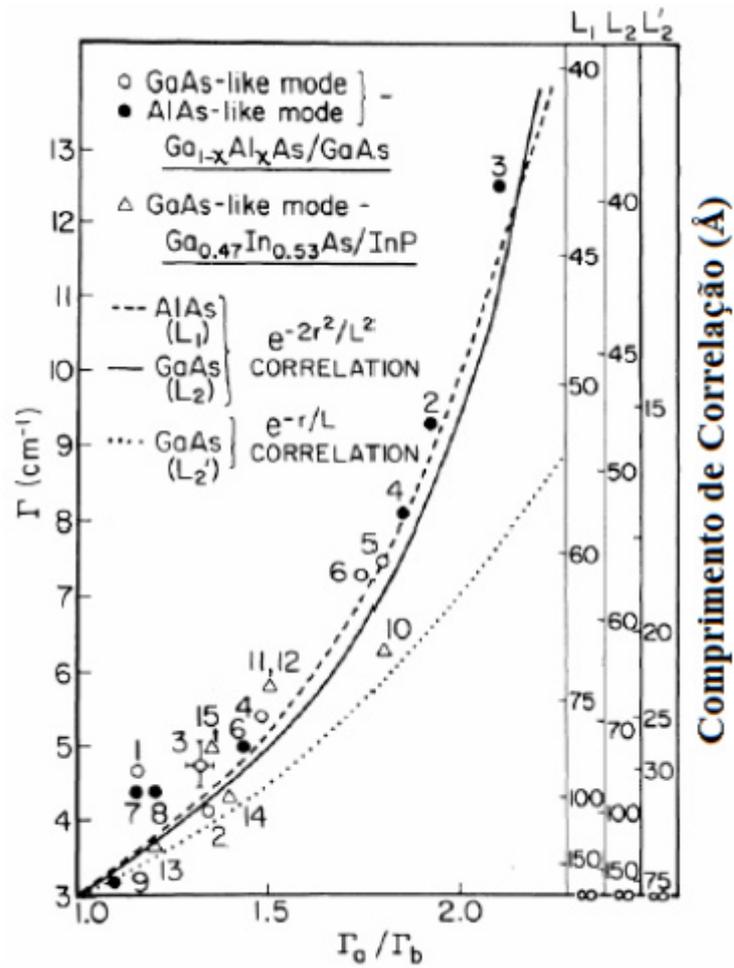


Figura 3.2: Relação entre Γ e a razão assimétrica Γ_a/Γ_b como função do comprimento de correlação L [28].

3.1.3 Plasmons

Em semicondutores dopados, as vibrações ópticas longitudinais da rede interagem com as oscilações coletivas dos elétrons livres e formam um modo acoplado denominado fônon LO-plasmon [31]. O acoplamento entre os fônons e os plasmons podem ser tratados com base na aproximação de fase aleatória (*random-phase*) da

função dielétrica

$$\epsilon_T(\omega) = \epsilon_\infty + \epsilon_{ph}(\omega) + \epsilon_{pl}(\omega) \quad (3.10)$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica de alta frequência, $\epsilon_{ph}(\omega)$ e $\epsilon_{pl}(\omega)$ são as contribuições do fônon e do plasmon na função dielétrica, respectivamente.

Varga [32], mostrou que no limite de grandes comprimento de onda, os elétrons de valência, as vibrações de rede e os elétrons de condução fazem uma soma de contribuições para a constante dielétrica total. Para $\vec{K} \simeq 0$ (centro da zona de Brillouin), a constante dielétrica será dada por:

$$\epsilon_T(0, \omega) = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_t^2}} - \frac{\omega_p^2 \epsilon_\infty}{\omega^2} \quad (3.11)$$

onde, ϵ_0 é a constante dielétrica estática, ω_t é a frequência do modo transversal (TO), ω_l é a frequência do modo longitudinal (LO), dado por $\omega_l = (\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2}\omega_t$, e ω_p é a frequência do plasmon, dado por $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m^*\epsilon_\infty$, onde m^* a massa efetiva dos portadores. Para ondas longitudinais, as frequências do sistema são dados pelas raízes da função dielétrica,

$$x^2 = \frac{1}{2} \left\{ \alpha + y^2 \pm [(\alpha + y^2)^2 - 4y^2]^{1/2} \right\} \quad (3.12)$$

onde, $x = \frac{\omega}{\omega_t}$, $y = \frac{\omega_p}{\omega_t}$ e $\alpha = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_l^2}{\omega_t^2}$

Mooradian *et al* [33], utilizaram a Equação 3.12 para graficar a frequência do fônon LO-Plasmon, de uma amostra de GaAs dopada, em função da concentração de portadores. Para isso, utilizaram os parâmetros $\omega_t = 268 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_l = 291 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_\infty = 11,3$ e $m^* = 0,07m_0$.

Analisando o gráfico, observa-se que a frequência do modo LO-Plasmon aumenta com o aumento da concentração de portadores.

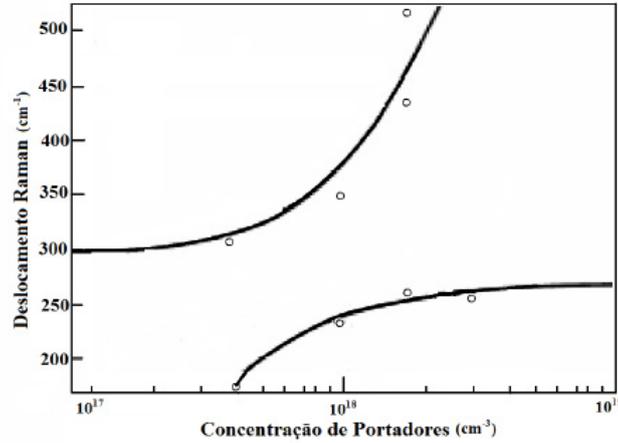


Figura 3.3: Interação do plasmon-LO-fonon no GaAs [33].

3.1.4 Modelo da Cadeia Linear

Para analisarmos os modos vibracionais de redes semicondutoras, será discutido o modelo unidimensional denominado “Modelo da Cadeia Linear” [34]. Este modelo tem sido usado com sucesso para mensurar, entre outras coisas, a influência do efeito de liga na frequência dos fônons. A discussão a seguir se restringirá a fônons que se propagam ao longo da direção [001] (direção de crescimento). Entretanto o modelo pode ser estendido a direções arbitrárias de propagação, desde que as condições apropriadas sejam satisfeitas. As interações são restritas aos primeiros e segundos vizinhos, deste modo, a equação de movimento na dinâmica de rede tem a forma:

$$-M_s \omega^2 u_{sn} = \sum_{s', n'} \mathfrak{S}_{ss'}^{nn'} (u_{s', n'} - u_{sn}) \quad (3.13)$$

onde u_{sn} é o deslocamento da coordenada do átomo tipo s na célula unitária na posição \vec{R}_n . \mathfrak{S} é a matriz das constantes de força. Na rede GaAs (*zinblend*), por exemplo, a estrutura consiste em planos de átomos do mesmo tipo s (A ou

B) perpendicular ao eixo cúbico [001], assim no caso especial da propagação dos fônons na direção [001], todas as coordenadas u_{sn} serão as mesmas para o sítio n na mesma camada i e, o problema pode ser reduzido para uma dimensão, no qual u_{sn} representa a amplitude do deslocamento do átomo tipo s na i -ésima camada.

O modelo da cadeia linear consiste de um arranjo linear alternando os átomo A e B com os primeiros vizinhos (A-B), com uma constante de força C , e com os segundos vizinhos com constantes D (para A-A) e E (para B-B), como mostrado na Figura 3.4:

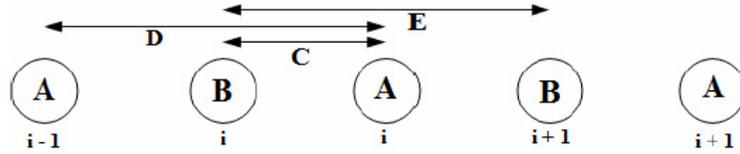


Figura 3.4: Cadeia linear para os átomos A e B, mostrando as constantes de força para os primeiro e segundo vizinhos.

Para descrever a rede, o átomo B é permitido ser de dois tipos, $s = 1$ ou 2, enquanto o átomo A somente pode ser de um tipo. As equações de movimento escritas explicitamente para o i -ésimo sítio B e para o átomo A, podem ser, respectivamente representadas por [34]:

$$\begin{aligned}
 (\omega_{ai}^2 - \omega^2)M_a u_{ai} &= C_1(P_{1i}u_{1i} + P_{1,i+1}u_{1,i+1}) + C_2(P_{2i}u_{2i} + P_{2,i+1}u_{2,i+1}) \\
 &+ D_1(P_{1,i+1}u_{a,i+1} + P_{1i}u_{a,i-1}) + D_2(P_{2,i+1}u_{a,i+1} \\
 &+ P_{2i}u_{a,i-1}), \tag{3.14}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\omega_{si}^2 - \omega^2)M_s u_{si} &= C_s(u_{ai} + u_{a,i-1}) + E_{s1}(P_{1,i+1}u_{1,i+1} + P_{1,i-1}u_{1,i-1}) \\
 &+ E_{s2}(P_{2,i+1}u_{2,i+1} + P_{2,i-1}u_{2,i-1}) \tag{3.15}
 \end{aligned}$$

onde M_A e M_s são as massas dos ânions e dos cátions respectivamente. P_{si} é a probabilidade de ocupação do sítio B pelo átomo do tipo s (com $P_{1i} + P_{2i} = 1$). Na

aproximação de modo local, este cálculo é apresentado como se segue. A coordenada u_{Bi} é escrita como uma soma ponderada das duas coordenadas u_{1i} e u_{2i}

$$u_{bi} = P_{1i}u_{1i} + P_{2i}u_{2i} \quad (3.16)$$

u_{si} representa as coordenadas dos átomos s tipo B na camada i . C_s são as constantes de acoplamento de forças entre os ânions com os primeiros vizinhos; D_s são as constantes de força entre os ânions e os segundos vizinhos. E_{ss} são as constantes de força entre os diferentes cátions nos planos de segundos vizinhos.

A partir das Equações 3.14 e 3.15, fazendo $\omega = 0$ e com $u_{ai} = u_{si} = cte$, obtém-se as frequências dos modos locais ω_{ai} e ω_{si} :

$$\omega_{ai}^2 M_a = (C_1 + D_1)(P_{1i} + P_{1,i+1}) + (C_2 + D_2)(P_{2i} + P_{2,i+1}) \quad (3.17)$$

$$\omega_{si}^2 M_s = 2C_s + E_{s1}(P_{1,i+1} + P_{1,i-1}) + E_{s2}(P_{2,i+1} + P_{2,i-1}) \quad (3.18)$$

As Equações 3.14 e 3.15 representam a resposta de uma cadeia unidimensional infinita; as equações podem ser restringidas tomando as soluções, correspondentes a um vetor de onda \vec{Q} , que satisfazem as condições de Bloch para as condições de contorno cíclicas, isto é, $u_{s,i+N} = \exp(2\pi i Q u_{si})$. Q é o vetor de onda reduzido, em unidades de $2\pi/na$, assim o vetor de onda real é $q = \frac{2\pi}{na}Q$, onde a é o parâmetro de rede de uma monocamada do *bulk* e n é o número de monocamadas na célula unitária da rede. As Equações 3.14 e 3.15 descrevem as equações de movimento acopladas de $3n$ variáveis u_{ai} , u_{1i} e u_{2i} fornecendo $3n$ soluções de modos normais do vetor de onda Q .

É conveniente simetrizar as equações de movimento definindo coordenadas normalizadas da forma $e_{ai} = u_{ai}\sqrt{M_a}$ e $e_{si} = u_{si}\sqrt{M_s P_{si}}$.

A utilização destas novas coordenadas transforma as Equações 3.14 e 3.15 em uma equação dinâmica, escrita na forma [34]

$$(D - \omega^2 I)\vec{e} = 0 \quad (3.19)$$

onde D é uma matriz acoplamento hermitiana $3n \times 3n$, I é uma matriz identidade e \vec{e} o deslocamento.

Pusep *et al* [35] utilizaram os parâmetros necessários para calcular os modos de vibração da liga $Al_xGa_{1-x}As$, e obtiveram uma excelente correspondência do modelo proposto com os dados experimentais coletados. Resultados estes que são mostrado na Figura 3.5.

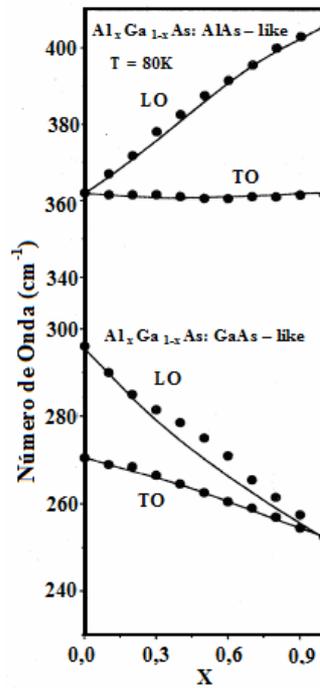


Figura 3.5: Dependência das frequências dos fônons ópticos da liga $Al_xGa_{1-x}As$ em função da concentração de Al [35].

3.1.5 Efeito do *stress* na frequência do modo LO

O *strain* produzido pelo descasamento da rede (*mismatch*) pode ser decomposto em duas partes: (i) Uma expansão hidrostática (compressão) (ε_h) e (ii) uma compressão ao longo da direção de crescimento (ε_s). O tensor *strain* em um sistema de coordenadas ortogonais \bar{x} , \bar{y} e \bar{z} , com \bar{z} na direção do crescimento, pode ser escrito segundo Inoki *et al* [36] por

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\Gamma \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{3}(2 - \Gamma)\varepsilon_p I + \frac{1}{3}(1 + \Gamma) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{pmatrix} = \varepsilon_h + \varepsilon_s \end{aligned} \quad (3.20)$$

onde, ε_p é o *strain* causado pelo descasamento da rede no plano, dado pela Equação 2.12, para o GaAsN. Assim, pode-se escrever ε_p , na forma

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{GaAs_{1-x}N_x} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} \quad (3.21)$$

O parâmetro Γ é um número positivo e adimensional que resulta da razão entre a deformação no plano e a deformação perpendicular ao plano. Este número pode ser calculado como uma combinação das constantes elásticas para qualquer direção.

O *strain* descrito na Equação 3.20 afeta tanto os estados eletrônicos quanto as vibrações da rede do semicondutor *bulk* [37]. Pode-se medir ε_p por meio de dados de espectroscopia sobre transições eletrônicas ou estados vibracionais. Relacionado ao último, o espalhamento Raman dos fônons LO, vibrando paralelo ao eixo de crescimento, tem sido amplamente utilizado para este propósito. O deslocamento da frequência Raman dos fônons ω_{LO}^0 do material *bulk* com relação aos fônons ω_{LO}

do material deformado , pode ser usada para medir o descasamento do parâmetro de rede, uma vez que eles são linearmente relacionados por [38]:

$$\frac{\Delta\omega_{LO}}{\omega_{LO}^0} = \frac{\omega_{LO} - \omega_{LO}^0}{\omega_{LO}} = -\beta\varepsilon_p \quad (3.22)$$

onde β é a combinação linear dos potenciais de deformação dos fônons \widetilde{K}_{ij} 's, os quais dependem da orientação de crescimento das amostras. Para a orientação [001], os valores de Γ e β estão apresentado na Tabela 3.1 e os valores numéricos para os diferentes \widetilde{K}_{ij} 's do GaAs [39] são listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Valores dos parâmetros Γ e β , na orientação[001] [39].

Direção de crescimento	Γ	β
[001]	$2\frac{C_{12}}{C_{11}}$	$\frac{-2(\widetilde{K}_{11}-\widetilde{K}_{12})(1+\Gamma)+(\widetilde{K}_{11}+2\widetilde{K}_{12})(2-\Gamma)}{6}$

Tabela 3.2: Potenciais de Deformação do Fônion para o GaAs *bulk* [39]

Potencial de deformação do fônion	
$K_{11} + 2K_{12}$	-6.54
$K_{11} - K_{12}$	0.70
K_{44}	-0.53

A expressão que resultará na variação da frequência fônion LO (ω_{LO}) em função da variação do parâmetro de rede, será dado pelas Equações 3.22, 3.21 e 2.12 resultando na Equação 3.23.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega_{LO}}{\omega_{LO}^0} &= \frac{\omega_{LO} - \omega_{LO}^0}{\omega_{LO}} = -\beta\frac{\Delta a}{a} = -\beta\frac{a_{GaAs_{1-x}N_x} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} \quad (3.23) \\ &= -\beta \left[f\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\frac{r_N - r_{As}}{r_{Ga} + r_{As}}\frac{x}{2} + (1-f)\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\frac{d_b - r_{Ga} - r_{As}}{r_{Ga} + r_{As}}\frac{x}{2} \right] \end{aligned}$$

onde β é dado pela Tabela 3.1 e as constantes C_{ij} pela Equação 2.7.

3.2 Espectroscopia de Fotoluminescência - PL

A luminescência em sólidos foi descoberta acidentalmente por Bolognian Vincenzo Cescariolo em 1603. A técnica de fotoluminescência (do inglês *photoluminescence* - PL) é uma ferramenta básica que permite a investigação dos níveis de energias em heteroestruturas semicondutoras tais como filmes finos, poços, fios e pontos quânticos. O estudo da luminescência ganhou um vigoroso impulso a partir de 1950, com a realização prática de lasers. A Fotoluminescência tem a vantagem da capacidade de poder discriminar entre espécies envolvidas em recombinações e poder fornecer informação simultânea sobre diversos tipos de centros de recombinação.

3.2.1 Aspectos Teóricos da PL

Este fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos da substância radiante. A recombinação de portadores faz parte de um processo que restaura o equilíbrio em um semicondutor previamente excitado. Os fótons incidentes são absorvidos, gerando assim pares elétrons-buraco, que em seguida se recombinam de forma radiativa e não-radiativa, sendo o primeiro o responsável pelo sinal de fotoluminescência. Abaixo será discutido alguns dessas recombinações.

1. Recombinação banda a banda: No intervalo de temperatura acima de 77 K o mecanismo primário de recombinação de portadores é do tipo banda a banda. A excitação é realizada pela incidência de luz com energia maior que o *band gap* do semicondutor, que cria pares elétron-buraco mediante a excitação de elétrons de seus estados fundamentais na banda de valência (BV) para níveis desocupados na banda de condução (BC). Cria-se então uma distribuição não térmica de elétrons-buracos, os quais relaxam, emitindo fônons, até que os elétrons atinjam o mínimo da banda de condução e os buracos o máximo da

banda de valência (termalização), assim o elétron retorna para seu nível fundamental recombinando com o buraco, e a recombinação radiativa gera um fóton (ver Figura 3.6).

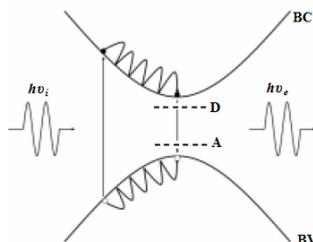


Figura 3.6: Representação dos processos de absorção, termalização e recombinação radiativa presentes em experimentos de PL. BC representa a banda de condução e BV a banda de valência.

- Os centros de recombinação em um semicondutor podem ser vistos como defeitos da rede, estados de superfície e interface ou impurezas introduzidas intencionalmente, provocando o surgimento de níveis eletrônicos no *band gap* do material. Neste processo de recombinação não-radiativa, um portador é capturado por um centro e seu excesso de energia produz vibrações no cristal. Dentro do *band gap* dos semicondutores, podem existir estados localizados (armadilhas), bem como estados de defeitos, também localizados, porém mais profundos dentro do *band gap* (Figura 3.7). Após a termalização dos portadores excitados, estes poderão ser armadilhados em estados localizados próximos às bordas das bandas de condução/valência e podendo recombinar-se de forma não-radiativa através de um centro de recombinação (estado localizado de defeito).

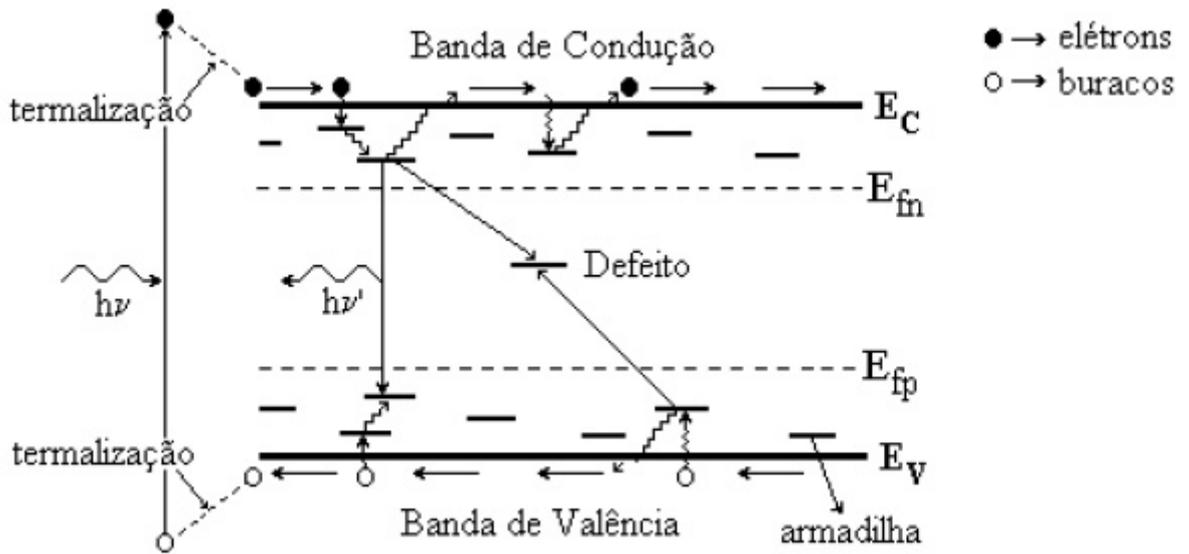


Figura 3.7: Ilustração do processo de excitação e recombinação de pares elétrons-buracos em um semicondutor, mostrando a termalização, a reemissão térmica e a recombinação, via emissão de fótons (direta) e via centro de recombinação (defeito).

O tipo de recombinação predominante depende da temperatura, bem como das características do material, tais como a densidade de defeitos dentro do *band gap*. Em geral, a recombinação radiativa é mais provável em baixas temperaturas, onde a mobilidade dos portadores é pequena. Se o material tem muitos defeitos, a recombinação não-radiativa prevalece.

A emissão de fótons, com energia $h\nu$, envolve a transição eletrônica de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado final $|f\rangle$, com energia $E_i > E_f$, onde estes fótons serão observados com energia dada pela diferença entre os dois estados ($E_i - E_f$). A transição radiativa ocorre em uma escala de tempo (τ_r) que é inversamente proporcional a probabilidade das transições ópticas (P), dada pela Equação 3.24.

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i|H(\nu)|f\rangle|^2 \delta(E_i - E_f \pm h\nu) \quad (3.24)$$

Esta equação é conhecida como a regra de ouro de Fermi [40] e $H(\nu)$ representa a

Hamiltoniana que descreve a perturbação sofrida pelo sistema.

Uma vez que a recombinação radiativa se dá pela aniquilação de dois portadores (elétron e buraco) ela também é denominada de recombinação bimolecular. Em semicondutores intrínsecos, nos quais as densidades de elétrons e buracos são iguais ($p = n$), a taxa de recombinação radiativa pode ser escrita da forma:

$$R_r = Bn^2 \quad (3.25)$$

onde B é o coeficiente de recombinação bimolecular.

3.2.2 Intensidade da PL em Função da Intensidade de Excitação e da Temperatura

Intensidade de Excitação

No regime estacionário, ou sob excitação contínua, e desprezando-se a difusão convencional, a taxa de geração de portadores (G) tende a se igualar à taxa total de recombinação de portadores. Para que ocorra a emissão de um fóton proveniente da aniquilação de um elétron com um buraco, os dois portadores têm de se encontrar. Assim, para um plasma ambipolar, no qual a densidade de buracos é igual à densidade de elétrons, é razoável supor que na situação de equilíbrio, entre geração e recombinação, a contribuição desta última depende da taxa de recombinação radiativa que, como já vimos, é proporcional a n^2 enquanto a da taxa de recombinação não-radiativa depende apenas de n , assim pode-se escrever G na forma $G = An + Bn^2$, na qual A e B representam os coeficientes de recombinação não-radiativa e radiativa, respectivamente.

Considerando que a intensidade de excitação (I) é constante e que a intensidade da fotoluminescência (I_{PL}) é proporcional ao quadrado da densidade de

portadores ambipolar ($I_{PL} \propto n^2$) ou, reversamente $n \propto I_{PL}^{1/2}$ a relação entre (I) e (I_{PL}) é dada por

$$I = A'I_{PL}^{1/2} + B'I_{PL} \quad (3.26)$$

O primeiro termo, se refere à recombinação não radiativa e o segundo termo está relacionado com a recombinação radiativa. Em gráficos *log-log* de $I_{PL}^{1/2}$ versus I , verifica-se que os termos não-radiativos e radiativos terão inclinação 1 e $\frac{1}{2}$, respectivamente.

Temperatura

Os principais parâmetros da fotoluminescência em materiais semicondutores tais como intensidade, posição do pico e largura de linha são bastante afetados pela variação da temperatura, visto que esta acarreta uma expansão da rede cristalina, um aumento na população de fônons, alteração do nível de Fermi, dentre outros. Para um material *bulk*, a dependência do *band gap* de energia com a temperatura pode ser aproximadamente descrita pelo modelo proposto por Varshni [41].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (3.27)$$

onde as constantes $E_g(0)$, α e β dependem do material estudado.

A eficiência da fotoluminescência em um semicondutor a altas temperaturas torna-se pequena, pois os portadores já não estão mais acoplados, devido à dissociação térmica dos éxcitons, e as taxas de recombinação não-radiativas de portadores aumentam com a temperatura.

Medidas de fotoluminescência em função da temperatura permitem determinar a energia de ativação térmica (E_a) necessária para os portadores confinados vencerem uma barreira de potencial. Para isto, é necessário fazer uma análise a

partir de um gráfico de Arrhenius [42] da dependência da intensidade de fotoluminescência (I_{PL}), a qual depende do número de portadores no estado confinado, com a temperatura (T) através de uma função do tipo [43]:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + be^{-E_a/k_B T}} \quad (3.28)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. O fator b é a razão entre o tempo de vida do portador na banda e o seu tempo de fuga para um centro não-radiativo.

3.2.3 Modelo *Band Anticrossing* (BAC)

Em 1992, Weyers *et al.* [5] observaram que ao se introduzir uma pequena quantidade de N no GaAs havia um significativo *redshift* da banda de emissão ou de absorção. Com o aumento da concentração de nitrogênio (x), esperava-se por um aumento do *band gap* da liga, uma vez que o *band gap* do GaAs é 1,42 eV e do GaN é de 3,2 eV. Contudo, constatou-se que com a introdução de pequenos percentuais de nitrogênio produzia-se uma significativa diminuição do seu *band gap*. Por exemplo, com a incorporação de 1% de nitrogênio na liga, ocorre um deslocamento de energia do *band gap* de 205 meV [44], à temperatura ambiente, e 250 meV à baixas temperaturas. Em contraste, para as ligas convencionais do grupo III-V, como $Ga_{1-x}In_xAs$, o desvio do *band gap* de energia a partir da relação linear $E_{Ga_{1-x}In_xAs}(x) = xE_{In} + (1-x)E_{Ga}$, geralmente é pequeno e bem descrita pela correção quadrática $\Delta E_g(x) = bx(x-1)$ com b da ordem 0,5 eV [1], onde b é o chamado coeficiente *bowing*. Os ajustes das medidas de redução do *band gap* do $GaAs_{1-x}N_x$ requer a introdução do coeficiente *bowing* $b(x)$, da ordem de 10-20 eV [45]. Essa discrepância sugere que, para GaAsN, a dependência do *band gap* de energia com a concentração de impurezas, diferem daquelas encontradas para as ligas

convencionais do grupo III-V. Para a liga $GaAs_{1-x}N_x$, Tisch *et al.* [46], utilizaram para o parâmetro b , a expressão:

$$b(x) = b_0 + b_1 e^{-x/x_1} + b_2 e^{-x/x_2} \quad (3.29)$$

onde $b_0 = 7,5$ eV, $b_1 = 21,1$ eV, $b_2 = 15,9$ eV, $x_1 = 0,26\%$ e $x_2 = 3,3\%$. A linha contínua na Figura 3.8 mostra a variação do *band gap* do $GaAs_{1-x}N_x$ dado pela Equação 3.29. A linha tracejada mostra uma estimativa do *band gap* à temperatura de 10K, baseado em dados à temperatura ambiente.

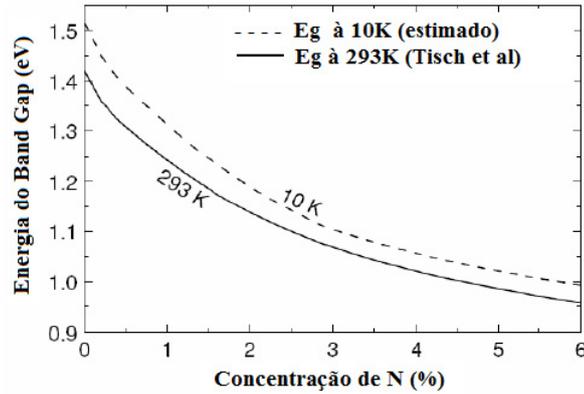


Figura 3.8: Energia do *band gap* do $GaAs_{1-x}N_x$, em função do percentual de nitrogênio na liga.

No entanto, até a pouco tempo havia poucas evidências experimentais para explicar a observada diminuição do *band gap* de energia com o aumento do teor de nitrogênio. Uma solução para este problema foi proposta por Shan *et al* [7], com o *Band Anticrossing Model - BAC*.

Segundo este modelo, o nitrogênio incorporado induz a formação de um nível de impureza (E_N) localizado em torno de 250 meV acima do mínimo da banda de condução da matriz de GaAs [9]. A Figura 3.9 (a) mostra o comportamento *anticrossing* entre o estado localizado do nitrogênio e a banda de condução do GaAs. O estado de energia induzido pelo nitrogênio (E_N) é distribuído por todo o espaço

recíproco com energia constante. A energia do estado E_N e a energia da banda de condução do GaAs $E_M(k)$ são representados na Figura 3.9 (a) pelas linhas tracejadas.

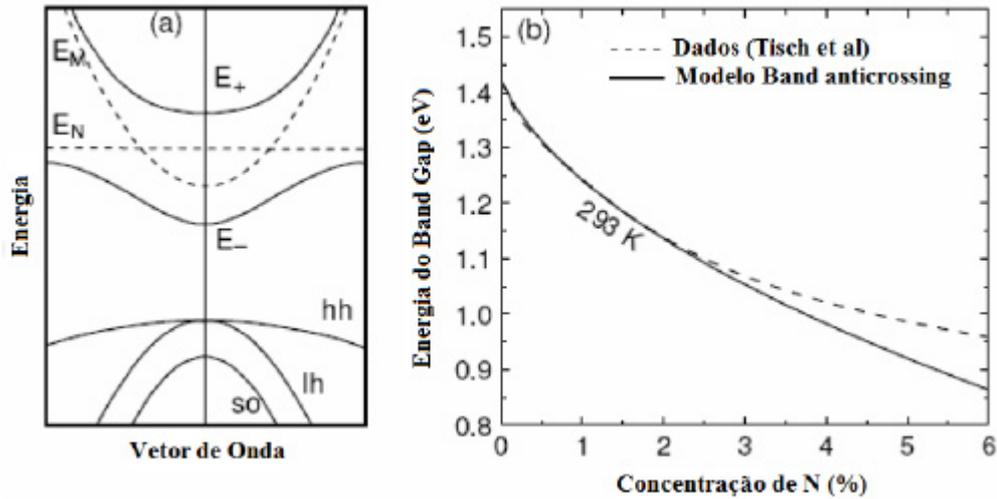


Figura 3.9: Esquema ilustrativo do modelo *band anticrossing* (a) Energia do *band gap* da liga $GaAs_{1-x}N_x$ em função da concentração de N (b).

Como resultado da interação *anticrossing* do nível E_N , causada pela perturbação induzida pelo N, com a borda da banda de condução da matriz GaAs, ocorre um desdobramento da banda de condução e uma sub-banda de energia, na liga $GaAs_{1-x}N_x$, foi observado, acima da banda de condução [7]. Tal sub-banda aparece acima do estado de energia E_N , e é denominado estado E_+ . O estado E_+ , desloca-se linearmente em direção a altas energias, com o aumento do percentual de nitrogênio. Uma segunda sub-banda também é observada localizada abaixo do mínimo da banda de condução, denominada E_- . Esta sub-banda se desloca para baixas energias a uma taxa semelhante ao deslocamento para mais altas energias da sub-banda E_+ , quando a quantidade de N aumenta. O modelo BAC descreve apenas o desdobramento da banda de condução. No modelo, pressupõe-se que a banda de valência permanece inalterada pela introdução do nitrogênio.

Uma vantagem do modelo BAC, é que ele fornece expressões analíticas simples para o desdobramento da banda de condução em função do percentual de N (x). As novas sub-bandas, E_- e E_+ , podem ser expressas por [7]

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left[E_N + E_M(k) \pm \sqrt{(E_N - E_M(k))^2 + 4C_{NM}^2 \cdot x} \right] \quad (3.30)$$

onde E_N é a energia do estado localizado do N, $E_M(k)$ é o valor do *band gap* do GaAs e C_{NM} é uma constante que descreve o acoplamento entre esses dois estados. Todas as energias são relativas ao máximo da banda de valência do GaAs *bulk*. A Figura 3.9 (b) mostra com uma linha sólida o *band gap* do $GaAs_{1-x}N_x$ em função do percentual de N, calculada com Equação 3.30, à temperatura ambiente, onde o *band gap* da liga será dado pelo valor E_- . Os valores utilizados para o E_N e C_{NM} foram 1,65 e 2,7 eV, respectivamente. O valor de $E_M(0) = 1,42$ eV foi utilizado para o *band gap* GaAs. A linha tracejada na Figura 3.9 (b) mostra as medidas do *band gap* do $GaAs_{1-x}N_x$ feitos por Tisch *et al* [46]. O modelo BAC descreve bem a redução do *band gap* de energia no intervalo de concentrações de nitrogênio abaixo de 4%, como mostrado na Figura 3.9. Acima desse percentual ocorre um desvio significativo da curva do modelo com os dados experimentais.

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais e Amostras

Este capítulo tem como objetivo descrever detalhadamente o aparato experimental utilizado neste trabalho, a estrutura das amostras e seu processo de crescimento.

4.1 Espectroscopia de Fotoluminescência

Nas medidas de fotoluminescência, as amostras foram acomodadas no interior de um criostato de fluxo, primeiramente com nitrogênio líquido, no qual a temperatura foi variada de 77 a 200 K. Para medidas de temperaturas ainda menores utilizou-se hélio líquido, onde as amostras foram mantidas a 7 K. Para o controle da temperatura, utilizou-se um controlador modelo LakeShore 321. A excitação foi realizada com um feixe de laser de Ar^+ sintonizado na linha 514,5 nm, o que corresponde a fótons com energia de 2,41 eV. A luz emitida pelo laser passa inicialmente por um filtro, que tem a finalidade de eliminar as linhas de plasma presentes no feixe. Em seguida o feixe de laser foi direcionado a um *chopper* com frequência de 170 Hz. O *chopper* tem a função de fornecer um sinal de referência para o amplificador *lockin*. O próximo elemento da montagem foi um filtro de densidade neutra, que tem por papel atenuar a potência do laser de excitação de 20 a 0,002 mW. Finalmente, o feixe foi direcionado para a amostra por espelhos apropriados e focalizados em sua

superfície por uma lente cilíndrica, gerando um *spot* de $0,025 \text{ cm}^2$. A luminescência gerada pela amostra foi coletada por uma lente biconvexa e focalizada na fenda de entrada de um monocromador simples, marca Spex de 0,5 m, equipado com grades de 600 linhas/mm. O sinal luminoso foi detectado e convertido em sinal elétrico por meio de um fotodetector de germânio (Ge), resfriado com nitrogênio líquido, instalado na fenda de saída do monocromador. Este sinal elétrico é então enviado a um amplificador síncrono *lockin* sintonizado na frequência do *chopper*, que o amplifica e o envia a um microcomputador. O PC também é responsável pelo controle da posição da rede de difração do monocromador, de modo que o resultado final é um espectro da intensidade de luminescência em função do comprimento de onda λ . A conversão de λ em energia é feita a partir das expressões $E = h\nu$ e $c = \lambda\nu$, fornecendo a relação $E(\text{eV}) = 12431,25/\lambda(\text{\AA})$. A Figura 4.1 ilustra o esquema do aparato experimental da PL.

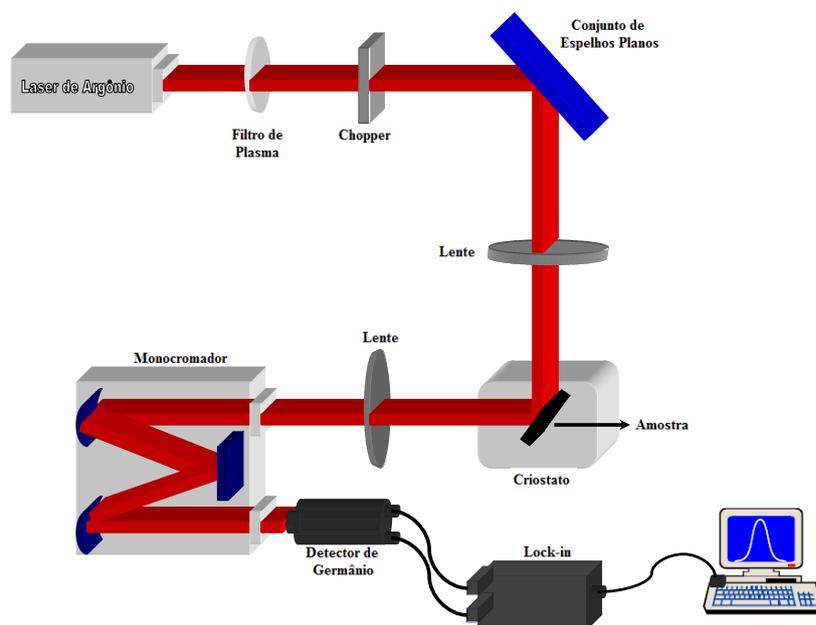


Figura 4.1: Diagrama esquemático da espectroscopia de fotoluminescência

4.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro triplo JobinYvon modelo T64000, e utilizado na configuração Micro-Raman. O nome da técnica tem origem no tamanho micrométrico do *spot* do laser focalizado na superfície da amostra. Na focalização do feixe foi utilizada uma objetiva 50X, o que resultou em um *spot* de aproximadamente $3 \mu\text{m}$ de diâmetro. Como fonte de excitação foi utilizado um laser de íons Ar^+ sintonizada na linha 514,5 nm, com potência de excitação de 20 mW. A luz proveniente das amostras foi coletada por uma objetiva e difratada em 3 redes de difração de 1800 linhas/mm. A luz resultante foi detectada por uma CCD (*Charged Couple Device*), de 2048 x 512 pixels, resfriada com nitrogênio líquido. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. A Figura 4.2 mostra um esquema do aparato experimental utilizado.

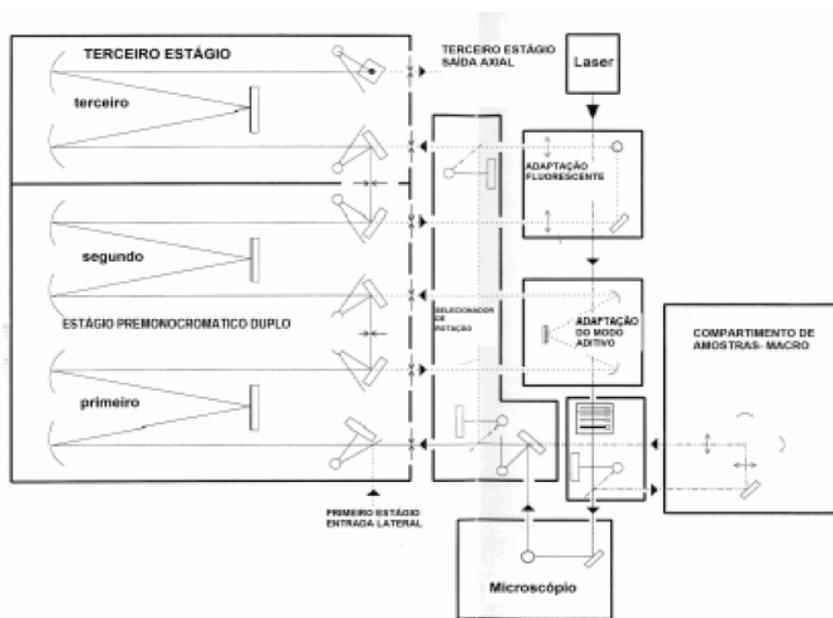


Figura 4.2: Diagrama esquemático do espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000

4.3 Amostras de $GaAs_{1-x}N_x$

As amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ investigadas neste trabalho, foram crescidas sobre substrato de GaAs [001] pela técnica de Epitaxia por Feixe Químico (*Chemical Beam Epitaxy - CBE*), utilizando o reator modelo Riber 32. Essas amostras foram crescidas no laboratório *Photovoltaics and Nanostructures*, da Universidade de Houston, Texas, nos Estados Unidos. Como precursor do grupo V foi utilizado o gás Arsina (AsH_3), que antes de chegar à câmara de crescimento, passa por uma célula de alta temperatura, denominada craqueador de baixa pressão. Para os organometálicos precursores do grupo III, foi utilizado vapor de trietilgálio ($(C_2H_5)_3Ga$ - TEG). O TEG é introduzido utilizando o hidrogênio como gás carreador através de um injetor de baixa temperatura. O nitrogênio (N_2) é injetado através do EPI Uni-Bulb e a fonte de plasma por rádio frequência opera a 13,56 MHz. Os vapores organometálicos, antes de entrarem na câmara de crescimento, passam ainda por uma célula de aquecimento. A função dessa célula é não deixar que os vapores se condensem na linha de transferência para a câmara de crescimento. Neste caso, não necessita-se de um craqueador, pois o craqueamento total das moléculas de organometálicos ocorre completamente a 300°C, e a temperatura do substrato no crescimento era de 460°C. Portanto, a quebra das moléculas de organometálicos ocorre na superfície do substrato. O crescimento das camadas epitaxiais de $GaAs_{1-x}N_x$ é precedida por uma camada de GaAs (*buffer*), não dopado crescido à 460°C. Para evitar a incorporação de nitrogênio não desejado na camada *buffer*, a radio-frequência foi desligada durante o crescimento dessa camada e somente foi religada antes do crescimento das camadas epitaxiais de nitreto diluído. Após o crescimento do GaAs, foi crescido o filme de GaAsN enquanto o fluxo do arsina foi continuamente enviado para a superfície do substrato. Parando o fluxo de TEG e simultaneamente desligando a rádio-frequência, o crescimento foi encerrado e aproximadamente uma camada de espessura de ~ 110 nm de $GaAs_{1-x}N_x$ foi depositada sobre o substrato.

Este estudo se focalizou nas propriedades ópticas e elétricas de dois conjuntos de amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ crescidos a 460°C . Após o crescimento um conjunto de amostras foi mantido como crescida e um segundo conjunto passou por um tratamento térmico a 830°C por 15 minutos. Cada conjunto tem 6 amostras, com as seguintes concentrações de nitrogênio: 1,44, 1,82, 2,61, 3,05, 3,10 e 3,70%. O crescimento foi monitorado em tempo real por difração de elétrons de alta energia por reflexão (RHEED).

Capítulo 5

Resultados e Discussão

O objetivo deste capítulo é apresentar e discutir os resultados das caracterizações elétricas e ópticas do dispositivo descrito no capítulo anterior. Inicialmente serão apresentados os resultados e a discussão das medidas de Espectroscopia Raman e em seguida os dados referentes a Espectroscopia de Fotoluminescência.

5.1 Espectros Raman do $GaAs_{1-x}N_x$

A Figura 5.1 mostra espectros Raman não polarizados, típicos de filmes de GaAs (a), dos filmes de $GaAs_{1-x}N_x$ como crescidas (não recozidas) (b) e das amostras recozidas (c), com $x = 0,037$ (3,7%). O espectro Raman da amostra de GaAs puro, apresenta dois modos intensos denominados LO_1 e TO_1 , os quais denotam os modos Longitudinais Ópticos (LO) e Transversais Ópticos (TO) localizados respectivamente em 291,8 e 268 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados com relação ao modo LO_1 . Os modos de segunda ordem do GaAs ($2LO_1$ e $2TO_1$) são também observados na região de 535 à 600 cm^{-1} .

Uma inspeção mais cuidadosa dos espectros Raman, no intervalo de frequências maiores que 300 cm^{-1} , revela a presença de bandas largas localizadas em 330, 360, 520 cm^{-1} . Esses modos têm suas origens na combinação de fônons ópticos do centro da zona de Brillouin (Γ) com fônons acústicos nas bordas da zona, são eles:

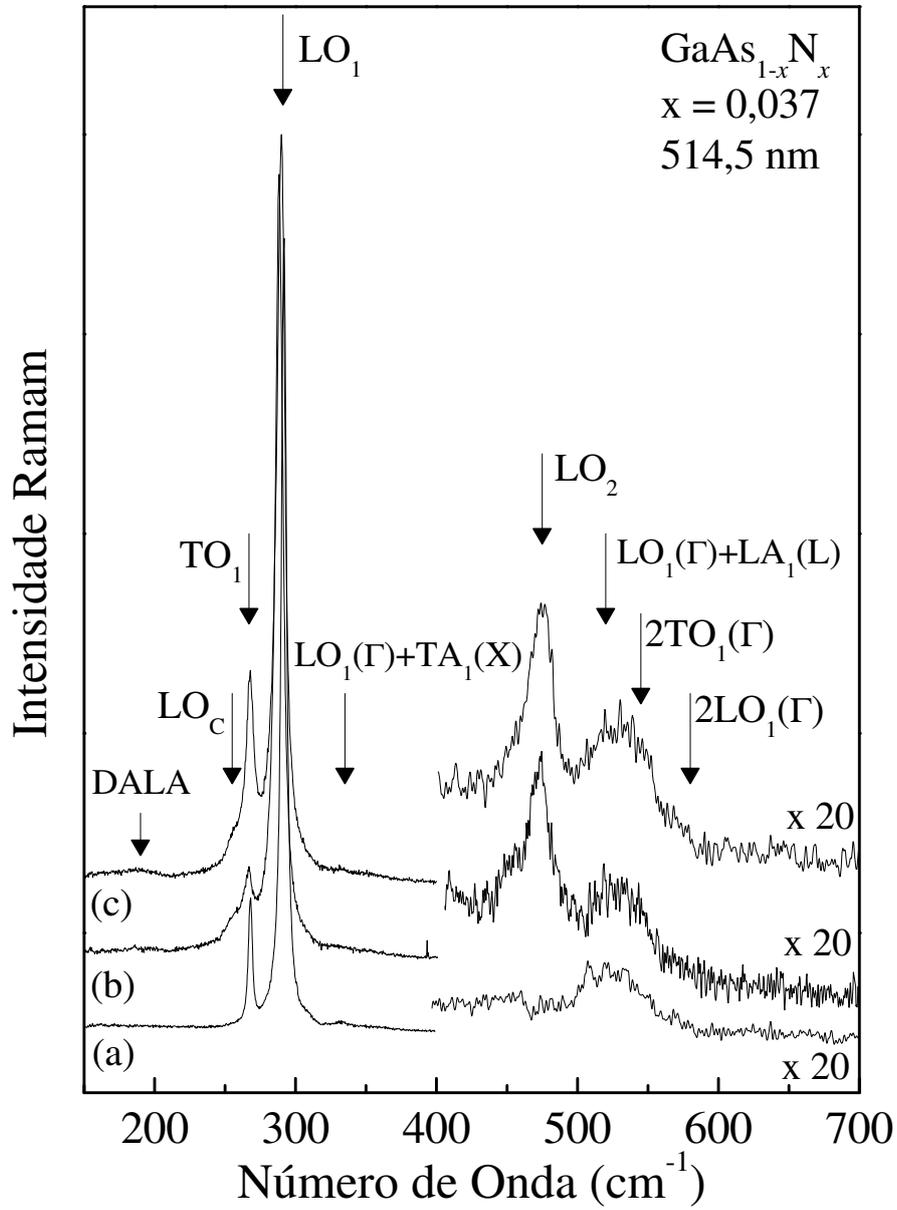


Figura 5.1: Espectro Raman à temperatura ambiente da GaAs puro(a), da liga de $GaAs_{1-x}N_x$ com $x = 0,037$ não recozida(b) e recozida(c).

$(TO_1(\Gamma) + TA_1(X))$, $(LO_1(\Gamma) + TA_1(X))$, $(LO_1(\Gamma) + LA_1(L))$, respectivamente [10]. Os espectros das amostras de GaAsN, apresentam, na região 150 - 400 cm^{-1} , características semelhantes ao GaAs convencional. Contudo é verificada, nesta região, a presença de duas novas estruturas, localizadas em 190 e 255 cm^{-1} . A banda larga em 190 cm^{-1} foi associada a fônons acústicos ativados por desordem (DALA). Em amostras com pequenas quantidades de nitrogênio, a intensidade da banda DALA é relativamente forte, o que indica um grande efeito de distorção da rede. A presença desta banda, entretanto, não significa necessariamente que as regras de seleção dos modos Raman ópticos não foram estritamente satisfeitas. Por exemplo, Kawamura *et al* [47] verificaram que esses modos estão presentes no espectro Raman de ligas AlGaAs, e mesmo assim as regras de seleção da estrutura *zincblende* são obedecidas. A presença do modo localizado em torno de 255 cm^{-1} foi discutido por Seong *et al*, [48] e de acordo com este trabalho, o surgimento desta banda está associado ao forte confinamento do fônons do tipo-GaAs próximos as bordas da zona de Brillouin. Por exemplo, em 244 cm^{-1} e 257 cm^{-1} , estariam os fônons LO(L) e TO(X) respectivamente [48]. Adicionalmente, um outro modo Raman, localizado em aproximadamente 475 cm^{-1} , aqui identificado como LO_2 , surge nos espectros das amostras com $x \neq 0$. Este modo foi associado ao modo óptico vibracional de ligações Ga-N (tipo-GaN). Alguns autores denominam este modo LVM (*Local Vibrational Mode*).

Nas Figuras 5.2 e 5.3 são mostrados os espectros Raman das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ tratadas termicamente, com diferentes concentrações de N (x_{XRD}), nas regiões dos fônons do tipo-GaAs e do tipo-GaN, respectivamente (x_{XRD} - Concentração de N medida por difração de Raios-X de alta resolução (HRXRD)). Os espectros das amostras como crescidas, aqui não mostrados, são semelhantes a estes. Para uma melhor análise, todos os espectros Raman foram ajustados com curvas Lorentzianas. Os dados obtidos desses ajustes estão mostrados nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6.

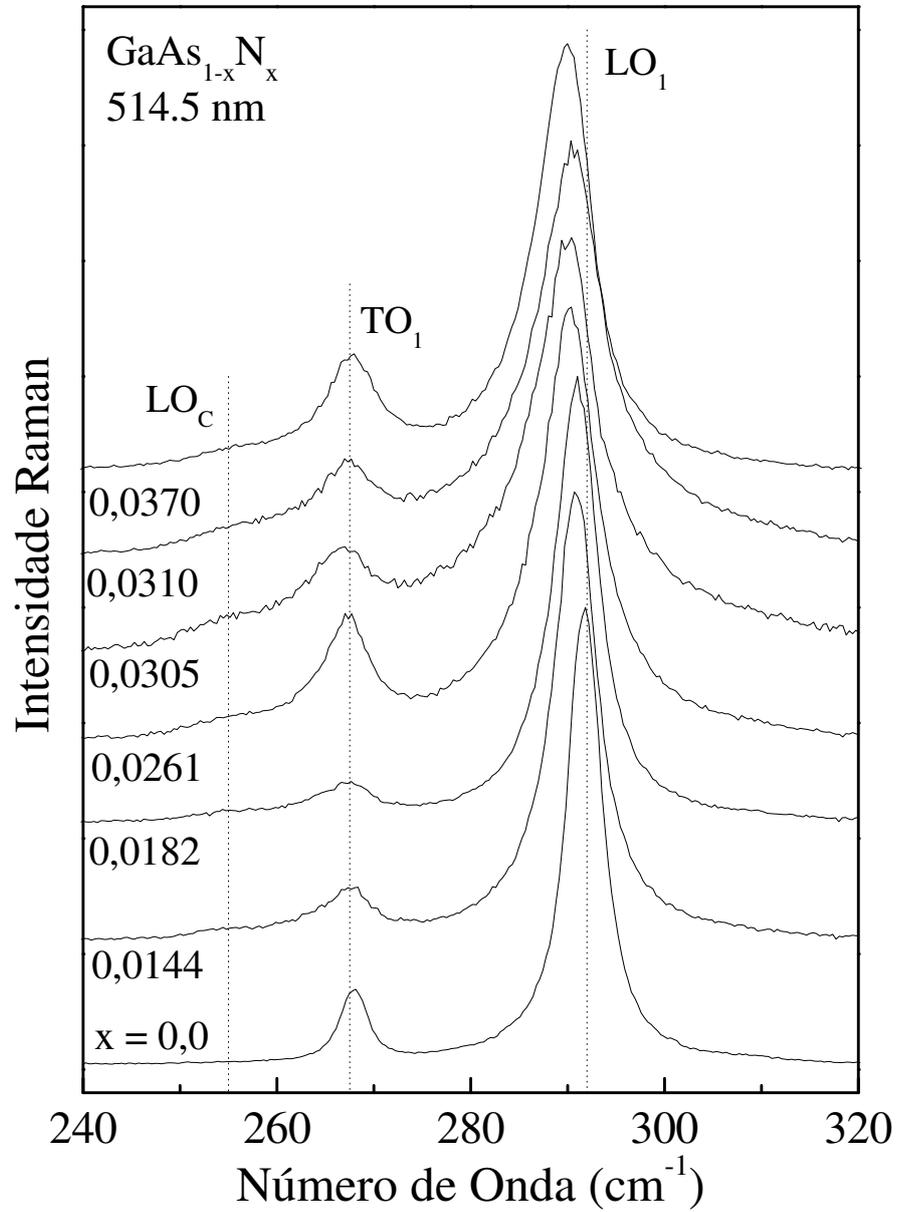


Figura 5.2: Espectros Raman das Amostras de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ recozidas, com diferentes x , na região dos fônons LO_1 e TO_1 do tipo-GaAs. É observado claramente um *redshift* da banda LO_1 .

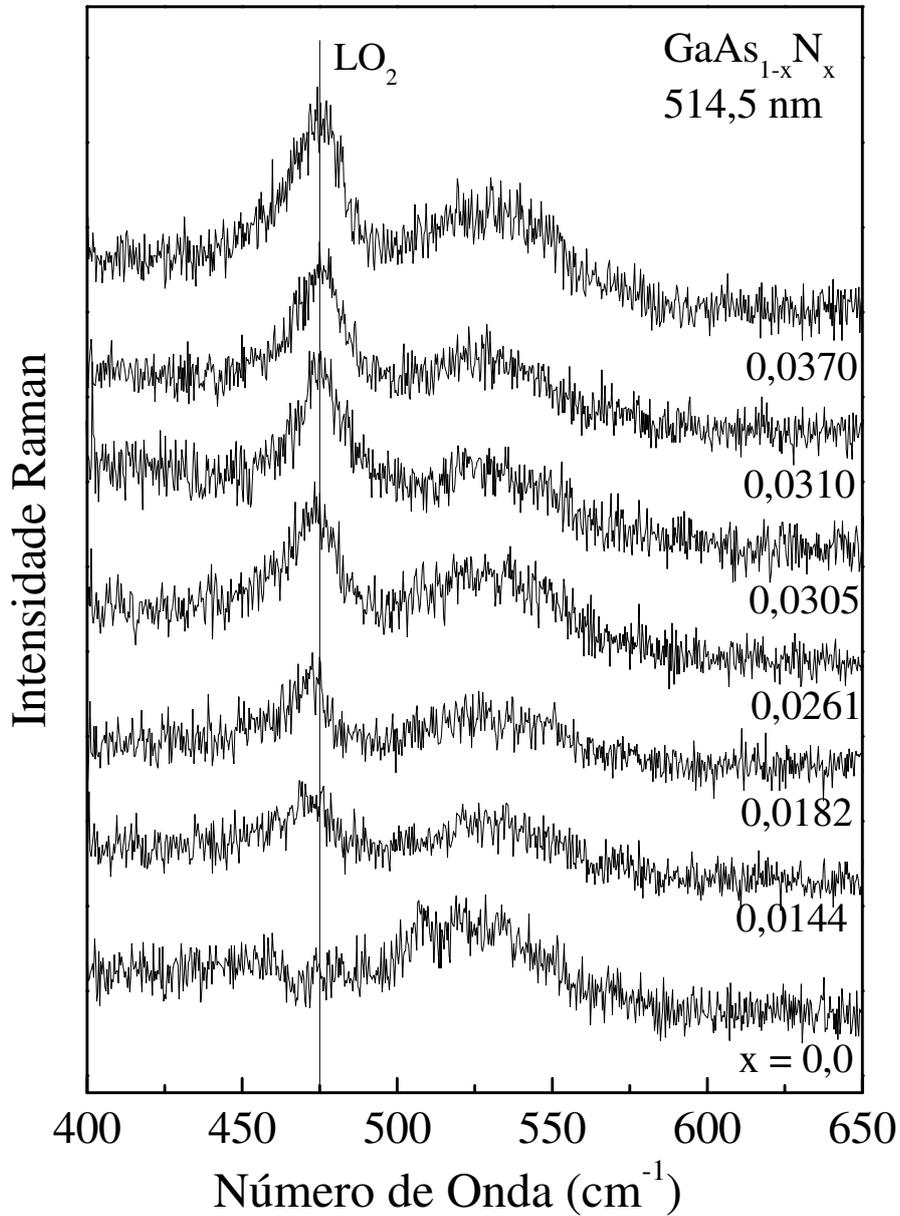


Figura 5.3: Espectros Raman das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$, recozida, com diferentes x_{XRD} , na região dos fônons LO_2 do tipo-GaN. É observado um *blueshift* e um aumento da intensidade da banda LO_2 , diretamente proporcional a x .

Em concordância com o relatado na literatura [49, 50] é observado que a intensidade integrada do fônon LO_2 (com relação ao fônon LO_1) aumenta linearmente com x_{XRD} . Esta evidência experimental pode ser usada para determinar a concentração de N nas amostras por meio da espectroscopia Raman (x_{Raman}). Uma vez que a intensidade integrada de uma linha Raman é proporcional ao número de osciladores correspondentes, a intensidade integrada do fônon LO_1 (I_{LO_1}) na liga $GaAs_{1-x}N_x$ é proporcional à composição de As ($1-x$), e a intensidade integrada do fônon LO_2 é proporcional à quantidade de N (x). Por essa razão, pode-se calcular o percentual de N das medidas Raman (x_{Raman}), como se segue [49]:

$$x_{Raman} = \frac{I_{LO_2}}{fI_{LO_1} + I_{LO_2}} \quad (5.1)$$

onde f representa a força de oscilador relativa à vibração do fônon LO_2 (LO-tipo GaN) com respeito aos fônons LO_1 (LO-tipo GaAs). Os valores calculados de x_{Raman} , usando Equação 5.1 como função de x_{XRD} , são mostrados na Figura 5.4. Em círculos vazios e sólidos são mostrados os dados das amostras como crescidas e recozidas, respectivamente. Para calcular o x_{Raman} , as intensidades integradas de ambas as linhas foram cuidadosamente determinadas pela adequada subtração da linha de base e de convolução dos picos. Um satisfatório ajuste linear foi obtido com $f = 1,4$, para ambos os conjuntos de amostras (como crescidas e recozidas). Este valor está próximo aos reportados na literatura [49, 50]. Apesar da dispersão dos pontos, não foram observadas diferenças significativas entre x_{Raman} , calculado para as amostras como crescidas e recozidas, sugerindo que não ocorre mudanças apreciáveis na população de N com o tratamento térmico. Estes resultados concordam com as medidas de HRXRD (não mostradas), nas quais não se verificaram quaisquer mudanças na população de N substitucional com o tratamento térmico.

O processo de recozimento, por sua vez, introduz notáveis diferenças nas

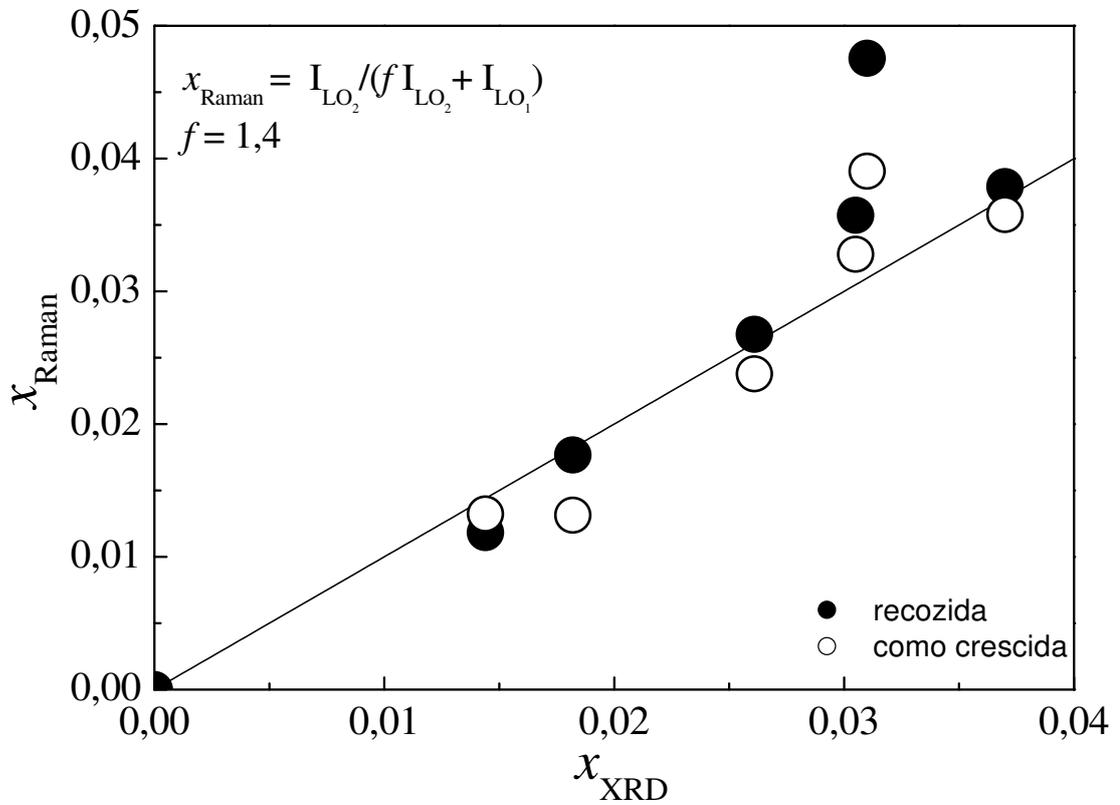


Figura 5.4: Valores de x_{Raman} , calculados usando a Equação 5.1, envolvendo a intensidade integrada dos fônons LO_1 e LO_2 , como função da concentração N determinada por difração de Raios-X (x_{XRD}).

características dos modos Raman tipo-GaAs e tipo-GaN. Na Figura 5.5 é mostrada a variação da intensidades do pico Raman LO_2 (I_{LO_2}), com relação a intensidade do modo LO_1 ($I_{LO_2}/(I_{LO_2} + I_{LO_1})$). Observa-se que a taxa de crescimento da relação $I_{LO_2}/(I_{LO_2} + I_{LO_1})$ das amostras recozidas é aproximadamente 4 vezes maior quando comparada com as amostras como crescidas.

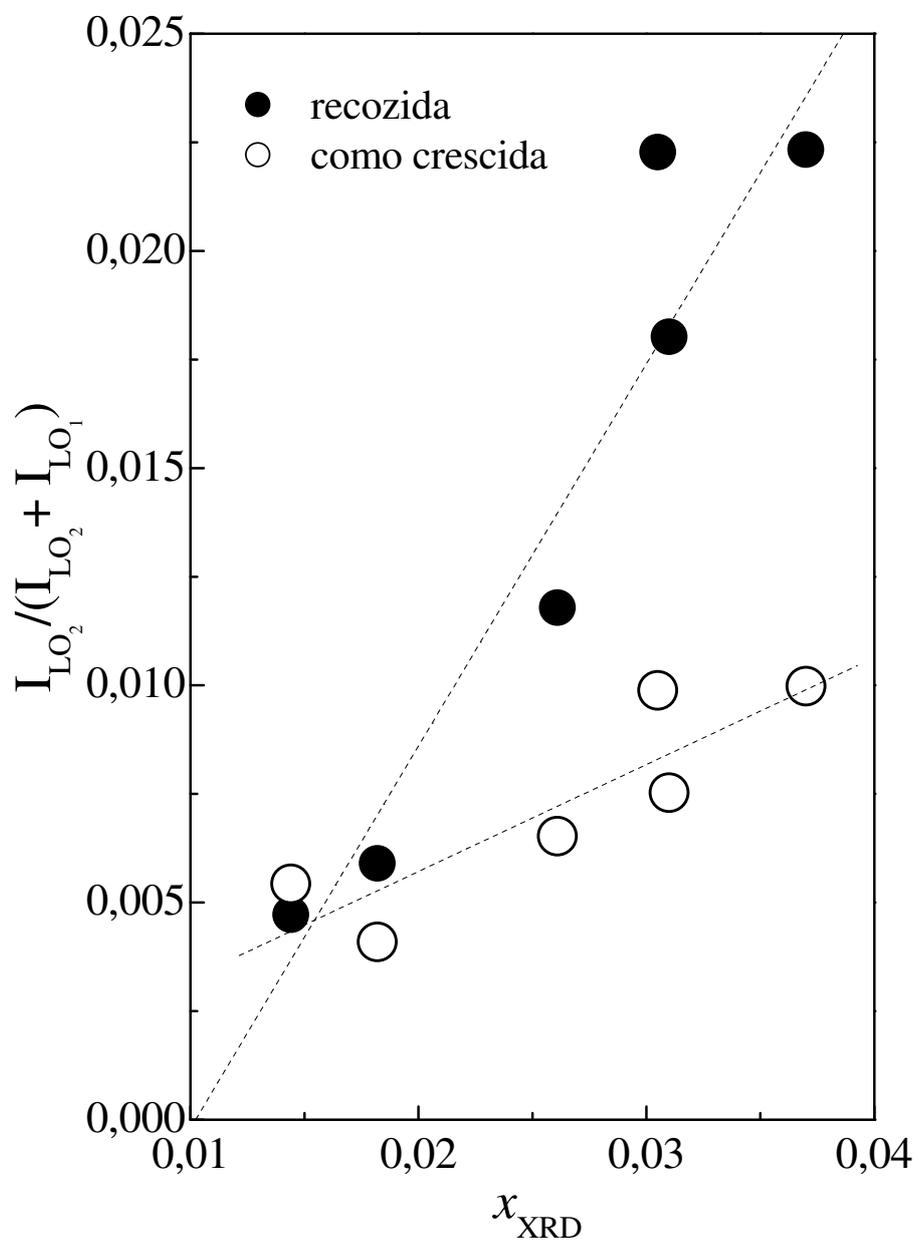


Figura 5.5: Relação entre a taxa $I_{LO_2}/(I_{LO_2} + I_{LO_1})$ com a concentração (x_{XRD}) nas amostras de $GaAs_{1-x}N_x$.

Nas Figuras 5.6 (a) e (b) são mostradas a evolução da frequência vibracional dos modos LO_1 e LO_2 da liga de $GaAs_{1-x}N_x$ com a concentração de N (x_{XRD}). A frequência do fônon LO_1 , das amostras como crescidas, mostram um significativo deslocamento para baixas frequências (*redshift*) com o aumento de x_{XRD} . Para as amostras recozidas, verifica-se que há uma redução do *redshift*, como mostra os círculos sólidos na Figura 5.6 (a). A análise da dependência da posição do pico com a concentração de N, do fônon LO_1 , para as amostras como crescidas, indica que os dados são bem descritos pela relação $d\omega/dx = -92,0 \pm 4,0cm^{-1}$ para $x_{XRD} < 4\%$. Este resultado é diferente do reportado no trabalho de Prokofyeva *et al.* [10], o qual encontrou $d\omega/dx = -136,0 \pm 10,0cm^{-1}$ para um filme de $GaAs_{1-x}N_x$. Esta diferença sugere que os agentes que levam a este deslocamento (efeito de liga, *strain*, etc) são diferentes.

Na Figura 5.6 (b) é mostrado a evolução do fônon LO_2 com relação a x_{XRD} . Os dados experimentais das amostras como crescidas mostram dois comportamentos distintos: para $x < 2\%$, os pontos experimentais evidenciam uma tendência similar aos pontos das amostras tratadas termicamente. Acima de 2% , um importante desvio do comportamento para baixas concentrações de N é observado. Para quantificar o comportamento dos dados experimentais para as amostras como crescidas, foram testados alguns modelos para ajustar os pontos e os resultados destes ajustes indicam que a relação polinomial - $3200x^2 + 300x + 465$ representa melhor os dados. Depois do tratamento térmico o conjunto dos dados experimentais mostram um aumento monotônico da frequência (Figura 5.6 (b)) que pode ser ajustado pela relação linear $276x + 465$. É importante notar que, como mostrado no gráfico inserido na Figura 5.6 (b), a extrapolação linear para $x = 1$ coincide perfeitamente com a frequência do modo LO do GaN cúbico ($741cm^{-1}$) [51].

Depois do recozimento, a inclinação da curva da variação da frequência com a concentração N, $d\omega/dx$, do fônon LO_2 é maior (~ 3 vezes) do que seu correspon-

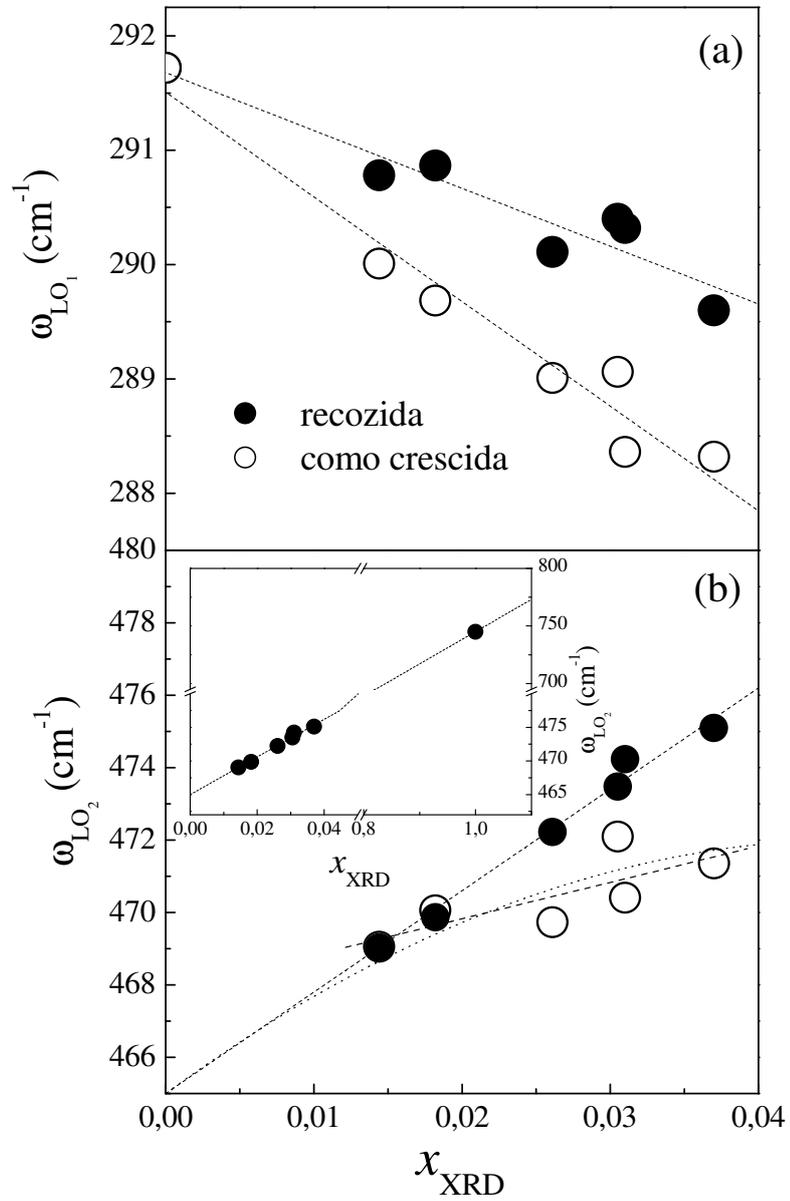


Figura 5.6: Evolução da frequência vibracional dos modos LO_1 (a) e do fônon LO_2 em função de x_{XRD} (b).

dente para o GaAs. Devido à natureza do modo local do fônon LO_2 , é razoável esperar que o efeito de liga na variação da frequência prevaleça sobre todos os outros efeitos. Além do mais, os *blueshift* observados para as amostras como crescidas e recozidas é intuitivamente esperado, uma vez que o modo LO_2 indiretamente contabiliza a população de N substitucional, no qual é proporcional a densidade de ligações Ga-N. A derivação do comportamento linear observado para a amostra como crescida (para $x > 2\%$) sugere a presença de pares N-N intersticiais em consistência com os dados do fônon LO_1 . Com o aumento da concentração de N, é esperado que houvesse um aumento da população de pares de N-N [52]. O alinhamento dos dados observados depois do tratamento térmico, sugere fortemente a completa aniquilação dos N intersticiais e a presença de somente N isolados em sítios substitucionais, em concordância com o esperado depois do processo de recozimento.

Explicações para os deslocamentos observados para a frequência do modo Raman denominado LO_1 não são triviais, visto que são muitas as causas para tal comportamento. Os principais deles são: Efeito de liga (variação da massa e das forças de ligação entre os átomos), variação no parâmetro de rede da camada crescida devido à introdução dos átomos de N (menor raio covalente), presença do substrato, efeito da dopagem não intencional na frequência vibracional dos fônons e efeito da quebra das regras de seleção devido a diminuição da ordem de longo alcance. Na verdade, a variação da frequência vibracional dos fônons LO é devido à soma de todos esses efeitos, alguns em maior grau que outros. A fim de esclarecer a influência de cada um deles no deslocamento Raman serão feitas a seguir algumas considerações.

Mensurar a influência do efeito de liga na frequência dos fônons, não é uma tarefa fácil. Um dos modelos mais simples usados para este fim, é o Modelo da Cadeia Linear - MCL (ver seção 3.1.4). Neste modelo, as frequências dos modos vibracionais são obtidos da solução das equações de movimento de um sistema do tipo Massa-Mola, e as interações são restritas aos primeiros e segundos vizinhos. No

MCL, apenas são consideradas as diferentes constantes elásticas das ligações entre os diferentes átomos presentes na rede, levando-se em conta as diferentes massas destes átomos. O MCL funciona muito bem para filmes de $Al_xGa_{1-x}As$ /GaAs, pois neste sistema a introdução do Al não modifica o parâmetro de rede, visto que o descasamento entre os parâmetro de rede do AlAs e do GaAs é de apenas 0.1%. Desta forma a camada de $Al_xGa_{1-x}As$ crescida, não sofre qualquer modificação de seu parâmetro de rede (ausência de *strain* epitaxial) e como conseqüência também não é influenciado pela presença do substrato de GaAs. Como resultado, o deslocamento Raman observado para o filme $Al_xGa_{1-x}As$, crescido sobre substrato de GaAs é devido somente às diferentes constantes elásticas e massas atômicas. Os resultados obtidos para o deslocamento Raman para um filme de $Al_xGa_{1-x}As$ são mostrados na Figura 3.5, da seção 3.1.4.

No caso dos filmes de $GaAs_{1-x}N_x$ crescidos sobre substratos de GaAs, tratados ou não termicamente, além do efeito de liga, também devem ser considerados os efeitos da diminuição do parâmetro de rede e do substrato de GaAs (*stress*) no deslocamento Raman, os quais podem ser determinados por meio do modelo discutido na Seção 3.1.5. De acordo com este modelo o deslocamento do modo Raman LO de um filme de $GaAs_{1-x}N_x$ crescidos sobre substratos de GaAs é dado pela Equação 3.23, reescrita abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega_{LO}}{\omega_{LO}^0} &= \frac{\omega_{LO} - \omega_{LO}^0}{\omega_{LO}} = -\beta \frac{\Delta a}{a} = -\beta \frac{a_{GaAs_{1-x}N_x} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} \\ &= -\beta \left[f \cdot \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \cdot \frac{r_N - r_{As}}{r_{Ga} + r_{As}} \cdot \frac{x}{2} + (1 - f) \cdot \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \cdot \frac{d_b - r_{Ga} - r_{As}}{r_{Ga} + r_{As}} \cdot \frac{x}{2} \right] \end{aligned}$$

A Figura 5.7 faz uma comparação entre o deslocamento Raman $\Delta\omega_{LO}/\omega_{LO}^0$ calculado com a Equação 3.23 e os dados experimentais obtidos neste trabalho. Como mostra a linha sólida na Figura 5.7, a contribuição do *strain* segue um com-

portamento linear com x_{XRD} , com taxa $(d\omega/dx)_{strain} \approx -81cm^{-1}$, menor que a observada para as amostras como crescidas. Contudo, uma clara redução do *redshift* do fônon LO_1 ($d\omega/dx = -50,6 \pm 7,4cm^{-1}$) é observada depois do tratamento térmico.

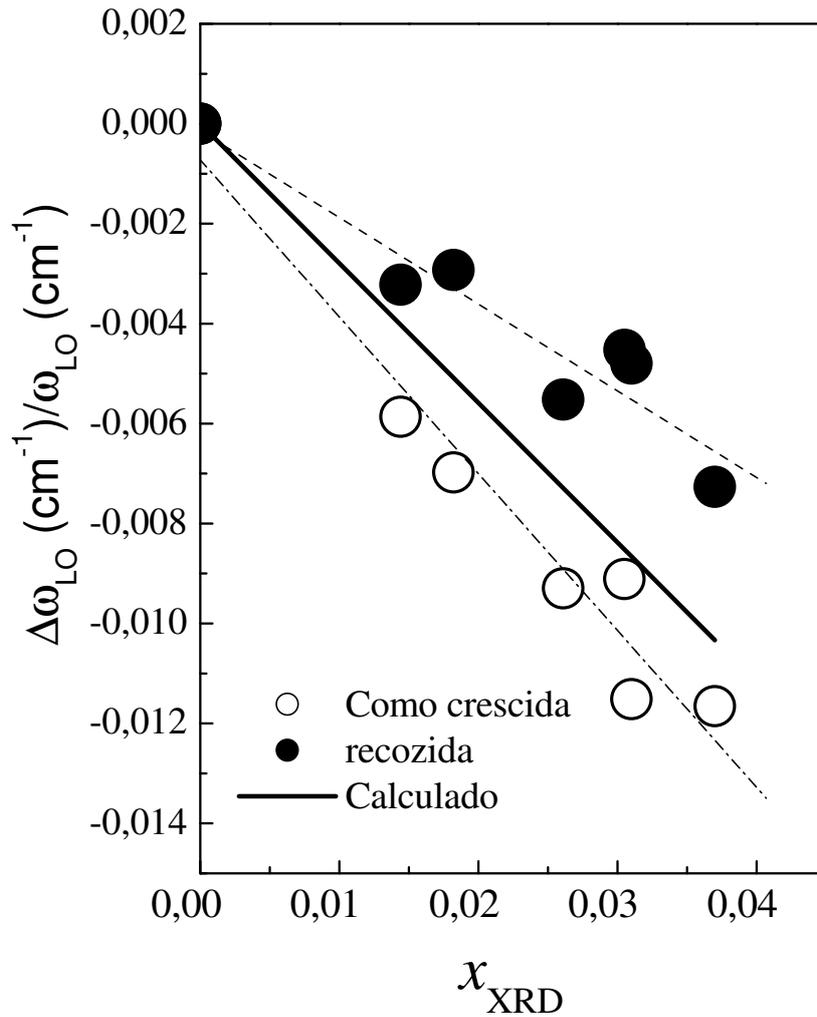


Figura 5.7: Deslocamento Raman $\Delta\omega_{LO}/\omega_{LO}^0$ calculado com a Equação 3.23 e os dados experimentais obtidos em função da concentração de N.

As altas taxas da variação do *redshift* observadas para ambos os conjuntos de amostras, indicam que tanto o *strain* quanto o efeito de liga tem uma significativa contribuição no deslocamento Raman. Contudo, resultados de HRXRD indicam que as amostras estudadas neste trabalho, estão completamente deformadas (*strain*), e que esta deformação não muda com o tratamento térmico. Isto significa que o tratamento térmico não altera de forma significativa a quantidade de N incorporado, como observado no trabalho de Francoeur *et al* [53]. Este resultado está em concordância com trabalhos anteriores, reportados para filmes de GaAsN, para o qual sugerem que a população intersticial de N é muito pequena comparada com quantidade de N substitucional, no intervalo de baixa concentração ($x < 0.3 \%$) [9, 52]. Por esta razão, o valor de x pode ser admitido o mesmo antes e depois do tratamento térmico, concordando com a análise de x_{Raman} discutida acima. Portanto, se a quantidade de N é a mesma, em ambos os conjuntos de amostras, se espera que a contribuição para a variação da frequência do fônon LO_1 , devido aos efeitos de liga e variação do parâmetro de rede na presença do substrato seja a mesma nos dois conjuntos de amostras. Conseqüentemente um mesmo *redshift* para a frequência do fônon LO_1 deve ser observado para os dois conjuntos [54, 55]. Portanto, os diferentes resultados, observados na Figura 5.7, não pode ser explicado por estes fatores. Ou seja, a redução da taxa observada depois de tratamento térmico não deve estar relacionada ao efeito de liga ou da variação do parâmetro de rede, assim será estudado a seguir outros fatores que devem determinar esta variação.

Medidas preliminares da densidade de portadores por efeito Hall de amostras de GaAsN, crescidas com os mesmos parâmetros e com $x \approx 1\%$, revelaram um nível de dopagem intrínseco para amostras antes do tratamento térmico de $n \approx 2 \times 10^{17} cm^{-3}$ [56]. Espera-se que a após o recozimento o nível de dopagem (tipo- n) seja reduzido o que está associada à aniquilação de defeitos relacionados ao N.

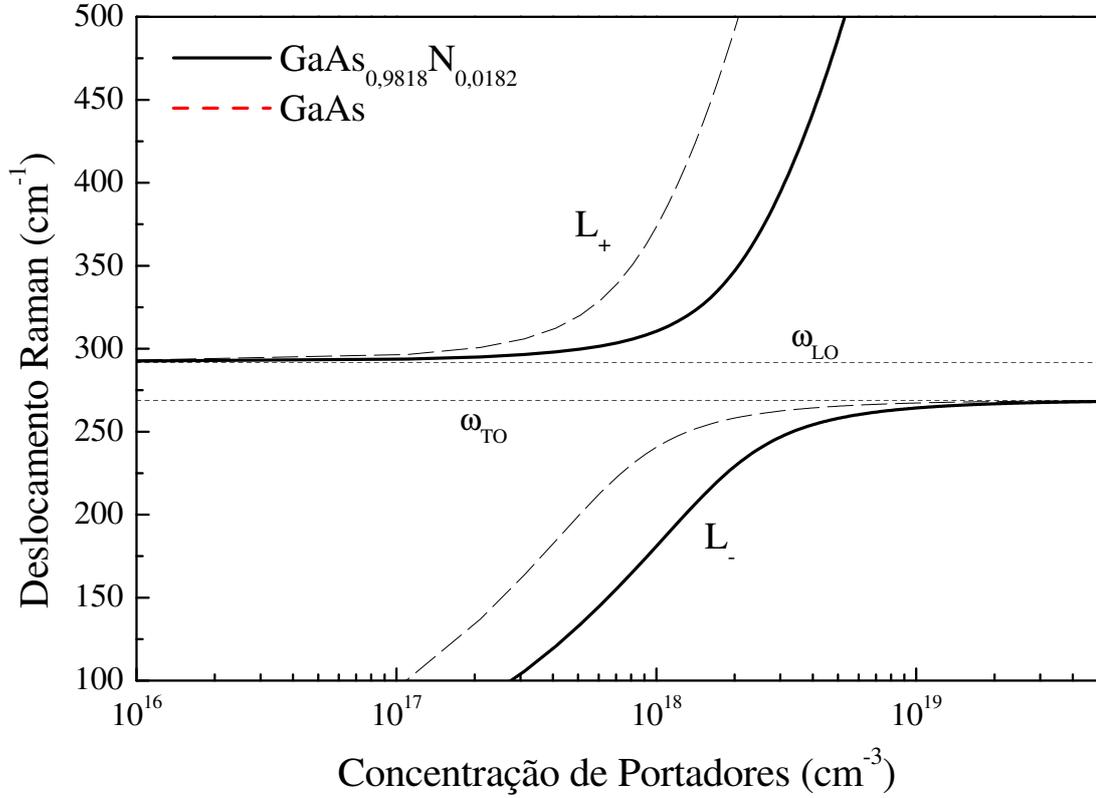


Figura 5.8: Frequências dos fônons LO-Plasmon em função da concentração de portadores para o GaAs puro e para o $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$.

Espalhamento Raman de Plasmons e fônons no GaAs tem sido reportado na literatura há muitos anos. Nestes trabalhos a interação entre os elétrons de condução/plasmons com os fônons longitudinais ópticos (LO) no espectro de GaAs foram verificados [31, 57]. De acordo com a teoria discutida na seção 3.1.3 a frequência da interação do fônon LO-Plasmon é dada pela solução da Equação 3.12. As frequências dos fônons LO-Plasmon em função da concentração de portadores para o GaAs puro e para o $GaAs_{0,982}N_{0,018}$ são mostrados na Figura 5.8. As linhas tracejadas (GaAs) foram calculadas usando a Equação 3.12, para $\omega_{TO} = 269\text{cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 291,8\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{\infty} = 11,3$ e $m^* = 0,07m_0$. No cálculo das linhas

sólidas ($GaAs_{0,982}N_{0,018}$) foram usados $\omega_{TO} = 269\text{cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 289,6\text{cm}^{-1}$, $\varepsilon_{\infty} = 11,3$ e $m^* = 0,18m_0$. Como pode ser observado na Figura 5.8 a frequência dos fônons LO-Plasmon (L_+) aumenta com a concentração de portadores. Uma vez que, nas amostras como crescidas, o nível de dopagem está associado à quantidade de defeitos relacionados à presença de N, é esperado que quanto maior o percentual de N, maior a frequência de L_+ . Portanto seria esperado um *blueshift* da frequência Raman com o aumento de x . No caso das amostras tratadas termicamente esse *blueshift* seria diminuído ou eliminado já que o nível de defeito e, portanto de dopagem, seria reduzido com o tratamento térmico.

De acordo com as medidas da densidade de portadores por efeito Hall e considerando a variação de x , das amostras como crescidas utilizadas neste trabalho, pode se estimar que a dopagem das amostras aqui investigadas varia da ordem de $2 \times 10^{17} - 5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Com base em cálculos, esta variação de dopagem causaria um *blueshift* (Figura 5.8) da frequência do fônons LO-plasmon da ordem de 3cm^{-1} . Esse *blueshift* seria bem menor para os casos das amostras termicamente tratadas. Uma vez que o deslocamento Raman resultante para os dois conjunto de amostras é a soma dos efeitos causadores do *redshift* (efeito de liga, menor parâmetro de rede e presença do substrato) aparentemente iguais para ambas os conjunto de amostras, com o *blueshift* (efeito de dopagem), em princípio verificado apenas para as amostras não recozidas, seria esperado que após tratamento térmico a taxa de variação da frequência do fônons LO_1 fosse menor para as amostras não tratadas termicamente quando comparada com o conjunto de amostras recozidas. No entanto, o que se observa é exatamente o contrário. Desta forma, outro fator, que será discutidos a seguir, deve contribuir para os resultados experimentais observados na Figura 5.7.

Outro importante fator que dever ser levado em conta na análise dos resultados é a desordem (composicional) da rede cristalina associada com a baixa temperatura de crescimento dos filmes de GaAsN. Como discutido na Seção 3.1.2,

no caso de um cristal perfeito, a condição de que um único fônon ativo no espectro Raman seja um fônon do centro da zona de Brillouin é uma consequência direta da completa simetria de translação dos íons por um vetor da rede de Bravais, o que impõe a conservação do momento total. No caso das ligas de GaAsN a introdução de átomos de N quebra a simetria de longo alcance, e com isso ocorre um relaxamento das regras de seleção do vetor de onda do fônon no centro da zona, fazendo com que contribuições fora do centro da zona de Brillouin ($\vec{K} \neq 0$) estejam presentes. Como resultado, os modos vibracionais Raman deslocam-se para menores energias (*redshift*), e tornam-se mais alargados. Como consequência, é esperado que no caso das amostras como crescidas, onde a desordem da rede cristalina é maior, haja um *redshift* da energia dos fônons ópticos LO com relação a uma amostra cristalina perfeita. Contudo, o grau de desordem e suas consequências, são esperados diminuir com o tratamento térmico devido a aniquilação dos defeitos pontuais [58, 59] e portanto a ordem de longo alcance nas amostras recozidas tende a ser recuperada, o que causa um aumento da energia vibracional, diminuindo o *redshift*. Explicando assim o fato da taxa de variação do deslocamento Raman ser menor para as amostras recozidas quando comparadas com as amostras como crescidas.

5.2 Fotoluminescência de Filmes Finos de $GaAs_{1-x}N_x$

Como os experimentos de fotoluminescência revelaram que as amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ como crescidas não apresentaram luminescência, os dados discutidos nesta seção se restringem às amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ tratadas termicamente. A ausência de PL nas amostras como crescidas provavelmente está associadas à predominância de recombinações por processos não-radiativos devido à presença de defeitos, tais como pares N-N intersticiais e anti-sítios As-N, os quais são eliminados com o recozimento.

Os espectros de fotoluminescência a 7 K, normalizados com relação à transição banda-banda do GaAsN, são mostrados na Figura 5.9. A maioria dos espectros, a esta temperatura, apresentam duas estruturas bem definidas. Os picos de maior energia são provenientes da transição banda-banda do substrato de GaAs. Os picos mais intensos, os quais mostram um decréscimo da energia do pico com o aumento da concentração de nitrogênio, originam-se das transições banda-banda do $GaAs_{1-x}N_x$. Em temperatura mais altas (acima de 100 K) novas estruturas, muito mais largas, surgem em torno de 1,0 eV. Estas bandas também estão relacionadas com a recombinação de portadores em níveis profundos do GaAs, provavelmente associados à vacâncias de Gálio [17].

Como pode ser observado na Figura 5.9, a amostra com $x = 3,1\%$ apresenta dois picos, localizados em 1,085 e 1,125 eV. O surgimento desses picos provavelmente indica a presença de dois percentuais diferentes de N, demonstrando assim a baixa qualidade dessa amostra. A assimetria do pico principal, presente nas amostras com $x = 1,44$ e $2,61\%$, também evidencia o efeito da desordem composicional no processo radiativo, como foi demonstrado na literatura para ligas de GaAsN [60] e GaAsP [61]. A presença de flutuações randômicas na composição da liga em tais materiais prejudica a borda da banda de condução/valência e causa a formação de “caldas” (*tails*) na densidade de estados que se estende para dentro do *band gap*.

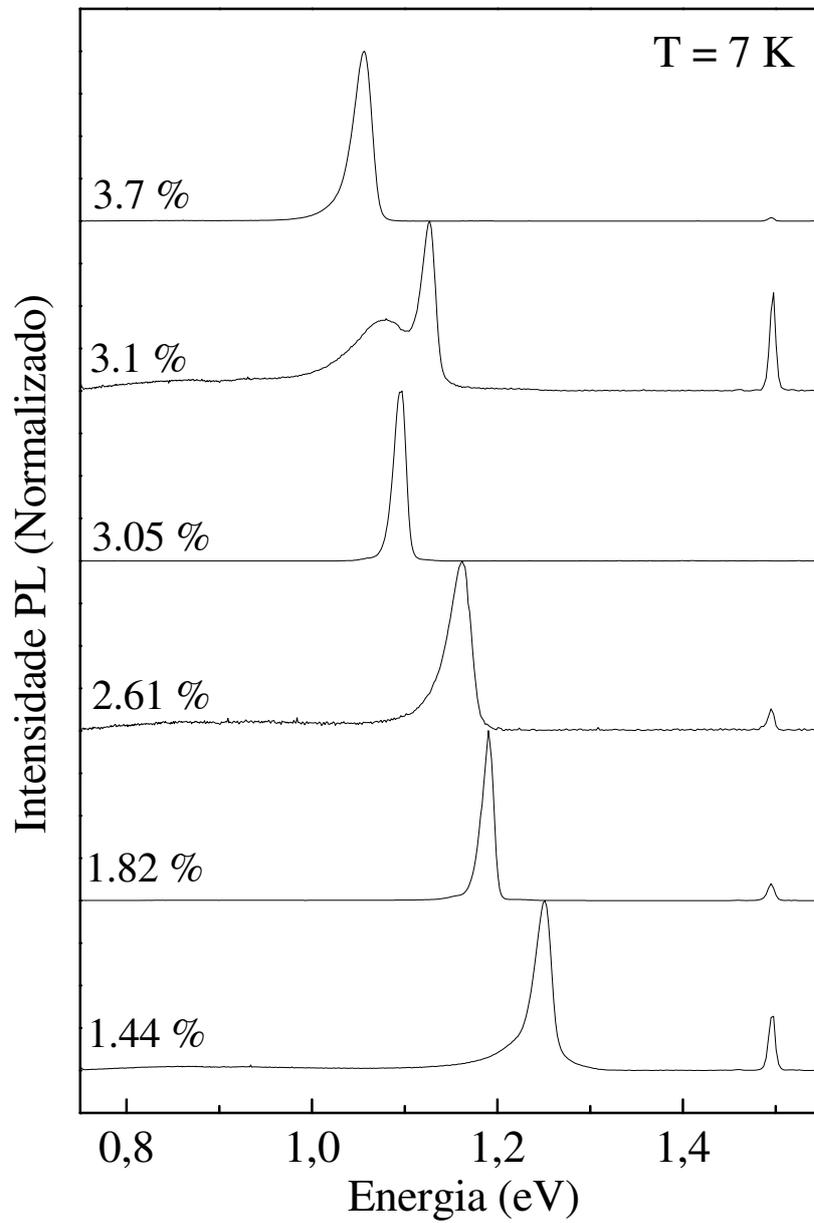


Figura 5.9: Espectros de fotoluminescência a 7 K, normalizados com relação à transição banda-banda do GaAsN.

Assim, para baixas temperaturas os portadores foto-gerados podem ser armadilhados por estes estados, localizados no *tail* da banda. A fotoluminescência observada é freqüentemente causada por recombinações de elétrons e buracos espacialmente separadas ou por recombinações de éxcitons armadilhados pela flutuação de potencial dentro da mesma região espacial [60].

A Figura 5.10 mostra a dependência da energia do pico de PL, das amostras aqui investigadas (estrelas sólidas) em função da concentração de N (x_{XRD}). Também é mostrado os valores calculados (linha sólida) obtidos a partir do modelo BAC (*Band Anticrossing*). Estes valores foram obtidos da Equação 3.30, reescrita abaixo:

$$E_- = \frac{1}{2} \left[E_N + E_{GaAs} - \sqrt{(E_N - E_{GaAs})^2 + 4C_{NM}^2 \cdot x} \right]$$

com $C_{NM} = 2,7$ eV é o elemento de matriz que descreve o acoplamento entre o estado localizado do N e o estado estendido da banda de condução, $E_{GaAs} = 1,52$ eV é o *band gap* do GaAs a temperatura de 0 K e $E_N = 1,67$ eV é a energia do estado localizado do nitrogênio no GaAs [9].

Deve ser notado que os filmes de GaAsN (~ 110 nm) crescendo sobre substrato de GaAs [001], utilizados neste trabalho, estão submetidos a tensões devido a redução do parâmetro de rede da liga de GaAsN com relação ao substrato de GaAs. A componente de tensão hidrostática do *strain* provoca a redução do *band gap*, enquanto a componente compressiva, reduz a simetria do sistema, removendo a degenerescência das energias da banda de valência em $\vec{K} \simeq 0$, causando assim um desdobramento em duas sub-bandas. Para um *strain* [001] biaxial, e dentro da aproximação de uma interação fraca *spin-orbit* ($\Delta E \ll \Delta_{SO}$), a transição da banda de condução para os estados $m_j = \pm 1/2$ e $m_j = \pm 3/2$, das sub-bandas de valência são descritos por [9]:

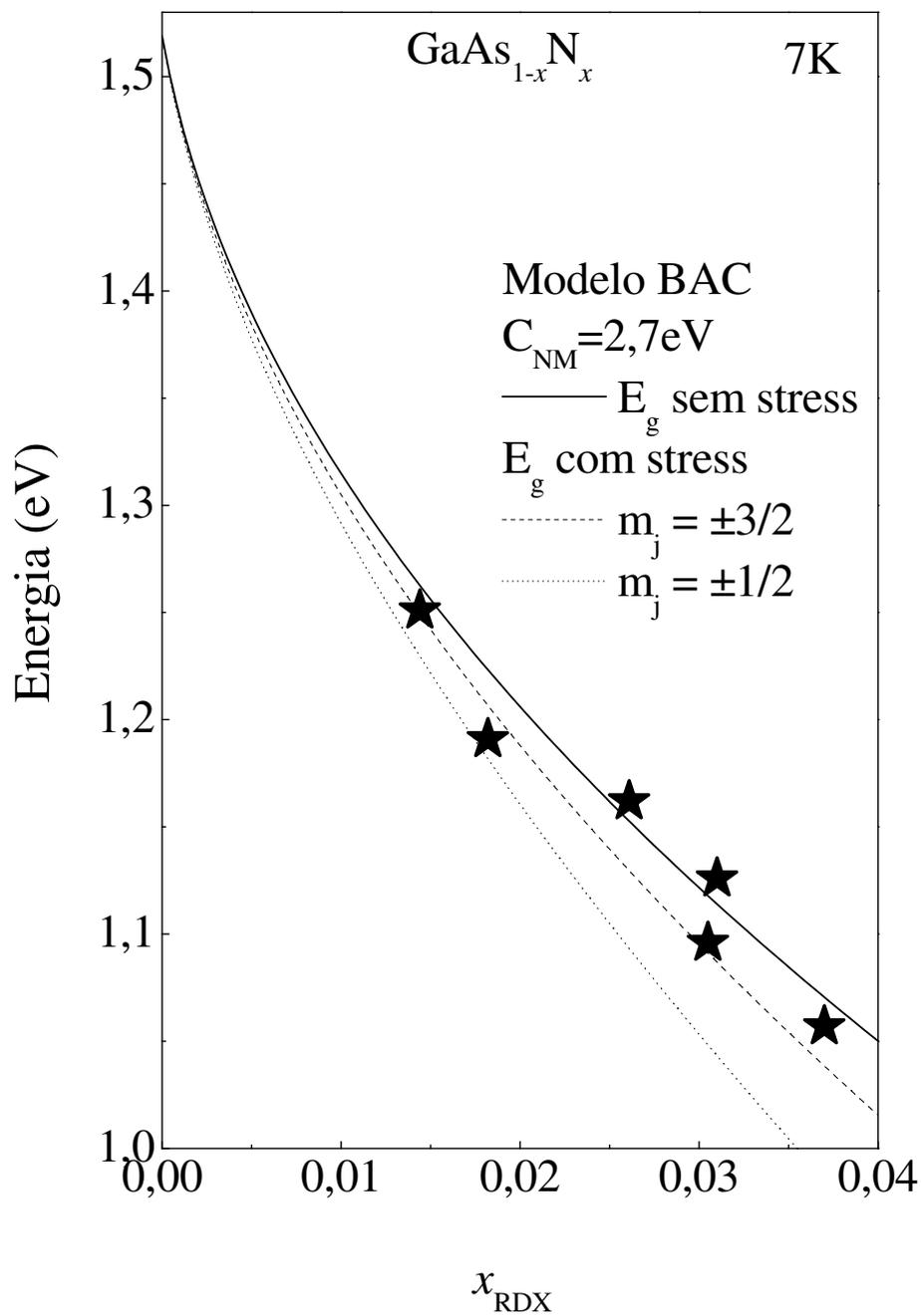


Figura 5.10: Dependência da energia do pico de PL, com a concentração x de nitrogênio (x_{RDX}).

$$E_{GaAsN_{\pm 1/2}} = E_-(k=0) + 2a_v \left(1 - \frac{C_{12}(x)}{C_{11}(x)}\right) \varepsilon - b \left(1 + 2\frac{C_{12}(x)}{C_{11}(x)}\right) \varepsilon \quad (5.2)$$

$$E_{GaAsN_{\pm 3/2}} = E_-(k=0) + 2a_v \left(1 - \frac{C_{12}(x)}{C_{11}(x)}\right) \varepsilon + b \left(1 + 2\frac{C_{12}(x)}{C_{11}(x)}\right) \varepsilon \quad (5.3)$$

onde a_v é o potencial de deformação hidrostáticos da banda de valência. Os parâmetros físicos da liga de GaAsN foram obtidos da combinação linear dos parâmetros do GaAs e do GaN (ver Tabela 5.1). Os valores de $C_{11}(x)$ e de $C_{12}(x)$ foram obtidos a partir da Equação 2.7. Apesar das medidas de espectroscopia de difração de Raios-X de alta resolução mostrarem que os filmes de GaAsN tratados termicamente não relaxaram após tratamento térmico, a comparação dos dados experimentais de PL com os valores do *band gap* do GaAsN, calculados pelo modelo BAC sugerem que as amostras aqui estudadas estão parcialmente relaxadas.

Tabela 5.1: Parâmetros da estrutura *zincblende* utilizados para calcular o *strain* que induz o desdobramento da banda de valência na liga GaAsN [9].

Parâmetros	GaAs	GaN
a (nm)	0.565	0.450
a_v (eV)	2.0	5.2
b (eV)	-1.7	-2.2
Δ_{so} (eV)	0.341	0.017

Como a emissão de fotoluminescência dos estados localizados geralmente tem um comportamento térmico característico [61], medidas de fotoluminescência em função da temperatura (77 - 200 K), para as amostras com $x = 1,44$, $1,82$ e $3,05\%$, foram realizadas. Estas medidas são mostradas na Figura 5.11. No intervalo de temperaturas mais altas, os picos de fotoluminescência visivelmente se desdobram. Isso ocorre devido ao rápido decréscimo de intensidade do pico principal (de mais alta energia) de modo que a “calda” ao lado da mais baixa energia torna-se relativamente mais intenso com o aumento da temperatura. Este comportamento ainda não está totalmente esclarecido, de modo que, para simplificar a análise dos dados aqui apresentados, os picos da transição banda-banda das amostras de GaAsN serão tratados como se fossem apenas um e, portanto, o desdobramento não será considerado nas análises a seguir. Futuramente pretendemos investigar este efeito com mais detalhes, para isso serão realizadas medidas de PL com maior resolução espectral e em maiores intervalos de temperatura.

Como pode se verificar na Figura 5.11, há um decréscimo da intensidade da PL com o aumento da temperatura. Este comportamento pode ser explicado considerando-se que, com o aumento da temperatura os portadores armadilhados dentro dos estados localizados podem ser termicamente ativados, recombinando-se de forma não-radiativa. Como a energia de ativação térmica depende da energia dos estados localizados, o aumento da temperatura pode causar um aniquilamento (*quenching*) da fotoluminescência para um grau correspondente a sua energia de localização, levando a um forte *redshift* do máximo da fotoluminescência (ver Figura 5.11). Com o objetivo de investigar esses comportamentos, todos os espectros foram ajustados com curvas gaussianas, de onde foram extraídas as energias e as áreas dos picos de PL (PL integrada). Os dados referentes às amostras com $x = 1,44$, $1,82$ e $3,05\%$ são apresentados nas Figuras 5.12.

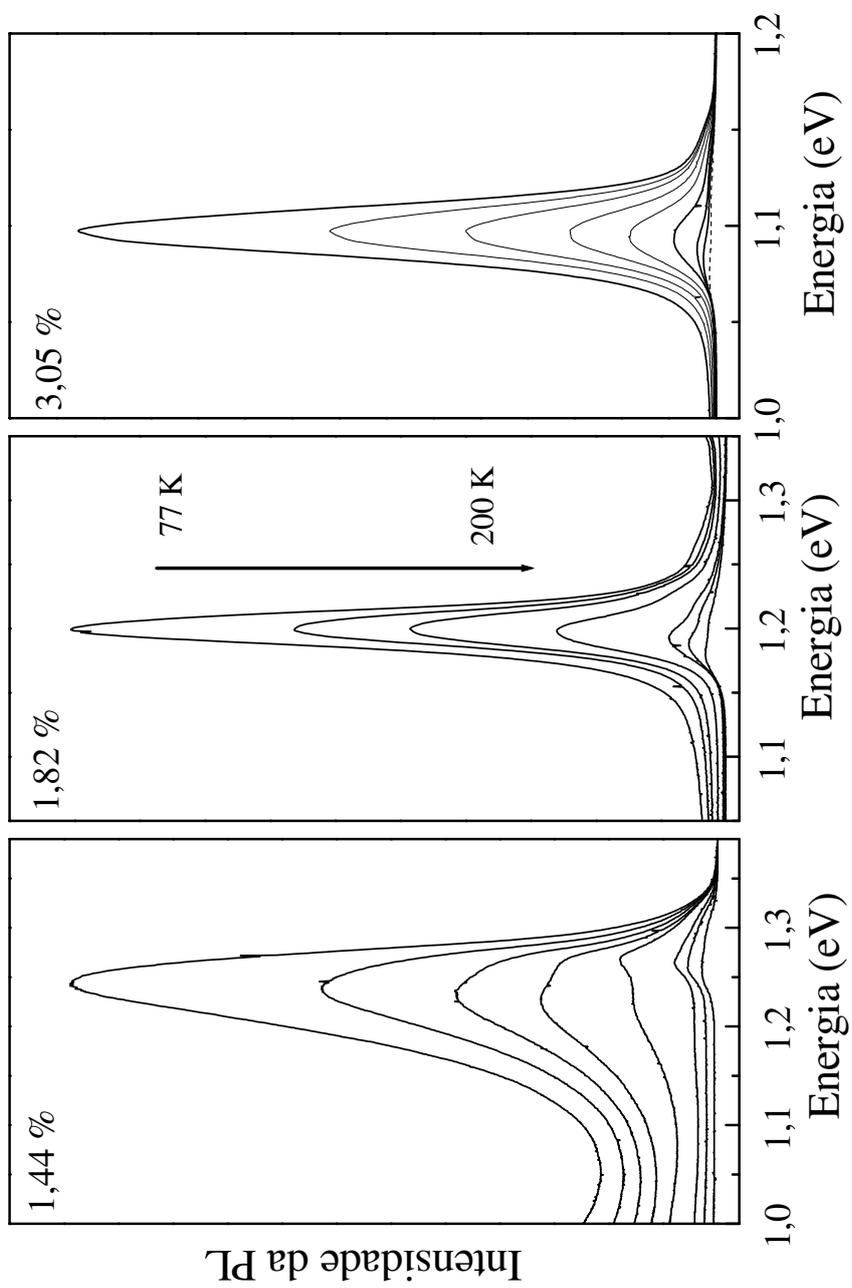


Figura 5.11: Espectros de PL em diferentes temperaturas das amostras de $GaAs_{1-x}N_x$ com $x = 1,44, 1,82$ e $3,05$ %.

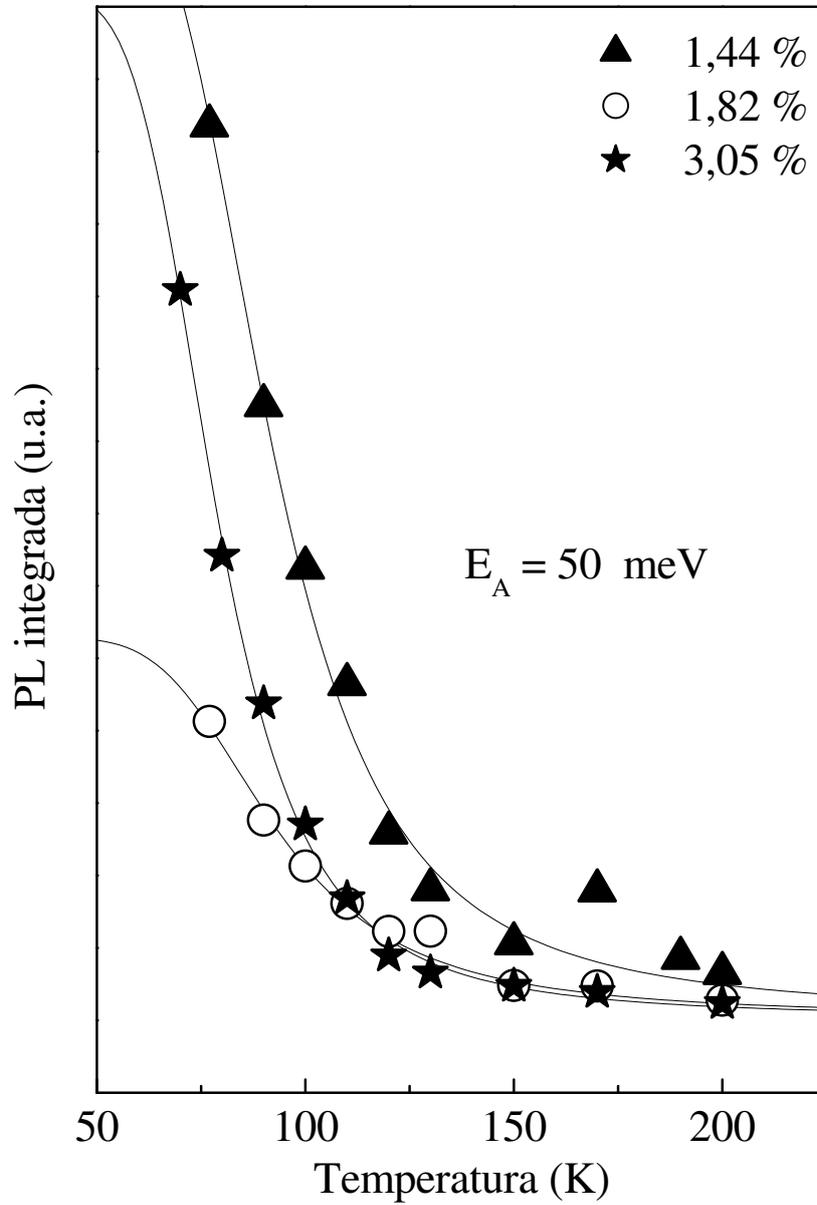


Figura 5.12: PL integrada das amostras $GaAs_{0,9856}N_{0,0144}$, $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$ e $GaAs_{0,9695}N_{0,0305}$ em função da temperatura.

A Figura 5.12 mostra a variação da intensidade da fotoluminescência integrada em função da temperatura. A dependência da intensidade da PL com a temperatura em heteroestruturas do grupo III-V, com baixa densidade de defeitos, é usualmente descrita pela Equação fenomenológica 3.28 [43], reescrita abaixo.

$$I_{PL}(T) = \frac{I_0}{1 + Ce^{-E_a/k_B T}}$$

na qual I_0 é a intensidade da PL em $T = 0$ K, C é a razão entre o tempo de vida do portador na banda e o seu tempo de fuga para um centro não-radiativo e E_A é a energia de ativação térmica para o centro não radiativo. As linhas sólidas na Figura 5.12 representam o melhor ajuste obtido pela Equação 3.28. As energias de ativação térmicas obtidas dos ajustes foram de cerca de 50 meV para as três amostras estudadas. Este valor é próximo aos 60 meV encontrado para a energia dos estados localizados do GaAsN estudado por Buyanova *et al* [60].

A Figura 5.13 mostra a variação da energia do *band gap* das amostras $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$ e $GaAs_{0,9695}N_{0,0305}$, assim como do substrato de GaAs com o aumento da temperatura. É verificado que a taxa de decréscimo do *band gap* das amostras de GaAsN é menor que a encontrada para a variação do *band gap* do GaAs. As diferenças entre a energia do *band gap* das amostras de GaAsN e do GaAs, no intervalo de 77 a 200 K, varia de 24 para 47 meV. Este comportamento pode ser melhor entendido com o modelo BAC, o qual foi aplicado para descrever a dependência da energia do *band gap* com a temperatura. No modelo foi considerado que os átomos de N introduz um estado localizado com energia $E_N = 1,67$ eV. Este nível de energia é independente da temperatura e fortemente acoplado a banda de condução do GaAs, próximo ao centro da zona de Brillouin [60].

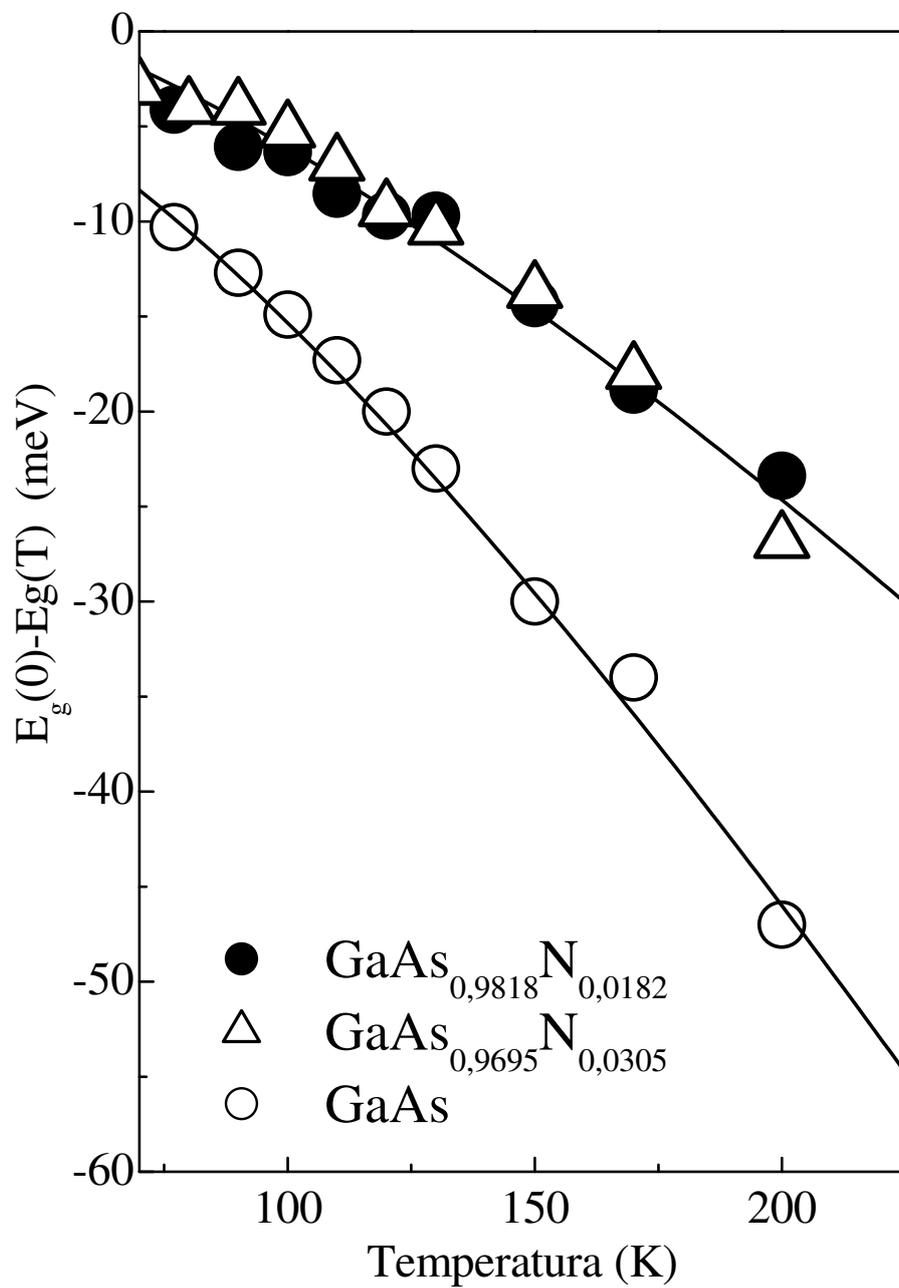


Figura 5.13: Variação do *band gap* das amostras $\text{GaAs}_{0.9818}\text{N}_{0.0182}$ e $\text{GaAs}_{0.9695}\text{N}_{0.0305}$.

Uma vez que a energia do *band gap* de GaAs com a temperatura obedece o modelo de Varshni [41], que é dado pela Equação 3.27, reescrita abaixo:

$$E_{GaAs}(T) = E_{GaAs}(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

com $\alpha = 0,46$ meV/K, $\beta = 200$ K e $E_{GaAs}(T = 0) = 1,46$ eV, pode-se determinar a variação do *band gap* da liga de GaAsN em função da temperatura como:

$$E_- = \frac{1}{2} \left[E_N + E_{GaAs}(T) - \sqrt{(E_N - E_{GaAs}(T))^2 + 4C_{NM}^2 x} \right] \quad (5.4)$$

os parâmetros utilizados nestes cálculos são os mesmos utilizados nos ajustes da Figura 5.10. Note que os valores calculados descrevem muito bem os dados experimentais, o que evidencia um bom funcionamento do modelo BAC no intervalo de x estudado.

A Figura 5.14 exhibe os espectros de fotoluminescência a 7 K da amostra $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$ para intensidades de excitação variando de 2,5 - 2500 mW/cm². Observe que o espectro obtido a 2,5 mW/cm² apresenta um único pico centrado em 1,093 eV. Na medida em que a intensidade de excitação é aumentada há um gradual preenchimento dos estados energéticos dentro da banda e com isso portadores mais energéticos recombinam-se com maior energia. Assim, há um *blueshift* na energia do pico de PL, como mostrado na Figura 5.15 (a).

Como discutido na Seção 3.2.2, pode-se investigar a natureza da recombinação bimolecular em estruturas semicondutoras simplesmente determinando a inclinação, em um gráfico *log-log*, da curva da raiz quadrada de fotoluminescência integrada $(I_{PL})^{1/2}$ como função da densidade de excitação. Como pode ser verificado na Figura 5.15 (b) a curva de $(I_{PL})^{1/2}$ na escala *log-log* possui inclinação 1/2 com relação a densidade de excitação. Assim, conclui-se que à temperatura de 7 K, a amostra $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$ apresenta um regime de recombinação bimolecular inteiramente radiativo.

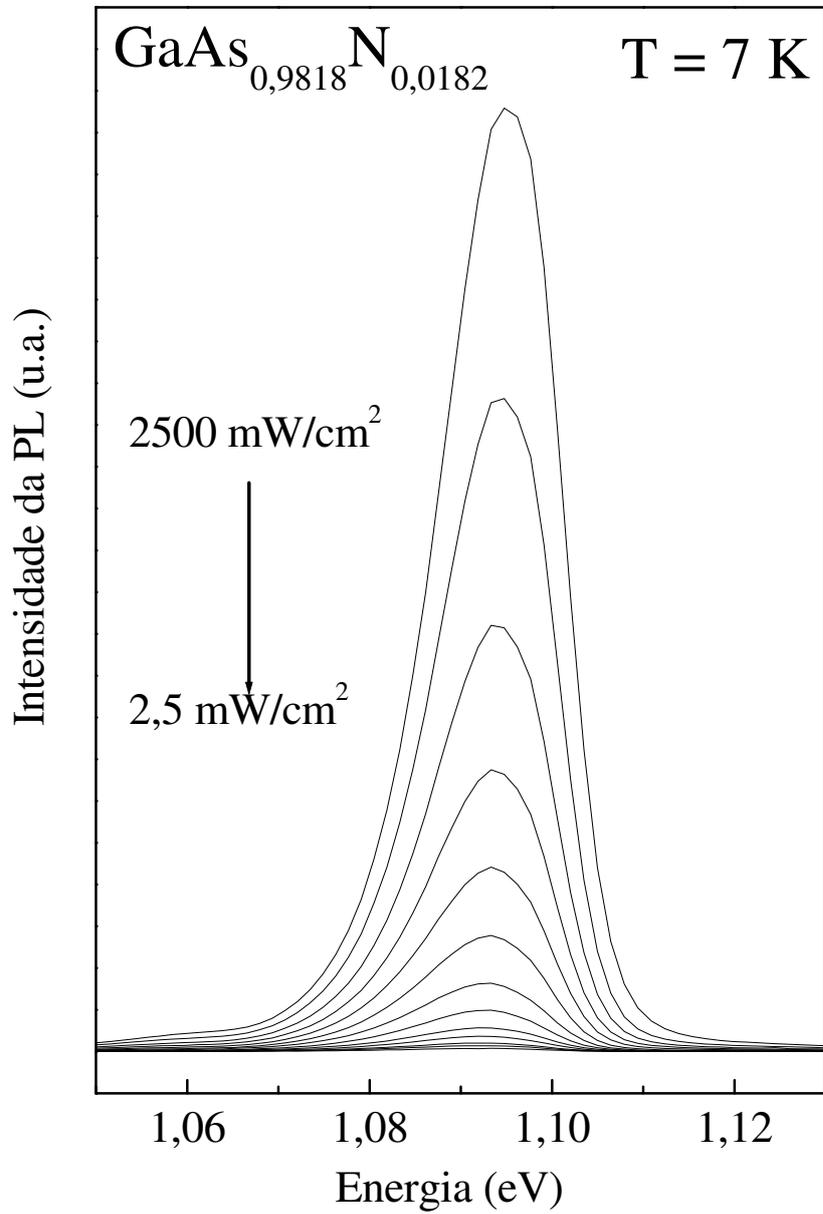


Figura 5.14: PL a 7 K da amostra $GaAs_{0,9818}N_{0,0182}$ para intensidades de excitação variando de 2,5 - 2500 mW/cm^2 .

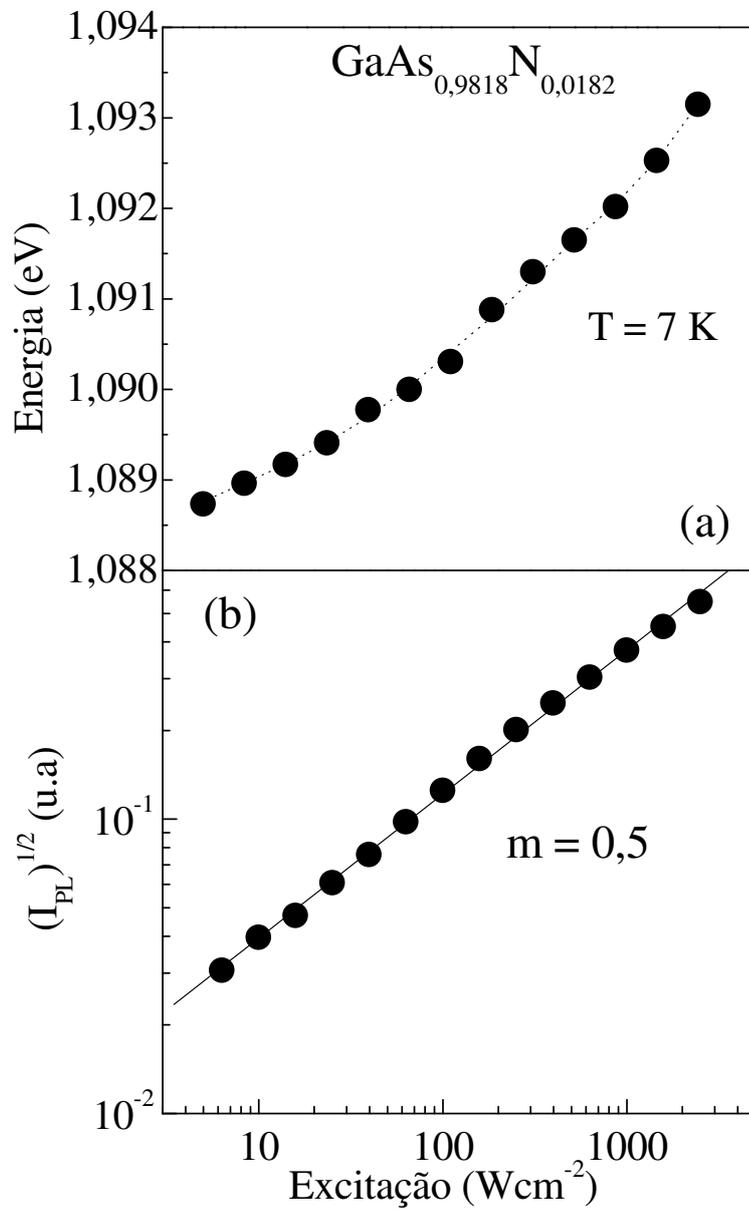


Figura 5.15: Dependência da energia do *band gap* da amostra $\text{GaAs}_{0,9818}\text{N}_{0,0182}$ (a), e da raiz quadrada da intensidade da PL $((I_{\text{PL}})^{1/2})$ (b), em função da densidade de excitação.

Capítulo 6

Conclusão

Nesta dissertação foi estudada as propriedades estruturais e ópticas de filmes finos da liga $GaAs_{1-x}N_x$, crescidos sobre substrato de GaAs [001]. As concentrações de nitrogênio (x_{XRD}) foram determinadas por difração de Raios-x de alta resolução (HRXRD) e variou de $0,0144 \leq x \leq 0,0370$. No estudo foram usados dois conjuntos de amostras, um tratado termicamente e outro mantido com crescimento e para analisá-los, foram utilizadas medidas de espectroscopia Raman e de Fotoluminescência.

Os espectros Raman, a temperatura ambiente, evidenciaram que o GaAs-*bulk*, usado como referência, apresenta dois modos vibracionais Raman característico do GaAs, os modos Longitudinal Óptico e o Transversal Óptico, denominados neste trabalho de LO_1 e TO_1 e localizados em $291,8$ e 268 cm^{-1} , respectivamente. Para as amostras $GaAs_{1-x}N_x$, foi observado a presença de um modo vibracional extra, localizado em torno de 475 cm^{-1} , este pico foi associado ao modo vibracional local relacionado ao N (tipo-GaN), aqui denominado de LO_2 . Foi constatado que a intensidade do LO_2 cresce linearmente com o aumento da concentração de N, e que a taxa de crescimento, das amostras recozidas, é ~ 4 vezes maior quando comparada com as amostras como crescidas. Os resultados também mostraram que a concentração de N, determinadas por espectroscopia Raman (x_{Raman}) exibe uma dependência linear com x_{XRD} . Demonstrando que a espectroscopia Raman é uma excelente técnica

para calibrar a determinação da composição de ligas ternárias de $GaAs_{1-x}N_x$.

Os dados Raman mostraram um esperado *blueshift* do modo LO_2 , em ambos os conjuntos de amostras. Isto pode ser explicado levando-se em conta que o modo LO_2 , indiretamente contabiliza a população de N substitucional, no qual é proporcional a densidade de ligações Ga-N. Entretanto, assim como ocorreu no LO_1 , há uma diferença marcante nos dados das amostras como crescidas e recozidas. Para as amostras recozidas o *blueshift* ocorre de forma linear e foi bem descrita pela relação $276x + 465$, enquanto que as amostras como crescidas apresentaram um comportamento quadrático e seu melhor ajuste foi dado pela relação $3200x^2 + 300x + 465$. Esta diferença está associada à presença de defeitos tais como pares N-N intersticiais e a presença de anti-sítios As-N os quais são eliminados com o recozimento.

Ainda nesses espectros foi notado um significativo deslocamento do fônon (LO_1) para baixas energias (*redshift*), com o aumento de x_{XRD} . Contudo, as amostras recozidas, apresentaram um menor *redshift* quando comparado com as amostras como crescidas. Nestas amostras a relação que melhor descreve este comportamento é $d\omega/dx = -92,0 \pm 4,0cm^{-1}$, para $x_{XRD} < 4\%$. Enquanto que para as amostras recozidas essa relação foi dada por $d\omega/dx = -50,6 \pm 7,4cm^{-1}$. Esse *redshift* é geralmente associado a deformações (*strain*) da rede e aos efeitos de liga, contudo foi verificado que presença de dopagens não intencional assim como a quebra da ordem de longo alcance da rede cristalina, devido a introdução do N, também influenciam tal comportamento. Para chegar a esta conclusão verificou-se que os efeitos de liga e do *strain* contribuem igualmente para o *redshift* nos dois conjuntos de amostras. Enquanto que os efeitos de dopagem e da recuperação das regras de seleção em $\vec{K} \simeq 0$ só estão presentes nas amostras como crescidas e recozidas respectivamente.

Os experimentos de fotoluminescência revelaram que devido ao excesso de defeitos, as amostras de $GaAs_{1-x}N_x$, como crescidas, não apresentaram espectros de luminescência. Os dados de PL, das amostras recozidas, mostraram, em con-

cordância com a literatura, que diferentemente de outros materiais semicondutores do grupo III-V, a liga $GaAs_{1-x}N_x$ apresenta um comportamento incomum com respeito ao valor de energia de seu *band gap*. Foi verificado que este apresenta um decréscimo significativo de sua energia com a introdução de pequenas concentrações de nitrogênio. Este comportamento foi bem explicado utilizando-se o modelo *band anticrossing* (BAC).

As medidas de PL, em função da temperatura, mostraram que o decréscimo da intensidade PL com o aumento da temperatura é significativamente maior para o GaAs do que para o $GaAs_{1-x}N_x$. Este comportamento também foi explicado utilizando o modelo BAC. As medidas PL a 7K, em função da densidade de excitação mostraram que a amostra $GaAs_{0.9818}N_{0.0182}$ apresenta um regime de recombinação bimolecular inteiramente radiativo.

6.1 Perspectivas e Trabalhos Futuros

- Determinar o efeito da introdução de N no comprimento de correlação das amostras de GaAsN
- Usar o Modelo da Cadeia Linear para determinar o deslocamento Raman devido ao efeito de liga do GaAsN.
- Realizar medidas Raman polarizadas com o objetivo de estudar o grau de desordem das amostras de GaAsN.
- Estudar a causa do desdobramento do pico de PL com o aumento da temperatura.

Referências Bibliográficas

- [1] J.D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, and S.R. Kurtz. Nitrogen-activated transitions, level repulsion, and band gap reduction in $\text{GaAsN}_{1-x}\text{N}_x$ with $x < 0.03$. *Phys. Rev. Lett.*, 82(16):3312–3315, 1999.
- [2] J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, and B.M. Keyes. Photocurrent of 1 eV GaInNAs lattice-matched to GaAs. *J. Cryst. Growth*, 195:401, 1998.
- [3] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, and T. Mozume. Gas-source molecular beam epitaxy of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ using a N radical as the N source. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33:1056–1058, 1994.
- [4] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas, and B.E. Hammons. InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 74:729, 1999.
- [5] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando. Red shift of photoluminescence and absorption in dilute GaAsN alloy layers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31:L853–L855, 1992.
- [6] J. Wagner, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser, and N. Herres. N-induced vibrational modes in GaAsN and GaInAsN studied by resonant Raman scattering. *J. Appl. Phys.*, 90:5027, 2001.

- [7] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, and S.R. Kurtz. Band anticrossing in GaInNAs alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 82(6):1221–1224, 1999.
- [8] R. Chtourou, F. Bousbih, S.B. Bouzid, F.F. Charfi, J.C. Harmand, G. Ungaro, and L. Largeau. Effect of nitrogen and temperature on the electronic band structure of GaAs_{1-x}N_x alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 80(12):2075, 2002.
- [9] J.A.H. Coaquira, M.A. Pinault, A.P. Litvinchuk, L. Bhusal, and A. Freundlich. Near band-edge luminescence and evidence of the weakening of the n-conduction-band coupling for partially relaxed and high nitrogen composition GaAsN_{1-x}N_x epilayers. *J. Appl. Phys.*, 102:073716, 2007.
- [10] T. Prokofyeva, T. Sauncy, M. Seon, M. Holtz, Y. Qiu, S. Nikishin, and H. Temkin. Raman studies of nitrogen incorporation in GaAsN_{1-x}N_x. *Appl. Phys. Lett.*, 73:1409, 1998.
- [11] T. Tite, O. Pagès, A. Ajjoun, J.P. Laurenti, D. Bormann, Tournié E., O. Maksimov, and M.C. Tamargo. Lo phonon-plasmon coupling and mechanical disorder-induced effect in the Raman spectra of GaAsN alloys. *Solid-State Electronics*, 47:455–460, 2003.
- [12] R. Eisberg and R. Resnick. *Física Quântica*. Rio de Janeiro, 1979.
- [13] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. New York, 3rd. ed edition, 1968.
- [14] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Fort Worth, 1976.
- [15] Laureto et al. The photoluminescence technique applied to the investigation of structural imperfections in quantum wells of semiconducting materials. *Ciências Exatas e Tecnológica*, 26(1):23–38, 2005.

- [16] J.S. Halliday, T.B. Rymer, and K.H.R. Wright. *Proc. R. Soc. London*, (A 255):548, 1954.
- [17] N. Chen, Y. Wang, H. He, and L. Lin. Effects of point defects on lattice parameters of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 54(12):8516–8521, 1996.
- [18] M. Reason, X. Weng, W. Ye, D. Dettling, S. Hanson, G. Obeidi, and R.S. Goldmana. Stress evolution in GaAsN alloy films. *J. Appl. Phys.*, 97:103523, 2005.
- [19] N.Bouarissa. *Mater.Sci.Eng.*, B 100:280, 2003.
- [20] Q. D. Zhuanga, A. Krier, and C. R. Stanley. Strain enhancement during annealing of GaAsN alloys. *J. Appl. Phys.*, 101:103536, 2007.
- [21] W. J. Fan, S. F. Yoon, T. K. Ng, S. Z. Wang, W. K. Loke, R. Liu, and A. Wee. Comparison of nitrogen compositions in the as-grown GaAsN_{1-x}N_x on gaas measured by high-resolution x-ray diffraction and secondary-ion mass spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 80:4136, 2002.
- [22] H. Nelson. *R.C.A Rev.*, 24:603, 1963.
- [23] Y.L. Wang, A. Feyngenson, R.A. Hamm, D. Ritter, J.S. Weiner, H. Temkin, and M. B. Panish. Optical and electrical properties of inp/InGaAs grown selectively on SiO₂-masked InP. *Appl. Phys. Lett.*, 59:443, 1991.
- [24] H. Heinecke, B. Baur, A. Miklis, R. Matz, C. Cremer, and R. Höger. Evidence for vertical superlattices grown by surface selective growth in mombe (cbe). *J. Cryst. Growth*, 124:186, 1992.
- [25] S.P.S. Porto. The use of lasers in raman spectroscopy-resumo de comunicação a ser apresentada no international electron devices meeting. *s. l. d. Cóp. datil.*

Anexo: correspondência em papel timbrado do “The Institute of Eletrical and Eletrônics Engineers”, de Ricahrd C. Miller., 1965.

- [26] D.J. Gardiner and P.R. Graves. *Practical Raman Spectroscopy*. Berlin, 1989.
- [27] A. L. Derek. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. 2002.
- [28] A.L.C. Pereira. Destino dos estados estendidos e origem dos estados localizados no regime hall quântico. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [29] P. Parayanthal and F. H. Pollak. Raman scattering in alloy semiconductors: “spatial correlation” model. *Phys. Rev. Lett.*, 52(20):1822–1825, 1984.
- [30] C. Chuanyong Wu, P. Lao, and S. C. Shen. Raman scattering from $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ strained-layer superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, 58:1491, 1991.
- [31] A. Mlayah, R. Carles, E. Bedel, and A. MufToz-YagUe. Polar phonon-intersubband plasmon coupling in Si delta-doped GaAs. *J. Appl. Phys.*, 74:1072, 1993.
- [32] B.B. Varga. Coupling of plasmons to polar phonons in degenerate semiconductors. *Phys. Rev.*, 137(6A):A1896–A1902, 1965.
- [33] A. Mooradian and A.L. McWhorter. Polarization and intensity of raman scattering from plasmons and phonons in gallium arsenide. *Phys. Rev. Lett.*, 19(15):849–852, 1967.
- [34] B. Samson, T. Dumelow, A.A. Hamilton, T.J. Parker, S.R.P. Smith, D.R. Tilley, C. T. Foxon, D. Hilton, and K.J. Moore. Effects of interface broadening on

- far-infrared and raman spectra of GaAs/AlAs superlattices. *Phys. Rev. B*, 46(4):2375–2392, 1992.
- [35] Yu. A. Pusep, S. W. da Silva, J.C. Galzerani, A. G. Milekhin, V.V. Preobrazhenskii, B. R. Semyagin, and I.I. Marahovka. Spectroscopy of the optical vibrational modes in GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures with monolayer-wide Al_xGa_{1-x}As barriers. *Phys. Rev. B*, 52(4):2610–2618, 1995.
- [36] C.K. Inoki, V. Lemos, F. Cerdeira, and C. Msquez-Lopez. Strain determination in In_xGa_{1-x}As/GaAs strained-layer superlattices by photomodulated reflectance. *J. Appl. Phys.*, 73:3266, 1993.
- [37] F.H. Pollak. *Semiconductors and semimetals*, volume 32. New York, 1990.
- [38] F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Vázquez-López, P. Motisuke, M.A. Sacilotti, A.P. Roth, and R.A. Masut. Raman scattering from InGaAs/GaAs strained-layer superlattices. *Solid State Commun.*, 68:211, 1988.
- [39] H. Subbanna, S. and Kroemer and J.L. Merz. Molecular-beam-epitaxial growth and selected properties of GaAs layers and GaAs/(Al,Ga)As superlattices with the (211) orientation. *J. Appl. Phys.*, 59:488, 1986.
- [40] J.J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. London, 1967.
- [41] Y.P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*.
- [42] G. Bacher, C. Hartmann, H. Schweizer, T. Held, G. Mahler, and H. Nickel. Exciton dynamics in In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum-well heterostructures: Competition between capture and thermal emission. *Phys. Rev. B*, 47(15):9545–9555, 1993.

- [43] J.D. Lambkin, D.J. Dunstan, K.P. Homewood, L.K. Howard, and M.T. Emeny. Thermal quenching of the photoluminescence of InGaAs/GaAs and InGaAs/AlGaAs strained-layer quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 57:1986, 1990.
- [44] J. Toivonen. *Growth and properties of GaAsN structures*. PhD thesis, Helsinki University of Technology - Finland, 2003.
- [45] W.G. Bi and C.W. Tu. Bowing parameter of the band-gap energy of GaAsN_{1-x}N_x. *Appl. Phys. Lett.*, 70:1608, 1997.
- [46] U. Tisch, E. Finkman, and J. Salzman. The anomalous bandgap bowing in GaAsN. *Appl. Phys. Lett.*, 81:463, 2002.
- [47] H. Kawamura, R. Tsu, and L. Esaki. Disorder-activated acoustic mode in raman spectrum of Ga_xAl_{1-x}As. *Phys. Rev. Lett.*, 29(20):1397–1400, 1972.
- [48] M.J. Seong, A. Mascarenhas, and J.F. Geisz. γ -l-x mixed symmetry of nitrogen-induced states in GaAsN_{1-x}N_x probed by resonant raman scattering. *Appl. Phys. Lett.*, 79:1297, 2001.
- [49] M.J. Seong, M.C. Hanna, and A. Mascarenhas. Composition dependence of raman intensity of the nitrogen localized vibrational mode in GaAsN_{1-x}N_x. *Appl. Phys. Lett.*, 79:3974, 2001.
- [50] P. Panpech, S. Vijarnwannaluk, S. Sanorpim, W. Ono, F. Nakajima, R. Katayama, and K. Onabe. Correlation between raman intensity of the n-related local vibrational mode and n content in GaAsN strained layers grown by movpe. *J. of Crystal Growth*, 298:107–110, 2007.
- [51] A. Tabata, R. Enderlein, J.R. Leite, S.W. da Silva, J.C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt, and K. Lischka. Comparative raman studies of cubic and hexagonal GaN epitaxial layers. *J. Appl. Phys.*, 79:4137, 1996.

- [52] S.Z. Wang, S.F. Yoon, W.J. Fan, W.K. Loke, and T. K. Ng. The role of nitrogen-nitrogen pairs in the deviation of the GaAsN lattice parameter from vegard's law. *J. Appl. Phys.*, 96:2010, 2004.
- [53] S. Francoeur, G. Sivaraman, Y. Qiu, S. Nikishin, and H. Temkin. Luminescence of as-grown and thermally annealed GaAsN/GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 72:1857, 1998.
- [54] O. Brafman and R. Manor. Raman line asymmetry in alloys and in ion-implanted polar crystals. *Phys. Rev. B*, 51(11):6940–6946, 1995.
- [55] B. Jusserand and J. Sapriel. Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ epitaxial layers. *Phys. Rev. B*, 24(12):7194–7205, 1981.
- [56] J.A.H. Coaquira. dados não publicados.
- [57] A. Mooradian and G.B. Wright. Observation of the interaction of plasmons with longitudinal optical phonons in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 16(22):999, 1966.
- [58] J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Oila, and K. Saari-
nen. Observation of defect complexes containing ga vacancies in GaAsN. *Appl. Phys. Lett.*, 82:40, 2003.
- [59] W.K. Cheah, W.J. Fan, S.F. Yoon, and W.K. Loke. Interpretation of an anomalous peak in low-temperature photoluminescence measurements of bulk $\text{GaAsN}_{1-x}\text{N}_x$ on GaAs. *J. Appl. Phys.*, 99:104908, 2006.
- [60] I.A. Buyanova, W.M. Chen, G. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar, H.P. Xin, and C.W. Tu. Mechanism for low-temperature photoluminescence in GaAsN/GaAs structures grown by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 75:501, 1999.

- [61] M. Oueslati, M. Zouaghi, M.E. Pistol, L. Samuelson, H.G. Grimmeiss, and M. Balkanski. Photoluminescence study of localization effects induced by the fluctuating random alloy potential in indirect band-gap GaAsN_{1-x}P_x. *Phys. Rev. B*, 32(12):8220–8227, 1985.