

Auto-organização Induzida por Processos de
Geração e Recombinação Ativados por Campo
Elétrico em Semicondutores em Regime de não
Equilíbrio Termodinâmico

Rero Marques Rubinger

Auto-organização Induzida por Processos de Geração e
Recombinação Ativados por Campo Elétrico em Semicondutores
em Regime de não Equilíbrio Termodinâmico

Rero Marques Rubinger

Orientador: Alfredo Gontijo de Oliveira

Co-orientação: Geraldo Mathias Ribeiro
José Carlos Bezerra Filho

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito para obtenção do grau de DOUTOR EM FÍSICA

Janeiro 2000

À memória de Meu Pai

Agradecimentos

- Ao professor Alfredo Gontijo de Oliveira, por sua orientação, acompanhamento e atenção permanentes, pelo constante debate e participação na elaboração de artigos científicos e, pelo seu comprometimento no meu processo de formação científica.
- À equipe do laboratório de MBE, representada pelos professores Alfredo Gontijo de Oliveira, Marcus Vinícius Baeta Moreira e Wagner Nunes Rodrigues pelo desenvolvimento das amostras utilizadas neste trabalho.
- Ao professor Geraldo Mathias Ribeiro, por sua constante colaboração participação e amizade que tiveram um importante papel no desenvolvimento de meu trabalho.
- Ao Professor José Carlos Bezerra Filho, por sua colaboração, participação e pelos debates e orientação na redação de artigos científicos.
- Aos professores Hélio Chacham e Jafferson Kamphorst, por sua contribuição nas discussões do grupo que integra esta área de pesquisa, especialmente por sua colaboração na elaboração de modelamento teórico e de cálculos de dimensionalidade.
- Ao funcionário José Geraldo do Nascimento, que teve uma participação muito intensa na elaboração de minhas montagens experimentais, especialmente na elaboração de circuitos eletrônicos para a minimização de efeitos externos ao processo de medidas.
- Ao estudante Carlimar Moura Silva, que dedicou-nos parte de seu tempo na elaboração de alguns dos programas computacionais utilizados para a aquisição de dados neste trabalho.
- Aos colegas de curso, que contribuíram com a amizade e discussões enriquecedoras.
- Aos funcionários do Departamento de Física da UFMG, pela sua colaboração na disponibilização da infra-estrutura, necessária ao desenvolvimento deste trabalho.
- À Carla, por seu apoio e compreensão incondicional e por seu afeto que tem me estimulado nos momentos mais difíceis.
- À minha mãe, avó e irmãs por sua solidariedade, compreensão e apoio ao meu desenvolvimento.

- À FAPEMIG, que proporcionou minha disponibilidade integral à implementação deste projeto.

Glossário de termos técnicos

| | |
|--------------------------------|---|
| τ | <i>carrier lifetime</i> – tempo médio de permanência nas bandas de portadores livres |
| α | Coefficiente de absorção óptica |
| λ | Livre caminho médio – distância percorrida por elétrons entre colisões |
| Amplificador de instrumentação | Amplificador operacional de três estágios balanceado para a rejeição de flutuações de referência |
| As _{Ga} | Defeito de anti-sítio do arsênio – o As na posição cristalográfica do Ga |
| As _i | Defeito de Arsênio intersticial – o As em uma posição proibida da rede |
| atrator | Curva formada no espaço de estados por um comportamento oscilatório |
| breakdown | Ruptura da rigidez dielétrica ou avalanche por ionização por impacto |
| bulk | Expressão utilizada para descrever materiais tridimensionais |
| Campo limiar | Campo elétrico em que ocorre o efeito de breakdown |
| CC | Coordenada configuracional |
| CMRR | <i>Common mode rejection ratio</i> – rejeição de flutuações de referência |
| Cr _{Ga} | Defeito substitucional de átomos de Cr no sítio cristalográfico do Ga |
| DAQ | Placa de computador de aquisição de dados |
| Dimensão fractal | Dimensão característica de um atrator caótico (por exemplo) |
| DLTS | <i>Deep level transient spectroscopy</i> – técnica espectroscópica de caracterização de defeitos |
| drift | Movimento de deriva de portadores de carga livres |
| Expoente de Lyapunov | Expoente que mede a taxa de afastamento de trajetórias de pontos próximos em um atrator caótico |
| Field enhanced trapping | Captura de cargas livres assistida por campo elétrico |
| gap | Região “proibida” de energia entre duas bandas de energia |
| GP-IB | Interface de comunicação de dados entre computador e instrumentos de medida |
| g-r | Processos de geração e recombinação |
| Guard | Proteção ativa com amplificador operacional que equaliza o potencial de dois condutores concêntricos evitando efeitos capacitivos em medições |

| | |
|-----------|--|
| | de alta impedância |
| Gunn | Sobrenome do descobridor do efeito de oscilações de tempo de trânsito devido à transferência de cargas livres entre vales. |
| HHED | <i>Heterostructure hot electron diode</i> - diodo baseado em interface GaAs/AlGaAs |
| hopping | Condução elétrica por saltos entre estados fundamental e ionizado de impurezas |
| IMPATT | <i>Impact avalanche transit time</i> – diodo que apresenta NDC e oscilações de corrente de alta frequência |
| L | Comprimento de difusão – distância média percorrida nas bandas por um portador livre sem que sofra ação de recombinação |
| LABVIEW | Linguagem de programação baseada em fluxogramas desenvolvida para a automatização de experimentos científicos controlados por computador |
| LEC | <i>Liquid encapsulated Czochralski</i> – técnica de crescimento de semicondutores |
| LED | Diodo emissor de luz |
| LFO | Oscilações de baixa frequência |
| LT | Baixa temperatura – termo usado em conjunto com MBE para designar a Epitaxia de GaAs abaixo de 500 ⁰ C. |
| MBE | Epitaxia por feixe molecular – técnica de crescimento de semicondutores |
| monolayer | Uma camada de átomos em uma rede cristalográfica |
| MPE | <i>Multi Phonon emission</i> – mecanismo de recombinação não radiativo |
| NDC | Condutividade diferencial Negativa |
| NNDC | Condutividade diferencial negativa do tipo N |
| PQ | <i>Photoquenching</i> – efeito que destrói a fotocondutividade de amostras que contém o defeito EL2 |
| SI | <i>Semi-insulating</i> – caracter semi-isolante tipicamente >10 ⁷ Ωcm |
| SNDC | Condutividade diferencial negativa do tipo S |

| | |
|----------|--|
| spiking | Oscilações de corrente em forma de pulsos |
| spread | Alargamento do perfil de dopagem planar |
| trap | Defeito profundo que atua de forma a “capturar” cargas livres |
| TSC | <i>Thermally stimulated current</i> – espectroscopia de defeitos intrínsecos |
| Tunnel | Dispositivo que apresenta NDC devido à tunelamento quântico |
| V_{Ga} | Vacância ou ausência de um átomo de Ga na rede cristalográfica |

Índice

| | |
|--|-----|
| ABSTRACT | 10 |
| RESUMO | 11 |
| CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO | 12 |
| CAPÍTULO 2: SISTEMAS COMPLEXOS E SEMICONDUTORES | 15 |
| 2.1 CONTEXTO..... | 15 |
| 2.2 DINÂMICA NÃO-LINEAR APLICADA A SEMICONDUTORES | 19 |
| 2.3 ALGUNS RESULTADOS DA LITERATURA..... | 33 |
| CAPÍTULO 3: DEFEITOS PROFUNDOS EM SEMICONDUTORES E SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS | 40 |
| 3.1 CONCEITOS BÁSICOS | 40 |
| 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS | 44 |
| CAPÍTULO 4: APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 52 |
| 4.1 MEDIDAS DE TSC | 52 |
| 4.2 MEDIDAS I(V)..... | 62 |
| 4.3 CAPTURA ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO OU FIELD ENHANCED TRAPPING | 81 |
| 4.4 UM CASO PARTICULAR DE MPE: A INIBIÇÃO E RECUPERAÇÃO DE PHOTOQUENCHING..... | 89 |
| CAPÍTULO 5: OSCILAÇÕES DE BAIXA FREQUÊNCIA (LFO) | 98 |
| 5.1 INTRODUÇÃO | 98 |
| 5.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E AMOSTRA | 100 |
| 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 102 |
| CAPÍTULO 6: DISCUSSÕES E CONCLUSÕES | 111 |
| PRODUÇÃO QUE RESULTOU DESTA TESE: | 113 |
| REFERÊNCIAS | 115 |

Abstract

We have chosen to study semi-insulating semiconductors within the non-linear dynamics approach with the intention to observe and control chaotic current oscillations. We were able to identify doubling period bifurcation routes to chaos in high resistivity semiconductors with low frequency oscillations that presents positive Lyapunov exponents in the chaotic regime. For this we have grown semi-insulating GaAs samples by low temperature Molecular Beam Epitaxy (MBE) and GaAs:Cr samples by *Liquid Encapsulated Czochralski (LEC)*. These samples were studied under strong applied electric fields, photoexcitation and variable temperature. During our work we identified a rich non-linear dynamics phenomenology associated with generation-recombination processes such as field enhanced trapping, recovery from the quenched state of the EL2 level and low frequency oscillations with doubling period routes to chaos.

Resumo

Nossa opção de realizar estudos em dinâmica não linear foi feita com o objetivo de observar e controlar rotas para o caos. Conseguimos observar rotas de bifurcação por duplicação de período em materiais semicondutores de alta resistividade no regime de oscilações de baixa frequência, culminando em um regime de oscilações caóticas com expoentes de Lyapunov positivos. Para isso, amostras de GaAs semi-isolante crescidas por *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) à baixas temperaturas e de GaAs:Cr crescidas por *Liquid Encapsulated Czochralski* (LEC) foram utilizadas para o estudo de propriedades físicas não lineares de condução elétrica na presença de campos elétricos intensos em condições de fotoexcitação e de temperatura variável. No desenvolvimento de nosso trabalho, uma rica fenomenologia de dinâmica não linear associada a fenômenos de geração e recombinação como ionização por impacto, *field enhanced trapping*, inibição e recuperação de *photoquench* do defeito EL2, oscilações de baixa frequência e rotas para o caos pôde ser observada.

Capítulo 1: Introdução

O principal objetivo estabelecido no início do presente trabalho era o de realizar estudos de fenômenos de transporte elétrico em amostras de GaAs semi-isolante sob influência de campos elétricos intensos, gerando as condições para o aparecimento de efeitos não lineares na relação entre a corrente elétrica e a tensão aplicada. Particularmente, estávamos interessados em encontrar regiões, nas curvas de corrente *versus* tensão, que apresentassem regimes de “condutividade diferencial negativa”. Nesses regimes, as instabilidades intrínsecas propiciam condições para o aparecimento de fenômenos de auto-organização e formação de padrões tais como: a) distribuições não-homogêneas de corrente e b) domínios de campo elétrico que se propagam de um extremo ao outro da amostra produzindo oscilações espontâneas de corrente, facilmente detectáveis nalgum circuito externo. As oscilações espontâneas podem apresentar-se temporalmente organizadas ou caóticas. A maneira usual de se estudar e caracterizar estes fenômenos em materiais semicondutores é através da aplicação do formalismo da dinâmica não-linear aos processos de condução elétrica, geração e recombinação de portadores de carga livres.

Existe uma dupla motivação para se realizar o estudo em semicondutores de alta resistividade:

- Para alguns semicondutores, a propriedade semi-isolante advém de defeitos profundos que geram níveis próximos ao meio do *gap*. As interações desses defeitos com o campo elétrico intenso propiciam o aparecimento de fenômenos de geração e recombinação de portadores de carga livres. Os estudos destes fenômenos são vastos e podemos considerar que ainda se encontram numa fase incipiente.
- Sob determinadas condições, esses materiais apresentam regimes de condutividade diferencial negativa (NDC), até mesmo acima da temperatura ambiente. Em decorrência da NDC, passam a existir as condições para o

aparecimento de fenômenos de auto-organização e comportamento oscilatório de corrente em rota para o caos.

- Uma característica dos sistemas que estudamos, está relacionada com o domínio de frequência das oscilações de corrente espontâneas. São normalmente muito inferiores às frequências típicas de dispositivos de oscilações por instabilidades (um diodo Gunn, por exemplo).
- Além de serem problemas de uma enorme beleza acadêmica, existe também o interesse tecnológico, especialmente quanto à sua aplicação no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados em sistemas complexos.

Esta tese está organizada em capítulos, onde procuramos relatar as várias contribuições que resultaram na nossa trajetória de estabelecer condições para o estudo consistente e sistemático de sistemas em rotas para o caos. Os capítulos 2 e 3 devem ser vistos como de revisão bibliográfica e do estabelecimento dos fundamentos da dinâmica não linear e de defeitos profundos. No capítulo 2, apresentamos a utilização do formalismo da dinâmica não linear no estudo de materiais semicondutores. Nele, apresentamos alguns dos resultados da literatura que foram estudados sob a perspectiva da dinâmica não linear em semicondutores. No capítulo 3, discutimos o conceito de defeitos profundos em semicondutores e descrevemos as técnicas que utilizamos para investigar suas propriedades. Nos capítulos restantes, apresentamos os nossos resultados experimentais, as discussões e análise e nossas contribuições para o entendimento da questão colocada no título da tese, qual seja, *auto-organização induzida por processos de geração e recombinação ativados por campo elétrico em semicondutores em regime de não equilíbrio termodinâmico*. O capítulo 4 é dedicado ao estudo das propriedades de defeitos profundos sob a influência de campo elétrico intenso, iluminação e temperatura. O capítulo 5 é dedicado ao estudo do comportamento de oscilações de baixa frequência. Essa particularização é justificada devido ao fato de se ter trabalhado nas condições experimentais estudadas no Capítulo 4, quando se observou o regime de condutividade diferencial negativa. Esse regime foi definido em função do campo elétrico aplicado, da temperatura e da foto-excitação. Neste capítulo, analisamos os resultados na perspectiva dos fenômenos de auto-organização e de rota para o caos das oscilações de baixa

freqüência. No capítulo 6, apresentamos as discussões e conclusões gerais do trabalho. Após as referências bibliográficas citadas no decorrer da tese, apresentamos também, algumas outras referências adicionais que podem auxiliar num aprofundamento da compreensão deste trabalho, bem como o de ter o papel de estimular o desenvolvimento de novas pesquisas de dinâmica não-linear aplicada em materiais semicondutores.

Capítulo 2: Sistemas Complexos e Semicondutores

2.1 Contexto

Embora a questão da “Ciência da Complexidade” seja uma questão polêmica, particularmente em considerar a complexidade como uma ciência, podemos admitir para efeito deste trabalho que sistemas complexos são aqueles sistemas compostos por constituintes múltiplos que interagem entre si e cujas propriedades globais não pode ser simplesmente inferidas a partir de propriedades individuais dos componentes. Ou seja, o sistema apresenta propriedades emergentes na sua totalidade, resultando que o todo é mais do que a soma das partes. A grande questão em aceitar a complexidade como ciência está exatamente na sua quantificação, pois, normalmente, a complexidade precisa ser contextualizada, dificultando generalizações precisas na metodologia da ciência. Essa fragilidade, embora possa parecer conflitante, é o seu aspecto forte, pois ela também facilita generalizações conceituais. Numa tentativa de definir, podemos admitir um pouco intuitivamente, o “grau” de complexidade de um sistema é diretamente proporcional à menor descrição possível que dele se possa fazer. Num caso extremo, um sistema é dito aleatório quando não existe uma regra para descrevê-lo em um conjunto de informações que seja menor que o próprio sistema.

Para os que gostam de generalizações, poderíamos dizer que o estudo da complexidade parece estar evoluindo no sentido de se fazer grandes unificações. Se elas são um tanto difíceis nos seus aspectos de quantificação, elas parecem ter registrado vários sucessos na unificação conceitual. Por isso, o estudo de sistemas complexos tem sido utilizado de forma extremamente abrangente nas mais variadas áreas do conhecimento humano. Para citar somente algumas, temos uma enormidade de estudos em sistemas físicos, biológicos, sociais e econômicos. Um marco na determinação da tendência de se procurar unificações através da complexidade adveio do descobrimento da geometria fractal, que criou condições para que as leituras de padrões naturais

pu dessem ser observadas com um novo olhar geométrico. Exemplos típicos, em estruturas sociais e econômicas, seriam aqueles padrões de comportamento tais como: organismos vivos em biologia, comportamento humano coletivo e a bolsa de valores. Apesar de todo um esforço para se conseguir a unificação conceitual, presenciamos também um resquício histórico que ainda atua fortemente, compartimentalizando e preservando semânticas próprias. Assim, apesar de esforço em contrário, neste trabalho dificilmente conseguiremos nos afastar do linguajar típico da física. Mesmo porque, acreditamos que nossa contribuição constituiu, essencialmente em reflexões restritas à física de semicondutores. Portanto, particularizando para a física, e procurando já, sempre que possível, direcionar para o nosso trabalho, poderíamos citar o caso de oscilações espaço-temporais de corrente elétrica.

O que torna estudos dessa natureza particularmente interessantes, é o fato de aparecerem padrões auto-organizados, que são mantidos em condições estáveis através de um fluxo contínuo de energia e/ou matéria para dentro e fora do sistema. Cabe ressaltar que a termodinâmica de equilíbrio não é adequada para tratar esses fenômenos, pois os padrões são mantidos estáveis, apesar do sistema estar em condições longe do equilíbrio termodinâmico. (No caso específico de semicondutores que iremos estudar mais detalhadamente, a condição de não equilíbrio, é mantida pelo campo elétrico externo, que fornece energia ao gás de elétrons livres, e, portanto, o mantém em uma temperatura eletrônica muito acima da temperatura da rede cristalina.) Nessas condições, estaremos tratando de sistemas dissipativos de energia. Matematicamente, os sistemas dissipativos possuem a importante propriedade de contração de volumes no espaço de estados. Para esses sistemas, em que um padrão auto-organizado aparece espontaneamente e é mantido através de fluxos, ligando-o à vizinhança, foi cunhada a expressão “sinergia”. Outra forma de entender a sinergia é considerando-a como o surgimento de “propriedades emergentes” a partir de interações não lineares entre as partes constituintes do sistema.

Procurando-se estabelecer alguma qualificação, podemos dizer que existem, basicamente, dois tipos de sistemas complexos: os adaptativos e os não adaptativos. Os sistemas complexos adaptativos são aqueles nos quais os componentes podem mudar

suas regras de participação no sistema, de forma a obter “melhores” resultados. Em contra posição, os sistemas complexos não adaptativos atuam com regras fixas para os componentes, e são, portanto, mais restritivos que os anteriores, tendo-se em conta a diversidade de metas e objetivos. Ecossistemas em evolução e o mercado de ações são exemplos de sistemas complexos adaptativos. O padrão de oscilações espaço-temporais de corrente em semicondutores, que se constitui o objeto de estudo deste trabalho, é um exemplo de sistema complexo não adaptativo. Embora mais restritivo, o nosso trabalho faz uso de toda uma metodologia científica sistematizada ao longo do tempo que poderia ser entendido como das “hard sciences” ao contrário de várias abordagens em sistemas biológicos, que incorporam conceitos pragmáticos. Dessa forma, esperamos estar contribuindo para o entendimento futuro de sistemas de “maior” complexidade, que no contexto desse trabalho foram qualificados como sistemas complexos adaptativos. Nosso trabalho é essencialmente experimental, no sentido de que procuramos entender dados gerados em laboratório. Entendemos que num estágio intermediário a passagem da metodologia das “hard sciences” para aquelas das ciências da vida seria através de simulações que permitissem introduzir parâmetros que qualificassem e quantificassem a característica da adaptabilidade.

Materiais semicondutores são sistemas complexos dinâmicos que podem, em muitos casos, apresentar instabilidades intrínsecas. Do ponto de vista da dinâmica não-linear, as instabilidades representam regiões no espaço de estados em que as trajetórias, representando a evolução da variável dinâmica, tendem a se afastar. Embora a origem das instabilidades seja muito variada e tenha sido motivo de muitos estudos, principalmente no contexto das transições de fase, ela não será considerada no presente trabalho. Essa questão assume uma grande dificuldade e polêmica se considerada no contexto das correlações básicas e conceituais entre os estados macroscópicos auto-organizados e os estados microscópicos. Neste trabalho, estaremos mais voltados para o entendimento da fenomenologia que se origina após a formação dos padrões auto-organizados, advindos das instabilidades. Os fenômenos observados envolvem a formação espontânea de estruturas ou padrões espaço-temporais. Considerando as propriedades de transporte em semicondutores, as instabilidades fornecem as condições para o aparecimento de

fenômenos elétricos como quedas bruscas de corrente, chaveamento entre estados não condutores e condutores, oscilações espontâneas de corrente ou tensão quando sob alto campo elétrico externo, irradiação ou injeção de corrente em regime longe do equilíbrio termodinâmico.

Na realização desse trabalho, concentramo-nos nos processos de geração e recombinação em materiais semicondutores, em estados longe do equilíbrio termodinâmico. Em geral, os aparecimentos dos padrões foram induzidos através de processos de geração de portadores livres pela aplicação de um campo elétrico intenso e/ou pela iluminação com radiação no infravermelho e também, através de processos de recombinação, devido à presença de defeitos profundos, aptos a capturarem portadores livres. Embora a ligação entre os estados macro e micro não seja tratada neste trabalho nos seus aspectos básicos e conceituais, fenomenologicamente teremos a chance de abordar essa questão, pois como acabamos de mencionar, são os processos de geração e recombinação, envolvendo estados quânticos de defeitos profundos, que irão propiciar o aparecimento dos padrões.

Os fenômenos de auto-organização e transições de fase de não-equilíbrio em semicondutores são considerados de grande interesse de relevância na atualidade, pelo menos por duas razões. Primeiro, os fenômenos envolvendo a auto-organização são a base de um grande número de dispositivos semicondutores utilizados na microeletrônica contemporânea. Segundo, os recentes avanços nas técnicas de preparação de amostras permitem o desenvolvimento de estruturas semicondutoras específicas e complicadas. Além disso, temos também o fato de que medidas de propriedades físicas envolvendo corrente e tensões possibilitam excelente reprodutibilidade dos resultados. Isso permite realizar uma boa comparação entre os resultados experimentais com as previsões das teorias de dinâmica não-linear complexa e auto-organização.

Para se estudar as propriedades físicas em regime fora do equilíbrio termodinâmico, uma alternativa é utilizar amostras semicondutoras dopadas com impurezas que produzem níveis no interior do *gap*. Podemos, através da aplicação de um campo elétrico

intenso, interferir nas populações relativas dos estados de níveis de impurezas através de processos de geração e recombinação induzidos pelo campo elétrico. Em decorrência, a amostra pode apresentar propriedades de transporte que diferem substantivamente do comportamento linear (ôhmico).

Nosso objetivo foi realizar experimentos para se obter curvas $I(V)$ características em amostras que apresentam regimes de condutividade diferencial negativa e alterar as condições experimentais pela aplicação de iluminação ou de variações térmicas. Controlando esses três parâmetros, podemos induzir transições de fase e o aparecimento de efeitos não lineares. Como meta, estávamos particularmente interessados nos estudos que nos propiciassem condições de controle de rotas para o regime de condução caótica.

2.2 Dinâmica não-linear aplicada a semicondutores

2.2.1. Introdução

Apesar de instabilidades em semicondutores e isolantes serem conhecidas há muito tempo, a sua descrição como uma transição de fase num sistema físico longe do equilíbrio só foi desenvolvida satisfatoriamente nas últimas décadas. Historicamente, talvez a primeira instabilidade a ser tratada como uma transição de fase foi a ruptura dielétrica em sólidos. Num momento mais recente, podemos citar o trabalho de Volkov e Kogan¹, no qual eles apresentam uma analogia entre uma instabilidade observada em um gás de elétrons superaquecido e uma transição de fase. Em seguida, Pytte e Thomas² utilizaram essa analogia no caso da instabilidade Gunn da velocidade de *drift* eletrônica. Talvez, a primeira tentativa de se relacionar processos de geração-recombinação (g-r) com transição de fase em semicondutores tenha sido o trabalho de Landsberg e Pimpale, em 1976.³ Nesse trabalho, eles fizeram analogias com modelos de transições de fase envolvendo as reações químicas de Schögl. Com o desenvolvimento da dinâmica não-linear ocorrido principalmente nas últimas duas décadas, tornou-se viável a investigação de transições de fase de não-equilíbrio termodinâmico induzidas por processos de g-r de cargas livres em semicondutores. A partir desse estágio, as observações experimentais e as teorias sobre processos de formação de padrões e de oscilações de corrente fizeram

grandes progressos e permitiram o estabelecimento de um conjunto de novos fenômenos e modelos que estão relacionados com transições de fase. O estudo destes sistemas deu origem a um campo interdisciplinar de ciência, chamado por Haken⁴ de “Sinérgica”. As idéias contidas nesta parte podem, em sua maioria, ser encontradas nas referências de E. Schöll⁵ e R. C. Hilborn⁶.

A termodinâmica de não equilíbrio (ou dos processos irreversíveis) lida com sistemas macroscópicos abertos, sob o efeito de fluxos externos. Particularmente interessantes são aqueles sistemas com um grande número de graus de liberdade microscópicos e que se encontram bem distantes das condições de equilíbrio térmico. Nessas condições, as leis da dinâmica linear não são válidas. A condição de serem sistemas abertos e a presença de não linearidades intrínsecas a esses sistemas faz com que eles tendam a evoluir espontaneamente para padrões que podem ter elevado grau de organização, seja espacial ou temporalmente. Esses sistemas são denominados dissipativos, por poderem manter os padrões estáveis, devido ao fluxo de energia para o sistema e, portanto, por estarem dissipando energia. Ao contrário de sistemas fechados e isolados, que após uma perturbação sempre retornam a um estado de equilíbrio, caracterizado pela maximização da entropia, os sistemas dissipativos podem apresentar um decréscimo local da entropia. Essas características envolvem mudanças qualitativas no estado do sistema. Para o avanço da termodinâmica dos processos irreversíveis foi importante o desenvolvimento de ferramentas matemáticas para lidar com sistemas de equações diferenciais não-lineares, incluindo a teoria de bifurcações, a teoria de sistemas dinâmicos, a teoria da catástrofe, a teoria dos sólitons, a teoria do caos e a geometria fractal. Os progressos conseguidos permitiram determinar o valor de constantes físicas e de observáveis em sistemas dissipativos, de forma a tornar viável a caracterização quantitativa do comportamento não linear.

Um semicondutor, sob condições de forte excitação propiciadas, por exemplo, por um campo elétrico ou magnético intenso, irradiação ótica forte ou injeção de alta corrente, apresenta propriedades de transporte que desviam substancialmente do comportamento ôhmico, caracterizado pela relação linear entre a corrente e a tensão. A

forte excitação externa é que leva o sistema para condições em que as instabilidades são definidoras do comportamento das propriedades físicas, que se manifestam macroscopicamente através de padrões espaço-temporais, tais como o desaparecimento da corrente, as oscilações de corrente, as descontinuidades na corrente e ou tensão, o chaveamento e histerese na curva $I(V)$. Essas instabilidades são encontradas em uma grande diversidade de materiais para faixas de parâmetros físicos de controle, tais como temperatura e excitação. Embora em muitos casos essas instabilidades tenham um efeito indesejado no funcionamento de dispositivos de estado sólido, existe um número significativo de dispositivos importantes que, exatamente, as utiliza intencionalmente. Essa é uma tendência a aumentar com a complexificação das tecnologias atuais, que têm demandado processos de, por exemplo, chaveamento eletrônico ultra-rápido. Existem dispositivos que, com base nessas instabilidades, trabalham com geração e amplificação de corrente na faixa de 0,1 a 1000 GHz.

2.2.2. Regime de Condutividade Diferencial Negativa (NDC)

O conceito de condutividade diferencial negativa (NDC) foi introduzido para indicar, matematicamente valores negativos da derivada da função. Além disso, pode-se inferir, através de uma fácil visualização nos resultados experimentais, que o sistema encontra-se em condições de apresentar aquelas propriedades físicas macroscópicas associadas às instabilidades intrínsecas. Matematicamente, no contexto da dinâmica não-linear, as *instabilidades* representam regiões no espaço de estados em que as trajetórias (a evolução da variável dinâmica) tendem a se afastar. O afastamento das trajetórias representa a tendência repulsora de um ponto ou ciclo de regime estacionário instável no espaço de estados e está diretamente associado ao comportamento das soluções da equação diferencial (não-linear) nas proximidades da instabilidade. Em outras palavras, a instabilidade não é algo intrinsecamente fundamental *de per se*, mas reflete a física que resulta da composição de estímulos e dissipações e, portanto, passível de representação através de uma equação diferencial funcional. Por exemplo, uma instabilidade surge na curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$, considerada numa abordagem em que o tempo é uma variável contínua, se ela for gerada a partir de uma equação diferencial cúbica (matematicamente representada

por: $dn/dt = An^3 + Bn^2 + Cn + D$). O comportamento da derivada da equação, nas suas raízes, define o caráter das soluções e, no caso de uma equação cúbica, existem duas soluções estáveis e uma instável. É a existência da solução instável que permite a formação de padrões auto-organizados, espaço-temporalmente, e a ocorrência de transições de fase. Nesse processo de formação de padrões, induzidos por algum parâmetro de ordem (por exemplo: a intensidade do bombeamento óptico, o aumento da dissipação ou ambos), o sistema pode ir aumentando o número de alternativas de padrões auto-organizados acessíveis, podendo, até mesmo, atingir o regime caótico, caracterizado pela divergência do número de padrões acessíveis ao sistema. É nesse sentido que o caos é entendido como uma *overdose* de ordem, pois o número de padrões acessíveis cresce ilimitadamente.

O regime NDC pode ser diferenciado em SNDC e NNDC, dependendo da forma da curva característica $j(\mathbf{E})$. Essa notação decorre da semelhança com as letras S e N, como pode ser comprovado da ilustração mostrada na figura 1.

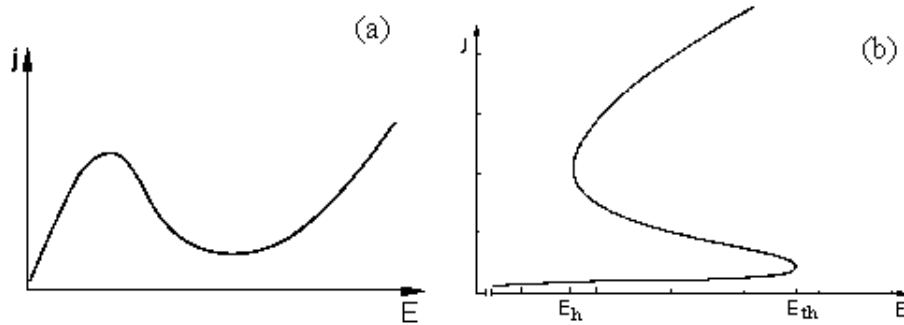


Figura 1: Densidade de corrente j em função do campo elétrico E para as duas variações de NDC: (a) NNDC e (b) SNDC.

Quando as condições físicas propiciam o aparecimento de instabilidades, o sistema (em nosso caso, a amostra semicondutora) pode apresentar uma transição de estado homogêneo para não-homogêneo, embora ainda preservando as características macroscópicas. O estado não-homogêneo é que define os padrões auto-organizados que nos interessam e que é o motivo de nosso estudo. Genericamente, a descrição do padrão é

tridimensional e dependente do tempo. Daí, nos referirmos a ele como um padrão espaço-temporal. Embora no nosso trabalho não nos dedicamos diretamente à observação dos padrões, nossas observações fenomenológicas nos permitem fazer referências a esses padrões e inferências sobre os padrões a partir das observações.

Particularmente, obtém-se uma curva do tipo N se tivermos a transição na distribuição de campo elétrico e uma curva do tipo S para a transição na distribuição de corrente. Ou seja, ocorre a formação de domínios de campo elétrico ou de filamentos de corrente, respectivamente para as curvas do tipo N e S. Tendo-se em conta que a densidade de corrente é proporcional a densidade de cargas livres e dada por $\mathbf{j} = en(\mathbf{E}, t)\mu(\mathbf{E}, t)\mathbf{E}$ (onde “e” é a carga do elétron n a densidade de elétrons livres e μ a sua mobilidade) a equação diferencial para a dependência temporal das cargas livres com os mecanismos de geração e recombinação é responsável pela forma da curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$. No caso de haver comportamento NDC $n(\mathbf{E}, t)$ e $\mu(\mathbf{E}, t)$ variam espacialmente acompanhando a distribuição de campo elétrico ou de corrente. A integral da distribuição do campo elétrico ou da corrente em relação à coordenada espacial, antes e depois da formação do padrão, é aproximadamente constante, sugerindo uma lei de conservação. Desta forma, o padrão formado possui uma distribuição espacial de campo ou corrente (quer seja ele estático ou em movimento de *drift*) que mapeia uma região da curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$, seja do tipo N ou S.

Na execução do presente trabalho, nos concentramos especialmente no estudo das propriedades de transporte elétrico. Nesse caso, a condutividade diferencial elétrica é definida por:

$$\sigma_{diff} = \frac{dj}{dE} \tag{1}$$

onde, j é a densidade de corrente elétrica e E é o campo elétrico aplicado à amostra. Nas regiões de condutividade diferencial negativa (NDC), os estados físicos independentes do tempo (i.e., os estados estacionários, nos quais a variável dinâmica tem derivada nula) são geralmente instáveis e a resposta elétrica real depende do circuito elétrico ligado ao

dispositivo que está sendo estudado. Este circuito, geralmente, contém elementos resistivos e reativos tais como capacitores e indutores.

Os fenômenos de NNDC e SNDC estão associados com instabilidades de tensão ou corrente, quando cada um desses parâmetros são, respectivamente, controlados. No caso de NNDC, a densidade de corrente é uma função unívoca do campo elétrico, mas o campo apresenta três valores distintos para alguns valores da densidade de corrente. O caso SNDC é complementar, no sentido de que o campo e a corrente trocam de papel. A ocorrência dos dois fenômenos simultaneamente também é possível. Em sistemas que apresentam NNDC é comum observar a formação de domínios de campo elétrico estacionários ou que se movem através do material. Já em sistemas que apresentam SNDC, o comum é a formação de filamentos de corrente numa vizinhança de baixa corrente.

Trabalhamos com amostras semicondutoras que apresentam tanto SNDC quanto NNDC, dependendo das condições experimentais de realização de medidas. Uma descrição dos fenômenos de formação de padrões, associados com os dois tipos de NDC em alguns dos dispositivos semicondutores mais conhecidos é importante para situarmos nosso trabalho no contexto de fenômenos de auto-organização. Desta forma, citaremos alguns poucos dispositivos que podem ser classificados numa sistemática de relação direta com os fenômenos de SNDC e NNDC bem como descrever os princípios de funcionamento de alguns deles. Entre os dispositivos relacionados com NNDC estão o diodo *tunnel* e o diodo *Gunn* e com SNDC estão o IMPATT (Impact Ionization avalanche transit time), dispositivos de múltiplas camadas como tiristores, diodos pnpn, chaves térmicas, eletrotérmicas e ovônicas (estas últimas são baseadas em um dispositivo isolante/condutor com curva tipo S relacionada a uma transição de fase estrutural de amorfo para policristalino). Os diodos Tunnel, Gunn e IMPATT são utilizados como geradores e osciladores de microondas.

Os mecanismos responsáveis pelo aparecimento de regiões de NDC podem ter suas origens em fenômenos que ocorrem em junções ou no volume (*bulk*) da amostra. O

princípio de funcionamento do diodo *tunnel* e do diodo pnpn são baseados em efeitos de junção. O diodo *tunnel* é formado por uma junção pn que opera pelo tunelamento quântico de elétrons através da barreira de potencial na junção. A diferença entre um diodo comum e um diodo *tunnel* é que o nível de impurezas em um diodo *tunnel* é degenerado (i.e. da ordem de 10^{20} cm^{-3}) de forma que os níveis de impurezas formam bandas. Com uma tensão não nula acima do valor do mínimo da curva $I(V)$ o fenômeno de tunelamento é favorecido, atingindo o patamar que determina o comportamento do dispositivo. Entretanto, com o aumento progressivo da tensão aplicada, a partir de um certo valor, tunelamento é inibindo. A curva $I(V)$ característica para o diodo *tunnel* é mostrada na figura 2.

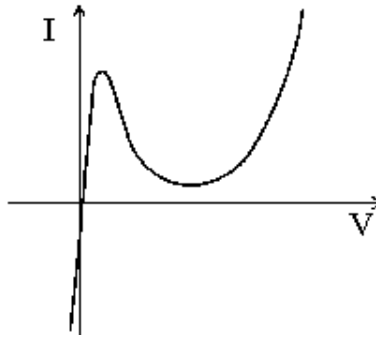


Figura 2: Curva $I(V)$ característica do diodo tunnel.

O IMPATT opera com tensão reversa, próxima da condição de avalanche, tendo uma estrutura que gera um perfil de campo que faz com que os elétrons migrem de uma extremidade à outra do dispositivo, de forma a produzir oscilações, de alta frequência. A variação do campo elétrico e do potencial, para o IMPATT, pode ser vista na figura 3.

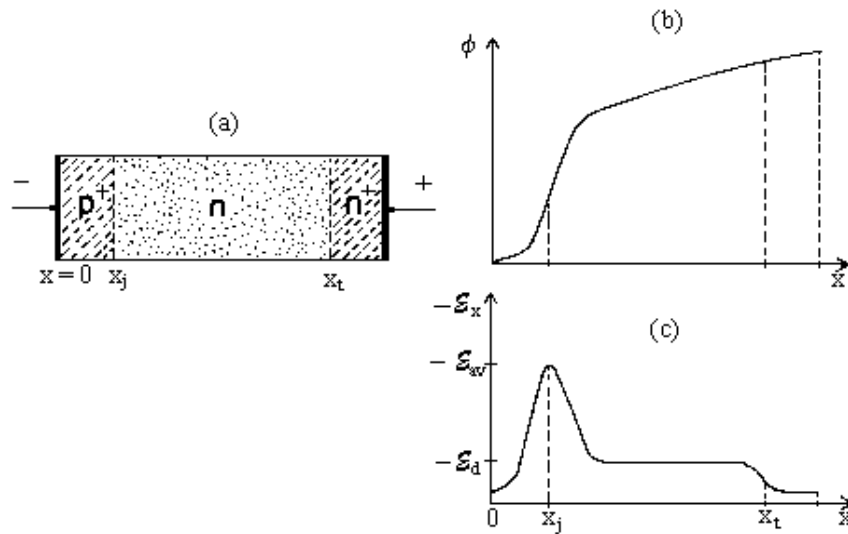


Figura 3: (a) Estrutura do IMPATT; (b) Variação do potencial médio ao longo do diodo; (c) variação do valor médio do campo elétrico.

Quando o IMPATT está polarizado reversamente o perfil do potencial fica como ilustrado na figura (b) e o campo elétrico como na figura (c). Este dispositivo opera normalmente acoplado a um circuito ressonante externo. Quando a tensão é aplicada, um campo elétrico elevado é formado rapidamente na forma mostrada na figura. E_{av} é o valor do campo elétrico necessário para produzir avalanche na junção p^+n . Nesse valor do campo, um grande número de pares elétron-buraco é gerado. Os buracos se deslocam para a região p^+ e atingem o contato metálico, recombinando-se com os elétrons da corrente externa. Os elétrons da avalanche se deslocam pela região n sob influência do campo E_d . Ao entrar na região n , os elétrons causam uma queda de potencial de forma a diminuir o campo elétrico na junção. Quando o campo cai abaixo de E_{av} , o fenômeno de avalanche é interrompido até que os elétrons atinjam a região n^+ , quando o campo volta a crescer. Quando o campo atinge E_{av} ocorre nova avalanche e o processo se repete. Essa repetição sistemática é que gera o fenômeno de oscilação na corrente.

Para se compreender os processos de geração e recombinação em semicondutores que resultam na formação de padrões e comportamento oscilatório é necessário que o dispositivo seja estudado considerando-se as características de um sistema fora do

equilíbrio termodinâmico. No equilíbrio termodinâmico e em ausência de estímulos externos tais como campo elétrico, campo magnético ou excitação ótica, o semiconductor apresenta as seguintes características: ele é espacialmente uniforme (i.e. com relação à distribuição de defeitos e cargas livres), a temperatura dos portadores de carga é a mesma da rede cristalográfica e o nível de Fermi permanece em equilíbrio com o potencial químico das cargas. Para observar a formação de padrões devemos nos afastar do equilíbrio termodinâmico. Isto pode ocorrer, basicamente, de quatro formas:

- i. Haver uma distribuição espacial da temperatura no semiconductor;
- ii. Haver uma dependência espacial para o nível de Fermi;
- iii. A temperatura dos portadores livres e da rede serem diferentes;
- iv. O nível de Fermi se dividir em *quasi* níveis de Fermi distintos para elétrons e buracos.

Se ocorrer o caso (i) ou (ii) e os gradientes não forem muito altos, o sistema pode ser estudado como o de um regime próximo ao equilíbrio. O caso (i) se aplica a aquecimento local devido a, por exemplo, efeito Joule e, o caso (ii) se aplica a casos de injeção de corrente, o que resulta em alta corrente de difusão.

O caso (iii) ocorre, por exemplo, quando a transferência de energia cinética do campo elétrico ou por excitação ótica é mais rápida do que o tempo gasto pelos portadores de carga para transferi-la à rede como fônons. A energia média dos elétrons está diretamente associada com a sua temperatura pela relação de equi-partição termodinâmica:

$$\langle E_e \rangle = \frac{3}{2} kT_e \quad (2)$$

O caso (iv) ocorre quando os elétrons e buracos não estão em equilíbrio entre si, mas estão em quase equilíbrio com as bandas. Desta forma temos $E_{fn} \neq E_{fp}$ (*Quase*-energia de Fermi para elétrons e buracos respectivamente) e conseqüentemente temos $T_e \neq T_h$ (“temperatura” de elétrons livres e temperatura de buracos livres).

O processo de geração e recombinação de elétrons e buracos livres, devido ao forte estímulo externo e que coloca o sistema fora do equilíbrio termodinâmico, é o ponto de partida para o entendimento dos fenômenos de auto-organização em semicondutores. O estudo da densidade de carga livre, sob influência destes processos de acordo com as regras básicas da dinâmica não-linear, permite prever a ocorrência de transições de fase e formação de padrões. Na figura 4 procuramos representar simbolicamente os processos de g-r mais comuns. As respectivas reações são apresentadas na tabela que se segue.

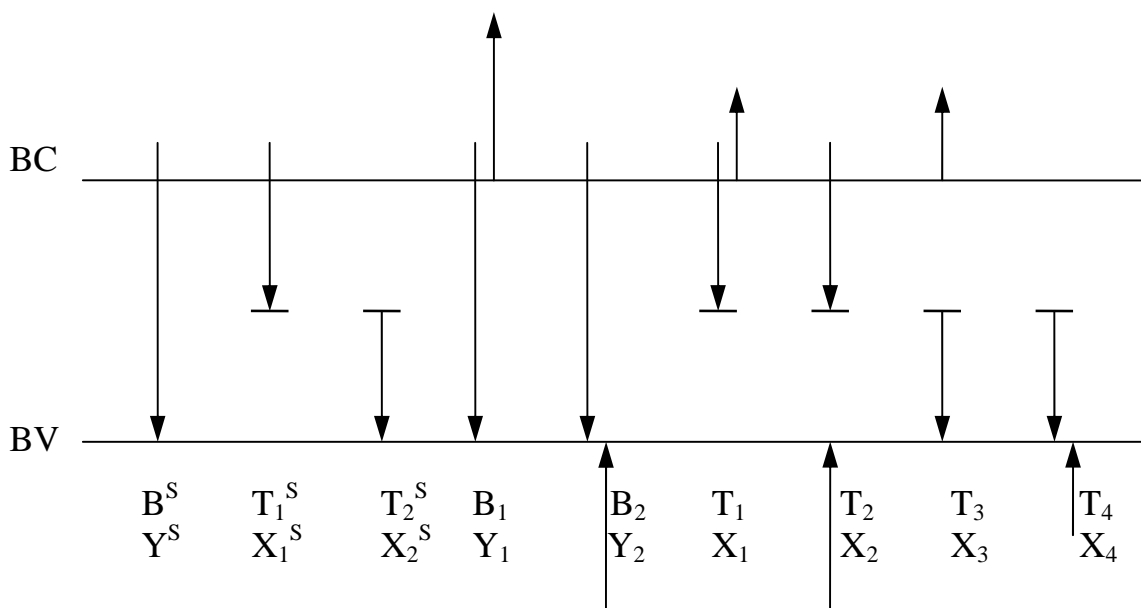


Figura 4: Processos de geração e recombinação em semicondutores. As setas representam transições que envolvem elétrons. Os símbolos B^S , T_1^S , T_2^S representam processos envolvendo 1 elétron e os símbolos B_1 , B_2 , T_1 à T_4 processos envolvendo 2 elétrons. Os símbolos citados se referem a processos de recombinação e os símbolos correspondentes (na linha abaixo) são os coeficientes de geração.

| Coefficiente de recombinação / geração | Equação de balanço de cargas | Taxas de recombinação / geração |
|--|--|--------------------------------------|
| T_1^S / X_1^S | $e + h_t \rightleftharpoons e_t$ | $T_1^S n p_t \text{ --- } X_1^S n_t$ |
| T_2^S / X_2^S | $h + e_t \rightleftharpoons h_t$ | $T_2^S p n_t \text{ --- } X_2^S p_t$ |
| B_1 / Y_1 | $2e + h \rightleftharpoons e$ | $B_1 n^2 p \text{ --- } Y_1 n$ |
| B_2 / Y_2 | $2h + e \rightleftharpoons h$ | $B_2 p^2 n \text{ --- } Y_2 p$ |
| T_1 / X_1 | $2e + h_t \rightleftharpoons e + e_t$ | $T_1 n^2 p \text{ --- } X_1 n n_t$ |
| T_2 / X_2 | $e + h + h_t \rightleftharpoons h + e_t$ | $T_2 n p p_t \text{ --- } X_2 p n_t$ |
| T_3 / X_3 | $e + h + e_t \rightleftharpoons e + h_t$ | $T_3 n p n_t \text{ --- } X_3 n p_t$ |
| T_4 / X_4 | $2h + e_t \rightleftharpoons h + h_t$ | $T_4 p^2 n_t \text{ --- } X_4 p p_t$ |

Tabela 1: O subscrito t se refere a portadores de carga capturados em defeitos. Os coeficientes B^S e Y^S se referem à transição banda-banda, que no equilíbrio se anulam e, fora do equilíbrio, a reação de geração é favorecida, quando a excitação ótica possui energia maior ou igual a do *gap* do semiconductor.

As transições de fase que ocorrem em situações de não-equilíbrio podem ser relacionadas com fenômenos de auto-organização e de bifurcações em dinâmica não-linear. Como estamos interessados em estudos de oscilações de corrente e suas possíveis rotas de bifurcação para um eventual regime oscilatório caótico (assunto a ser tratado no capítulo 5) iremos apresentar e discutir aqui, alguns aspectos básicos de estabilidade e bifurcações em sistemas dinâmicos.

O espaço de estados é definido como aquele que contém tantas coordenadas quantas forem necessárias para descrever o estado físico de um determinado sistema. Por exemplo, se soubermos a relação entre X e \dot{X} para o oscilador harmônico simples unidimensional poderemos descrever o estado físico do sistema para qualquer tempo t . O espaço de fase para este sistema é a curva \dot{X} versus X . O espaço de estados é, portanto, análogo ao espaço de fase, diferindo apenas no número de dimensões consideradas (i.e. graus de liberdade). Na mecânica clássica um grau de liberdade é utilizado para descrever um par de variáveis, enquanto que na teoria dos sistemas dinâmicos cada variável é considerada um grau de liberdade. Partindo-se de um ponto, que determina as condições

iniciais, um sistema evolui, desenvolvendo uma determinada curva no espaço de estados que chamamos trajetória. Para o oscilador harmônico simples unidimensional essa curva é uma elipse. Nesse caso, tem-se uma trajetória fechada e isto está relacionado com o fato físico do movimento ser periódico. Uma trajetória deste tipo é chamada de ciclo. Um conjunto de trajetórias começando em diferentes pontos é denominado retrato de fase. Um espaço de estados específicos, e uma regra para determinar a evolução das trajetórias que começam em diferentes condições, é denominado de sistema dinâmico. A teoria que estuda tais sistemas é chamada de teoria dos sistemas dinâmicos.

A título de exemplo, consideremos um sistema de dois graus de liberdade (ou seja, representado por quatro dimensões no espaço de estados). Nesse caso, precisaremos de duas variáveis de estado, que iremos representar por X e Y . Assumiremos que a dinâmica do sistema pode ser expressa por um conjunto de duas equações diferenciais de primeira ordem:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= f(X, Y) \\ \dot{Y} &= g(X, Y)\end{aligned}\tag{3}$$

Dessa forma, tem-se um conjunto de equações acopladas que não dependem explicitamente do tempo. Um sistema deste tipo é dito autônomo. Exemplos de sistemas dessa natureza são semicondutores sob irradiação de estado estacionário ou tensão dc externa. Quando um sistema tem a sua dinâmica expressa por equações que não são de primeira ordem, devemos fazer transformações no conjunto de variáveis de forma a incluir variáveis ou outras técnicas para que, por fim, tenhamos somente equações diferenciais de primeira ordem. O motivo principal para que a dinâmica do sistema seja expressa somente em função de equações de primeira ordem decorre da necessidade de identificação de pontos fixos do sistema, uma vez que estes desempenham papel importante na dinâmica deste tipo de sistema. Os pontos fixos são os pontos no espaço de estados para os quais as derivadas temporais das variáveis estado são nulas, i.e.:

$$\begin{aligned} f(X, Y) &= 0 \\ g(X, Y) &= 0 \end{aligned} \tag{4}$$

Os pontos fixos, que iremos associar aos estados estacionários da densidade de portadores livres em semicondutores, podem ser encontrados resolvendo-se as equações acima. Para o espaço de estados em uma dimensão, os pontos fixos podem ser classificados em nodos, repulsores e pontos sela, referindo-se respectivamente a pontos fixos estáveis, instáveis e estáveis num sentido e instáveis no outro. O conceito de estabilidade é associado a atração ou repulsão de trajetórias próximas a um determinado ponto fixo. Um ponto fixo é dito estável quando ele atrai as trajetórias próximas. Definido-se λ como o expoente de Lyapunov ou valor característico:

$$\lambda = \left. \frac{df(X)}{dX} \right|_{X=X_0} \tag{5}$$

temos que $\lambda < 0$ para o nodo e $\lambda > 0$ para o repulsor. $\lambda = 0$ define o ponto sela. Para se determinar a trajetória de um sistema próxima a um ponto fixo podemos reescrever a equação para \dot{x} como:

$$\dot{x} = \left. \frac{df}{dX} \right|_{x_0} x \tag{6}$$

onde $x = X - X_0$ que mede a distância ao ponto fixo e a solução é dada por:

$$x(t) = x(0)e^{\lambda t} \tag{7}$$

Analogamente, em duas dimensões, partimos de um sistema de equações com a seguinte forma:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= \frac{\partial f_1}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial f_1}{\partial x_2} x_2 \\ \dot{x}_2 &= \frac{\partial f_2}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} x_2\end{aligned}\tag{8}$$

com expoentes de Lyapunov dados por:

$$\lambda_{+,-} = \frac{f_{11} + f_{22} \pm \sqrt{(f_{11} + f_{22})^2 - 4(f_{11}f_{22} - f_{12}f_{21})}}{2}\tag{9}$$

onde $f_{ij} = \partial f_i / \partial x_j$.

Os pontos fixos para λ real são classificados de acordo com os valores λ_+ e λ_- .

| λ_+ | λ_- | tipo de ponto fixo |
|-------------|-------------|--------------------|
| <0 | <0 | nodo atrator |
| >0 | >0 | repulsor |
| >0 | <0 | ponto sela |
| <0 | >0 | ponto sela |

Tabela 2: Caracterização de pontos fixos em função do expoentes de Lyapunov.

para expoentes de Lyapunov complexos temos:

$$J = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix}; \text{Tr}J = f_{11} + f_{22}; \Delta = f_{11}f_{22} - f_{12}f_{21}\tag{10}$$

| | $\text{Tr}J < 0$ | $\text{Tr}J > 0$ |
|------------------------------------|------------------|------------------|
| $\Delta > (1/4)(\text{Tr}J)^2$ | nodo espiral | Repulsor espiral |
| $0 < \Delta < (1/4)(\text{Tr}J)^2$ | Nodo | Repulsor |
| $\Delta < 0$ | ponto sela | Ponto sela |

Tabela 3: Caracterização de pontos fixos em função do expoentes de Lyapunov complexos.

Os expoentes de Lyapunov têm um papel importante na caracterização de comportamento caótico. Quando temos um sistema de pelo menos 3 variáveis de estado (por exemplo X, Y e Z) podemos ter um comportamento oscilatório caótico, sem que a curva formada no espaço de estados cresça indefinidamente (i.e., sem que ela seja totalmente repulsora). Isto ocorre se tivermos ao menos um expoente de Lyapunov positivo. Se todos os expoentes forem positivos a curva no espaço de estados cresce indefinidamente e, se todos forem negativos a curva colapsa em um ponto. No capítulo 5, quando tratarmos de oscilações de baixa frequência, calcularemos o expoente de Lyapunov positivo de maior valor no regime de oscilações de baixa frequência aperiódico e, desta forma, obteremos uma evidência do comportamento caótico. Apresentaremos também os resultados experimentais que mostram claramente as bifurcações das oscilações de corrente, resultantes da variação do campo elétrico aplicado. No caso das oscilações de baixa frequência, devido a uma imprecisão na leitura do sinal (em termos de Algarismos significativos e de ruído “branco” inerente ao processo de medidas) não conseguimos obter a dimensão fractal exata de nosso sistema físico e, por isto determinar se teríamos três ou mais variáveis de estado (i.e. X,Y,Z,W...). A partir da dimensão fractal do atrator formado no espaço de estados poderíamos propor um modelo teórico baseado nos mecanismos de geração e recombinação presentes em nossas amostras (principalmente ionização por impacto e *field enhanced trapping*) que reproduziriam resultados similares aos nossos em simulações.

A seguir, com o objetivo de familiarizar o leitor com os conceitos trabalhados acima, apresentaremos alguns resultados disponíveis na literatura, que consideramos como bons exemplos didáticos.

2.3 Alguns resultados da literatura

Embora tenhamos introduzido a teoria da dinâmica não-linear de uma forma muito básica, os conceitos e as ferramentas matemáticas apresentados serão necessários para a

maioria dos estudos que iremos desenvolver nesse trabalho e que têm sido utilizados para a descrição dos experimentos da literatura.

Oscilações não-lineares, caos e comportamento complexo já vêm sendo observados em semicondutores há algum tempo. Por exemplo, em 1983, Teitsworth⁷ e colaboradores publicaram resultados de experimentos com Ge, onde relatam fenômenos de duplicação de período e de condições de caos em função do campo elétrico aplicado. Eles relataram também, a presença de oscilações quase periódicas e a seleção de frequência e chaveamento intermitente entre dois modos de oscilação. Os autores propuseram um modelo com equações de taxas de transição, que incluem fenômenos de ionização por impacto e injeção de cargas espacialmente separadas. Os pontos críticos de operação das amostras foram obtidos a partir das curvas $I(V)$ e, colocando as amostras em regime de oscilação de baixa frequência ($\sim 10\text{kHz}$) em torno destes pontos, obteve-se os resultados acima mencionados. A figura 5 mostra as duplicações de período no espaço de estados e um diagrama de bifurcação que tem como parâmetro de controle, a tensão aplicada.

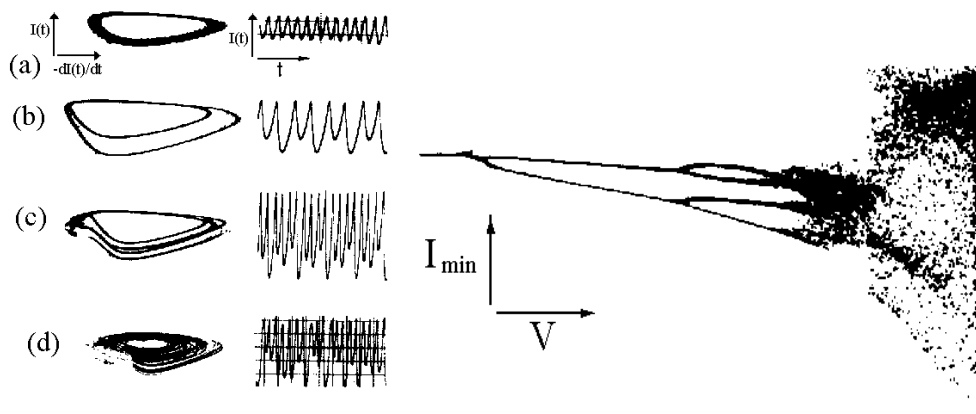


Figura 5: Oscilações de Corrente $I(t)$ e retrato de fase. Diagrama de bifurcação dos mínimos da corrente⁷.(a) atrator de uma frequência e período 1, (b) duas frequências e período 2, (c) 4 frequências e período 4, (d) comportamento caótico.

A. Wacker e E. Schöll⁸ apresentaram em 1994 um modelo de ativação-inibição para descrever a formação de *Spiking* (oscilações auto sustentáveis em função de chaveamento

de filamentos de corrente) em dispositivos apresentando SNDC. Os dispositivos com SNDC exibem biestabilidade entre dois estados de condução (um de baixa condutividade e outro de alta condutividade), para uma dada tensão. A coexistência espacial destes estados é denominada filimentação. Os filamentos podem ser estacionários, mas podem também apresentar um comportamento espaço-temporal complexo. O exemplo mais simples de um dispositivo que apresenta estas características é o diodo HHED (*heterostructure hot-electron diode*). Este consiste na superposição de duas camadas dopadas do tipo n sendo uma de GaAs e a outra de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com $x=0,45$. Para esse valor de x , a descontinuidade na banda de condução na interface é de 0,4 eV. Esse degrau na estrutura de banda afeta as propriedades de transporte quando um campo elétrico é aplicado perpendicular às camadas. O elétron na camada de GaAs terá que vencer a barreira de 0,4 eV na interface para penetrar a camada de AlGaAs. Para baixos valores do campo elétrico aplicado, a corrente através do dispositivo é também pequena e é basicamente determinada por tunelamento. A queda de tensão na amostra ocorre essencialmente na camada de AlGaAs. Por outro lado, se a tensão for distribuída diferentemente, de forma a tornar maior o valor do campo elétrico na camada de GaAs, pode-se atingir a condição de emissão termiônica, resultando num segundo estado estacionário, com altos valores da corrente. Para determinados valores do campo elétrico, ocorre a biestabilidade entre os dois estados, quais sejam, os de baixa e de alta condutividade. A figura 6 ilustra estes estados.

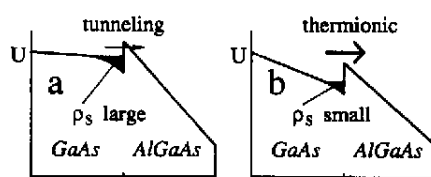


Figura 6: Corrente por tunelamento (esquerda) e corrente por emissão termiônica (direita)⁸.

Um estudo numérico⁸ mostrou que próximo às condições de formação dos filamentos estacionários e das oscilações de relaxação homogêneas um novo comportamento espaço-temporal aparece, onde a distribuição de filamentos alterna entre duas condições, *on* e *off*, periodicamente. Devido a ocorrência de picos de largura muito estreita no sinal de tensão, este fenômeno é chamado de *spiking*. A amostra é colocada em paralelo com um capacitor C_p e, levando-se em consideração a capacitância de cada

camada do HHED temos $C_i = A\epsilon_i/L_i$ (A = área da seção transversal) como a capacitância de uma camada i e, a capacitância total da amostra $C = 1/(C_p^{-1} + C_i^{-1})$. Considerando-se uma condução em duas dimensões (2D), a taxa de variação da densidade de carga de superfície ρ_s e do potencial elétrico $U(t)$ são dados por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_s(x, y, t)}{\partial t} &= j_1 - j_2 + \frac{\mu}{\epsilon_1 / L_1 + \epsilon_2 / L_2} \nabla \cdot (|\rho_s| \nabla \rho_s) \\ \frac{\partial U(t)}{\partial t} &= \frac{1}{C + C_p} \left(I_0 - \int_A dx dy \left(\frac{C}{C_1} j_1 + \frac{C}{C_2} j_2 \right) \right) \end{aligned} \quad (11)$$

Fazendo-se um *scaling* (reescalamento) e, utilizando-se variáveis sem dimensões, as equações acima tomam a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} &= \frac{u - v}{(u - v)^2 + 1} - T v + \Delta v \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= \alpha (j_0 - (u - \langle v \rangle)) \end{aligned} \quad (12)$$

onde $\alpha = C_2/(C + C_p)$ e $j_0 = I_0/I_s$. As variáveis com letras minúsculas são normalizadas e sem dimensão. Desta forma, para $\alpha = 0,05$ e, $j_0 = 1,2$ a figura 7 apresenta a evolução espaço-temporal da densidade de corrente $u - v(x)$ e o retrato de fase da média temporal da corrente $\langle u - v(x) \rangle$ versus a tensão u . A linha pontilhada denota a linha da carga. Para as figuras à direita temos $\alpha = 0,035$ e, $j_0 = 1,258$. Observe que nesta condição ocorreu uma duplicação de período.

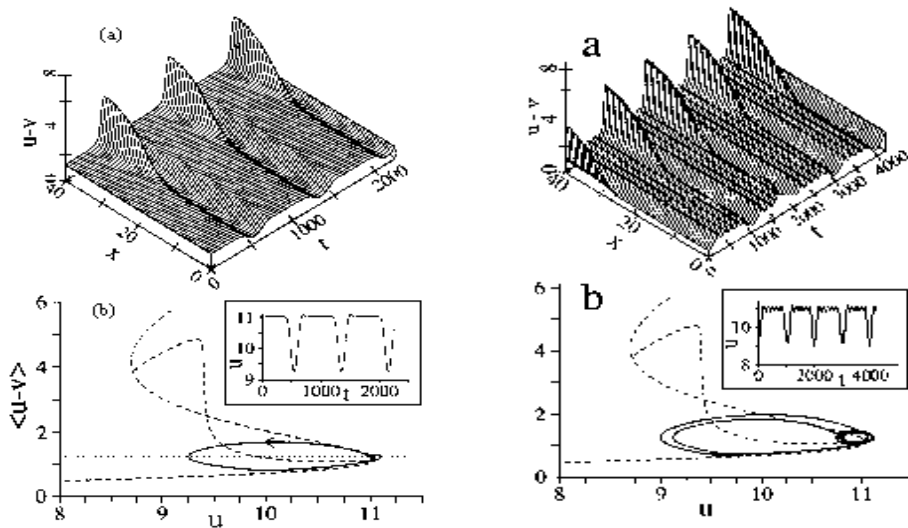


Figura 7: *Spikes* e curvas I(V) para $\alpha=0,05$ e, $j_0=1,2$ (à esquerda) e $\alpha=0,035$ e, $j_0=1,258$ (à direita)⁸.

Para o caso mostrado na figura 7, o ciclo pode ser descrito começando por um ponto de operação estacionário no meio de uma região de característica homogênea com uma pequena inhomogeneidade em $v(x)$. Devido à instabilidade do ponto de operação na região de NDC da curva I(V) e da inhomogeneidade em $v(x)$ os filamentos de corrente são nucleados periodicamente e deslocados em movimento de *drift* na direção do campo elétrico aplicado. Estes filamentos não são estacionários e desaparecem rapidamente. O estado inicial é restaurado rapidamente, justificando-se a denominação de *spiking*.

Para o caso em estudo, a formação de *spikes* começa com $j_0=1,138$, quando os estados estacionários homogêneos se tornam instáveis diante de flutuações inhomogêneas. Nas vizinhanças deste valor de j_0 , o intervalo entre os *spikes* é longo. Aumentando-se mais o valor de j_0 , a frequência de repetição dos *spikes* se torna maior, mas a forma de cada um permanece inalterada. Para $j_0 \geq 1,295$ o comportamento de *spiking* desaparece e o sistema tende a formar estados não homogêneos estáveis, como mostrado na figura 8, à esquerda. A figura à direita mostra o diagrama de bifurcação para os mínimos de $u(t)$, passando por todas as fases e bifurcações até se chegar ao regime caótico.

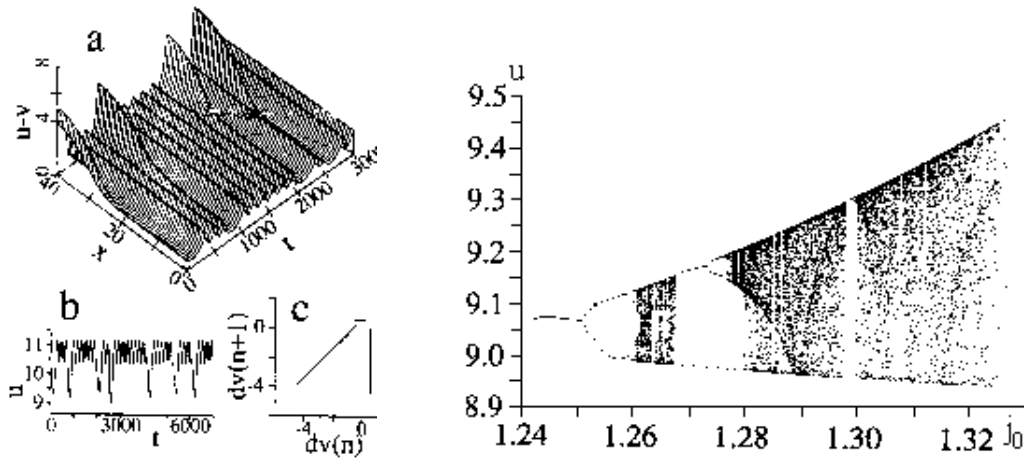


Figura 8: Diagrama de bifurcação obtido à partir de séries temporais como em (b) que está relacionada com a formação de spikes vistos em (a). Em (c) temos o atrator 2D típico da série em (b)⁸.

Se substituirmos a equação para $\partial u/\partial t$ pela equação:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha(j_0 - (u - v)) + D\Delta u \quad (13)$$

e utilizarmos as condições de contorno de Neumann ($u(0)=u(L)=0$ (onde L é o comprimento da amostra), o padrão gerado apresenta multifilamentação com filamentos estacionários localizados. Estes filamentos exibem comportamento espaço-temporal complexo como respiração, deslocamentos, pulsação ou balanço. A figura 9 mostra o padrão de formação de *spikes* para este tipo de condições de contorno, com $\alpha = 0,02$, $D = 8$ e $j_0 = 1,21$.

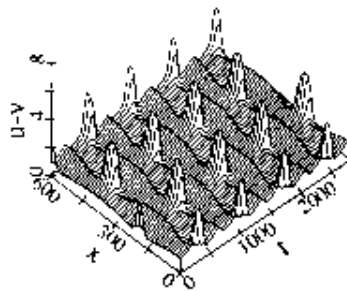


Figura 9: Formação de spikes para $\alpha = 0,02$, $D = 8$ e $j_0 = 1,21$.⁸

2.4 Conclusões

Neste capítulo, procuramos relacionar os fenômenos oriundos de não-linearidades em semicondutores com a teoria dos sistemas complexos e a teoria da dinâmica não-linear. Nossa expectativa era de se construir um cenário em que os resultados experimentais, obtidos com relativa facilidade no contexto de física de semicondutores, em que os resultados experimentais pudessem ser tratados com consistência. A estrutura teórica que construímos consistiu da caracterização do regime de condutividade diferencial negativa. Descrevemos, com base em dados da literatura, alguns dispositivos semicondutores que apresentam esse regime, bem como as suas características básicas de funcionamento. O objetivo foi de construir para o leitor um ambiente em que os fenômenos de auto-organização em semicondutores pudessem ocorrer. Enfatizamos a importância de se trabalhar no contexto da termodinâmica de não equilíbrio para propiciar as condições necessárias à formação de padrões espaço-temporais envolvendo processos de geração e recombinação. Apresentamos na forma de uma tabela os processos de geração e recombinação mais comuns em semicondutores e introduzimos os conceitos básicos da dinâmica não linear como o de espaço de estados, estabilidade, bifurcações, caos e expoente de Lyapunov. Apresentamos também alguns dos resultados que consideramos como representativos da literatura para ilustrar rotas de bifurcação para o caos, inversão de população e formação de padrões de corrente, advindos de ionização por impacto. Encerramos este capítulo, acreditando que as ferramentas teóricas estejam postas para o entendimento do nosso trabalho. No capítulo seguinte, iremos fazer uma descrição, também básica, da física dos defeitos profundos em semicondutores. Em seguida, iremos descrever vários resultados inéditos que obtivemos no estudo de níveis profundos. Finalmente, voltaremos, no capítulo 5, ao estudo das oscilações de baixa frequência (LFO), quando iremos ilustrar as questões de dinâmica não linear discutidas teoricamente no presente capítulo.

Capítulo 3: Defeitos Profundos em Semicondutores e suas Propriedades Físicas

3.1 Conceitos básicos

Quase todas as aplicações técnicas de materiais semicondutores são baseadas em efeitos oriundos da presença de impurezas e não nas propriedades do cristal intrínseco. Ao se adicionar impurezas em baixas concentrações (de 1 a 100 ppm) ocorrem variações profundas nas propriedades físicas do material. A presença de tais impurezas, normalmente chamadas de dopantes, pode alterar a resistividade do semicondutor em muitas ordens de grandeza. Impurezas não intencionais (presentes em menos de 1 ppm) e defeitos na estrutura cristalográfica do semicondutor (chamados de defeitos intrínsecos) também podem afetar as propriedades físicas do semicondutor. Portanto, o estudo de defeitos pontuais (ou localizados) em semicondutores é muito importante para que se possa obter um maior controle das propriedades físicas e conseqüentes melhorias na qualidade e eficiência de dispositivos.

Em um semicondutor puro e ideal a banda de valência é separada da banda de condução por um *gap* (faixa proibida) no espectro de energias. Essa faixa proibida é entendida como não tendo estados quânticos que possam ser ocupados por portadores de carga. Quando ocorre alguma perturbação na rede cristalográfica, principalmente como impureza ou um defeito cristalográfico intrínseco, estados quânticos podem se formar dentro do *gap*. A posição energética destes estados depende do tipo de defeito que os gerou e a sua ocupação por portadores de carga depende da localização do nível de Fermi. Uma classificação de defeitos, comumente utilizada é a da posição relativa dos níveis de energia às bandas de energia, e que divide em defeitos rasos e profundos. Os defeitos rasos são aqueles em que a teoria de massa efetiva pode apresentar uma descrição adequada e eles se encontram relativamente próximos das bandas de condução ou valência. Os defeitos profundos se encontram localizados mais afastados das bandas de condução ou valência, podendo chegar ao limite de se ter uma energia de ionização de $E_g/2$, onde E_g é a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Como uma referência, os defeitos profundos possuem estados

quânticos que estão a menos 50 meV de uma das bandas. Os doadores rasos em GaAs estão a 6 meV da banda de condução para a maioria dos átomos utilizados como dopantes doadores. Esses doadores rasos têm propriedades de interação com a banda de condução que são semelhantes ao modelo quântico utilizado para o átomo de hidrogênio e que são, portanto, ditos defeitos do tipo hidrogenóide. No caso de defeitos profundos, a diferença entre as energias de ionização bem como das propriedades dos defeitos é bem variada. Por exemplo, os defeitos profundos são ditos localizados por terem suas funções de onda muito próximas do defeito (alguns poucos angstroms) e, portanto, desacopladas dos estados quânticos das bandas. Estes defeitos interagem de forma diferente dos defeitos rasos com o campo elétrico aplicado de forma a não ocorrer deformações na forma do potencial associado aos defeitos profundos para campos elétricos muito baixos (i.e da ordem de alguns kVcm^{-1}). Uma outra classificação também importante refere-se ao caráter do defeito, isto é, a definição de com qual das bandas tem uma seção de choque de fotoionização maior. Uma impureza é dita aceitadora se interage mais efetivamente com a banda de valência e geralmente se encontra entre a banda de valência e o meio do *gap*. Uma impureza é dita doadora se interage mais efetivamente com a banda de condução e geralmente se encontra entre a banda de condução e o meio do *gap*.

Em geral, para se ter um bom conhecimento de um defeito em um semicondutor, precisamos estudar as suas propriedades elétricas, óticas, sua simetria, identidade química seu espectro de vibração e suas interações com os fônons da rede cristalina. Deve-se também conhecer um bom modelo teórico, que seja capaz de prever os parâmetros mensuráveis relevantes do defeito. Um modelo satisfatório para descrição de defeitos rasos foi elaborado há mais de 40 anos⁹. Este modelo, conhecido como aproximação da massa efetiva, trata todos os defeitos rasos como tendo as mesmas propriedades de condução e interação com as bandas e, é baseado no modelo simplificado do átomo de hidrogênio. Para se descrever os defeitos profundos, entretanto, ainda não existe uma teoria ou um modelo com abrangência que consiga explicar a grande diversidade de defeitos, que apresentam características também muito diversificadas. Vários modelos matemáticos foram desenvolvidos procurando descrever as propriedades desses defeitos.

Dentre eles, destacamos o trabalho de Jaros que consiste de uma ampla revisão das propriedades e características de defeitos profundos (1980)¹⁰.

Uma característica interessante de alguns defeitos profundos é a capacidade deles de propiciar elevadas resistividades no material, ou seja, eles caracterizam amostras que têm um comportamento semi-isolante (SI). Em geral, quanto mais próximo do meio do *gap* estiver o nível do defeito, maior a sua capacidade de capturar portadores livres das bandas e, em conseqüência, a de produzir um aumento considerável na resistividade do semicondutor gerando o caracter SI. Este tipo de defeito torna-se, então, um instrumento relevante para aqueles casos em que se pretende obter um material base, o substrato, sobre o qual se deseja construir estruturas com propriedades elétricas específicas, mas sem que este participe ativamente do processo de condução. Utiliza-se o termo compensação para o processo de captura de portadores de carga por níveis profundos. De fato, estes defeitos capturam os portadores livres liberados para as bandas de condução e valência, produzidos a partir de níveis rasos ou até mesmo defeitos profundos relativamente próximos das bandas e que produzem uma distribuição de Fermi de portadores livres significativa nas bandas, em uma temperatura específica. No caso do GaAs, dois níveis profundos têm sido os mais utilizados para produzir amostras SI. O primeiro caso é pela utilização de átomos de Cr como impureza e o segundo é pela geração de defeitos intrínsecos no processo de crescimento da amostra. O segundo caso ocorre pela geração de um defeito de anti-sítio, com o átomo de As ocupando a posição cristalográfica do Ga, representado por As_{Ga} . Esse defeito, em alguns trabalhos e em algumas situações específicas, tem sido também identificado como o Centro EL2. Essa confusão advém do fato de ainda existir dúvidas quanto à natureza química do Centro EL2. Entretanto, parece conclusivo que o EL2 contém um As_{Ga} . Este defeito de anti-sítio é encontrado em GaAs crescido pela técnica de *Liquid-Encapsulated Czochralski* (LEC) em virtude de características próprias da técnica. Sua geração pode também ser induzida em GaAs preparados por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), reduzindo a temperatura de crescimento de forma a diminuir a migração dos átomos de As na camada epitaxial. Dessa forma, a chance dos átomos de As ficarem no sítio do Ga pode ser aumentada significativamente. Nos dois casos, seja como impureza Cr_{Ga} ou como defeito intrínseco

As_{Ga} , estados quânticos próximos do meio do *gap* são formados. A diferença básica entre eles é quanto ao caracter. O defeito associado a Cr_{Ga} ^{11,12} é um aceitador profundo e o associado a As_{Ga} é um doador profundo. Como a seção de choque de captura mais significativa é geralmente oposta à que determina o caracter, o defeito Cr_{Ga} compensa preferencialmente elétrons livres e o defeito As_{Ga} , buracos livres. Historicamente, o Cr foi muito utilizado porque o material crescido por LEC apresentava elétrons livres e portanto baixa resistividade. Posteriormente, descobriu-se que esse fato era causado pela utilização de cadinhos de sílica (SiO_2). No processo de crescimento, átomos de silício (que são doadores clássicos para o GaAs) do cadinho eram desorvidos no GaAs líquido, que eram então incorporados no cristal. Com a substituição dos cadinhos de SiO_2 por outros de BN (nitreto de boro), observou-se que o cristal adquiria o caracter SI mesmo para incorporação de carbono não intencional da ordem de 10^{16} cm^{-3} . Átomos de carbono são aceitadores rasos. A conclusão era exatamente de que a natureza SI era devido aos defeitos de anti-sítio. Desta forma, dependendo se densidade de portadores efetiva $N_D - N_A$ (a densidade de doadores menos a densidade de aceitadores) é positiva ou negativa, um dos defeitos (Cr_{Ga} ou As_{Ga}) age como o *trap* principal. Uma característica importante destes semicondutores SI é que a condução é influenciada por efeitos de proximidade dos contatos. Estes efeitos ocorrem devido à captura de portadores livres dos contatos, de forma a gerar uma região de carga espacialmente localizada próxima aos contatos não ôhmicos¹³. Em se trabalhando com tais amostras, deve-se, portanto, tomar cuidado para que os contatos elétricos não tenham uma contribuição expressiva para a resistividade da amostra.

Apesar de atualmente já se conhecer muitas das propriedades do Cr como impureza e do defeito de anti-sítio e haver um grande interesse do ponto de vista acadêmico em seu estudo, o principal foco de sua aplicação na indústria de semicondutores tem sido o de obter substratos SI para a preparação de dispositivos. Participando como camada ativa, podemos considerar que o material SI somente é relevante no caso de diodos do tipo *p-i-n*, onde a letra *i* representa a camada SI entre uma camada dopada do tipo *p* e outra dopada do tipo *n*. Acreditamos que o presente trabalho apresenta algumas sugestões que poderão vir a ser adotadas no desenvolvimento de novos dispositivos que apresentam

formação de padrões como filamentos de corrente e oscilações de corrente de baixa frequência (LFO). Isso porque esses defeitos permitem a realização de uma abordagem de dinâmica não linear descrita no capítulo anterior em altas temperaturas. De fato, a formação de padrões advindos da interação entre portadores aprisionados nesses níveis e as bandas de condução e valência, induzida por campos elétricos intensos pode ser estudada.

Uma das maiores limitações para a concretização da aplicação da formação de padrões em semicondutores, como é o caso de filamentos de corrente, é que os fenômenos têm sido estudados basicamente em materiais dopados com defeitos rasos, como GaAs:Si (GaAs dopado com Silício). Nesses casos, os fenômenos interessantes relacionados com a formação de padrões ocorrem a baixíssimas temperaturas, demandando a utilização de hélio líquido como elemento criogênico. À temperatura ambiente, as impurezas rasas estão ionizadas comprometendo o estudo de fenômenos do tipo ionização por impacto. A utilização desse tipo de ionização em defeitos profundos permite obter a formação de filamentos de corrente até mesmo à temperatura ambiente. Portanto, o estudo experimental de defeitos profundos, como responsáveis pela formação de padrões, é uma outra contribuição de nosso trabalho, justificando a crença mencionada de que poderemos estar abrindo a alternativa de se produzir novos dispositivos.

3.2 Técnicas de caracterização utilizadas

No presente trabalho, realizamos experimentos com a técnica de TSC¹⁴ (Thermally Stimulated Current Spectroscopy), medidas Hall a baixos campos elétricos e medidas I(V) em várias temperaturas, no escuro e sob irradiação infravermelha em várias intensidades, utilizando um LED de GaAs. Conseguimos gerar vários resultados inéditos, sendo que alguns já foram publicados. Nessa condição, temos trabalhos envolvendo os defeitos profundos existentes em nossas amostras e os seus efeitos nas propriedades de condução, basicamente naquelas condições experimentais em que se observa fenômenos de geração e recombinação. Estes resultados serão relatados, em detalhes, no próximo

capítulo. No presente capítulo nos restringiremos a descrever os conceitos básicos das técnicas utilizadas.

A técnica de TSC se presta a caracterizar defeitos profundos que se encontram acima ou abaixo da energia de Fermi e que capturam e liberam elétrons ou buracos lentamente. Estes defeitos têm uma maior relevância em baixas temperaturas posto que podem levar horas ou dias para eles liberarem os portadores que tenham capturado das bandas e, desta forma, influenciando significativamente na condutividade das amostras. Tal propriedade dos defeitos pode ser caracterizada como metaestabilidade ou persistência, visto que o tempo de vida é longo e precisa-se de uma energia de ativação para liberar os portadores aprisionados. Em função dessa propriedade é que o termo aprisionamento (*trap*) é utilizado para caracterizar o fenômeno.

Em se utilizando a técnica de TSC para o GaAs, podemos considerar duas etapas distintas de operação. Na primeira, abaixa-se a temperatura da amostra tipicamente até 10K e ilumina-se com um LED de GaAs por um período de tempo, longo o suficiente para que o acréscimo na condutividade produzido pela iluminação reduza até seu valor de saturação assintótica. A redução da condutividade é provocada pela captura de portadores livres por *traps* e a saturação (i.e. o valor mínimo da condutividade) ocorre em virtude do preenchimento quase total destes defeitos. Ou seja, temos um processo de foto-aprisionamento. Uma vez atingida a condição de saturação, desliga-se a iluminação e inicia-se a segunda etapa. Em baixas temperaturas os *traps* permanecem preenchidos e, para liberar os elétrons e buracos a amostra é aquecida a uma taxa linear com o tempo adequada. Assumindo-se que os elétrons (buracos) liberados por um *trap* não serão recapturados por ele ou por outro *trap*, mas por centros de recombinação (defeitos profundos não metaestáveis ou persistentes como o Cr_{Ga} e o As_{Ga}) a condutividade na banda de condução permanece pequena sofrendo, porém um acréscimo e decréscimo no tempo, passando por um máximo T_m . Este máximo se deve ao acréscimo na taxa de liberação de portadores livres e ao esvaziamento do *trap*. Este processo se repete para cada tipo específico de *trap* até que todos sejam esvaziados à medida que a temperatura é gradativamente elevada. De acordo com Look¹⁴, à partir de um modelo simples de duas

etapas baseado nas taxas de g-r para preenchimento e esvaziamento de *traps*, obtém-se a equação:

$$\frac{E_{i0}}{kT_m} = \ln\left(\frac{T_m^4}{a}\right) + \ln\left(\frac{1.7 \times 10^{16} \sigma_{ni}}{E_{i0}}\right) \quad (14)$$

onde E_{i0} é a energia de ionização do i -ésimo *trap* em eV, “a” a taxa de aquecimento em Ks^{-1} , σ_{ni} a seção de choque de captura e k a constante de Boltzmann. Fazendo-se o gráfico de $\ln(T_m^4/a)$ por T_m^{-1} para várias taxas de aquecimento “a” obtemos a inclinação E_{i0}/k e o intercepto é proporcional à seção de choque de captura σ_{ni} .

Desta forma, podemos obter as informações sobre a energia de ionização e seção de choque de captura dos *traps* presentes em uma determinada amostra com característica SI, o que dificilmente poderia ser medido por técnicas capacitivas como DLTS (deep level transient capacitance). Além disso, a técnica de TSC não necessita de preparação de contatos especiais nem de se realizar corrosões de substrato, pois se demanda apenas contatos elétricos tradicionais para a medida da condutividade.

Apesar das vantagens apresentadas, a técnica de TSC tem suas limitações. Em primeiro, ela não se presta a distinguir sobre a natureza do *trap*, pois os elétrons ou os buracos liberados nas bandas produzem aumentos na condutividade. Outro fato importante da medida da condutividade é que como não medimos n ou p diretamente, mas a condutividade $\sigma = (en\mu_n + ep\mu_p)$ (onde n e p são a densidade de elétrons e buracos livres, μ_n e μ_p suas respectivas mobilidades) e devemos, portanto, corrigir os resultados obtidos com relação à uma linha base obtida no escuro sem iluminar à baixas temperaturas caso a mobilidade tenha uma forte dependência com a temperatura. Um bom sistema de temperatura variável também é importante, pois a taxa de aquecimento é um parâmetro importante. A necessidade de repetições de medidas devido à flutuações na taxa de aquecimento quase sempre é uma necessidade. Um outro problema, mas para o qual encontramos uma solução¹⁵, foi relacionado com situações em que há uma elevada densidade de centros de recombinação, como ocorre em amostras de GaAs crescidas por

MBE a temperaturas muito baixas como de 200 a 300 °C. Para baixas densidades de centros de recombinação, o tempo de vida médio de portadores livres nas bandas, antes de se recombinarem com defeitos profundos, diminui com o aumento da temperatura. Uma consequência disso é que os portadores liberados para as bandas são capturados antes de poderem ser coletados pelo contato elétrico e com isso não produzindo alterações mensuráveis na condutividade da amostra. A maneira como solucionamos este problema será mostrada no próximo capítulo. Por fim, o erro no cálculo da seção de choque de captura é dependente do erro no cálculo da energia de ionização e para *traps* com energias de ionização abaixo de 0,1 eV não se obtém resultados precisos.

Finalizando, a técnica de TSC é um método rápido e prático para se fazer uma sondagem da presença de traps, suas energias de ionização e seções de choque de captura em materiais SI. Outra informação, embora não muito precisa, que se pode obter é o valor da densidade destes defeitos normalizando-se a corrente de TSC pela fotocorrente e calculando-se a carga total liberada pelo *trap* a partir de $N_T = A/eVG$ onde¹⁶ A é a área abaixo do pico, “ e ” a carga do elétron, V o volume da amostra e G o ganho da fotocondutividade.

Com relação às medidas de densidade de portadores livres e de mobilidade Hall, obtidas com baixos campos elétricos (i.e. da ordem de 50Vcm^{-1}), percebemos que, fixando a corrente aplicada em uma amostra SI e abaixando a temperatura, a resistividade cresce várias ordens de grandeza em um intervalo de temperatura de 100 K, provocando com isso um aumento significativo no campo elétrico necessário para garantir a corrente aplicada. Às vezes, o campo elétrico cresce a ponto de propiciar o aparecimento de ionização por impacto em algum defeito com energia de ionização de cerca de 0,1 eV, alterando significativamente o valor da concentração de portadores livres e da mobilidade. Em alguns casos, observa-se até a troca da característica de p para n . Em presença de ionização por impacto a distribuição de corrente na amostra deixa de ser homogênea, comprometendo o significado das medidas Hall. Para evitar este problema, fixamos o campo elétrico num valor baixo e medimos a corrente aplicada para cada temperatura. Ao realizarmos os cálculos não utilizamos a corrente como uma constante,

mas como uma coluna de dados. Desta forma, fica garantida a linearidade da resposta ao campo elétrico.

Nossos experimentos Hall foram realizados pelo método de 4 pontos, seguindo o mesmo procedimento de Look¹⁷. Por este método, várias medições são realizadas para o cálculo da concentração de portadores livres e resistividade de forma a minimizar os efeitos advindos das inomogeneidades na distribuição de defeitos profundos, entre outros. A utilização de pontes Hall não é recomendável nesses casos, pois as inomogeneidades na distribuição de defeitos levam a resultados incorretos, se não se tomar o cuidado de inverter a corrente e o campo magnético. Além disso, as pontes Hall têm, em geral, canais de condução muito estreitos o que aumenta muito a resistência da amostra dificultando as medidas. Ocorrem também oscilações de baixa frequência muito mais intensas em amostras com canais de condução estreitos o que provoca flutuações nos valores medidos.

As medidas I(V) realizadas nos permitiram obter uma série de informações sobre os centros de recombinação presentes em nossas amostras. A partir destas medidas, obtivemos informações sobre o tipo de processos de g-r e suas dependências com iluminação e temperatura. Identificamos processos como ionização por impacto, captura aumentada pelo campo elétrico (*field enhanced trapping*) e inibição e recuperação eletro-óptica do *Photoquenching* do As_{Ga}. Tais processos de g-r estão associados à formação de padrões, como filamentos de corrente e oscilações de baixa frequência (LFO) ou domínios de campo elétrico que são formados em um dos contatos elétricos e se movem em direção ao outro, produzindo pulsos na corrente.

As medidas I(V) nos permitiram calcular a energia de ionização de um centro de recombinação de energia relativamente baixa (cerca de 0,09 eV) de acordo com o método de Paracchini¹⁸. Além de nos proporcionar as informações necessárias para a construção de modelos de taxas de transição (vide figura 4) para estudar a estabilidade de soluções como filamentos de corrente e LFO.

Para realizar as medidas $I(V)$ utilizamos uma fonte de tensão DC (veja a figura 10(a)) com escalas 0 a 1000 V, mas nossas medidas foram realizadas normalmente abaixo de 200 V. Uma resistência ôhmica foi colocada em série com a amostra para possibilitar a medida de corrente na amostra e para, através da sua linha de carga (dcII) selecionar a região da curva $I(V)$ em que desejamos trabalhar. Tipicamente, o valor da resistência foi escolhido de tal forma a se obter linhas dcII como as mostradas na figura 10(b) que apresentam três pontos de operação. Da lei de circuitos de Kirchhoff temos $V=IR+V_A$ onde V é a tensão da fonte e V_A a tensão sobre a amostra. Desta forma a equação da reta dcII é dada por $I=(V-V_A)/R$. Uma importante observação é a de que se ligássemos a fonte de tensão diretamente sobre a amostra não seria possível a detecção de oscilações de corrente de baixa frequência, pois a amostra teria as suas extremidades com potenciais fixos e, portanto a resistência série é essencial à observação de comportamento oscilatório. Mediu-se a tensão sobre a amostra e sobre a resistência sendo que a tensão da amostra dividida pela distância entre os contatos da amostra é o campo elétrico aplicado e a tensão sobre a resistência dividida pelo valor da resistência é a corrente aplicada. Não utilizamos amperímetros porque estes produziram saltos indesejados na corrente, ao se mudar as escalas, pois utilizam diferentes resistências internas para cada escala. O valor da tensão aplicada variou linearmente com o tempo e a escala dos multímetros foi mantida fixa durante todo o experimento. Para cada valor de temperatura e iluminação, foi realizada uma medida $I(V)$. Os contatos da amostra foram realizados com In metálico e com forma de barras paralelas sobre a face superior (i.e. na direção de crescimento (1,0,0)) distando de 200 a 500 μm , dependendo da amostra. A difusão dos contatos foi realizada em atmosfera redutora ($\text{N}_2:\text{H}_2$ 85:15) à temperaturas entre 250 e 300 $^\circ\text{C}$ para evitar o *annealing* (destruição térmica) dos defeitos profundos.

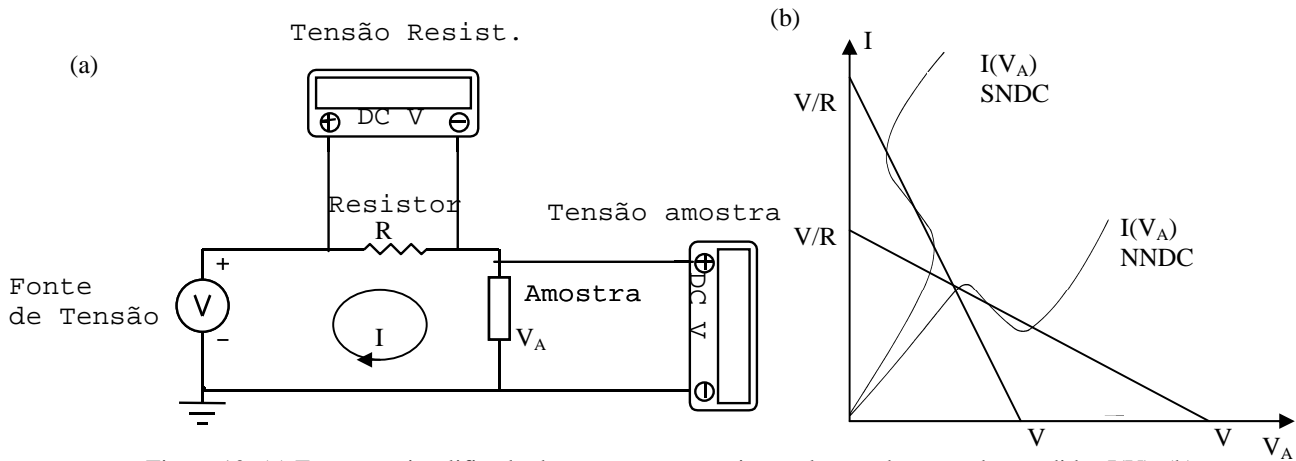


Figura 10: (a) Esquema simplificado da montagem experimental para obtenção das medidas $I(V)$. (b) Análise da linha de carga (dcll) quando temos uma curva de NDC do tipo N ou S. O eixo das ordenadas representa a tensão sobre a amostra e o das abscissas a corrente total. As linhas de carga cortam as curvas intrínsecas $I(V_A)$ nos pontos de operação do circuito e são definidas pelas leis de Kirchoff para a malha do circuito em (a) fazendo-se ora $I=0$ e ora $V_A=0$.⁵

O circuito utilizado é padrão e utilizado por vários outros grupos de pesquisa. Ele se presta também para a realização das medidas de TSC. As diferenças encontram-se na forma como variamos ou fixamos os parâmetros temperatura e iluminação durante os experimentos. Neste sentido, realizamos algumas variações dos experimentos acima citados com a intenção de adquirir uma maior compreensão dos fenômenos de condução apresentados por nossas amostras. Algumas variações que podemos citar são as medidas de fotocondutividade em função de campo elétrico variável; medidas de fotocondutividade no tempo com campo elétrico fixo; e a repetição destes experimentos em diferentes temperaturas, valores do campo elétrico e intensidade de iluminação. Realizamos experimentos de séries temporais de LFO tendo o campo elétrico como parâmetro de controle principal e a temperatura e a intensidade de iluminação como parâmetros secundários. Estes experimentos foram realizados para procurar rotas de bifurcação das LFO para o caos.

Cabe ressaltar que, embora a montagem experimental tenha sido explicada de uma forma bem simplificada para facilitar a compreensão das técnicas experimentais, o problema de ruídos é sério e adquire proporções enormes nas tarefas envolvidas na obtenção de bons dados. Para minimizar o efeito dos ruídos utilizamos blindagem dupla, cabos coaxiais de diâmetro menor que 2mm e isolamento de teflon e aparelhos de medida com alta impedância de entrada para lidar com as amostras altamente resistivas.

Trabalhamos sempre com multímetros para obter respostas rápidas quando a amostra a ser medida encontrava-se iluminada ou a temperatura próxima à ambiente e, portanto apresentando resistência (à baixo campo elétrico) inferior à impedância de entrada dos mesmos. Quando realizamos experimentos no escuro e à baixas temperaturas, utilizamos eletrômetros em modo *Guard* (uma proteção contra os efeitos de capacitância parasita dos cabos ligados ao circuito). Foram trocados, inclusive, os cabos que ligam o porta amostra no interior do criostato com o conector externo. A medida de temperatura foi realizada por dois sensores de semicondutor, calibrados pelo fabricante, para garantir maior estabilidade de temperatura. Um dos sensores foi instalado no “dedo frio” e outro próximo à amostra. A estabilidade da temperatura foi garantida por este controle e pelo fato do criostato trocar calor com o dedo frio através de um gás de troca (He gasoso) no qual a câmara da amostra fica imersa.

Outra questão relevante concerne à aquisição dos dados. Para isso, tivemos a necessidade de confeccionar vários *softwares* com a linguagem LABVIEW, um para cada tipo de experimento realizado e utilizamos interfaces GP-IB para viabilizar a automação dos experimentos e aumentar o volume de dados por experimento.

Em conclusão, neste capítulo apresentamos uma revisão da literatura existente sobre as características de defeitos profundos, alguns gerais e outras específicas, procurando dar destaque para aqueles aspectos que consideramos importantes para o presente trabalho. Descrevemos também as técnicas experimentais utilizadas para se obter informações sobre os defeitos presentes em nossas amostras. Os resultados experimentais obtidos por estas técnicas encontram-se no capítulo 4. No capítulo 5 trataremos do estudo de oscilações de baixas frequências originadas pelos processos de geração e recombinação envolvendo defeitos profundos. Os processos de geração e recombinação, tratados no capítulo 2, serão novamente abordados no capítulo 4 quando trataremos de estudos de curvas $I(V)$ em nossas amostras.

Capítulo 4: Apresentação e análise dos resultados experimentais

Como mencionado, neste capítulo iremos descrever alguns dos resultados inéditos obtidos. Os trabalhos relatados neste capítulo foram obtidos na trajetória de consolidar nosso conhecimento sobre o comportamento do sistema numa perspectiva de dinâmica não linear. Esses são os resultados experimentais que consideramos como os mais importantes. Existem ainda outros trabalhos que poderiam ser aprofundados e que levariam a outras publicações. Entretanto, essa opção nos levaria a comprometer o aprofundamento do problema que escolhemos como o principal da presente tese e que será descrita no capítulo seguinte.

4.1 Medidas de TSC

Utilizamos a técnica de *Thermally Stimulated Current (TSC) spectroscopy* para identificar a presença de *traps* em amostras de GaAs crescidas por MBE à 300 °C. Na realização desse trabalho, utilizamos três amostras: a) uma com 3 µm de espessura crescida a 300 °C; b) uma com dopagem planar e uma cobertura de 0,2 µm de espessura crescida a 300 °C; c) uma com dopagem planar e uma cobertura de 0,2 µm de espessura crescida a 500 °C.

A intenção deste trabalho foi a de comparar o espectro de TSC de uma amostra *bulk*, de espessura de 3 µm, de MBE-GaAs (figura 11(b)) com o de uma amostra com dopagem planar de Si (com concentração de Si de $3,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ - figura 11(a)) sobre a qual se cresceu a camada de GaAs a 300 °C de 0,2 µm de espessura. A terceira amostra foi crescida nas mesmas condições da segunda, exceto pela camada de baixa temperatura que foi crescida a 500 °C a fim de possibilitar a comparação entre a condutividade de TSC com a condutividade da amostra com dopagem planar. Em virtude de amostras crescidas por MBE à 300 °C apresentarem cerca de 1000 vezes mais centros de recombinação do tipo As_{Ga} do que as amostras crescidas por LEC, o comprimento de difusão (i.e. a distância média percorrida pelas cargas injetadas pelos contatos elétricos em direção ao

contato de polaridade oposta antes que ocorra recombinação) na banda de condução diminui significativamente mais rápido com o aumento da temperatura do que em amostras LEC, impossibilitando a detecção de picos para temperaturas maiores que 150 K, ao invés dos 270 K observados nas amostras LEC. Por isso, não se podia dizer se o crescimento por MBE a baixas temperaturas (LT-MBE) apresentava ou não os mesmos ou alguns dos *traps* encontrados em amostras LEC^{19,20,21,22}. Devido ao carácter metálico e ao confinamento quântico proporcionado pela dopagem planar esperávamos que fosse possível coletar os elétrons liberados por possíveis *traps* existentes na fina camada de LT-MBE antes que estes tivessem a oportunidade de serem recombinados pelos centros As_{Ga} . Desta forma, podemos dizer que utilizamos a dopagem planar como um instrumento de detecção sensível a pequenas variações no aumento da densidade de portadores livres.

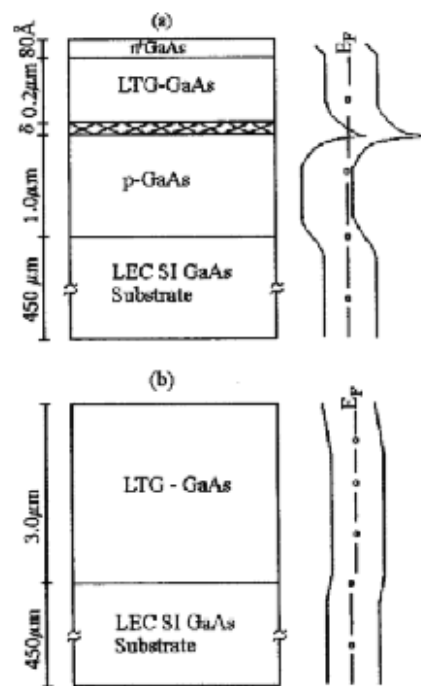


Figura 11: Estruturas esquemáticas das amostras medidas por TSC. (a) Com dopagem planar de Si. (b) *Bulk* LT-MBE. Para a primeira, a interface entre o substrato e a camada tipo p impede que elétrons livres gerados no substrato LEC atinjam o poço da dopagem planar. Para a segunda, menos de 10% da radiação incidente atinge o substrato.

Para realizar as medidas nestas amostras utilizou-se um criostato de He líquido com dedo frio. As amostras foram resfriadas no escuro, à 30 K, iluminadas por 10 min com um LED de GaAs (com pico de emissão em $E_g - 100$ meV, onde E_g é a largura do *gap* de energia do GaAs) e então aquecidas à taxa constante. Para evitar algum transiente de foto-corrente, o aquecimento somente foi iniciado 20 s após o desligamento da fonte de iluminação. Este procedimento foi repetido diversas vezes para diferentes taxas de aquecimento. Para maiores detalhes da técnica de TSC consulte o capítulo 3 desta tese.

Embora não possamos fazer uma correlação direta entre a estrutura de um defeito e uma energia de ativação e seção de choque, os defeitos intrínsecos que tipicamente são encontrados em amostras LEC não intencionalmente dopadas, quando presentes em amostras crescidas por outras técnicas sugerem a existência de antisítios de arsênio (As_{Ga}), arsênio intersticial (As_i) e vacâncias de gálio (V_{Ga}) bem como associação destes defeitos formando outros defeitos. Se pudermos identificar a presença de picos de TSC em nossas amostras crescidas por LT-MBE com energias de ionização, temperatura dos máximos à uma mesma taxa de aquecimento e seções de choque de ionização compatíveis com os dados da literatura de amostras LEC então podemos dizer que nossas amostras têm uma variedade de defeitos intrínsecos semelhante e, possivelmente, alguns dos defeitos presentes em amostras LEC. Confirmando os dados da literatura, não identificamos nenhum novo pico em nossa amostra bulk LT-MBE GaAs. Também para a amostra com dopagem planar e camada de GaAs crescida a 500° C nenhum pico de TSC pode ser identificado. A curva de aquecimento no escuro após a iluminação é lisa e difere da curva de resfriamento no escuro, apenas devido ao efeito de separação espacial das cargas de um canal de condução bidimensional do tipo n na região da dopagem e um canal também bidimensional do tipo p próximo à superfície da amostra formado pela existência da camada cap-layer (camada fortemente dopada do tipo n e estreita para compensar os estados de defeitos de superfície). Já para a amostra com dopagem planar e camada de LT-MBE com temperatura de crescimento de 300 °C, como pode ser observado na figura 12 abaixo, apresentamos os picos de TSC que foram identificados tendo energia de ionização e seção de choque de ionização bastante semelhantes aos resultados das referências 19 a 22. O critério utilizado para a comparação foi a

temperatura do máximo e a energia de ionização. Não utilizamos as seções de choque de ionização na comparação devido ao fato delas terem sido obtidas com uma grande margem de erro em alguns dos casos. As curvas mostradas na figura 12 são a corrente de escuro (triângulos) e a corrente de TSC (círculos) ambos a uma taxa de $0,30 \text{ Ks}^{-1}$.

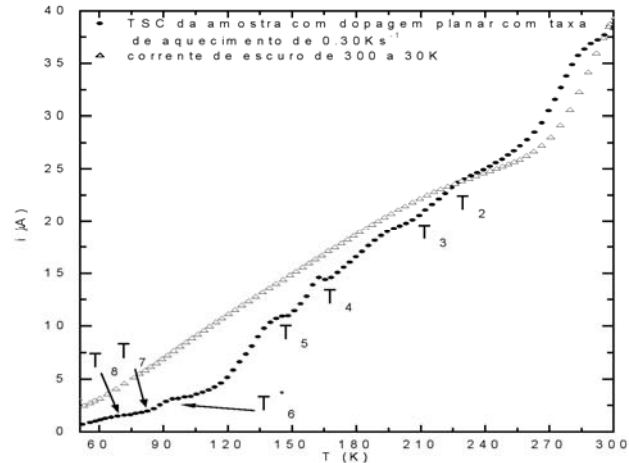


Figura 12: Espectro de TSC e corrente de escuro para a amostra de LT-MBE com dopagem planar. Os experimentos foram realizados a uma taxa de aquecimento de $0,30 \text{ K s}^{-1}$ de 30 a 300 K.

Os resultados para a amostra de LT-MBE bulk podem ser vistos na figura 13 abaixo:

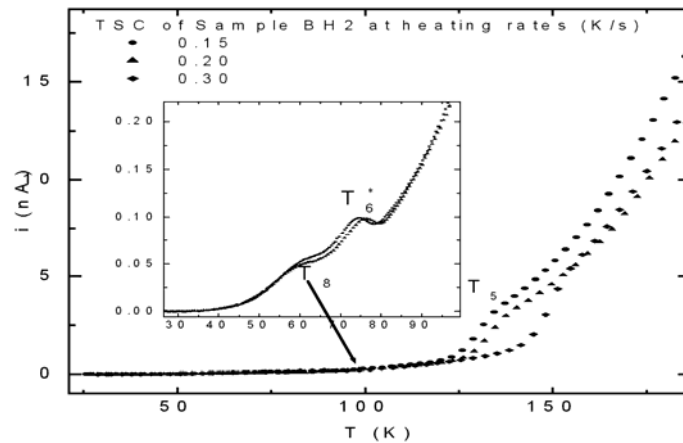


Figura. 13: Espectros de TSC para a amostra bulk LT-MBE em três diferentes taxas de aquecimento. Os picos de baixas temperaturas são mostrados no detalhe com deslocamento para a direita com o aumento da taxa de aquecimento. O pico da temperatura mais alta pode ser visto no gráfico principal. Também mostrando deslocamento para a direita. A diferença é que não é clara a posição do máximo. O crescimento exponencial da corrente depois deste pico é uma evidência de condução por hopping

Ao contrário do espectro de TSC para a amostra LT-MBE com dopagem planar, no qual 7 picos puderam ser identificados, o espectro da amostra de LT-MBE bulk mostra apenas 3 picos. Um deles aparece a uma temperatura de 130 K e tem sido associado à recuperação do estado metaestável do centro As_{Ga} ao seu estado fundamental²³. O crescimento vertical da corrente elétrica para temperaturas maiores que 130 K pode ser explicado pelo fato de que o estado metaestável não conduz por hopping, pois só existe em um estado de carga que é eletricamente neutro. Assim, com a recuperação do estado fundamental a condução por hopping passa a dominar. Também, com a recuperação do estado metaestável para o fundamental a condução por hopping inicia de um nível mais elevado provocando um aumento quase vertical da corrente. Comparando-se a amostra bulk de LT-MBE com uma amostra LEC observamos que o aumento exponencial da corrente que ocorre apenas acima de 250 K para as amostras LEC permite a observação de um maior número de picos de TSC. Tal fato se deve a diferença na concentração de defeitos profundos entre as duas amostras. Especialmente a concentração de As_{Ga} que chega a ser 1000 vezes maior para a amostra bulk de LT-MBE ou 10^{19} cm^{-3} e de 10^{16} cm^{-3} para amostras LEC e portanto a diferença na intensidade da corrente de hopping destes dois tipos de amostras deve ser considerável. Além desta diferença na intensidade da corrente de hopping entre os dois tipos de amostras em questão, a diferença na densidade de defeitos intrínsecos do tipo As_{Ga} também afeta o comprimento de difusão e o tempo médio para a recombinação de cargas livres. Apesar de não termos conseguido identificar nenhum novo pico para a amostra bulk de LT-MBE na faixa de temperatura de 150 K a 250 K, os outros dois picos que encontramos na faixa de temperatura de 60-80 K não haviam sido reportados anteriormente na literatura.

Em amostras de GaAs LEC ou crescidas por MBE à baixas temperaturas, em torno de 300 K e acima, o mecanismo de condução dominante é por portadores livres nas bandas de condução e valência, de acordo com a distribuição de Fermi²³. Entretanto, para temperaturas mais baixas, o tempo médio de permanência nas bandas de portadores livres (ou *carrier lifetime*) para recombinação banda a banda que é de 7,2 ns em GaAs (praticamente invariante com a temperatura) é muito maior que o tempo médio necessário

para que ocorra uma recombinação entre banda e defeitos de As_{Ga} . Assim, a condução por *hopping* será o mecanismo dominante tanto entre primeiros vizinhos como de alcance variável para a faixa de temperatura em que o tempo de permanência nas bandas devido a recombinação com centros As_{Ga} for menor que o de recombinação banda-banda. No limite de baixas temperaturas, picos de TSC são facilmente detectados em virtude de o tempo de permanência ser longo o suficiente para que possamos detectar o aumento na corrente devido aos portadores livres liberados pelos *traps*. O tempo médio de permanência τ para um centro de recombinação como o As_{Ga} ou EL2 é dado por $\tau = (C_n(T)N_t)^{-1}$ onde $C_n(T)$ é a taxa de recombinação de portadores livres para os centros de recombinação e N_t a densidade de defeitos²⁴. Utilizando-se os valores de $C_n(T)$ da referência 20 e a densidade típica de defeitos As_{Ga} de nossas amostras de LT-MBE²⁵ e de defeitos EL2 de amostras LEC de 10^{16} cm^{-3} obtemos para uma temperatura de 150 K 45 ps para a nossa amostra bulk de LT-MBE, o que é muito menor do que os 7,2 ns da recombinação banda-banda e de 45 ns para amostras LEC, ou 1000 vezes maior. Podemos, portanto afirmar que esta grande diferença em τ para os dois tipos de amostras é a razão de não podermos observar a presença de picos de TSC de defeitos que possam estar presentes em ambas os tipos de amostras. Desta forma elétrons que eventualmente seriam liberados de *traps* presentes nas amostras de LT-MBE só poderiam ser detectados (i.e. ao produzir picos na corrente) se as amostras fossem preparadas com uma distância entre contatos muito pequena ou que possuísse algum poço de potencial quântico como a dopagem planar que estivesse separado espacialmente de um outro de cargas contrárias (um canal de buracos na superfície da amostra e os centros de recombinação As_{Ga} por exemplo). Somente através destas amostras propostas acima é que poderíamos contornar a ação da recombinação devido ao tempo de permanência na banda muito curto.

Cabe agora discutir as diferenças entre os espectros de TSC das amostras de LT-MBE com dopagem planar e LT-MBE bulk em função do que foi elaborado no parágrafo anterior para que possamos compreender melhor da constituição de amostras crescidas por LT-MBE e a existência de 7 picos no espectro da amostra LT-MBE com dopagem planar. A 150 K podemos assumir que ambas as amostras deste estudo, por terem sido crescidas à mesma temperatura devem possuir o mesmo τ e conseqüentemente

o mesmo comprimento de difusão (distância percorrida por um portador de carga livre antes de recombinar) dado por $L=(kT\mu\tau/e)^{1/2}$. Para estas amostras e à 150 K $L=0,24 \mu\text{m}$ o que é ligeiramente maior que a espessura de $0,2 \mu\text{m}$ da camada de LT-MBE crescida após a dopagem planar de silício da amostra. Assim, uma parte significativa dos elétrons liberados pelos traps existentes em toda a extensão da camada de LT-MBE são coletados no poço de potencial formado pela dopagem planar antes de terem a chance de recombinar com os centros As_{Ga} . O resultado disto é a observação dos picos na corrente. A separação espacial de cargas definida pelos elétrons no poço quântico e os centros As_{Ga} da camada de LT-MBE explica o τ de longa duração dos portadores livres da amostra com dopagem planar. Também ocorre de a condutividade do poço da dopagem planar ser da ordem de 1000 vezes maior que a típica condução por hopping da amostra bulk de LT-MBE à um mesmo campo elétrico aplicado, o que implica que o mecanismo de condução predominante da amostra com dopagem planar não é por hopping, mas por elétrons nas sub-bandas do poço tipo delta. Sem o poço quântico tipo delta não poderíamos observar os picos encontrados para temperaturas maiores que 130 K. Devemos lembrar que para temperaturas ainda maiores o tempo característico τ continua a diminuir com o aumento da taxa de recombinação $C_n(T)$ de forma a que a fração de elétrons liberados por um *trap* é decrescente com o aumento da temperatura até que a taxa de ionização de As_{Ga} propiciada pela estatística de Boltzmann supere a taxa de recombinação. Também a população de elétrons no poço quântico mantida pela separação espacial de cargas diminui com o aumento da temperatura. Desta forma apenas uma fração dos elétrons que são liberados às temperaturas mais altas formam os picos e, portanto, uma quantificação da concentração dos *traps* mais profundos à partir de uma normalização da fotocorrente torna-se inviável.

Uma outra discussão interessante seria a de considerar também a possibilidade de a dopagem planar ser responsável pela formação de defeitos intrínsecos, principalmente na vizinhança da região da dopagem. Este é um ponto importante para se conhecer melhor as características da difusão (*spread*) do perfil da dopagem planar²⁶. Para amostras crescidas em temperaturas em torno de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a difusão é tão pequena que pode ser desprezada mesmo para concentrações altas como 10^{19} cm^{-3} . A presença de Si no GaAs

na região da dopagem planar é até efetiva na redução da densidade de defeitos intrínsecos na sua vizinhança uma vez que o Si disputa os sítios do Ga com o As (As_{Ga}).²⁷ A densidade de As_I também é reduzida pelo fato do nível de Fermi definido pelas impurezas de Si afeta fortemente a sua formação²⁷. Diante destes resultados da literatura, devemos esperar que a região da dopagem planar deva apresentar uma densidade de defeitos intrínsecos significativamente menor que a da camada de LT-MBE adjacente à ela. No nosso caso, a densidade nominal de silício utilizada foi de $3,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ o que é maior do que o limite de solubilidade do Si em sítios de Ga ($5,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Portanto, espera-se que ao menos 6 camadas atômicas (monolayers) receberam uma densidade de Si maior que 10^{19} cm^{-3} . De fato de acordo com a literatura^{27,28} a utilização de Si como dopante na ordem de 10^{19} cm^{-3} em amostras de LT-MBE produz amostras com baixa densidade de defeitos profundos quando comparadas com amostras de LT-MBE não dopadas.

As medidas realizadas na amostra com dopagem planar e camada de GaAs crescida à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (semelhante à de LT-MBE com dopagem planar exceto pela temperatura da camada de LT-MBE que foi de $500 \text{ }^\circ\text{C}$) mostraram um espectro de TSC liso e sem picos, sugerindo, como esperado, que a densidade de defeitos desta amostra é bem baixa e que portanto a dopagem planar não induziu a formação dos defeitos que produziram os picos de TSC observados na amostra LT-MBE com dopagem planar. À partir deste fato podemos dizer que a dopagem planar constitui um excelente mecanismo para se acessar os *Traps* de amostras de LT-MBE.

Uma outra discussão que é importante levantar é a da possibilidade de os *traps* do substrato LEC sobre o qual crescemos a amostra de LT-MBE com dopagem planar estar contribuindo para a presença de picos de TSC nas nossas medidas. No caso da amostra bulk LT-MBE o coeficiente de absorção ótica $\alpha_{LTG}=7000 \text{ cm}^{-1}$ permite que apenas uma pequena porcentagem da radiação infravermelha atinja o substrato após atravessar $3,0 \text{ } \mu\text{m}$, produzindo contribuições insignificantes no preenchimento de *traps*. Para a amostra de LT-MBE com dopagem planar, sem considerar a absorção da dopagem planar e da camada de LT-MBE, temos $\alpha_p=4000 \text{ cm}^{-1}$ o que proporciona ainda 50% da radiação

no substrato (proporção superestimada). Como o comprimento de difusão da camada buffer é de vários microns os elétrons capturados nos *traps* do substrato poderiam ser facilmente coletados pelo poço tipo delta da dopagem planar. Entretanto, uma barreira de potencial formada na interface entre o substrato LEC e a camada buffer de caracter p previne que elétrons liberados no substrato atinjam o poço tipo delta (vide figura 11(b)). É importante lembrar que a camada crescida após a dopagem planar age como uma fonte de elétrons 1000 vezes mais eficiente que todo o resto da amostra pelo fato de ser a única camada crescida à baixa temperatura. Uma evidência ainda mais importante é a da amostra com dopagem planar seguida de camada de GaAs crescida a 500 °C que não apresenta picos de TSC o que nos fornece condições para desprezar as contribuições do substrato da amostra de LT-MBE com dopagem planar para os picos de TSC.

Utilizando a mesma nomenclatura da literatura (particularmente a das referências 15 à 18) listamos os picos de TSC de nossas amostras na tabela 4 abaixo:

| Amostra | <i>Amostra de LT-MBE com dopagem planar</i> | | | <i>Amostra bulk LT-MBE</i> | | |
|------------------|---|---------------|------------------------------------|----------------------------|---------------|------------------------------------|
| | T(K) | E_T (eV) | $\sigma_T(10^{-16}\text{cm}^{-2})$ | T(K) | E_T (eV) | $\sigma_T(10^{-16}\text{cm}^{-2})$ |
| T ₂ | 227 | (0,56±0,06) | *** | | | |
| T ₃ | 192 | (0,45±0,02) | (2±1) | | | |
| T ₄ | 155 | (0,28±0,04) | (3±2) | 155 | (0,27±0,03) | (3±1) |
| T ₅ | 141 | (0,11±0,05) | (4±3) | | | |
| T ₆ * | 89 | (0,14±0,03) | (0,3±0,3) | 89 | (0,13±0,03) | (3±2) |
| T ₇ | 79 | *** | *** | | | |
| T ₈ | 67 | (0,011±0,007) | (0,11±0,05) | 67 | (0,011±0,002) | (0,11±0,03) |

*** Não obtivemos estes resultados com uma precisão razoável

Tabela 4: Picos de TSC para as amostras de LT-MBE com e sem dopagem planar. As energias e seções de choque foram obtidas conforme explicado no capítulo 3. A temperatura dos máximos foi determinada à partir da taxa de aquecimento de 0,30 Ks⁻¹.

A amostra bulk LT-MBE apresenta 3 picos: T₅ (a conversão do estado metaestável do EL2 no seu estado fundamental²⁸), T₆* (89 K), e um outro pico à 67 K que chamamos de T₈. Considerando-se que a nossa amostra passou por um recozimento à 400 °C

quando da difusão dos contatos de In, a posição do pico T_6^* está em bom acordo com os resultados da ref. 17. Para a amostra de LT-MBE com dopagem planar encontramos 7 picos: T_2 (227 K), T_3 (192 K), T_4 , T_5 , T_6^* , T_8 , e um sétimo à 79 K, que chamamos de T_7 . As energias de ionização E_T e seções de choque de captura σ_T estão listadas também na tabela 4. A diferença mais marcante entre os espectros de TSC das duas amostras é a presença de 4 picos adicionais em comparação à amostra bulk LT-MBE, três destes (T_2 , T_3 , and T_5) acima de 130 K. Estes picos possuem características semelhantes dos picos de amostras LEC encontrados na mesma faixa de temperatura. Como a região dopada com Si não introduz defeitos intrínsecos a maior parte dos picos de TSC da amostra LT-MBE com dopagem planar deve-se à camada de LT-MBE. Este fato indica que a amostra bulk LT-MBE deve apresentar também estes defeitos e, em densidades compatíveis às apresentadas na amostra LT-MBE com dopagem planar. Os picos não foram observados devido à distância entre os contatos ter sido muito maior que o comprimento de difusão desta amostra.

Concluindo, na ausência do poço quântico tipo delta, os elétrons termicamente recuperados para a banda de condução recombinam-se com o estado fundamental do defeito As_{Ga} num intervalo de tempo menor que o necessário para que pudessem atravessar a distância entre os contatos elétricos da amostra. Na presença do poço quântico próximo à camada de LT-MBE estes elétrons são capturados pelo poço antes que tenham a chance de se recombinar de forma a permitir a observação dos picos de TSC anteriormente não detectados.

A seguir trataremos dos resultados experimentais de medidas $I(V)$ em amostras de LT-MBE e substratos de GaAs LEC. A presença de defeitos profundos como os discutidos na presente seção propicia efeitos não lineares de geração e recombinação de cargas livres tais como ionização por impacto e recombinação estimulada por campo elétrico.

4.2 Medidas I(V)

As medidas da corrente elétrica em função da voltagem aplicada, as curvas I(V), foram realizadas com o objetivo de estudar a dependência dos fenômenos não lineares em regiões de condutividade diferencial negativa (NDC), tanto do tipo S quanto do tipo N, em função da temperatura e da iluminação com radiação infravermelha. Para esse estudo, trabalhamos com amostras de GaAs dopado com Cr, crescidas por LEC, e obtidas a partir de substratos comercialmente disponíveis. Para obtenção das curvas I(V), uma amostra foi escolhida por apresentar uma densidade de defeitos intrínsecos no meio do *gap* da ordem de 10^{16} cm^{-3} , ou seja, cerca de 1000 vezes menor do que em amostras crescidas por MBE a baixas temperaturas. A razão para a escolha está relacionada com o fato delas serem estáveis (i.e. não apresentam oscilações de corrente no escuro que dificultem a leitura da tensão Hall) para a realização de medições Hall. Essas medidas são necessárias para a determinação da energia de ionização do defeito profundo envolvido no processo de ionização por impacto. Os experimentos realizados com diferentes intensidades de iluminação foram utilizados para se ter acesso a várias características de transporte em uma única amostra (i.e. forma da curva I(V), diferentes mecanismos de espalhamento e densidade de portadores livres), em função do campo elétrico aplicado. Dentre os resultados obtidos, conseguimos sintonizar a instabilidade do tipo S em diferentes valores, variando a temperatura e iluminação. Observamos que a iluminação da amostra com um LED infravermelho de GaAs aumenta o valor do campo limiar (*threshold field*) e em temperaturas baixas pode até mesmo inibir a sua ocorrência. Apresentaremos também as evidências de que a formação de um filamento de corrente, associado à instabilidade do tipo S, é do tipo eletrônico, apesar da amostra apresentar caracter *p* à baixos campos elétricos. Nossos resultados mostram que um centro de recombinação com energia de ionização de 0,09 eV, ao invés do nível formado pelo Cr distante de 0,75 eV da banda de condução, é o responsável pelos principais fenômenos que observamos na curva I(V) do tipo SNDC com campo elétrico de limiar em torno de 1 kVcm^{-1} , à temperatura ambiente. Observamos também que um segundo defeito, mais profundo, é responsável por uma segunda região SNDC. Essa conclusão foi feita com base na eliminação da alternativa de

multifilamentação, como será explicado a seguir. Nossos resultados indicam que esses dois defeitos têm caráter doador, portanto, mais próximos da banda de condução do que da banda de valência. Observe que em amostras semi-isolantes (SI) o caráter n ou p não exclui a existência de portadores de polaridade oposta em uma densidade razoável. Isso advém do fato de o defeito, que dá origem ao caráter SI (no caso associado ao átomo de Cr), ter um nível de energia próximo do meio do *gap*.

A amostra de GaAs, intencionalmente dopada com Cr, foi obtida da clivagem de um substrato comercial, produzido pela firma Sumitomo e crescido por LEC em cadinhos de sílica. O nível de energia do defeito Cr_{Ga} (o cromo no sítio do Gálio), distante de 0,75 eV da banda de valência, é responsável pela característica SI da amostra. A ionização por impacto de impurezas de defeitos profundos, como é o caso de níveis associados com átomos de Cr, ocorre para campo elétrico próximo de 7 kVcm^{-1} .³⁵ O nível de energia mais provável, associado à característica SI, está relacionado à transição interna $\text{Cr}^{3+/2+}$.⁵ Tipicamente, estes defeitos são encontrados em densidades de cerca de 10^{16} cm^{-3} . Além desse, outros defeitos intrínsecos de crescimento são encontrados na faixa de 10^{14} a 10^{16} cm^{-3} . Outra característica conhecida dessas amostras está relacionado com a sua foto-sensibilidade.^{11,12} Essa é a razão pela qual realizamos medidas utilizando um LED infravermelho que produz intensidade suficiente de radiação para gerar portadores livres. Os fenômenos de transporte observados sob iluminação são fortemente dependentes da temperatura. Isso porque o parâmetro τ (o *carrier lifetime* definido na seção 4.1) do defeito Cr_{Ga} tem uma forte dependência com a temperatura. Como referência, merece registro o valor da mobilidade que, no escuro e à temperatura ambiente, está em torno de $4,00 \times 10^3 \text{ cm}^2(\text{V.s})^{-1}$.

Os contatos foram realizados difundindo In na forma de duas tiras paralelas de 1,3 mm e distantes de 200 μm uma da outra sobre a face superior na direção (1,0,0) do crescimento da amostra. A difusão dos contatos foi realizada a uma temperatura de 300 $^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera redutora de $\text{N}_2\text{-H}_2$ (85:15), durante 25 min. Esta temperatura foi escolhida para que não ocorresse a eventual destruição, devido ao recozimento, dos defeitos profundos gerados na amostra durante o crescimento. Para resfriar a amostra,

utilizamos um criostato de gás, através de troca calor num modelo de dedo frio. Para iluminar, utilizamos um LED de GaAs com pico de emissão em ($E_g - 100$ meV), sendo E_g a energia do *gap* do GaAs. O fluxo de fótons foi avaliado experimentalmente e é dado pela relação $P \approx 2,2 \times 10^{10} \times I$ (fótons/cm².s), onde I é a corrente do LED em mA. O valor do campo elétrico foi obtido a partir das medidas $I(V)$, dividindo-se o valor da tensão, V , aplicada na amostra pela distância entre os contatos. O valor da densidade de corrente foi obtido dividindo-se o valor da corrente, I , que flui através da amostra pela área da seção transversal. Um valor típico desta, foi de $4,5 \times 10^{-2} \times 0,13 \approx 0,006$ cm². Desta forma, temos a chance de trabalhar com parâmetros intensivos através das curvas $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ (isto é necessário para se poder comparar amostras com diferentes largura e distância entre os contatos). Para medidas Hall e medidas da resistividade, as amostras foram preparadas utilizando a geometria de van der Pavn clássica. Esta geometria é a mais adequada para os experimentos, pois, as várias medidas necessárias, obtidas invertendo corrente e campo magnético, tendem a eliminar os efeitos da inomogeneidade na distribuição de cargas livres.

Para amostras de GaAs, as medidas $I(V)$ apresentando regiões de SNDC têm, em sua maioria, sido realizadas com a finalidade de observar ionização por impacto de defeitos rasos, como por exemplo, átomos de Si^{29,8,30,31,32,33}. Nestas situações, pode-se explicar a instabilidade do tipo S, utilizando-se três populações: elétrons livres na banda de condução e o estado fundamental e o primeiro estado excitado associados aos átomos de Si, numa descrição do tipo hidrogenóide. Somente alguns pouco trabalhos foram realizados em amostras SI dopadas com Cr ou ricas em defeitos As_{Ga}^{34,35,36,37,38}. Em geral, os experimentos foram realizados a temperatura fixa de 4,2 K ou 300 K e não se utilizou iluminação, pelo menos de uma forma sistemática. As medidas em materiais SI foram realizadas em estruturas do tipo diodo *pin* e os campos limiães observados se encontraram na faixa de alguns kVcm⁻¹. Alguns autores elaboraram um modelo envolvendo o estado aceitador/doador do Cr no meio do *gap* e as bandas de condução e de valência. A visualização de domínios de campo elétrico foi possível através da utilização de técnicas eletro-ópticas³⁸. A ausência de trabalhos sistemáticos em estruturas

simples de GaAs com defeitos profundos, em função da temperatura e da iluminação, foi a grande motivação para a realização do trabalho que estamos relatando.

O nível de Fermi tem, para o GaAs SI, sua localização definida pelo nível profundo que determina a sua propriedades SI e está normalmente próximo ao meio do *gap*. Nestas condições, suas propriedades de condução são, portanto, próximas às do material intrínseco. De fato, o defeito Cr_{Ga} age preferencialmente como um centro de recombinação de elétrons, de forma que, a densidade de buracos livres na banda de valência supera a de elétrons na banda de condução. De acordo com Look e colaboradores³⁹, amostras de GaAs dopadas com Cr em níveis próximos a 10^{17}cm^{-3} são SI e apresentam mobilidade Hall em torno de $4,00 \times 10^3 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ à temperatura ambiente. As densidades de Cr, por estados de carga, são de $[\text{Cr}^{2+}] = 7,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 5,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e $[\text{Cr}^{4+}] = 0$. O valor da mobilidade sugere que o mecanismo de condução é misto e que o número de buracos excede o de elétrons. Como nossa amostra apresenta as mesmas características de crescimento e, basicamente, o mesmo valor da mobilidade, é razoável esperar que a razão $[\text{Cr}^{2+}]/[\text{Cr}^{3+}] \cong 1,6$ seja aproximadamente a mesma. Nessas condições, as medidas Hall são sensíveis a ambos os tipos de portadores e devemos ser cuidadosos ao interpretar os resultados. Na figura 14, mostramos a curva Arrhenius para a densidade de portadores livres predominantes (buracos) em função da temperatura. Duas energias de ativação foram identificadas: 0,75 eV e 0,13 eV para temperaturas acima e abaixo de 280 K, respectivamente. O valor de 0,13 eV foi anteriormente associado, por outros autores, a um processo de relaxação dos átomos de Cr na rede.⁴⁰ Entretanto, parece-nos que a melhor opção para explicar a mudança na energia de ativação de 0,75 eV para 0,13 eV é a de que um processo de condução por *Hopping* entre os estados Cr^{3+} e Cr^{2+} supera o da condução nas bandas⁴¹. A energia de ativação de 0,75 eV é o valor aceito para a transição interna $\text{Cr}^{3+/2+}$. Através da equação $(\text{Cr}^{3+} + \varepsilon \leftrightarrow \text{Cr}^{2+} + h)$, onde ε é a energia de ativação e h um buraco livre, a energia de ativação fica associada com a liberação de buracos do defeito para a banda de valência.

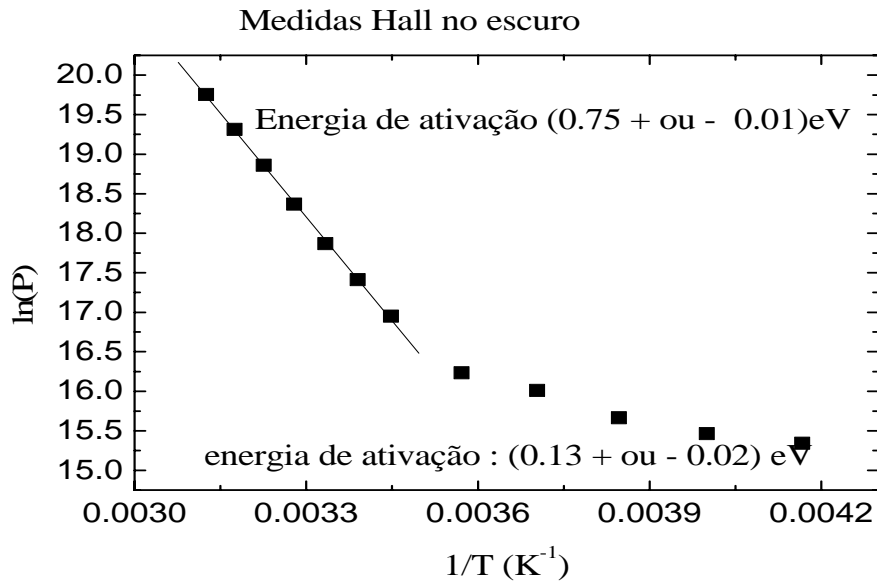


Figura 14: Energia de ativação para as medidas Hall no escuro. Duas energias de ativação são identificadas: 0,75eV, acima de 280K, e 0,13eV, abaixo de 280K.

Sob iluminação, com 10 mA aplicado ao LED, não foi possível obter uma curva de Arrhenius para a energia de ativação porque a concentração de buracos livres apresenta um crescimento super-exponencial com o decréscimo da temperatura. Acreditamos que este efeito esteja associado com um processo de recombinação não radiativo caracterizado pela emissão de múltiplos fônons (*multiple phonons emission* - MPE)⁴². A figura 15 ilustra o comportamento super-exponencial, impossibilitando a determinação de energias de ativação seguindo o método de Arrhenius. De acordo com os resultados disponíveis na literatura⁴³, as amostras dopadas com Cr têm uma taxa de emissão de buracos maior que a de elétrons, tanto em função da temperatura quanto da intensidade de irradiação infravermelha utilizada. Desta forma, sob iluminação e a uma temperatura fixa, espera-se um aumento do caracter p da amostra com o aumento da iluminação, o que está de acordo com os nossos resultados experimentais.

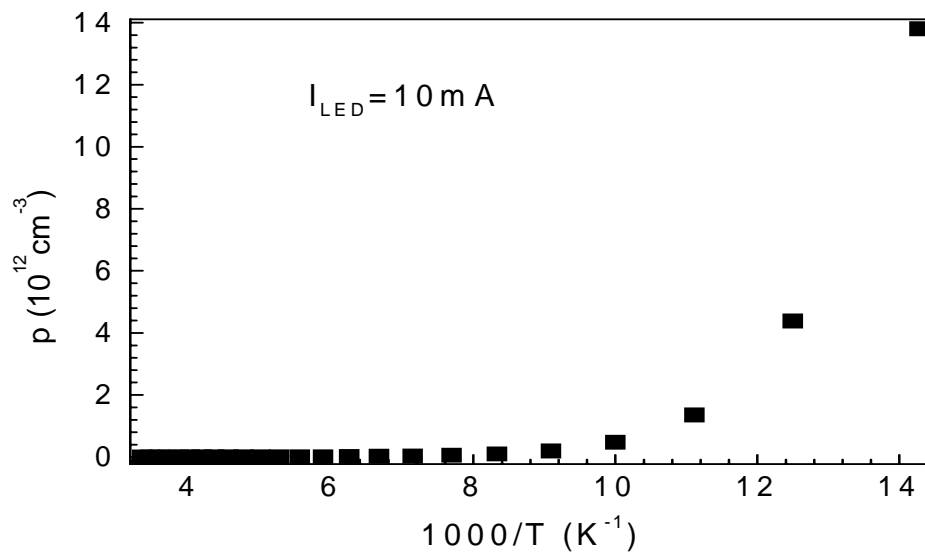


Figura 15: Concentração Hall de buracos livres sob iluminação com 10 mA sobre o LED em função do inverso da temperatura. A densidade de buracos aumenta com a redução da temperatura de forma mais rápida que uma exponencial simples.

No que se segue, trataremos as medidas de $I(V)$ utilizando as variáveis intensivas \mathbf{j} versus \mathbf{E} (i.e. densidade de corrente versus campo elétrico total), para medidas realizadas no escuro. As curvas características de $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ obtidas no escuro apresentam, no regime de campos baixos, um comportamento ôhmico, seguido pela ruptura (*breakdown*), iniciando o regime positivamente não-linear no aumento da corrente. Em 290 K, uma densidade de corrente muito baixa ($3 \times 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$) caracteriza o regime linear até campos em torno de $0,9 \text{ kVcm}^{-1}$. O efeito de *breakdown* ocorre em torno de $1,16 \text{ kVcm}^{-1}$, quando então se forma a primeira instabilidade do tipo S, como pode ser observado na figura 16.

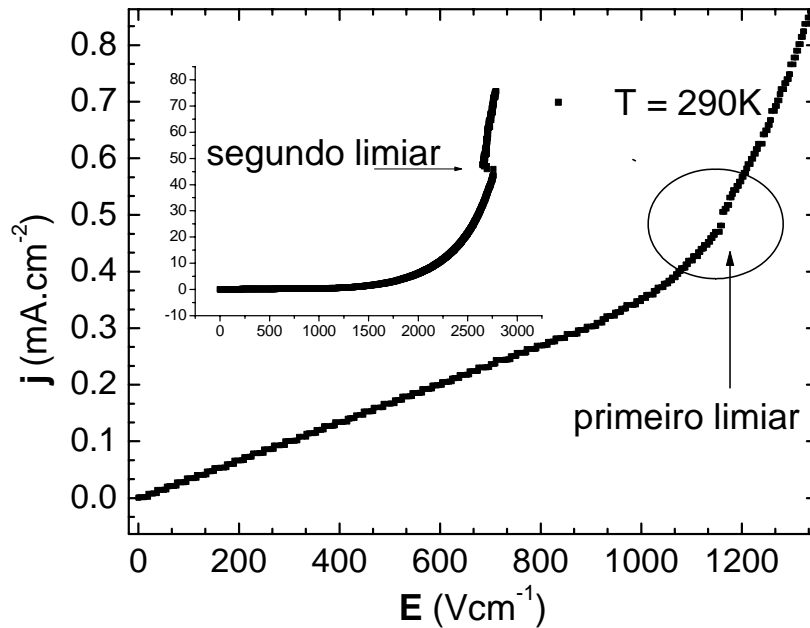


Figura 16: Curva $j(E)$ característica no escuro, a 290 K. Dois valores de campos limiares podem ser identificados em torno de 1,1 e 2,7 $kVcm^{-1}$.

Para as condições experimentais que utilizamos, a amplitude da primeira instabilidade do tipo S é bem pequena e poderia até mesmo ser questionada, se não fosse o comportamento da densidade de corrente com o campo elétrico, após o limiar, que se ajusta bem a um processo de geração do tipo de ionização por impacto. Pode ocorrer a não formação de um filamento de corrente, por não existir um estado excitado do defeito que está sendo ionizado por impacto. Esse estado seria uma necessidade para gerar a dependência de $dn/dt \sim n^3$ e, portanto, as três raízes necessárias para a formação da curva do tipo S. Alternativamente, o domínio de valores do campo elétrico passível de geração do filamento seria tão estreito nessa temperatura que torna a sua observação experimental difícil. Uma segunda instabilidade do tipo S pode ser claramente observada para um valor do campo em torno de 2,75 kV/cm . É importante destacar que um filamento de corrente somente é formado para aquelas regiões de valores de campo elétrico, onde existem três valores possíveis para a densidade de corrente, ou seja na região em forma de S. Para valores de campo elétrico abaixo da região com características de S a corrente é fraca quando comparada com a corrente após esta região. Acima, ela é intensa, mas, tanto abaixo quanto acima ela é uniformemente distribuída pela amostra.

A dependência, com a temperatura, do campo limiar para as instabilidades do tipo S é mostrada na figura 17(b). A presença da primeira instabilidade do tipo S não pode ser observada na escala da figura 17(a) porque estamos mostrando um efeito de conjunto, no qual a densidade de corrente varia muitas ordens de grandeza e um gráfico logarítmico comprimiria ainda mais a região de SNDC.

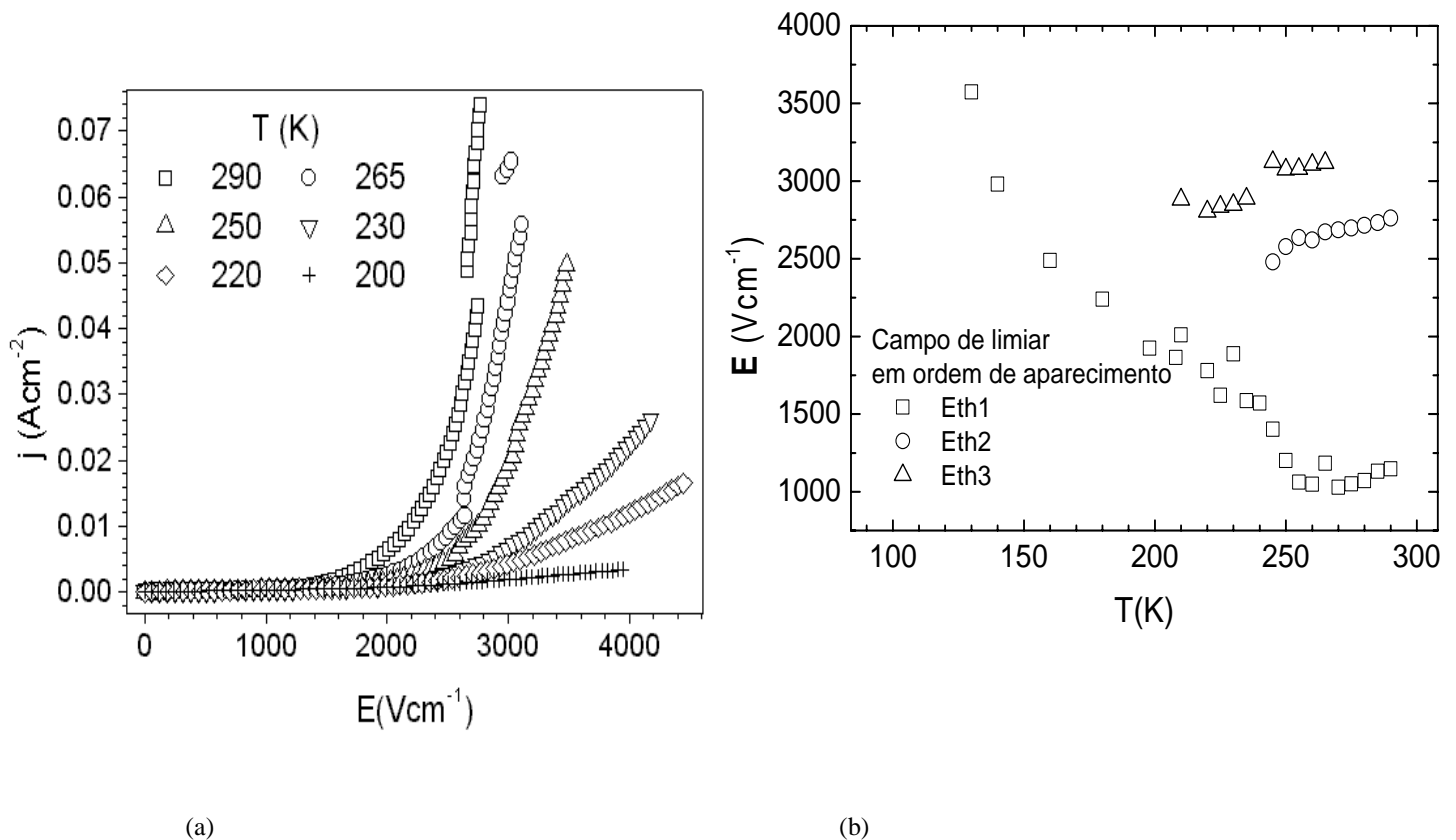


Figura 17: (a) Curvas $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ a diferentes temperaturas. (b) Campo limiar em função da temperatura. Eth1,2,3 são os campos de limiar em ordem crescente de campo elétrico para uma mesma curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$.

Os valores dos campos elétricos limiares, das três instabilidades do tipo S obtidas das curvas das figuras 16 e 17(a), são apresentados na figura 17(b), em função da temperatura. Pode-se também observar que a inclinação da curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$, após o campo limiar, é crescente com a temperatura. O domínio de valores de campo, ocupado pela instabilidade S, também varia fortemente com a temperatura. Na figura 17(b), podemos observar que o campo limiar da primeira instabilidade do tipo S decresce com a

temperatura até em torno de 250 K, quando sofre um pequeno aumento até a temperatura ambiente. As segundas e terceiras instabilidades do tipo S só são observadas acima de 220 K e apresentam o mesmo comportamento de acréscimo no campo limiar com a temperatura que a primeira instabilidade após 250 K.

Na figura 18 apresentamos a dependência com a temperatura da resistividade para os regimes ôhmico (anterior ao primeiro limiar) e não-ôhmico (depois do primeiro limiar). O regime ôhmico apresenta dois valores bem definidos em função da temperatura e foi obtido à partir da inclinação da parte linear da curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$. Já a resistividade do regime não-ôhmico foi obtida pela aproximação linear da região após o campo limiar. Abaixo de 220 K, as duas resistividades aumentam, sendo que a da resistividade do regime ôhmico aumenta apenas de uns 10% e a do regime não-ôhmico aumenta bruscamente com a redução da temperatura, tendendo para o valor de baixo campo e coincidindo com o regime ôhmico próximo a 100 K. A rigor, para o regime não-ôhmico, o que deveria ser medido é a resistividade diferencial ($\rho_{\text{diff}} = \partial \mathbf{j} / \partial \mathbf{E}$), sendo \mathbf{j} dado por:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_0 \exp(-\varepsilon / e\lambda \mathbf{E}), \quad (15)$$

onde \mathbf{j}_0 é a densidade de corrente a baixo campo (logo após o campo limiar), ε a energia de ionização do *trap*, “ e ” a carga do elétron e λ o livre caminho médio obtido à partir de $\lambda = v_d \tau$, onde v_d é a velocidade de *drift*. Entretanto, a análise visual da curva sugere que a aproximação utilizada é razoável. Assim, algumas faixas do regime não-linear podem ser tomadas como lineares em primeira aproximação para se obter um valor médio da resistividade (este é o mesmo procedimento utilizado para se analisar a curva $I(V)$ de um diodo). Nesta aproximação, indo de 220 K para 100 K, a resistividade não-ôhmica cresce monotonicamente com o campo elétrico, até saturar no mesmo valor da resistividade ôhmica em torno de 100 K. A sua variação fica entre 4 k Ω cm à temperatura ambiente e 3,000 k Ω cm a 100 K. Constatamos então que, abaixo de 220 K a corrente de ionização por impacto decresce fortemente com a redução da temperatura.

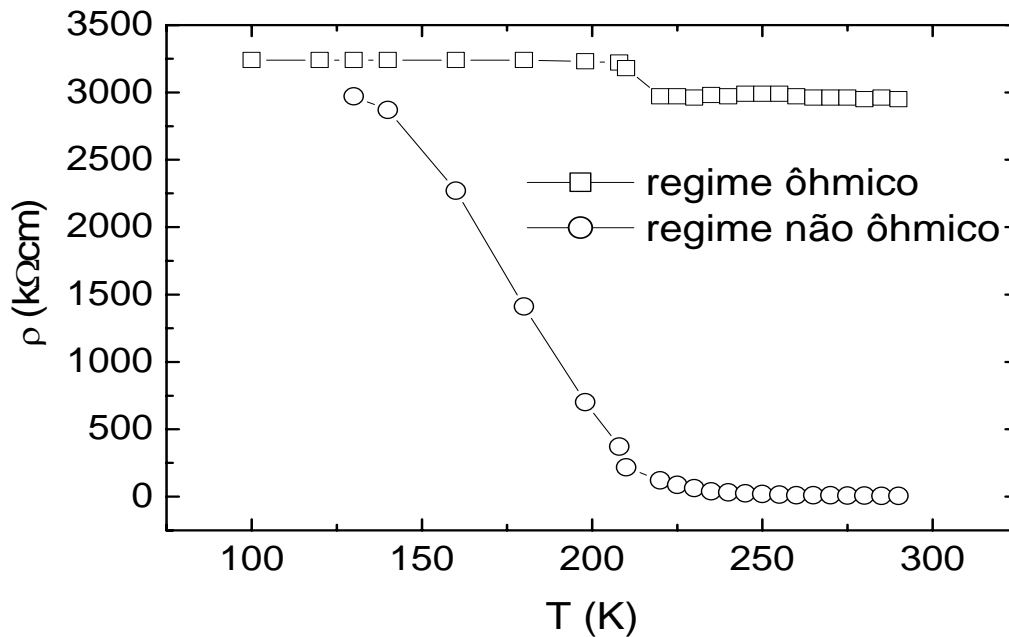


Figura 18: Resistividade para os regimes ôhmico e não-ôhmico, em função da temperatura. No limite de baixas temperaturas os dois regimes tendem a mesmos valores.

Utilizando a relação (15) realizamos um ajuste em nossos dados experimentais, na região da curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ após o campo limiar (vide figura 16 como exemplo de curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ utilizada nos ajustes). O livre caminho médio, dado por $\lambda = (\mu/e)(2m^*kT)^{1/2}$, foi obtido de acordo com o método de Paracchini e Dallacasa¹⁸, sendo μ a mobilidade Hall. Para nossa amostra, ela foi calculada para a temperatura de 290 K, que o valor em que a medida $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ foi obtida. A partir do ajuste da curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$, uma energia de ionização de 0,09 eV foi obtida. Da mesma referência, temos que a densidade de corrente, a um dado campo após o limiar, segue uma lei de Arrhenius com o inverso da temperatura ao quadrado. Desta, podemos obter a densidade de defeitos e a seção de choque de ionização por impacto. Para a nossa amostra, encontramos uma densidade de defeitos de $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e uma seção de choque de ionização de $1,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ a 290 K. Na faixa de 220 K à temperatura ambiente, a resistividade após o campo limiar da figura 18 está de acordo com a lei do inverso do quadrado da temperatura de Paracchini.

De 260 K à temperatura ambiente o valor do campo limiar cresce com a temperatura; embora de uma forma menos intensa do que a redução ocorrida de 120 K à 260 K (veja figura 17(b)). Devemos analisar a dependência do campo limiar com a temperatura em termos da densidade de portadores livres que iniciam o processo de avalanche por ionização por impacto. Com base na equação 17 e nos resultados experimentais iremos assumir, no presente caso, que o processo de avalanche se dá por um processo eletrônico. Abaixo de 260 K podemos dizer que, uma redução na densidade de elétrons livres com a redução da temperatura é a responsável pelo aumento do campo limiar. Essa redução da população de elétrons livres deve seguir a distribuição de Boltzmann de defeitos doadores próximos à banda de condução. Para a faixa de temperatura de 260 K à temperatura ambiente o número de portadores majoritários (buracos livres) aumenta significativamente, seguindo a distribuição de Boltzmann para energia de ativação do Cr_{Ga} de 0,75 eV. Ao se aumentar a densidade de buracos livres a recombinação banda-banda de pares elétron-buraco aumenta a sua eficiência, contribuindo para uma redução maior que a excitação térmica de elétrons livres presente em menor densidade que impurezas de Cr. Paralelamente, e numa outra abordagem, o próprio defeito de Cr estaria aumentando a sua eficiência de captura de elétrons nesta faixa de temperatura pela transição inversa $\text{Cr}^{+2/+3}$. Neste caso, o Cr_{Ga} estaria controlando a densidade de portadores livres em ambas as bandas, sendo aceitador e centro de recombinação de elétrons. O processo responsável por este aumento na taxa de recombinação seria o de um processo não radiativo por emissão de múltiplos fônons (MPE).⁴²

Experimentos realizados à temperatura ambiente, aumentando-se a intensidade de iluminação, quando comparados à equação 17 abaixo, nos levam a crer que o filamento de corrente formado após o campo limiar tem natureza eletrônica e que a iluminação, responsável pelo aumento da densidade de buracos livres (como pode ser verificado na figura 15) provoca um aumento no campo limiar, o que fortalece a hipótese do aumento da recombinação por pares elétron-buraco. Discutiremos este assunto, em detalhes, no próximo parágrafo. Para temperaturas abaixo de 220 K, a recombinação mais eficiente é pelo processo de MPE⁴², que domina na região de altas temperaturas e pode ser ativada

pelo campo elétrico como demonstraremos na próxima seção deste capítulo. O processo de MPE ativado pelo campo elétrico é conhecido por *field enhanced trapping* ou captura acentuada pelo campo elétrico. Este efeito pode explicar a forte redução observada na resistividade do regime não-ôhmico da figura 18, para a faixa de temperaturas indo de 220 K a 100 K.

No parágrafo anterior, estabelecemos que o defeito com energia de ionização de 0,09 eV produzia elétrons na banda de condução pelo processo de ionização por impacto e que portanto deve ser um defeito doador com mínimo de energia posicionado a 0,09 eV da banda de condução. Salientamos também que o campo limiar é inversamente proporcional à densidade de portadores livres responsáveis pela ionização por impacto. De acordo com Schöll⁵, a dependência do processo de ionização por impacto, com a densidade de portadores livres e um defeito profundo é dada pela equação de taxas g-r:

$$dn/dt = n [X_1 N^*_D - T^S_1 (N_t - N^*_D) - n(X_1 + T^S_1)] \quad (16)$$

onde N_t é o número total de defeitos profundos e N^*_D a densidade efetiva de doadores, i.e., $N_D - N_A$. Os outros parâmetros já foram definidos no capítulo 2 desta tese. Dois estados estacionários são obtidos fazendo-se $dn/dt=0$. O primeiro é $n_1=0$ e o segundo ($n_2>0$) existe quando:

$$X_1 \geq X_{1c} = (N_t/N^*_D - 1) T^S_1. \quad (17)$$

Nessa equação, X_{1c} é o coeficiente de ionização por impacto crítico que determina o campo limiar. O efeito da iluminação no defeito envolvido na ionização por impacto é o de aumentar N^*_D o que resulta numa redução de X_{1c} . Consequentemente influencia o campo limiar.

A figura 19 mostra uma seqüência de curvas $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ realizadas a 290 K, sob diferentes intensidades de irradiação infravermelha com o LED de GaAs. Observa-se que o campo limiar cresce com o aumento da intensidade da iluminação. Este fato reforça a idéia de

uma instabilidade do tipo S devido a elétrons em uma amostra predominantemente do tipo p, uma vez que a iluminação aumenta a densidade de buracos livres o que provocaria uma redução na densidade de elétrons livres por recombinações banda-banda aumentando, assim, o campo limiar. Desta forma, a ionização por impacto não pode ocorrer por buracos, pois o campo limiar diminuiria com o aumento da intensidade da iluminação. Assim, os elétrons, que são os portadores minoritários a baixo campo elétrico, passam a ser os majoritários, após o campo limiar.

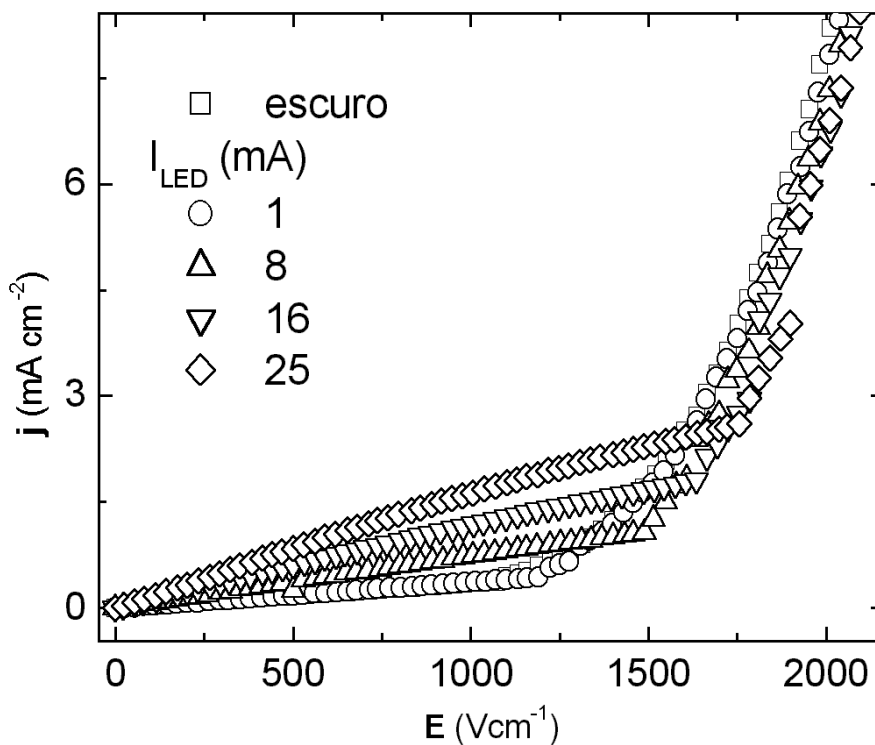


Figura 19: Curvas $\mathbf{J(E)}$ características a 290 K em função da intensidade de iluminação. O campo limiar cresce com a intensidade de iluminação

Acreditamos que a 290 K, a iluminação provoca uma mudança significativa na densidade de buracos livres (o que pode ser identificado através do aumento da inclinação da parte linear da curva $\mathbf{j(E)}$) e, por isso, a recombinação banda-banda

aumenta, provocando o efeito observado na figura 19. Entretanto, no escuro e entre 250K e a temperatura ambiente, uma condução por *hopping* de primeiros vizinhos resultante de uma captura mais eficiente por MPE com o aumento da temperatura^{41,42}, deve consistir no efeito responsável pela redução na densidade de elétrons livres. Isto reflete no aumento do campo limiar com a temperatura observado na figura 18. De acordo com Look 41, uma redução na densidade de elétrons livres pode ser observada em amostras de LT-MBE ricas em As_{Ga} com o aumento da temperatura. Fazendo-se o recozimento de amostras deste tipo em temperaturas crescentes reduz-se a densidade de defeitos intrínsecos. Note que a temperatura na qual a densidade de elétrons cessa de reduzir e volta a aumentar devido à ativação do mecanismo de condução por elétrons livres, é tanto menor quanto menor a densidade de defeitos que tem a característica de recombinação por MPE. Isto é, em amostras que passam por recozimento, esta temperatura é menor. Portanto, é razoável admitir que uma amostra que apresente centros de recombinação por MPE da ordem de 10^{16} cm^{-3} , a temperatura de transição seja em torno de 250 K. Este tipo de consideração, está em boa concordância com uma energia de ativação de 0,13 eV no regime de baixas temperaturas devido à condução por *hopping* e com uma energia de ativação de 0,75 eV na faixa de temperatura mais alta devido à ativação térmica de buracos para a banda de valência, como observado na figura 14. Assim, devido ao comportamento do mecanismo de recombinação por MPE com a temperatura ser inverso ao de Franck-Condon, temos até mesmo uma presença dos dois tipos de mecanismos de condução por *hopping* em temperaturas bastante elevadas neste tipo de amostras (LEC ou LT-MBE) quando comparado com a temperatura em que ocorre condução por *hopping* em defeitos hidrogenóides conforme relatado por Look na referência 41.

No escuro e a 290 K, o regime de condução considerado ôhmico se estende até próximo de 1 kVcm^{-1} . Sob iluminação, este regime apresenta um comportamento sub-linear. O afastamento do comportamento linear é tanto mais intenso quanto menor a temperatura. Esta sub-linearidade com o campo elétrico é um indício do efeito de *field enhanced trapping*. A figura 20 mostra a dependência da curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ em função da temperatura para uma intensidade de iluminação fixa com 30 mA aplicado ao LED. De 300 K a 225 K, o regime ôhmico é substituído por uma região linear mais estreita seguida

da região sub-linear e, finalmente, pelo campo limiar, quando a corrente de ionização por impacto passa a dominar. Abaixo de 200 K, a curva apresenta uma maior distinção funcional entre a primeira e segunda região, ocorrendo uma saturação em cerca de 175 K, quando deixa de ocorrer o efeito de ionização por impacto. Próximo de 85 K, o efeito de *field enhanced trapping* se mostra tão intenso que forma uma curva com condutividade diferencial negativa do tipo N (NNDC).

O efeito de *field enhanced trapping* de elétrons deve ser o responsável pelo aumento drástico na resistividade após o campo limiar para temperaturas abaixo de 220K observado na figura 18 e, portanto, justificando o desvio da lei com inverso da temperatura ao quadrado previsto por Paracchini¹⁸.

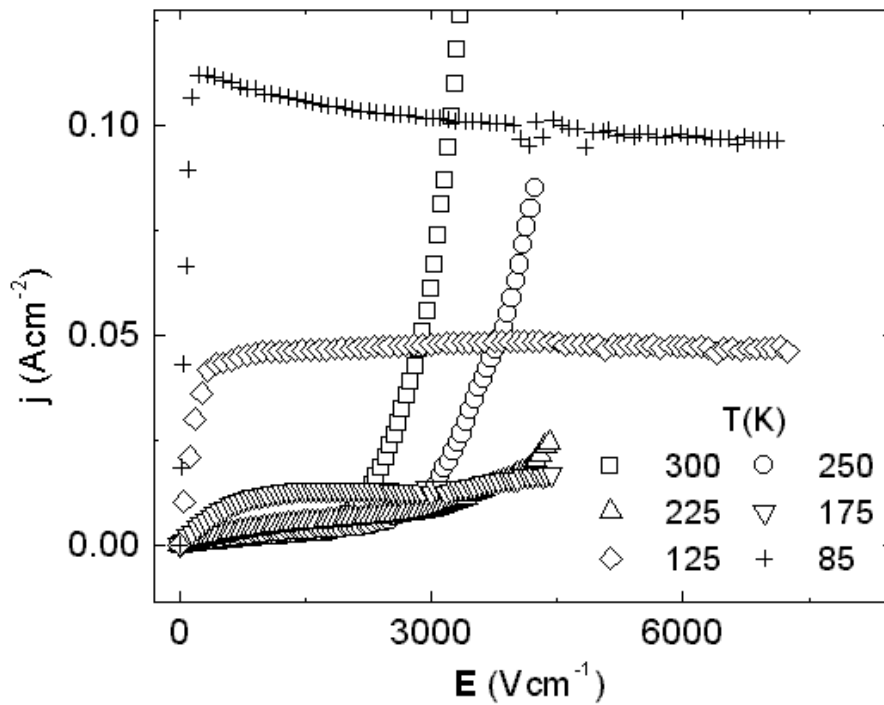


Figura 20: Curvas $J(E)$ características para uma iluminação com $I_{LED}=30$ mA em função da temperatura. O efeito de *field enhanced trapping* é tão mais intenso quanto menor a temperatura.

Para uma melhor identificação das características de condução de nossa amostra elaboramos um diagrama de bandas esquemático com os níveis de energia dos defeitos

envolvidos nos processos g-r que acontecem em nossos experimentos. Isto está ilustrado na figura 21.

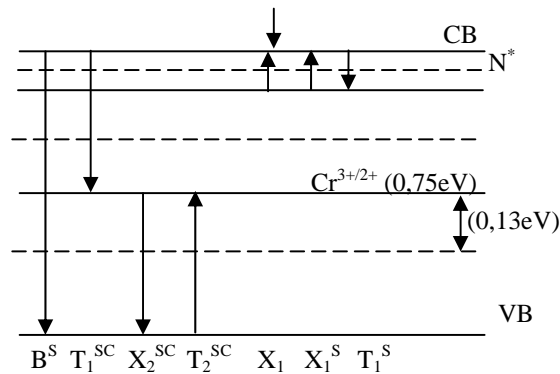


Figura21: Diagrama de energias para as instabilidades associadas a um defeito profundo, um centro de recombinação e as duas bandas. B_s , T_{1SC}^1 , X_{2SC}^2 , T_{2SC}^2 , X^1 , X_1^s , T_1^s , referem-se a: recombinação banda-banda, captura de um elétron da banda de condução para um defeito de Cr, captura de um buraco da banda de valência pelo Cr, emissão de um buraco para a banda de valência pelo Cr, ionização por impacto de elétrons para o nível de 0,09 eV, emissão de elétrons do nível de 0,09 eV para a banda de condução, captura de elétrons da banda de condução para o nível de 0,09 eV.

Como mostrado, existe pelo menos três regiões com características de SNDC em nossos resultados experimentais. A presença de múltiplas regiões SNDC, em uma única medida, pode ter duas origens. A primeira consiste na formação de filamentos múltiplos, que é caracterizada pela formação de filamentos de corrente adjacentes uns aos outros, sendo que o filamento com condições mais favoráveis cresce às custas de outros. Esse processo já foi identificado e é conhecido como “winner takes all”.⁴⁴ Esse caso é identificado experimentalmente quando as regiões SNDC que aparecem na curva $j(E)$ são dispostas uma sobre a outra. Aquelas regiões SNDC ocorrendo em valores menores da densidade de corrente encontram-se em baixo dos maiores e ocupam uma faixa de campo elétrico contida pelos maiores. A segunda alternativa para explicar as múltiplas regiões SNDC é devido à presença de múltiplos centros de recombinação. Contrário à multi-filamentação, a formação de múltiplas regiões SNDC por defeitos com diferentes energias de ativação é identificada experimentalmente pela inexistência de qualquer correlação vertical entre eles. Esses dois processos de múltiplas regiões SNDC são ilustrados na figura 22.

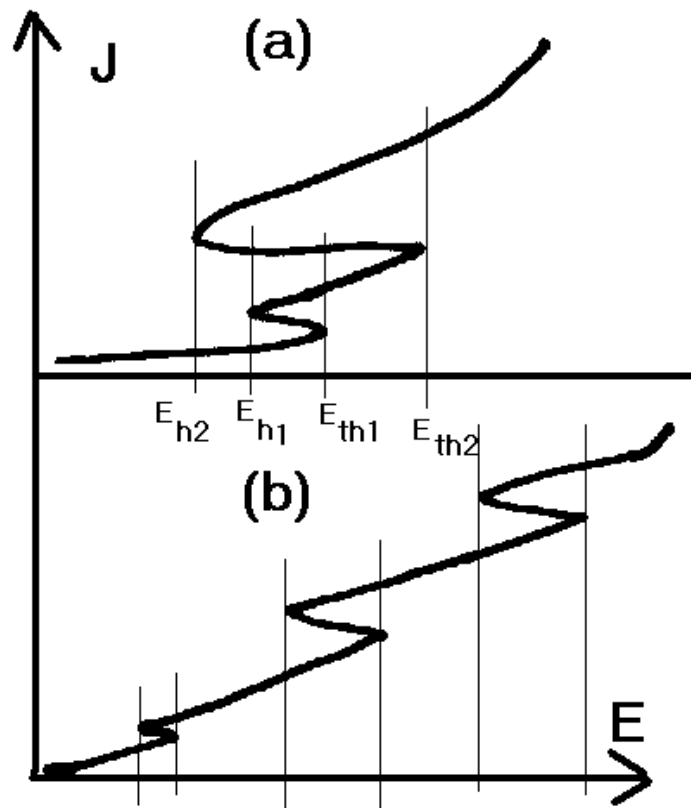


Figura 22: (a) Multifilamentação devido a filamentos de corrente adjacentes E_h representa o campo mínimo de existência de um filamento (*hold field*) e E_{th} o campo limiar. Podemos observar que o S superior contém o inferior em (a). Em (b) os diferentes S's ocupam regiões distintas de campo elétrico e portanto devem ocorrer devido a ionização por impacto de defeitos de diferentes energias de ionização.

Com base nos nossos resultados, e considerando os critérios resumidos na figura 22, parece ser razoável admitir que a primeira região SNDC observada esteja relacionada com a presença do defeito com energia de ativação de 0,09 eV, anteriormente identificado. As outras duas regiões SNDC parecem estar relacionadas com um único defeito, com energia maior que 0,09 eV. As suposições de essas duas últimas regiões SNDC estejam relacionadas com um único defeito, advém do fato de estarem dispostas verticalmente, com a superior contendo a anterior.

Realizamos também os mesmos experimentos para as amostras crescidas por LT-MBE, tendo obtido resultados bem semelhantes das curvas $j(E)$ como os apresentados nesta seção. Entretanto, devido a dificuldades que tivemos em obter a mobilidade Hall e densidade de portadores (predominantemente do tipo n) em virtude de oscilações de corrente de baixa frequência excederem a tensão Hall mesmo para correntes de pico amperes não pudemos calcular a energia de ionização para os defeitos responsáveis pela ionização por impacto observada. Por isso, as curvas de $j(E)$ que obtivemos serão mostradas nas próximas seções deste capítulo em que trataremos mais detalhadamente de captura aumentada por campo elétrico ou *field enhanced trapping* e de inibição do efeito de *photoquenching* (PQ).

Uma última questão que gostaríamos de tratar no contexto da presente discussão é relativa à função ou influência do nível de energia dos átomos de Cr, com energia de ativação de 0,75 eV da banda de valência, no processo de ionização por impacto do nível de 0,09 eV. A questão pode ser colocada da seguinte forma: se a 290 K o nível de Fermi se situa à 0,75 eV da banda de valência, como pode um defeito doador vazio (compensado) ser ionizado por impacto? Em primeiro lugar, iremos tratar esta questão considerando o que ocorre com o campo limiar quando a amostra se encontra em condições fora do regime de equilíbrio termodinâmico. Longe o suficiente para que haja um *quasi*-nível de Fermi de elétrons situado à 0,09 eV da banda de condução. Ao se aplicar o campo elétrico, injeta-se portadores na amostra através de contatos. Esses portadores viajam através da amostra e são capturados pelos centros de recombinação, essencialmente, os átomos de Cr. Com o aumento do campo elétrico, a taxa de injeção de portadores aumenta e, para um dado valor de campo elétrico a taxa de injeção supera a taxa de recombinação pelo centro de Cr. Nessa condição, passa a existir dois *quasi*-níveis de Fermi: um para elétrons e outro para buracos. Esta descrição do processo de injeção de corrente em materiais semicondutores e isolantes já está consagrada há pelo menos 30 anos⁴⁵ e consiste da forma pela qual ocorre a ruptura da rigidez dielétrica de materiais isolantes. No caso de amostras de GaAs ideais (sem níveis no interior do *gap*) esta ruptura acontece para campos elétricos acima de 1 MVcm^{-1} de forma que, para nossas amostras, estamos observando apenas processos de ionização por impacto por defeitos

profundos. À medida que sucessivos defeitos vão sendo preenchidos, o defeito com estados desocupados irá definir a posição dos quasi-níveis de Fermi e, assim, eles vão se afastando da sua origem (0,75 eV da banda de valência). Existirá então a condição em que o quasi-nível de Fermi eletrônico estará alinhado com o defeito com energia de 0,09 eV. Quando o campo elétrico acelera os elétrons na banda de condução, fornecendo energia suficiente para ionizar por impacto os defeitos com energia de 0,09 eV, eles já estão definindo a posição do quasi-nível de Fermi eletrônico. O centro de recombinação de Cr situado a 0,75 eV da banda de valência também é responsável pela manutenção de uma baixa densidade de portadores livres a baixos campos elétricos e para temperaturas não muito acima da temperatura ambiente. Uma baixa densidade de portadores livres garante uma identificação mais fácil das contribuições advindas da ionização por impacto. Estas, por sua vez, são responsáveis pela eventual formação de filamentos de corrente. Um filamento de corrente é mantido por um forte processo de avalanche e uma taxa de recombinação razoável. Sem a taxa de recombinação, propiciada pelo processo de MPE, não seria possível a formação de filamentos de corrente pois a taxa de ionização por impacto seria tão elevada que a corrente atingiria uma distribuição homogênea.

Em conclusão, o estudo das curvas características $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ de amostras de GaAs, com elevadas concentrações de defeitos profundos, nos permitiu obter um amplo conhecimento sobre os mecanismos de g-r em amostras semi-isolantes. Para isso, os estudos foram feitos em função da dependência do campo elétrico aplicado e de parâmetros que influenciam a densidade e mobilidade de portadores livres como a temperatura e a iluminação. Esses conhecimentos são de extrema importância para que se possa fazer um estudo de dinâmica não-linear em termos do campo elétrico e do tempo, em fenômenos de auto-organização e caos de estruturas espaciais e espaço-temporais, como filamentos de corrente e domínios de campo elétrico que atravessam a amostra. Particularmente, são interessantes os fenômenos de filamentação em regiões do tipo SNDC e de estudos de *low frequency oscillations* em regiões do tipo NNDC. Um controle preciso e sistemático dos parâmetros de controles abordados nos permite selecionar o fenômeno que queremos observar e a forma como ele se manifestará. Assim, a utilização destes materiais na fabricação de dispositivos baseados em propriedades não-

lineares e de formação de padrões passará a ser mais viável economicamente uma vez que não será necessário, em um futuro próximo, a utilização de refrigeração a He líquido para que se obtenha estes fenômenos. Isto porque as amostras que estamos estudando apresentam essas propriedades a temperaturas relativamente altas, algumas inclusive, acima da temperatura ambiente. Os resultados desta seção foram também elaborados na forma de artigo de revisão e foram aceitos para publicação no periódico *The Physical Review B*⁴⁶ em 15/07/2000.

4.3 Captura assistida por campo elétrico ou Field enhanced trapping

Realizamos medidas de $\mathbf{j}(\mathbf{E})$, em uma amostra de GaAs crescida por MBE a 300 °C, variando temperatura e a intensidade de iluminação no LED de GaAs. Essa questão foi introduzida na seção anterior, mas repetiremos aqui alguns detalhes básicos. À temperatura ambiente e no escuro a curva $\mathbf{j}(\mathbf{E})$ apresenta um comportamento ôhmico para um amplo domínio de valores do campo elétrico aplicado. Entretanto, sob iluminação e com o abaixamento da temperatura, um comportamento sub-linear foi observado. De uma forma geral, podemos dizer que a sub-linearidade aumenta com a iluminação e com o abaixamento da temperatura. Este comportamento sugere a presença do efeito de captura assistida por campo elétrico (*field enhanced trapping*). Nesta seção iremos apresentar uma descrição fenomenológica para o efeito e um modelo baseado no aumento da captura por um processo não radiativo, envolvendo a emissão de múltiplos fônons (*multiple phonon emission* – MPE), induzida pelo campo elétrico aplicado.

De uma forma geral, transições envolvendo defeitos profundos em semicondutores resultam na criação ou destruição de fônons e, por isso, dizemos que são transições assistidas por fônons. Esse tipo de transição é usualmente descrito, de uma maneira simples, num diagrama de energia potencial em função das coordenadas configuracionais (CC) que envolvem o defeito e sua vizinhança. A justificativa para trabalhar com CC advém do fato de a energia de níveis profundos depender da posição relativa dos átomos que constituem o defeito em relação à rede. Na descrição de CC, o eixo das abscissas representa o defeito e a suas vizinhanças e, o eixo das ordenadas representa a combinação

das energias potenciais vibracionais (fônons) e eletrônicas. A energia potencial vibracional é representada pelas linhas horizontais igualmente espaçadas de $\hbar \omega$. A figura 23 (vide ref 42) representa o processo de Franck-Condon (a) e o processo de MPE (b). Para o processo de Franck-Condon, a energia de fotoionização $h\nu_a$ é maior que a de relaxação radiativa $h\nu_b$ em $2S\hbar\omega$. Esta diferença de energia deve-se ao fato de que os elétrons emitem fônons ao relaxar de da posição U_a para U_b e novamente de L_b para L_a . Esta emissão de fônons deve-se ao fato de os mínimos da energia potencial do defeito vazio e ocupado não coincidirem no diagrama de coordenadas configuracionais.

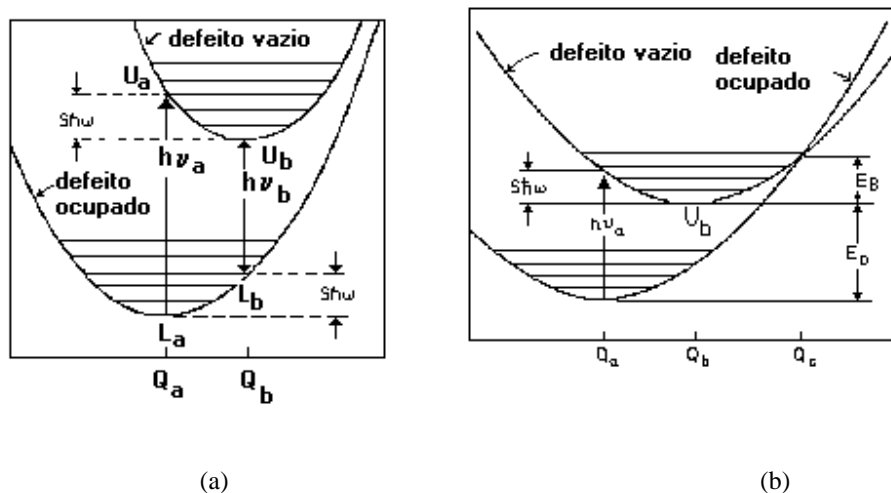


Figura 23: Diagrama de coordenada configuracional para fotoionização e recombinação por (a) Franck-Condon (radiativa) e (b) por MPE (não radiativa). O eixo das abcissas representa a coordenada configuracional do defeito e o eixo das ordenadas a energia potencial eletrônica e vibracional (veja a referência 42).

Em algumas situações, a relaxação que ocorre após a fotoionização é completamente não radiativa pois toda a energia que é convertida em fônons. A emissão de fônons em cascata, que ocorre durante o amortecimento de vibrações, é conhecida como emissão de múltiplos fônons MPE e está representada na figura 23(b). Em algumas situações particulares, que é o caso de GaAs, a taxa de captura por MPE é bem mais eficiente que a de Franck-Condon devido a um forte acoplamento elétron-fônon que ocorre em virtude do cruzamento das energias potenciais do estado vazio e ocupado do defeito em Q_c .⁴⁷ Devido a este cruzamento e às vibrações da rede, o defeito pode ser encontrado em Q_c e,

quando isto ocorre, ele pode capturar um elétron sem que haja emissão de fótons. Quando o defeito captura um elétron, ele adquire um estado quântico vibracional bastante elevado, comparado ao equilíbrio térmico e passa, portanto, por forte amortecimento das vibrações, seguido pela emissão de fônons múltiplos. Como a amplitude das vibrações da rede é proporcional à temperatura, a probabilidade de ocorrer captura por MPE cresce com a temperatura. Esta dependência com a temperatura é exatamente o inverso do que ocorre para a captura por Franck-Condon. Para esta, a probabilidade de um elétron ir de U_a para U_b e recombinar sem absorver fônons da rede cresce com a redução de fônons disponíveis, ou seja, cresce para temperaturas decrescentes. A dependência da recombinação por MPE com a temperatura é, portanto, a razão de termos semicondutores com característica SI à temperatura ambiente. Este é exatamente o caso de GaAs:Cr e GaAs com elevadas densidade de defeitos de anti-sítio (As_{Ga}).

A figura 24 ilustra o processo de captura por MPE. Antes da captura, o defeito vibra com a amplitude da seta vermelha esquerda, no instante imediatamente posterior à captura, o defeito vibra com amplitude representada pela seta azul sendo amortecida até a condição de equilíbrio caracterizada pela seta vermelha da direita.

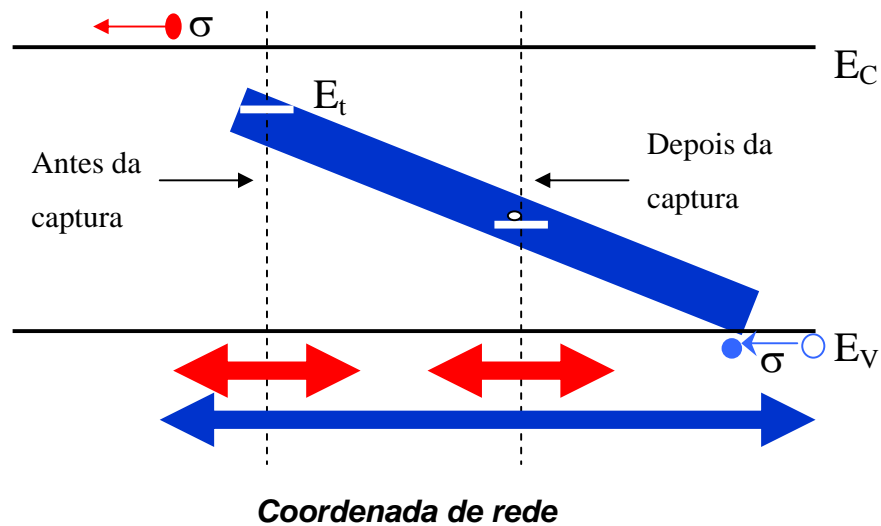


Figura 24: Diagrama ilustrando como ocorre a captura não radiativa de um elétron. As posições de equilíbrio da coordenada da rede e os níveis de energia antes e depois da captura são indicados pelas linhas pontilhadas. A região em azul no interior do gap indica como a energia dos níveis muda com a vibração da rede. As setas duplas vermelhas representam a amplitude das vibrações térmicas antes e depois da captura

de um elétron. A seta dupla azul representa a amplitude das vibrações da rede na nova posição de equilíbrio imediatamente após a captura.

Neste trabalho mostramos o efeito do campo elétrico no processo de recombinação por MPE a baixas temperaturas, em uma amostra de LT-MBE crescida a 300 °C. Esta é, portanto, uma amostra rica em defeitos de anti-sítio. Acreditamos que a redução na densidade de elétrons livres em baixas temperaturas sob iluminação e em função do aumento do campo elétrico aplicado deve-se a uma ativação da recombinação por MPE.

De acordo com o relatado na referência 42, a dependência da seção de choque de recombinação de MPE com a temperatura é proporcional a $\exp\{-\varepsilon_B/kT^*\}$, onde: $kT^* = (1/2)(\hbar\omega)\coth(\hbar\omega/2kT)$ e T^* é a temperatura efetiva para a combinação de fônons térmicos com os fônons de ponto zero e ε_B é a barreira de energia para a recombinação MPE (veja E_B na figura 23). Esta relação representa o equilíbrio térmico dos elétrons com a rede a uma temperatura T .

Para valores de ε_B pequenos, o processo de MPE domina em toda a faixa de temperatura e, para valores de ε_B crescentes, existe uma temperatura abaixo da qual a recombinação de Franck-Condon se torna mais intensa. Num caso limite em que as duas parábolas não se cruzam ocorre somente a recombinação via o processo de Franck-Condon.

Nosso maior interesse é em estabelecer a dependência da relaxação não radiativa por MPE com a aplicação de campo elétrico externo \mathbf{E} . Neste caso, os elétrons na banda de condução são acelerados pelo campo elétrico e transferem energia para a rede ao colidirem com as impurezas ionizadas (mecanismo de espalhamento predominante em baixas temperaturas). A energia média transferida por um elétron para a impureza com que colide é dada por $e\lambda E$ onde “e” é a carga do elétron, λ o livre caminho médio ou distância média entre colisões e E o módulo do campo elétrico aplicado.

Ao colidir com uma impureza ionizada (que pode ser um centro As_{Ga} carregado positivamente uma vez) o elétron transfere momento para a impureza que então passa a vibrar com amplitude em CC determinada pela fração da energia que recebeu. Podemos chamar esta fração de $e\lambda E$, para efeito de simplificação. Nessa situação, a impureza vibra fortemente, podendo atingir a coordenada de cruzamento Q_c várias vezes até que capture um elétron e relaxe por MPE. Para este modelo, temos uma dependência da taxa de recombinação com o campo elétrico mais relevante do que com a temperatura, de forma a caracterizar o processo de *field enhanced trapping*. O conhecimento da forma funcional desta dependência é de grande importância para o estudo de fenômenos de dinâmica não-linear como as oscilações LFO e suas rotas para o caos.

Assim, devido ao fato do sistema se encontrar em equilíbrio com as colisões entre elétrons quentes e impurezas, ao invés de equilíbrio termodinâmico, é razoável trocar-se a equi-partição de energia kT por $e\lambda E$ na dependência da seção de choque de recombinação. Desta forma, em analogia com Schockley⁴⁸, obtemos uma taxa de recombinação na forma:

$$T_1^s(E) = T_1^s(0) \exp\left(-\frac{\varepsilon_B}{e\lambda E}\right) = T_1^s(0) \exp\left(-\frac{E_c}{E}\right) \quad (18)$$

onde $E_c = \varepsilon_B / e\lambda$ é o campo elétrico crítico. Para verificar esta dependência com o campo elétrico realizamos medidas $I(V)$ sob iluminação e em várias temperaturas afim de encontrar uma condição em que a recombinação por MPE aumente significativamente com o campo elétrico de forma a que a curva $I(V)$ dependa basicamente da fotoexcitação e da recombinação dependente do campo elétrico. Uma discussão mais pormenorizada sobre este tema pode ser encontrada em dois de nossos trabalhos mais recentemente submetidos à publicação (artigo APL e artigo submetido recentemente ao APL).

Na figura 25 mostramos as curvas $I(V)$ obtidas a diferentes temperaturas. Observamos que, quanto menor a temperatura mais negativa é a inclinação da região de NNDC. Este fato está associado com a existência de recombinação por MPE

termicamente ativado. Ou seja, para baixas temperaturas, o processo de MPE termicamente ativado é desprezível de forma que o valor máximo da fotocondutividade é muito maior do que o valor ao mesmo campo à temperatura ambiente. Quando o processo de MPE ocorre pela presença do campo elétrico, o aumento na taxa de recombinação é muito mais significativo a baixas temperaturas do que a altas temperaturas, pois nessas temperaturas a taxa de recombinação por MPE oriunda da existência de fônons e vibrações da própria rede já é significativamente alta se comparada com a contribuição oriunda do campo elétrico. Observa-se que abaixo de 200 K a dependência com a temperatura pode ser desprezada, especialmente para maiores intensidades de iluminação. O aumento da corrente, para um mesmo campo, à medida que reduzimos a temperatura é uma evidência da redução da eficiência da captura térmica por MPE. Para que as curvas $I(V)$, realizadas em 100 e 50 K, pudessem ser observadas na mesma escala que as outras, dividimos o valor da corrente por 10 e 100 respectivamente.

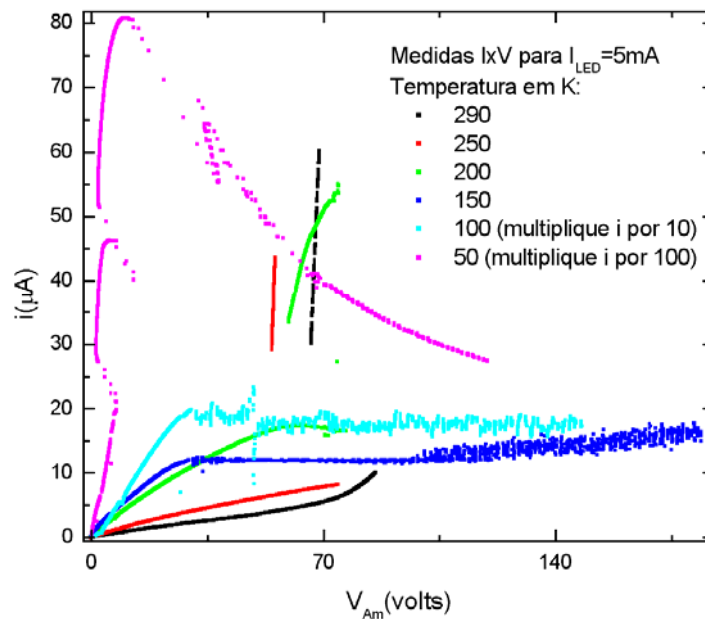


Figura 25: Medidas $I(V)$ para uma iluminação com $I_{led}=5\text{mA}$ em função da temperatura. As medidas realizadas a 100 e 50 K tiveram seus valores de corrente divididos por 10 e 100 respectivamente para facilitar a visualização. As linhas quebradas para 290,250 e 200 K são devido ao campo limiar para ionização por impacto

Assim, a temperatura de 100 K foi escolhida pelo fato de ser relativamente alta para que os efeitos de metaestabilidade e persistência de *traps* não sejam significativos e uma intensidade de iluminação com corrente de 20 mA sobre o LED para que a forma da curva tivesse um aspecto de decaimento exponencial após o fim do regime ôhmico (quanto mais elétrons livres maior a percepção da dependência da taxa de recombinação com o campo elétrico aplicado) para realizar um ajuste.

Realizamos o ajuste da condutividade elétrica $\sigma = en\mu$, ao invés de ajustar a densidade de portadores n , pois a mobilidade é praticamente constante na faixa de campo em que realizamos o experimento. A dependência da condutividade com o campo elétrico foi obtida traçando-se a curva de j/E em função de E . Ajustamos apenas a parte de decaimento exponencial assumindo a seguinte equação:

$$j/E = \sigma = \sigma_0 - \sigma_1 \exp[-E_C/(E - E_0)] \quad (19)$$

Nesta equação, σ_0 é a condutividade devido à lei de ohm, σ_1 a amplitude de decaimento, E_C o campo elétrico crítico e E_0 o campo elétrico em que a recombinação por MPE começa a dominar sobre a lei de ohm. A Figura 26 mostra os dados experimentais representados por pontos e a curva ajustada representada pela linha contínua. Os parâmetros de ajuste obtidos também são mostrados.

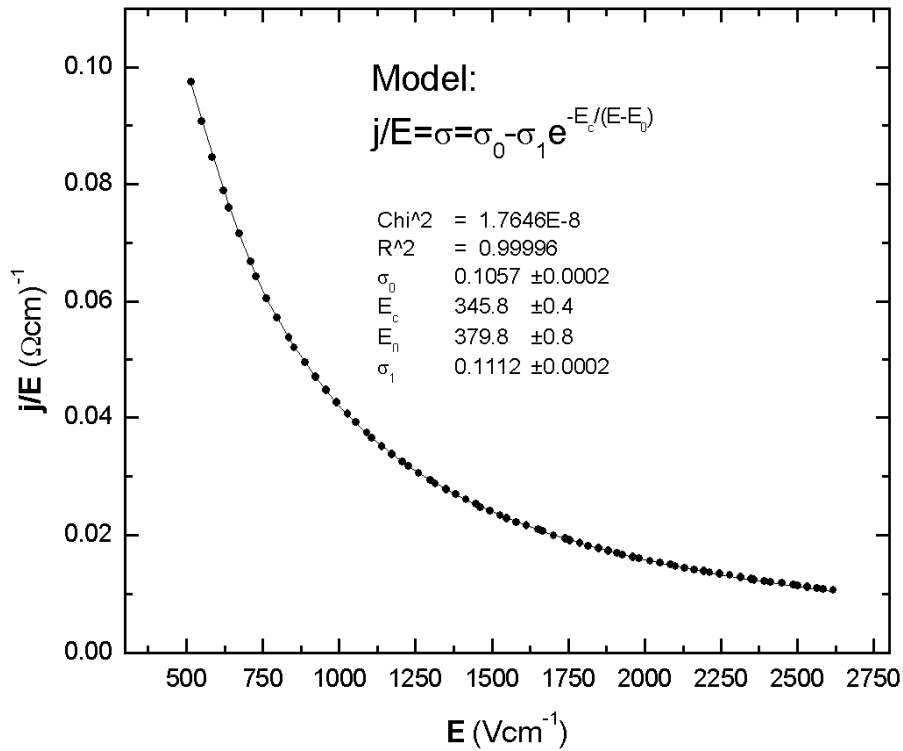


Figura 26: Ajuste da condutividade elétrica com o modelo de *field enhanced trapping* para uma recombinação por processo não radiativo MPE. Os dados experimentais foram obtidos à 100K sob iluminação com 20mA aplicado ao LED infravermelho. O modelo, bem como os parâmetros de ajuste são mostrados.

Conseguimos identificar, na literatura, duas outras abordagens para tratar a dependência do coeficiente de recombinação por MPE com o campo elétrico^{49,50}. A mais recente e que nos parece a mais importante foi proposta por Oshio. Ele trabalhou com uma dependência para o coeficiente de captura como uma função exponencial com um expoente negativo de uma constante dividido pelo quadrado do campo elétrico. Oshio utilizou este modelo para simular uma transição para o caos das oscilações de baixa frequência. Tentamos um ajuste de nossos dados experimentais utilizando este modelo. Nossa tentativa foi sem sucesso. O ajuste foi possível somente com E_0 negativo, o que não tem significado físico. Acreditamos que, no seu modelo, o autor substituiu a temperatura T pela temperatura eletrônica T_e , definida por $3kT_e = m^* v^2$. Esta proposta não se aplica ao caso de defeitos profundos e em presença de MPE pois neste modelo, a mobilidade varia com o campo elétrico o que não se aplica a defeitos profundos em GaAs abaixo de 10 kVcm^{-1} . A proposta de Oshio deve ser boa para defeitos rasos, que são

descritos pelo modelo de massa efetiva, desde que estes tenham algum tipo de dependência na taxa de recombinação com o campo elétrico. Acreditamos que o mais provável de ocorrer é uma ionização por impacto antes que se possa notar algum tipo de *field enhanced trapping* de defeitos rasos.

O conhecimento da forma funcional da dependência do efeito de *field enhanced trapping* é de extrema importância na formulação de modelos para simular e prever o comportamento de oscilações de baixa frequência (LFO) e suas rotas para o regime caótico. O trabalho apresentado nesta seção constitui uma contribuição inédita para o estudo do comportamento dinâmico destes fenômenos. Este trabalho também foi elaborado na forma de artigo e submetido para publicação no periódico *Applied Physics Letters*.⁵¹

4.4 Um caso particular de MPE: a inibição e recuperação de photoquenching

Para este estudo, realizamos medidas de $I(V)$ a baixas temperaturas. Realizamos também medidas de fotocondutividade para vários valores do campo elétrico aplicado⁵². Neste caso, uma amostra semelhante à da seção 4.3 foi utilizada (mesmas condições de crescimento e distância entre contatos). Esta amostra apresenta uma curva de fotocondutividade típica da presença do efeito de *photoquenching* (PQ). Em nossos experimentos, observamos que altos campos elétricos aplicados à amostra inibem o efeito de PQ e que a recuperação das condições iniciais da condutividade é, inclusive, conseguida através da aplicação simultânea de campo elétrico e irradiação infravermelha.

O efeito de PQ presente em amostra de GaAs SI é caracterizado pela conversão de centros do tipo EL2 para o seu estado neutro e metaestável. Esta metaestabilidade tem sido considerada óptica e eletricamente inativa.⁵³ Ela é caracterizada por uma grande relaxação de rede (LLR), isto é, seu mínimo de energia potencial encontra-se em uma posição de coordenada configuracional (CC) bastante afastada da posição de CC do mínimo da energia potencial do estado fundamental e do mínimo da banda de condução.

Por isso, o estado metaestável não interage com as bandas, de forma a existir em um único estado de carga. Ele não pode, então, conduzir por *hopping* e nem agir como centro de recombinação e emissão de portadores livres. Como a metaestabilidade é neutra, não pode ser identificada por técnicas de caracterização elétricas e por ressonância magnética. As provas de sua existência são através dos efeitos de redução da absorção óptica e de PQ da condutividade elétrica que ocorre a baixas temperaturas. Desta forma, até a publicação de nosso trabalho,⁵² a única forma conhecida de se destruir a metaestabilidade do centro EL2 era através do aquecimento da amostra acima de cerca de 130 K. As propriedades do centro EL2 bem como de seu estado metaestável foram listadas por J. Dabrowski e M. Scheffler⁵⁴.

Um diagrama de CC para a energia potencial de um centro que possui um estado metaestável do tipo LLR é apresentado na figura 27:

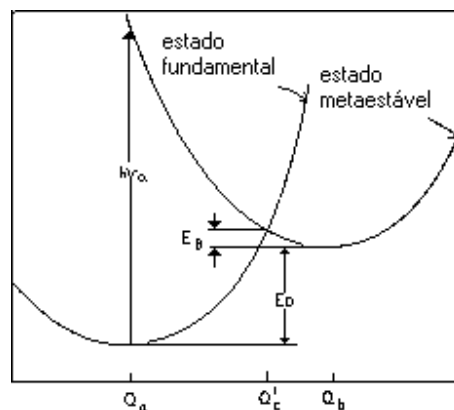


Figura 27: Diagrama de CC para um centro que apresenta metaestabilidade ou auto captura (*self-trapping*) e LLR. A barreira E_B é definida como a barreira de recuperação térmica⁴².

Como esperado, o efeito de PQ foi observado em nossas amostras para temperaturas abaixo de 130 K. Embora a inibição ou recuperação do estado metaestável através da aplicação de campo elétrico não tenha sido relatada anteriormente, um comportamento anômalo do efeito de PQ em dois estágios foi descrito por Pandian e Kumar.⁵⁵ Embora esses autores tenham obtido alguns resultados preliminares semelhantes aos nossos, eles deram uma interpretação totalmente diferente da nossa. Um resultado que encontramos, e eles não, foi a total inibição do efeito de PQ para experimentos realizados a 10 K e com

valores de campo elétrico acima de $1,2 \text{ kVcm}^{-1}$. Para os experimentos realizados com campo elétrico aplicado inferior a este valor o efeito de PQ, tal como é observado à baixo campo elétrico, é precedido de um atraso (*delay*) com decaimento mais lento, bastante semelhante aos resultados observados na referência 55. Para um campo elétrico pequeno, (dezenas de Vcm^{-1}) o efeito de PQ apresenta-se em sua forma padrão (i.e., ajusta-se com uma exponencial única). A figura 28 mostra a dependência do efeito de PQ da fotocondutividade com o campo elétrico.

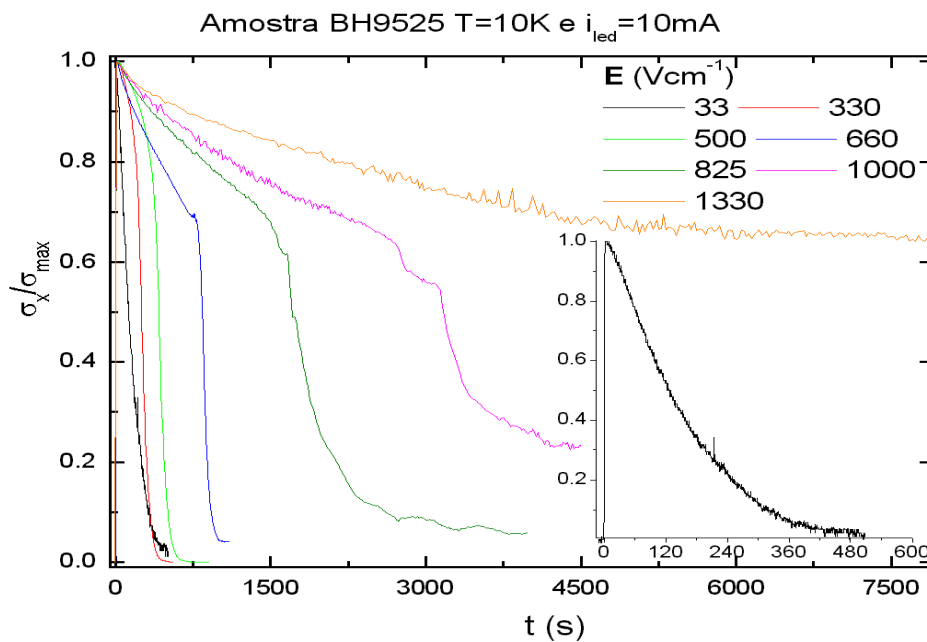


Figura 28: Efeito de PQ da fotocondutividade em função do campo elétrico aplicado à uma temperatura de 10 K e iluminação com 10 mA aplicado ao LED. O detalhe mostra o PQ padrão para o campo aplicado de 33 Vcm^{-1} .

Desta forma, podemos dizer que esta foi a primeira vez em que o campo elétrico foi utilizado como parâmetro experimental para controlar a existência ou atraso no efeito de PQ. Embora o campo elétrico seja essencial para a observação dos resultados apresentados na figura 28, observamos que o campo elétrico isolado, ou seja, aplicado à amostra no escuro, não altera o efeito de PQ, independente de ser aplicado antes ou depois de ocorrer o PQ. Portanto, a ação do campo elétrico isoladamente não altera os

resultados do efeito de PQ. Acreditamos que este fato se deve a uma ação indireta e não linear do campo elétrico sobre as propriedades da amostra. Queremos dizer que o campo elétrico, *per si*, não altera nenhuma propriedade estrutural da rede cristalográfica e do defeito de forma a propiciar o atraso no PQ. Se algo desta natureza ocorresse, o fenômeno de PQ não poderia ser recuperável contrariando a observação, como mostraremos a seguir. Assim, a ação do campo elétrico deve ser a de acelerar os elétrons e ou buracos livres que, ao colidir com as impurezas no estado metaestável e ou fundamental ocasionam fortes vibrações do defeito e suas vizinhanças resultando em um processo de recombinação por MPE. Uma característica interessante é a de que, para ocorrer, tal processo necessitaria de campo elétrico bem mais elevado do que um processo de recombinação por MPE do que um defeito no estado excitado não-metaestável, pois a barreira de recombinação para defeitos metaestáveis é da ordem de 10 vezes maior. Assim, sem a iluminação não é possível inibir ou reverter um processo de PQ. Uma densidade mínima de elétrons livres, obtida pela fotoexcitação do defeito As_{Ga} do seu estado neutro, não metaestável, para o estado positivamente ionizado pela irradiação infravermelha, é necessária para produzir colisões em uma taxa que causaria recuperações perceptíveis do estado metaestável. Estes elétrons livres são acelerados pelo campo elétrico e, colidindo com as impurezas no estado metaestável (ou fundamental) transferem momento para a impureza, que começa a vibrar. Se a amplitude de vibração for suficiente para que se atinja Q_c (vide figura 27), uma captura não radiativa do tipo MPE pode ocorrer.

Como o processo de conversão ao estado metaestável é lento, podemos observar quando a taxa de conversão supera a taxa de recuperação. Um decaimento lento é observado até que a densidade de elétrons livres caia abaixo de um valor crítico que mantém o processo de recuperação por impacto e assim, apenas o processo padrão de PQ pode ocorrer. Lembrando a seção 4.2, temos que o campo limiar cresce com a redução de elétrons livres e, portanto, com a redução na densidade de elétrons livres causada por uma taxa de transição lenta ao estado metaestável o campo limiar aumenta até que supera o campo aplicado, ocorrendo, assim, o efeito de PQ de duração rápida. Podemos chamar, então, este campo de sub-crítico. Deve existir, portanto um campo crítico acima do qual a

taxa de recuperação do estado metaestável é maior que a taxa da formação do mesmo, de forma que o PQ não pode ocorrer completamente. Se esta hipótese for verdadeira, então, deve ocorrer recuperação (pelo menos parcial) do efeito de PQ, mesmo para uma densidade de elétrons livres inicial muito pequena. Desta forma, cada defeito que retorna ao estado fundamental pode liberar elétrons livres através de fotoionização e, com isso aumentar a eficiência de recuperação. Esta eficiência deve ser proporcional ao fluxo de fótons e ao campo elétrico aplicado. Realmente, a recuperação parcial do efeito de PQ acontece e pode ser observada na figura 29. Para este efeito, não normalizamos a condutividade pelo valor máximo, durante o efeito de PQ, porque a amostra apresenta emissão estimulada pelo campo elétrico (*field enhanced emission*) para campos inferiores a 500 Vcm^{-1} e recombinação estimulada pelo campo elétrico acima deste valor (vide seção 4.3). O máximo da condutividade durante o efeito PQ é menor do que os valores de saturação da recuperação do efeito de PQ devido ao *field enhanced emission*. Este efeito, embora não tenha sido descrito anteriormente neste trabalho, pois não apresenta condutividade diferencial negativa, já foi reportado na literatura³⁵. Como a condutividade de estado estacionário diminui com o aumento do campo elétrico (antes de ocorrer o PQ) devido ao efeito de *field enhanced trapping* e o valor de saturação após a recuperação é tanto maior quanto maior o campo elétrico aplicado podemos concluir que a recuperação é parcial e que é tanto mais significativa quanto maior o campo elétrico aplicado.

Se trabalharmos com a hipótese de que não ocorre recuperação do efeito de PQ, a proposta de uma mudança na estrutura da rede pela conversão dos centros As_{Ga} para o estado metaestável favorecida pela mudança na estrutura dos centros já convertidos como na referência 55 poderia ser uma boa possibilidade para se explicar as duas fases, a lenta e a rápida, do efeito de PQ. Entretanto, este modelo não contempla a possibilidade de uma recuperação do estado metaestável. Assim podemos descartar a proposta da referência 55.

Voltando à figura 29, observamos que para o campo de 667 Vcm , uma pequena recuperação é seguida de uma recombinação mais intensa. Para campos aplicados superiores a 1 kVcm^{-1} ocorre uma recuperação parcial e assintótica da condutividade. A

proporção aparente da recuperação é tanto maior quanto maior o campo elétrico aplicado para uma mesma intensidade da irradiação infravermelha.

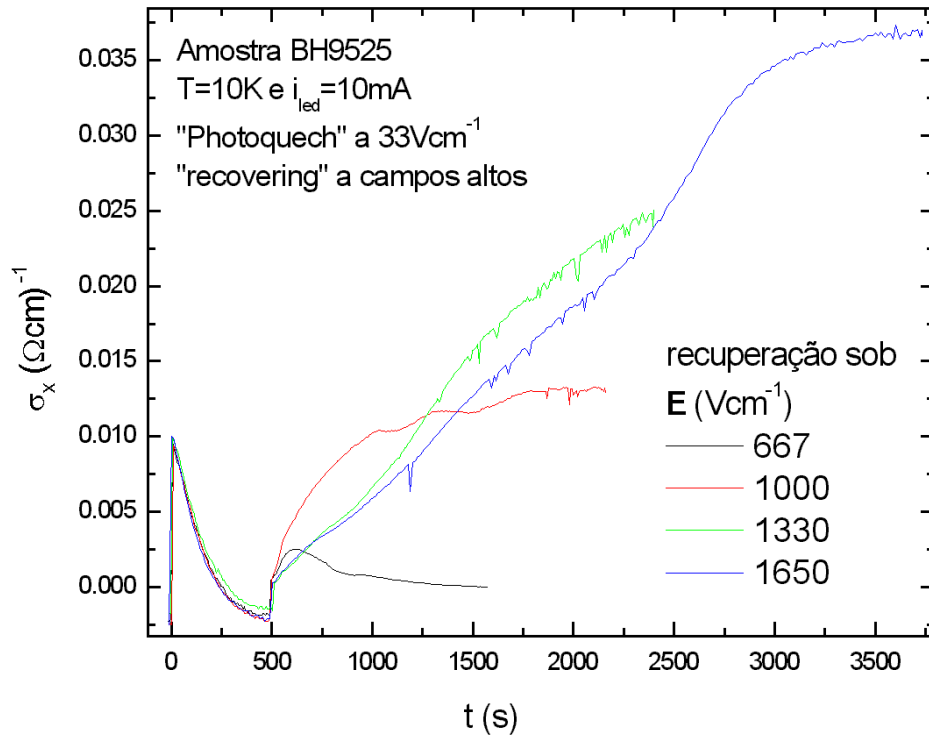


Figura 29: Recuperação da fotocondutividade após o efeito de PQ que é realizado sob a aplicação de $33 Vcm^{-1}$. Após 500 s iniciou-se a recuperação mantendo-se o fluxo de fótons constante e para diferentes valores do campo elétrico aplicado.

O efeito de PQ em dois estágios só pode ocorrer por algum mecanismo que dependa de uma forma não-linear com o campo elétrico e, a existência de uma recuperação do estado fundamental a partir do estado metaestável exclui todos os processos não-lineares que sejam unidirecionais, isto é, que atuem somente no sentido como um *strain* (tensão ou pressão na rede cristalográfica) causado pela deslocação dos componentes do defeito EL2, ao formar o seu estado metaestável. Tal processo somente poderia ser revertido termicamente. A mudança abrupta na taxa de decaimento da fotocondutividade deve portanto estar associada a um processo de recombinação não radiativa dependente do campo elétrico, como o processo de MPE. A diferença estaria na ordem de grandeza do

termo constante da seção de choque de captura por MPE, que deve ser bem menor do que um processo de MPE para o estado ionizado decair para o fundamental, pois a diferença na CC de cruzamento Q_c , entre estes dois processos, é grande. Como a parte de decaimento exponencial rápido das curvas de PQ tem a mesma forma do decaimento exponencial de PQ com expoente linear e independente do campo elétrico aplicado, é razoável supor que o termo de recuperação do PQ contenha toda a não linearidade.

Devido à forte dependência com o tempo da taxa de recombinação do estado ionizado, um estado estacionário é atingido rapidamente. Esse fato pode ser expresso por um comportamento assintótico, similar ao processo de carga de um capacitor: $n(t) = n_{st}(1 - \exp(-\alpha t))$, onde n_{st} é a densidade de portadores assintótica do estado estacionário e α a constante de tempo característica. Se, a este estado estacionário, acrescentarmos um termo de redução na densidade de centros no estado fundamental com dependência fraca com o tempo podemos dizer que: $n_{st}(t) = n_0 \exp(-\beta t)$, onde n_0 é a densidade de portadores de estado estacionário anterior a percepção da conversão ao estado metaestável e β a constante de tempo característica. Essa aproximação só é válida para $\alpha \gg \beta$ e, neste caso, combinando os dois fenômenos obtemos: $n(t) = n_0(\exp(-\beta t) - \exp(-\alpha t))$. O decaimento PQ leva minutos e o regime estacionário ocorre para tempos inferiores a micro-segundos a 10 K. Portanto, a dupla exponencial é uma boa aproximação e ajusta bem os dados experimentais para o efeito de PQ em GaAs⁵⁶ (trocamos β com α em relação a esta referência por motivos didáticos). A solução exata da equação diferencial, levando em conta a fotoionização, recombinação e conversão ao estado metaestável, não pôde ser obtida.

Se acrescentarmos ao efeito de PQ um termo de recuperação não-linear do tipo MPE, que tem a mesma dependência com o campo elétrico que um processo de ionização por impacto (veja equações 15 e 18), então, efeitos de dois estágios de PQ e a recuperação do estado fundamental a partir do estado metaestável, são possíveis. Baseado na mesma argumentação de dependência forte e dependência fraca do parágrafo anterior, podemos escrever a taxa de recuperação via colisões com elétrons quentes análoga à expressão 17, ou seja, $T^* \geq T_c^* = (N_t/N_D^* - 1) X^*$, onde T^* é a taxa de recuperação do estado

metaestável, X^* a taxa de formação do estado metaestável, T_c^* a taxa crítica de recuperação do estado metaestável que define o campo elétrico crítico, N_t o número total de centros e N_D^* o número de centros no estado fundamental. Essa condição pode ser obtida se separarmos a dependência temporal forte, do estado estacionário, da dependência fraca com o tempo da taxa de transição para o estado metaestável e sua recuperação. Para este processo temos três populações eletrônicas representadas por: elétrons livres, no estado fundamental e no estado metaestável. Por isso, um coeficiente de recuperação crítico pode ser obtido de forma análoga à de um coeficiente crítico para um modelo de ionização por impacto com três populações eletrônicas, como o das equações 16 e 17.

Por causa das dificuldades em se encontrar uma forma funcional para o ajuste, dos fenômenos com dependência forte e fraca com o tempo, satisfatório de nossos resultados experimentais, por envolver muitas constantes de ajuste, consideramos o modelo acima como somente uma proposta para trabalhos futuros. Talvez, uma boa opção seja através da realização de uma integração numérica. Apesar destas dificuldades, os ajustes de parte dos resultados são possíveis. A elaboração deste modelo, entretanto, estabeleceu-se à partir de resultados análogos, como no caso de *field enhanced trapping* e de vários resultados e modelos disponíveis na literatura. Um modelo para explicar o comportamento de defeitos no estado metaestável que reúna todas as observações (baseando-se na figura 27) ainda não está completamente estabelecido, principalmente devido à dificuldade de se ter acesso aos efeitos isoladamente.

Concluindo, observamos o atraso, a inibição e a recuperação do estado metaestável de defeitos do tipo EL2, em função do campo elétrico e iluminação. Nossa hipótese foi de que os processos se devem a uma dependência do coeficiente de recuperação do estado metaestável com a exponencial do inverso do campo elétrico, como num processo de recombinação não radiativa do tipo MPE, descrita na seção 4.3. O efeito de PQ pode ser observado em sua forma tradicional para campos elétricos pequenos (dezenas de Vcm^{-1}) e, para campos crescentes, observa-se um atraso ou até mesmo a inibição completo do

PQ. Para os valores de campo elétrico em que ocorre inibição do PQ, observa-se recuperação do estado metaestável.

Neste capítulo discutimos as propriedades elétricas associadas aos defeitos profundos existentes em nossas amostras. Foram realizados experimentos de TSC em amostras crescidas por LT-MBE com e sem dopagem planar que resultou na publicação listada como referência 15. O resultado mais relevante desta publicação foi a identificação de defeitos profundos em uma variedade semelhante à de amostras LEC e que, devido ao curto comprimento de difusão dos portadores livres nas bandas não haviam sido anteriormente detectados. Realizamos experimentos de $I(V)$, Hall e fotocorrente em amostras LEC-GaAs dopadas com Cr e em amostras LT-MBE *bulk*. Identificamos vários efeitos de geração e recombinação envolvendo defeitos profundos que propiciam fenômenos oscilatórios e padrões. Os resultados deste trabalho foram tratados em três artigos. O artigo da referência 52 sobre os resultados de inibição e recuperação do efeito de PQ, a referência 51 um artigo sobre o efeito de *field enhanced trapping* que foi submetido ao periódico *Applied Physics Letters* e um outro artigo de revisão 46 descrevendo o conjunto das observações de $I(V)$ em função de temperatura e iluminação de amostras de GaAs LEC dopado com Cr que foi submetido ao *The Physical Review B*. No capítulo seguinte trataremos de medidas de oscilações de corrente que acreditamos estarem associadas aos fenômenos de ionização por impacto e *field enhanced trapping*. Num trabalho futuro, em colaboração teóricos de dinâmica não-linear, pretendemos realizar simulações baseadas em um modelo que inclua os fenômenos responsáveis pelo NNDC das curvas $I(V)$ de nossas amostras e comparar com os nossos resultados experimentais.

Capítulo 5: Oscilações de baixa frequência (LFO)

5.1 introdução

O estudo de Oscilações de Baixa Frequência (*low frequency oscillations* – LFO) foi separado em um capítulo por entendermos que ele constitui uma aplicação das propriedades de defeitos profundos, tratadas nos capítulos 3 e 4, direcionadas para as séries temporais e suas possíveis rotas para o caos. Além disso, as oscilações espontâneas e as rotas para o caos foram o tema estabelecido como o objetivo principal, quando da definição dessa tese de doutorado. Desta forma, este capítulo é também o resultado da aplicação dos conceitos desenvolvidos no capítulo 2, tendo em conta algumas das propriedades não-lineares das taxas de g-r de defeitos profundos apresentadas nos capítulos 3 e 4.

Para estudarmos as oscilações espontâneas que possam apresentar rota para o caos⁵⁷ em semicondutores, precisamos de uma amostra que apresente uma região de condutividade diferencial negativa (NDC). Para as amostras que apresentam SNDC, podemos interferir no processo de formação das oscilações espontâneas de algumas maneiras. Podemos conseguir as oscilações, por exemplo, através da aplicação de um sinal dc+ac com o valor do campo dc próximo ao valor necessário para a formação do filamento de corrente^{58,59} ou por perturbação com campo magnético⁶⁰. Para as amostras que apresentam NNDC, temos oscilações espontâneas do tipo daqueles do diodo Gunn⁶¹ (na faixa de centenas de MHz à 100 GHz), de transferência de portadores em heteroestruturas⁶² e de baixa frequência LFO^{63,64,65,66,67,68,69,70}.

As oscilações espontâneas do tipo ativação-inibição de filamentos de corrente, podem ser estudadas com osciloscópios; as de diodo Gunn apenas com osciloscópios de alta tecnologia e de altíssima frequência (1 a 50 GHz), e as LFO podem ser estudadas com multímetros digitais ou placas de aquisição de dados, DAQ. Osciloscópios apresentam baixa precisão na conversão A/D (analógico para digital) e, portanto, não são adequados para aplicação aos estudos de rotas para o caos, pois a qualificação das

bifurcações exige uma alta precisão nas medidas. Os multímetros digitais podem ser encontrados operando em baixa frequência (1 ou 2 kHz), mas têm alta resolução e precisão (conversor A/D de 32 bits com precisão real máxima de 20 bits), além de apresentarem capacidade de leitura de sinais até 1000 V e com alta impedância de entrada. As limitações dos multímetros digitais são a baixa frequência de amostragem e a reduzida memória de armazenamento de dados. As placas DAQ possuem resolução máxima de 16 bits e relativamente alta frequência de amostragem. As limitações são a baixa impedância de entrada e a baixa capacidade de leitura de alta tensão (geralmente bem menores que 100 V).

Nossa opção foi a de trabalhar com os multímetros digitais devido à confiabilidade e precisão de seus resultados e pelo fato de já estarem praticamente “prontos para medir”. Recentemente, iniciamos trabalhos com a placa DAQ. Nesse caso, estamos em processo de adaptá-la para a realização de medidas de alta impedância e trabalhar no sentido de se ter uma minimização de ruídos.

As LFO podem ter origens diversas, dependendo se geradas por oscilações de relaxação dielétrica, emissão de Poole-Frenkel⁷¹, *field enhanced trapping*⁷², *field enhance emission*⁵⁷ e outras. Com o objetivo de procurar identificar o principal mecanismo responsável por estas oscilações em nossas amostras, realizamos diversos experimentos I(V) (vide seção 4.2). Um dos resultados foi a constatação de que a presença de uma região NNDC, caracterizada pela redução do valor da corrente I com o aumento da voltagem aplicada, ocorre devido ao efeito de *field enhanced trapping*. A região NNDC na curva I(V) é limitada, pois a corrente volta a aumentar com a voltagem devido à ionização por impacto. Outro ponto que merece registro foi a obtenção de uma importante informação sobre o comportamento funcional da taxa de captura com o campo elétrico. Esse comportamento é o mesmo da taxa de emissão por ionização por impacto (vide seção 4.3). Esse fato é importante para a permitir a elaboração de um modelo dinâmico de simulações de LFO.

Estudos com as LFO podem ser utilizados como uma técnica alternativa às técnicas de transiente de capacitância ou corrente (TSC), que não podem ser usadas diretamente em semicondutores SI para a determinação de parâmetros de defeitos profundos como a energia de ionização e seção de choque de captura³⁵. Além disso, estudos recentes de fenômenos de memória e instabilidade de corrente em heteroestruturas de três terminais, baseados em Si amorfo (ou seja, com uma aleatoriedade no parâmetro espacial), sugerem a aplicação de LFO como células de memória baratas e estáveis, baseadas em modelos de redes neurais com ligações sinápticas^{73,74}.

5.2 Procedimentos experimentais e amostra

Para a realização do estudo das LFO utilizamos a mesma amostra descrita nas seções 4.3 e 4.4. Isso foi feito a fim de facilitar a comparação dos resultados de LFO com os das curvas I(V) e dos processos de g-r envolvidos. Relembrando, ela consiste de uma amostra LT-MBE GaAs, com 2.8 μm de espessura e crescida a 300⁰C sobre um substrato LEC GaAs.

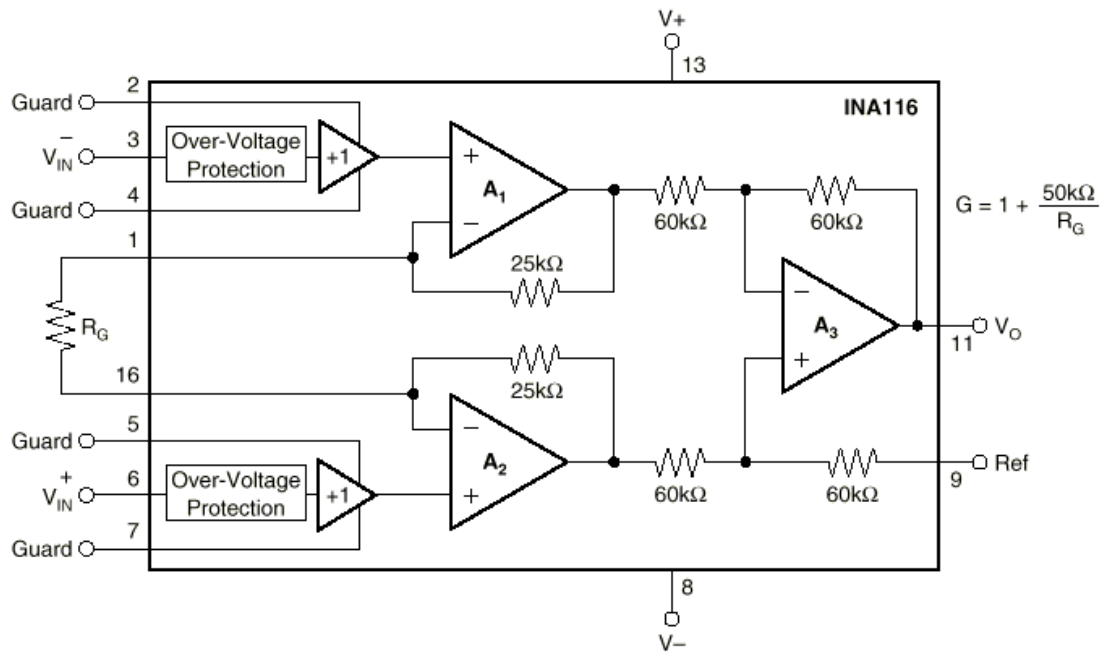
Durante o processo de obtenção das curvas I(V), realizamos experimentos de observação de séries temporais das LFO. Para cada valor de campo elétrico na curva I(V) foi registrado uma série temporal I(t) de frequência de amostragem de 2 kHz com duração de 5 a 10 s e com resolução de 32 bits.

Uma análise de circuitos pela aproximação “*lumped*”^{5,75} para a nossa amostra resultaria em um circuito que apresenta componentes reativos (indutivos e capacitivos) com valores mais significativos que o dos cabos, resistor e fonte de tensão ligados à ele. Isto ocorre devido ao fato de que nossa amostra oscilar à frequências muito baixas (da ordem de 200Hz) e portanto poderíamos desprezar a influência dos efeitos capacitivos e indutivos do circuito ligado à amostra. Já a resistência série é um componente essencial para que as oscilações da amostra sejam detectadas na corrente do circuito. Pensando em uma fonte de tensão ideal ligada diretamente à amostra teríamos as suas extremidades com potencial elétrico fixo e, conseqüentemente a diferença de potencial sobre a amostra seria constante no tempo. Uma análise sobre o efeito do resistor através de sua linha de

carga dcII sobre o circuito pode ser vista na seção 3.2 desta tese (figura 10(b) e páginas 49-50). Desta forma uma amostra que apresenta oscilações de baixa frequência permite a observação de oscilações intrínsecas às características da própria amostra.

Experimentos com circuitos de alta impedância são muito sensíveis a ruídos externos na faixa de rádio frequência e a flutuações de referência de 60 Hz, isto é, flutuação devido à diferença de potencial em relação à referência ou ao aterramento. Os sinais de alta frequência podem ser eliminados através de blindagem, mas as flutuações de 60 Hz em relação à referência são difíceis de se eliminar. Para tanto, não basta apenas isolar os condutores nem isolar a alta impedância através de um amplificador operacional na configuração de *buffer*. Necessitamos de um amplificador de instrumentação para eliminar as flutuações de 60 Hz, em relação ao aterramento, que são comuns aos dois pontos da leitura experimental (veja a figura 30). Em outras palavras, os condutores que são ligados do circuito ao aparelho de medidas conduzem baixas correntes e, por isso, funcionam como antenas para 60 Hz. Este tipo de rejeição de flutuações é conhecido como *common mode rejection ratio* (CMRR) e não consiste de filtragem, mas da eliminação da flutuação pela subtração do sinal que é comum aos dois condutores que saem dos pontos de leitura. A intensidade do sinal de modo comum é, portanto, proporcional ao comprimento dos cabos que conectam o circuito aos instrumentos de medida. Quando temos os dois pontos abertos (sem nada conectado entre eles), as flutuações de 60 Hz, bem como a diferença de potencial, são medidas entre eles. Quando temos uma alta impedância entre estes dois pontos, ainda coexistem estas flutuações de modo comum (60 Hz). Uma subtração balanceada do potencial entre os dois pontos pode corrigir as flutuações em até 120 dB, desde que as quatro resistências em torno do amplificador operacional A3, na figura 30, sejam precisamente casadas. Não ocorre indução de 60 Hz após este circuito, pois a impedância de saída típica é menor que 100 Ω .

Figura 30: Amplificador de instrumentação utilizado para rejeitar sinais de modo comum ou CMRR em circuitos de alta impedância. As resistências em torno do amplificador A3 devem ser “casadas”.



A saída do amplificador foi ainda passada por um filtro do tipo “passa baixo”, com amplificador operacional e frequência de corte em 1 kHz e atenuação de 40 dB por oitava, para evitar o falseamento (*alias*) com a introdução de picos acima da frequência de Nyquist, ao passar pela conversão de analógico para digital.

5.3 Resultados e discussões

Nesta seção, apresentaremos alguns de nossos resultados experimentais de LFO. Na parte central da figura 31 mostramos a curva $I(V)$, obtida nas condições especificadas na figura. A parte inicial separada por uma linha vertical representa o regime ôhmico. Ele é seguido por um outro regime, sub-linear com uma pequena região NNDC, e terminando com o regime de crescimento rápido, caracterizando o efeito de *breakdown*. Como esperado não foram observadas LFO no regime ôhmico. No regime sub-linear, observamos uma rota de bifurcação por duplicação de período das oscilações de corrente. Como critério para a definição das bifurcações, utilizamos o aparecimento de mínimos da corrente no gráfico $I(V)$, à medida que se aumentava a voltagem aplicada na amostra. Para o terceiro regime, observamos oscilações totalmente aperiódicas com características

caóticas. Entorno da parte central da figura 31 apresentamos as oscilações de corrente $I(t)$ de 36.15V sobre a amostra até 65.58V. Estas figuras mostram curvas típicas de LFO para uns poucos valores da voltagem aplicada na amostra. Indicamos com os números 1, 2, 4 e 8, relacionado com o número de diferentes mínimos em cada ciclo de oscilação que se repete (i.e. bifurcações), aquelas bifurcações que conseguimos identificar visualmente. Com um sinal de interrogação, “?”, indicamos alguma provável bifurcação, mas que não tivemos resolução temporal para identificar quantos mínimos apresentava, devido à baixa frequência de amostragem. Consideramos como caóticas, as oscilações aperiódicas observadas para a voltagem de 65.58 V.

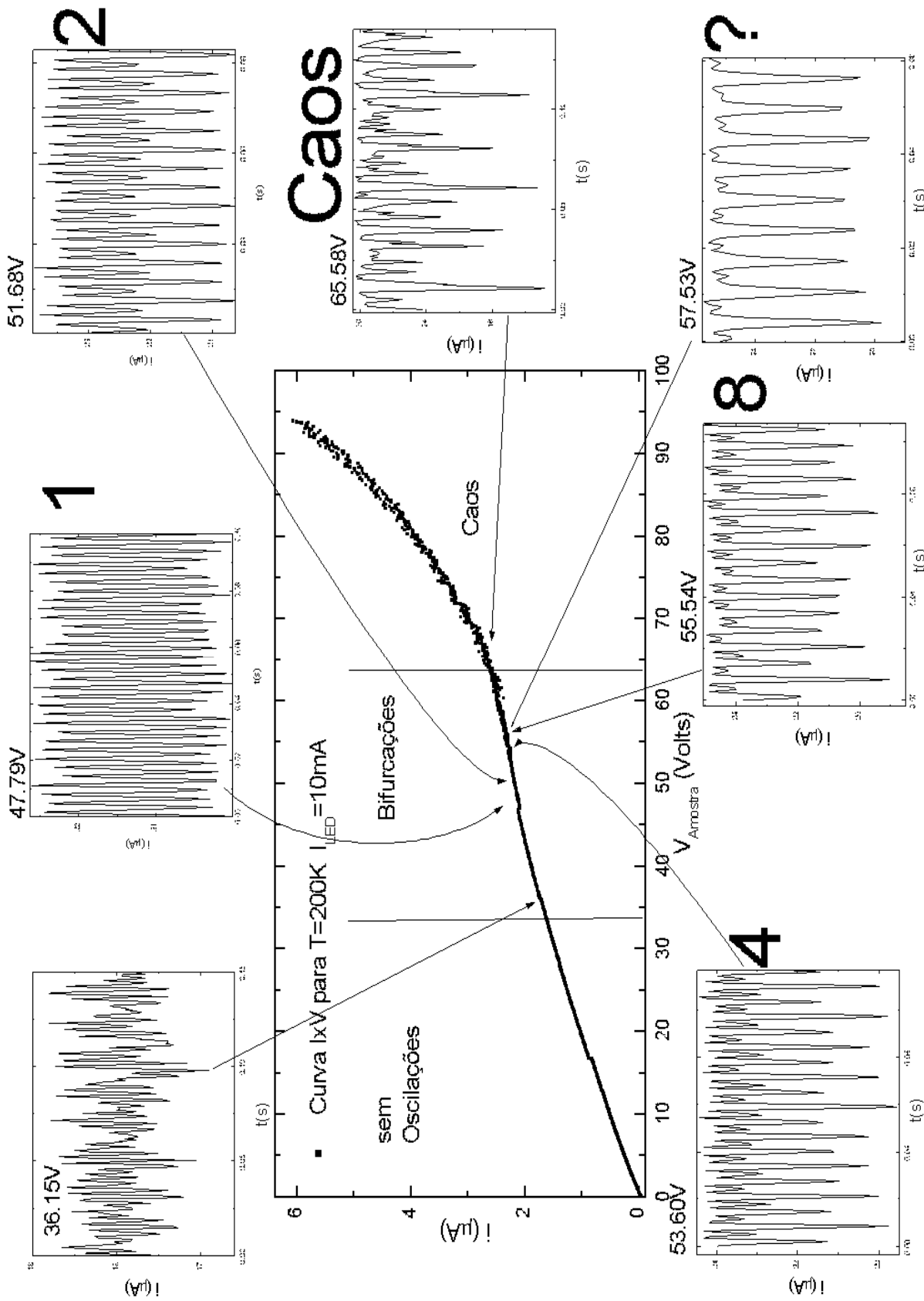


Figura 31: Curva $I(V)$ à 200K com $I_{LED}=10mA$ e séries temporais de LFO. Acima e à esquerda As oscilações se misturam ao ruído, acima e ao centro as oscilações de período 1, acima e à direita oscilações de período 2, abaixo e à esquerda oscilações de período 4, abaixo e ao centro oscilações de período 8, abaixo e à direita não há mais resolução temporal e de precisão vertical para se identificar as bifurcações, no centro e à direita oscilações aperiódicas ou caóticas.

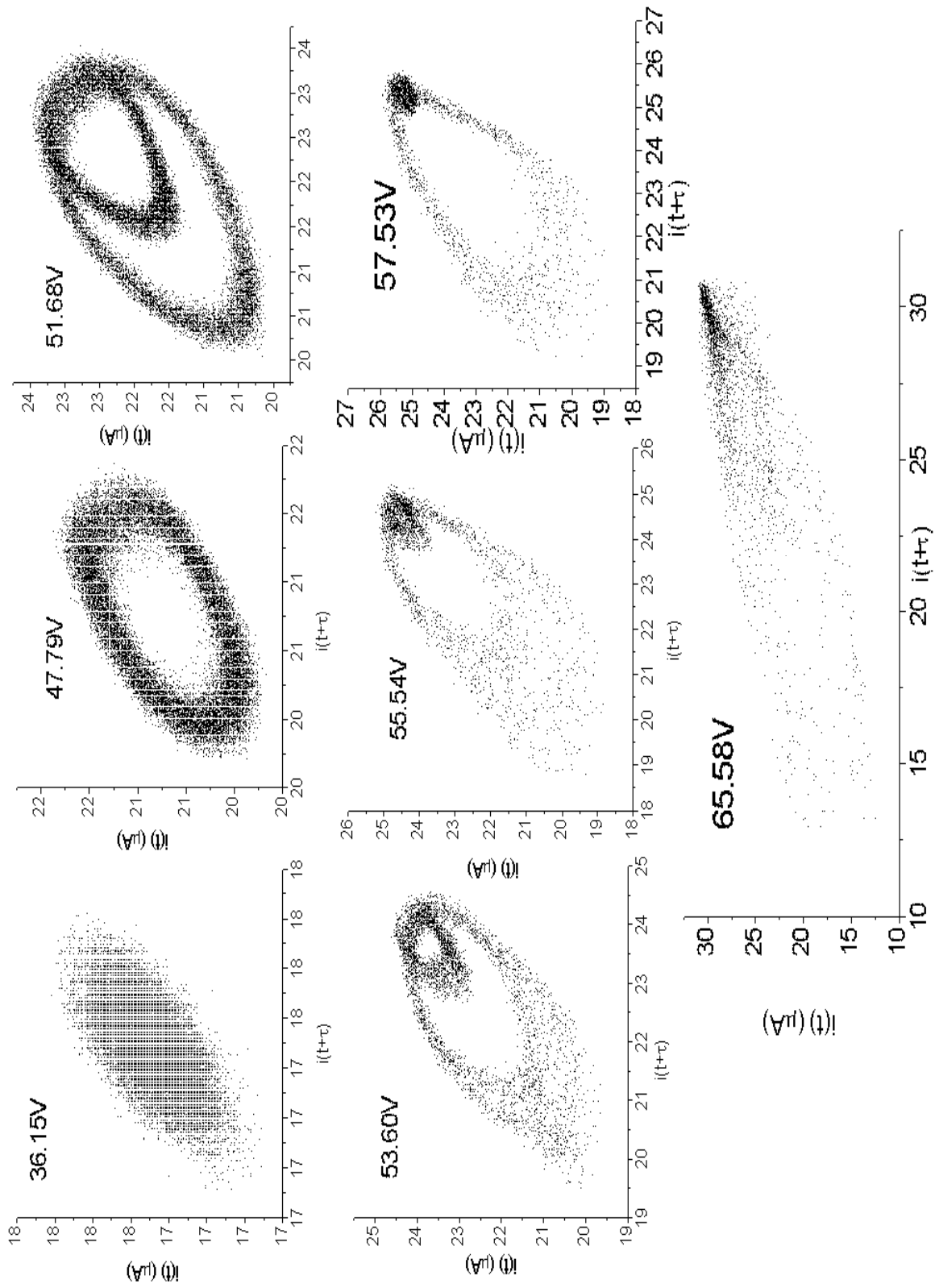


Figura 32: Atratores para as LFO apresentadas na figura 31, de acordo com a diferença de potencial aplicada à amostra.

Na figura 32 mostramos os atratores, no espaço de estados, para as LFO da figura 31. Esses atratores foram obtidos traçando-se gráficos de $I(t)$ versus $I(t+n\tau)$, onde τ é um intervalo de tempo de amostragem (equivalente a 5×10^{-4} s) e n um número inteiro pequeno. Para 36.15 V, o resultado mostra uma região totalmente preenchida, com uma forma delimitada por uma elipse. O preenchimento de todo o espaço foi interpretado como sendo devido à amplitude das flutuações de ruído (provavelmente devido à flutuação de 2 bits menos significativos durante a conversão A/D), que foi suposto ser comparável à amplitude do sinal definidor do atrator. Respectivamente, temos para 47.79 V, 51.68 V, 53.60 V e 55.54 V ciclos de ordem 1, 2, 4 e 8. Para os dois últimos, não se tem uma boa definição após muitos ciclos dos atratores. Para 57.53 V, temos, aparentemente, um ciclo grande e um pequeno não muito bem definido e, para 65.58 V, temos toda a elipse preenchida, porém com maior densidade de pontos na extremidade da direita.

Na figura 33 apresentamos o espectro de Fourier das oscilações das figuras 31 e 32, em função da voltagem aplicada na amostra. Essa figura contém os picos que têm pelo menos 8% da intensidade do maior pico, para uma dada voltagem aplicada. As oscilações espontâneas, geradas na amostra, e que resultam no alargamento da região preenchida pelo atrator caracterizada pelo formato de “rosquinha”, ao invés de uma fina elipse como no caso da voltagem de 47.79 V, são representadas por uma linha difusa na figura. Observe que, devido à forma não senoidal do sinal para o período de oscilação, o espectro mostra linhas correspondentes aos harmônicos e sub-harmônicos da frequência principal com intensidades relativas próximas do menor valor considerado, que foi de 8%. Acompanhando-se apenas o sinal da linha do harmônico principal, observamos que o sistema passa de um comportamento de duas frequências principais para o de somente uma, para uma voltagem em torno de 45 V. O sistema apresenta um regime aperiódico em torno de 60 V. A partir de então, ocorre uma transição, das várias oscilações (representadas pelas linhas curvas), para um regime aperiódico ou caótico. Esse regime, dura até aproximadamente 77 V, onde ocorre uma janela de oscilações, com frequências

definidas e, finalmente, tem-se outra faixa de regime aperiódico. A característica principal deste regime aperiódico é que a intensidade do pico principal é distribuída em uma banda quasi-periódica, ainda centrada na frequência principal. Também, pode-se observar que a intensidade relativa dos picos de harmônicos e sub-harmônicos segue o mesmo comportamento. A dependência do espectro de Fourier, com a voltagem aplicada ou com o campo elétrico, não serve como um diagrama de bifurcação para as LFO. Isso porque as oscilações espontâneas não são senoidais. Entretanto, os espectros de Fourier podem funcionar como um bom indicador da dispersão espectral das oscilações, em função da voltagem aplicada.

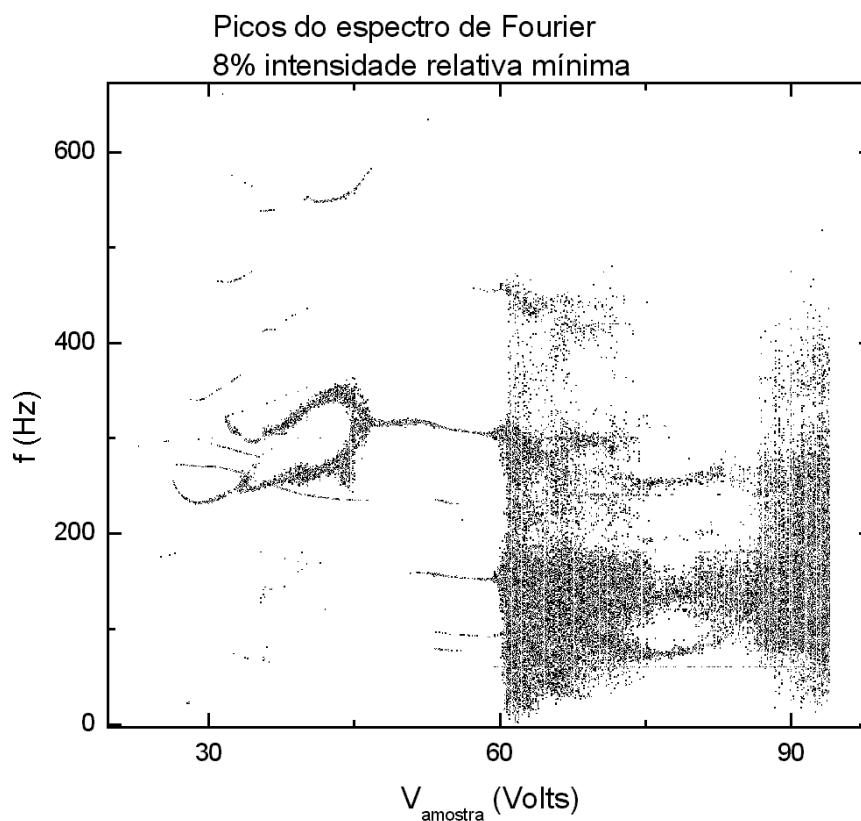


Figura 33: Picos do espectro de Fourier, limitados a 8% de intensidade relativa ao pico de intensidade máxima.

Para caracterizar o regime das oscilações aperiódicas, recorreremos a um pacote de *software* (*shareware*) conhecido como projeto Tisean^{76,77}. Este pacote é distribuído

através do *website* da referência 74, sendo de uso gratuito desde que o usuário cite os autores. Os resultados obtidos serão apresentados e comentados nas figuras seguintes.

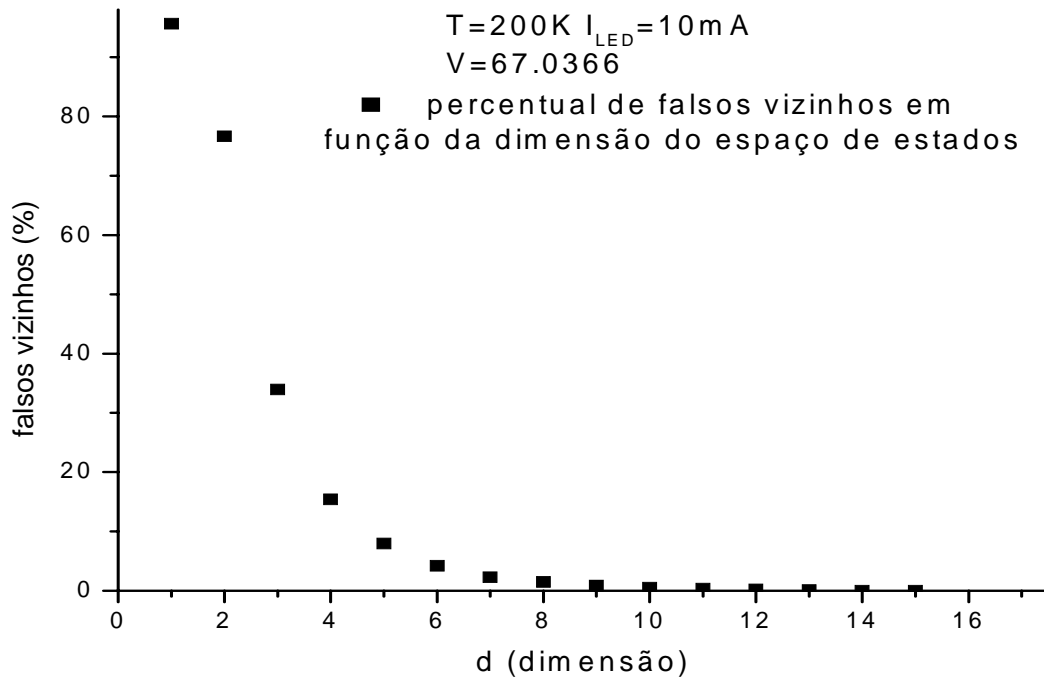


Figura 34: Percentual de falsos vizinhos, obtidos para o espectro realizados com tensão sobre a amostra de 67.04 V e corrente de 10mA no LED.

O “algoritmo de falsos vizinhos” é baseado no trabalho de Kennel⁷⁸. Este algoritmo fornece a informação sobre a dimensão do espaço de estados, que chamaremos de D , necessária para que o cálculo do expoente de Lyapunov tenha convergência. Quanto maior a dimensão fractal do atrator estranho e, quanto menor a relação sinal ruído, maior será D . A relação entre a dimensão fractal “ d ” do atrator estranho e a dimensão do espaço de estados “ D ” é dada por $D=2d+1$. Consideramos como ruído aquele do tipo “branco”. Ele tem volume não nulo no espaço de estados (i.e., ele não existe como uma superfície), para qualquer dimensão de embebimento D . Este tipo de ruído é típico de erro da conversão A/D, especialmente para sinais fracos. No nosso caso, “ D ” é próximo de 8 ou 9, como pode ser inferido da figura 34 (i.e. quando o número de falsos vizinhos tende à zero). Assim utilizando $D=2d+1$ obtemos um valor para a dimensão fractal maior do que 4. Acreditamos que este valor elevado se deve à baixa intensidade do sinal e que a

dimensão real do atrator seja bem menor. De fato, o valor da dimensão fractal encontrado, utilizando o método de Eckemann e colaboradores,²² foi próximo de 4,5.

O comportamento do valor do expoente de Lyapunov, em função da dimensão de embebimento do espaço de estados pode ser visto na figura 35.

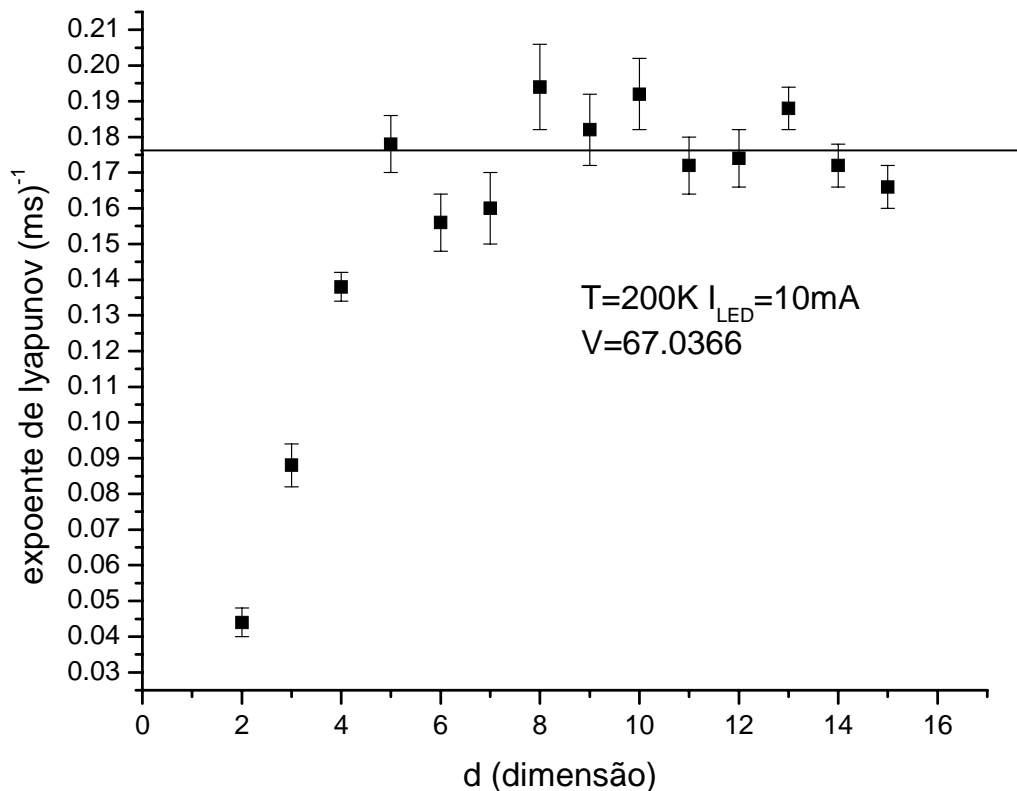


Figura 35: Expoente de Lyapunov em ms⁻¹ em função da dimensão de embebimento do espaço de estados que contém o atrator estranho. O valor de convergência é algo em torno de 0.176 ms⁻¹ e ocorre para $D > 8$.

Obtivemos o valor do maior expoente de Lyapunov pelo método de Kantz⁷⁹. O expoente de Lyapunov converge para $D > 8$ e o seu valor é de 0,176 ms⁻¹. Esse valor positivo, aliado ao fato de se ter uma rota de bifurcação de duplicação de período (vide figura 31) e da existência de uma dimensão fractal para o atrator (ainda que inexata), caracterizam as LFO como caóticas, pelo menos para aquelas oscilações obtidas nas condições das figuras 34 e 35.

Uma alternativa para minimizar o efeito de ruídos seria a de aumentar a amplitude das oscilações, abaixando a temperatura e aumentando a corrente no LED. Em contrapartida, a frequência das oscilações cresceria acima do limite de Nyquist, inviabilizando o acompanhamento experimental das oscilações devido às características do multímetro digital utilizado. No momento estamos tentando superar essa limitação através da utilização de uma placa de aquisição de dados de alta taxa de amostragem e precisão de 16 bits.

O trabalho relatado neste capítulo encontra-se em uma fase preliminar. Ele foi a última investigação sistemática que realizamos no laboratório, no contexto dessa tese. Apesar desse estágio preliminar, resolvemos apresentá-lo, pois, além de ter sido a meta inicial de nosso trabalho, ele já parece conter resultados inéditos e consistentes para fundamentar uma publicação científica. Cientificamente, a sua apresentação se justifica, pois apresenta resultados relacionados com os estudos das propriedades de geração e recombinação, fora do regime de equilíbrio termodinâmico, introduzido pelo efeito de *field enhanced trapping*. Nossa intenção é a de continuar avançando no estudo de formação de padrões e oscilações de corrente, advindos da presença de regiões de NDC em curvas $I(V)$, em materiais semicondutores. Para isso, adquirimos e estamos implementando a utilização da placa de aquisição de dados de 333.000 amostragens por segundo e resolução de 16 bits. Além disso, estamos elaborando um projeto de automação de medições Hall pelo método de quatro pontos, também conhecido como de van der Prawn. Esta placa nos permitirá obter as densidades de portadores livres e as mobilidades de amostras altamente resistivas, no regime de campo elétrico baixo. Com estes dados e, do estudo das formas de curvas $I(V)$, pretendemos realizar simulações das oscilações de baixa frequência que estamos observando experimentalmente e tentar fazer comparações entre as simulações e os experimentos. Ainda pretendemos fazer maiores investigações sobre as características topológicas das LFO, isto é, da dimensionalidade dos atratores formados no espaço de estados, do expoente de Lyapunov, além de verificar a influência de ruído externo nessas oscilações. Encerramos, assim este capítulo para passar às conclusões gerais da tese.

Capítulo 6: Discussões e Conclusões

As propriedades de condução em semicondutores semi-isolantes (SI) permitem a observação de diversos fenômenos não lineares oriundos de processos de geração e recombinação de portadores de carga envolvendo a banda de condução ou valência e defeitos profundos. Embora a descrição do comportamento de defeitos profundos, sob efeito de fatores externos tais como campo elétrico, campo magnético, temperatura e fotoexcitação, seja bastante distinta e variada quando comparada à descrição do comportamento de defeitos rasos ou hidrogenóides, o interesse tanto acadêmico quanto tecnológico nesta descrição reside na grande variedade de fenômenos não lineares que podem ser estudados neste tipo de materiais mesmo à temperatura ambiente. Do ponto de vista tecnológico, esse fato é que pode levar a aplicações na indústria, através de uma linha de dispositivos que explore as características de auto organização e comportamento de oscilações espontâneas de baixas a altíssimas frequências, ou seja, de frações de Hz a centenas de GHz. No limites, dispositivos operando em condições de oscilações caóticas podem vir, no futuro breve, a ser utilizados como uma forma de codificação de informação extremamente eficiente. Estruturas espacialmente organizadas de corrente e domínios de campo elétrico podem simular conexões sinápticas.^{70,35}

Do ponto de vista acadêmico, este tema é recente e, muitas propriedades de semicondutores SI precisam ser ainda analisadas sob a ótica da dinâmica não linear. Durante a realização do presente trabalho, procuramos desenvolver um estudo inicial de algumas propriedades de defeitos profundos nas amostras de GaAs crescidas por LEC e MBE em baixas temperaturas (LT-MBE). Obtivemos vários resultados inéditos e de relevância científica, que nos permitiram esclarecer algumas propriedades físicas interessantes de nossas amostras. Em uma estrutura, consistindo basicamente de uma dopagem planar de Si e uma camada de LT-MBE conseguimos detectar a presença de diversos *traps* metaestáveis pela técnica de TSC, na camada de LT-MBE, que não haviam sido identificados anteriormente. Realizamos um estudo completo de curvas I(V,T) no escuro e em presença de luz nestas amostras, tendo identificado a presença dos

dois tipos e curvas características de NDC. As curvas do tipo S foram associadas com a ionização por impacto de defeitos profundos bem mais próximos do mínimo da banda de condução que os defeitos dominantes (Cr_{Ga} e As_{Ga}). As curvas do tipo N foram associadas a um processo de captura do tipo de MPE assistida por campo elétrico (*field enhanced trapping*). Pela primeira vez, este tipo de abordagem foi utilizado para se explicar o fenômeno de *field enhanced trapping*. No regime de temperaturas abaixo de 100K, observamos a ativação, ótica e eletricamente, do estado metaestável de um defeito do tipo do EL2 (As_{Ga}) e propusemos um modelo semelhante ao de *field enhanced trapping* para explicar a sua destruição e inibição.

Com relação ao estudo de LFO, que consistia em nosso principal tema de trabalho, dedicamos o período final de tempo de que dispúnhamos. Consideramos este como o principal ponto de nosso trabalho em função do potencial de aplicações das propriedades de defeitos profundos estudadas anteriormente à evolução da dinâmica não linear. Devido à extrema precisão com que estes dados devem ser obtidos, boa parte do tempo investido foi na execução da montagem experimental e na tentativa de minimizar os ruídos externos que pudesse estar distorcendo o real comportamento do sistema. Um maior aprofundamento neste estudo, em um trabalho futuro, é um dos nossos principais objetivos. Os resultados que obtivemos para o estudo de LFO contém informações inéditas com relação à literatura disponível e, em parte, devido a uma sensível melhora na qualidade do sinal obtido (quando comparado aos resultados dessa literatura).

Obtivemos uma rota de bifurcação para o caos baseada nos mínimos da corrente em função do campo externo aplicado à amostra. Acompanhamos o comportamento das oscilações em diversas temperaturas e sob diferentes condições de iluminação. Obtivemos um expoente de Lyapunov positivo para as oscilações no regime aperiódico.

Ainda não estamos em condições de elaborar um modelo microscópico detalhado dos fenômenos envolvidos na geração destas oscilações, mas parece que as oscilações devem estar associadas a um processo de competição entre *field enhanced trapping*, ionização por impacto e fotoexcitação. Podemos dizer isto graças aos estudos das curvas

I(V) realizados na fase anterior. Entretanto, um modelo detalhado só pode ser estabelecido a partir de simulações computacionais dos processos de g-r da dinâmica não linear aplicada ao nosso sistema experimental. Num trabalho futuro, pretendemos interagir com um pesquisador de teoria de sistemas complexos para realizarmos diferentes simulações ajustando o peso de cada fator de g-r envolvido a fim de obtermos um modelo que concorde com nossos dados experimentais.

Experimentalmente, estamos aprimorando as nossas condições experimentais, para medir através da introdução de placas de aquisição de dados (DAQ) velozes (da ordem de 333.000 kS/s) e com resolução de pelo menos 16 bits para investigar oscilações de frequências mais altas e de maior amplitude de sinal. Também pretendemos estudar o comportamento não linear de estruturas mesoscópicas de 2, 1 e 0 dimensões.

Concluindo, estudamos propriedades não lineares de condução de amostras de GaAs SI ricas em defeitos profundos na presença de campo elétrico, fotoexcitação e em função da temperatura. Observamos fenômenos de g-r como ionização por impacto, *field enhanced trapping*, inibição e recuperação do *photoquench* de defeitos do tipo EL2. Detectamos a presença de *traps* nas amostras de LT-MBE anteriormente não detectados, que confirmam serem estas amostras tão ricas em variedade de defeitos profundos quanto as amostras LEC. Obtivemos uma rota de bifurcação por duplicação de período de LFO culminando em um regime de oscilações caóticas com expoente de Lyapunov positivo.

Produção que resultou desta tese:

1. R. M. Rubinger, J. C. Bezerra, E. F. Chagas, J. C. González, W. N. Rodrigues, G. M. Ribeiro, M. V. B. Moreira e A. G. de Oliveira, *J. Appl. Phys.* **84**, p. 3764 (1998).
2. R.M. Rubinger, A.G. de Oliveira, G. M. Ribeiro, J. C. Bezzera, M. V. B. Moreira, e H. Chacham, *Appl. Phys. Lett*, **75** 1252 (1999).

3. R. M Rubinger, A. G. de Oliveira, G.M. Ribeiro, D. A. W. Soares, M. V. B. Moreira, Brazilian Journal of Physics , **29**, 797 (1999).
4. R. M Rubinger, A. G. de Oliveira, G.M. Ribeiro, J. C. Bezerra, C. M. Silva, W. N. Rodrigues, M. V. B. Moreira, Brazilian Journal of Physics, **29**, 793, (1999).
5. R. M. Rubinger, A. G. de Oliveira, J. C. Bezerra, G. M. Ribeiro, W. N. Rodrigues e M. V. B. Moreira, submetido para publicação em Phys. Rev. B (fev/2000).
6. R. M. Rubinger, A. G. de Oliveira, G. M. Ribeiro, J. C. Bezerra, M. V. B. Moreira, e H. Chacham, Submetido para publicação em Appl. Phys. Lett., (fev/2000).

Referências

- ¹ A. F. Volkov, Sh. M. Kogan, *Sov. Phys. Usp.* **11**, 881 (1969).
- ² E. Pytte, H. Thomas, *Phys. Rev.* **179**, 431 (1969).
- ³ P. T. Landsberg, A. Pimpale, *J. Phys. C* **9**, 1243 (1976).
- ⁴ H. Haken, in *Synergetics. An introduction*. Series Synergetics Vol. 1 (Springer, Berlin, Heildeberg, 1978).
- ⁵ E. Schöll, in *Nonequilibrium Phase Transitions in Semiconductors* (Springer-Verlag , Berlin, 1987).
- ⁶ R. C. Hilborn in *Chaos and Nonlinear Dynamics. An Introduction for Scientists and Engineers* (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- ⁷ S. W. Teitworth, R. M Westerwelt, E. E. Haller, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 825 (1983).
- ⁸ A. Wacker e E. Schöll, *Z. Phys. B* **93**, p. 431 (1994).
- ⁹ W. Kohn, *Solid state Physics*, **5**,257 (1957).
- ¹⁰ M. Jaros *Adv. Phys C*, **29**, 409 (1980).
- ¹¹ J. S. Blakemore, *J. Appl. Phys.* **53**, p. 520 (1982).
- ¹² B. Clerjoud, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, p. 3615 (1985).
- ¹³ P. W. Green, *Semicond.Sci.Technol.* **13**, p. 116 (1998).
- ¹⁴ D.C. Look, in *Semiconductors and Semimetals* vol.19, chapter 2, edited by R.K. Willardson e A.C. Beer, Academic Press, N.Y, (1983).
- ¹⁵ R.M. Rubinger, J. C. Bezerra, E. F. Chagas, J. C. González, W. N. Rodrigues, G.M. Ribeiro, M.V.B. Moreira e A. G. de Oliveira, *J. Appl. Phys.* **84**, p. 3764 (1998).

-
- ¹⁶ S. Kuisma, K. Saarinen, P Hautojärvi, Z.-Q Fang e D.C. Look, *J. appl. Phys.* **81** 3512 (1997).
- ¹⁷ D.C. Look, in *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices* (John Wiley and Sons, Chichester, 1989).
- ¹⁸ C. Paracchini e V. Dallacasa, *Solid State Comm.*, **69**, 49 (1989).
- ¹⁹ Z.Q. Fang e D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 48 (1991).
- ²⁰ Z.Q. Fang e D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1438 (1992).
- ²¹ Z.Q. Fang e D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 219 (1993).
- ²² Z.Q. Fang e D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3033 (1995).
- ²³ T. Hashiuzume, S. Shiobara, e H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** 1775 (1997).
- ²⁴ R. Guang-bao, W. Zhan-guo, X. Bo, e Z. Bing, *Phys. Rev. B* **50**, 5189(1994).
- ²⁵ K. Krambrock, M. Linde, J. M. Spaeth, D. C. Look, D. Bliss, e W. Walukiewicz, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 1037 (1992).
- ²⁶ M. Missous e S. O'Hagan, *J. Appl. Phys.* **75**, 3396 (1993).
- ²⁷ S. Shiobara, T. Hashiuzume, e H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **35**, 1159 (1997).
- ²⁸ T. Hashiuzume, S. Shiobara, e H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **36**, 1775 (1997).
- ²⁹ F. Piazza, P. C. M. Christianen e J. C. Maan, *Appl. Phys. Lett.* **69**, p. 1909 (1996).
- ³⁰ M. Gaa, R. E. Kunz e E. Schöll, *Phys.Rev. B* **53**, p. 15971 (1996).

-
- ³¹ W. Eberle, J. Hirschinger, U. Margull, W. Prettl, V. Novak e H. Kostial, Appl. Phys. Lett. 68, p. 3329 (1996).
- ³² K. Kunihiro, M. Gaa e E. Schöll, Phys. Rev., B 55, p. 2207 (1997).
- ³³ K. Aoki e S. Fukui, J. Phys. Soc. Japan 67, p. 1106 (1998).
- ³⁴ H. Rajbenbach, J. M. Verdiell e J. P. Huignard, App. Phys. Lett. 53, p. 541 (1988).
- ³⁵ R. Symanczyk, in Nonlinear Dynamics and Pattern Formation in Semiconductors e Devices , edited by F. -J. Niedernostheide (Springer Verlag, Berlin, 1995), p. 200.
- ³⁶ H. C. Ellin, A. G. Jenpsen e L. Solymar, App. Phys. Lett. 65, p. 353 (1994).
- ³⁷ MJ. C. Manificier e R. Ardebili, J. Appl. Phys. 77, p. 3174 (1995).
- ³⁸ J. Allam, R. Adams, M. A. Pate e J. S. Roberts, Appl. Phys. Lett. 67, p. 3304 (1995).
- ³⁹ D.C. Look, S. Chaudhuri e L. Eaves, Phys. Rev. Lett. 49, p. 1728 (1982).
- ⁴⁰ B. K. Ridley, J. Phys C **15**, p. 6865 (1982).
- ⁴¹ D.C. Look , D.C. Walters, M.O. Manasreh, J.R. Sizelove e C.E. Stuntz, Phys. Rev. B, **42** 3578 (1990).
- ⁴² J.S. Blakemore e S. Rahimi in Semiconductors and Semimetals **20**, Academic Press, New York,234 (1984).
- ⁴³ G. M. Martin, J. P. Farges, G. Jacob, J. P. Hallais e G. Poiblaud, J. Appl. Phys. 51, 2840 (1981).
- ⁴⁴ E. Schöll, Braz. J. Phys., **29**, 627 (1999).
- ⁴⁵ M.A. Lampert, P. Mark: *Current Injection in Solids* (Academic Press, New York, 1970).

-
- ⁴⁶ R.M. Rubinger, A.G. de Oliveira, J.C. Bezerra, G.M. Ribeiro, W.N. Rodrigues e M.V.B. Moreira, aceito para publicação em Phys. Rev. B (15/jul/2000).
- ⁴⁷ . C.H. Henry e D.V. Lang, Phys. Rev. B, **15**, 989 (1977).
- ⁴⁸ Shockley, W. Sol. St. Electron. **2** 35 (1961)
- ⁴⁹ Oshio, K. J. Phys. Soc. Japan **67** 2538 (1998).
- ⁵⁰ Bonch-Bruевич, V.L., Sov. Phys. Sol. St. **6** 1615 (1965).
- ⁵¹ R.M. Rubinger, A.G. de Oliveira, G.M. Ribeiro, J.C. Bezerra, M.V.B. Moreira, e H. Chacham, Submetido para publicação em Appl. Phys. Lett., (fev/2000).
- ⁵² R. M. Rubinger, A.G. de Oliveira, G. M. Ribeiro, J. C. Bezerra, M. V. B. Moreira, e H. Chacham, Appl. Phys. Lett, **75** 1252 (1999).
- ⁵³ D. C. Look, Semicon. Semimet. **38**, 91 (1993).
- ⁵⁴ J. Dabrowski e M. Scheffler, Phys. Rev. B **40** 10391 (1989).
- ⁵⁵ V. Pandian e V. Kumar, J. Appl. Phys. **70**, 5114 (1991).
- ⁵⁶ R.M. Rubinger, A.G. de Oliveira, M.I.N. da Silva, J.A. Corrêa F., M.V.B. Moreira, G.M. Ribeiro e H. Chacham, proceedings da 23^a conferência de física de semicondutores, pág 2797, Berlim, Alemanha, 21 a 26 de julho de 1996
- ⁵⁷ E. Schöll, Phys. Scrp., **T29**, 152 (1989).
- ⁵⁸ K. Aoki e K. Yamamoto, Appl. Phys. A, **48** 111 (1989).
- ⁵⁹ K. Aoki, Phys. Stat. Sol. (b), **204**, 481 (1997).
- ⁶⁰ A. Brandl e W. Prettl, Phys. Rev. Lett., **66** 3044 (1991).
- ⁶¹ J. Zongfu, e M. Benkun, Phys. Rev. B, **44**, 11072 (1991).

-
- ⁶² D. Reznik, e E. Schöll, *Z. Phys. B*, **91**, 309 (1993).
- ⁶³ G. N. Maracas, W. Porod, D.A. Johnson, D.K. Ferry, e H. Goronkin, *Physica B* **134** 276 (1985).
- ⁶⁴ H. Rajbenbach, J. M. Verdiell, e J. P. Huignard, *App. Phys. Lett.* **53** 541 (1988).
- ⁶⁵ F. Vázquez, K. Furuya, e D. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **79** 651 (1996).
- ⁶⁶ H. C. Ellin, A.G. Jenpsen, e L. Solymar, *App. Phys. Lett.* **65** 353 (1994).
- ⁶⁷ G. N. Maracas, D.A. Johnson, e H. Gorokin, *App. Phys. Lett.* **46** 305 (1985).
- ⁶⁸ K. Piragas, Y. Pozhela, A. Tamashyavichyus, e Y. Ul'bikas, *Sov. Phys. Semicond* **21** 335 (1987).
- ⁶⁹ W. Knap, M. Jezewski, J. Lusakowski, e W. Kuszko, *Solid Stat. Electron.* **31** 813 (1988).
- ⁷⁰ V.A. Samuilov, in *Nonlinear Dynamics and Pattern Formation in Semiconductors e Devices*, edited by F. -J. Niedernostheide (Springer Verlag, Berlim, 1995), p. 220.
- ⁷¹ G.N. Maracas, W. Porod, D.A. Johnson e D.K. Ferry, *Physica* **134B**, 276 (1985).
- ⁷² H.K. Sacks e A.G. Milnes, *Int. J. Elect.* **28**, 565 (1970).
- ⁷³ V.A. Samuilov e T.M. Veselova, In *Proc. 8th Conf on Semi-Insulating III-V Materials* (Warsaw, Polônia, 1994).
- ⁷⁴ A.A. Reeder, I.P. Thomas, C. Smith, J. Wittgreffe, D.J. Godfrey, J. Hajto, A. E. Owen, A. J. Snell, A. F. Murray, M. J. Rose, I. S. Osborne e P. G. LeComber, in *proceedings of MRS'92 Spring Meeting* (MRS San Francisco 1992).
- ⁷⁵ M. L. Leadbeater in *Ressonant Tunnelling in Semiconductor Heterostructures Tese submetida à universidade de Nottingham UK* (1990).

⁷⁶ R. Hegger, H. Kantz, and T. Schreiber, Practical implementation of nonlinear time series methods: The TISEAN package, *CHAOS* **9**, 413 (1999).

⁷⁷ <http://www.mpipks-dresden.mpg.de/~tisean>

⁷⁸ M. B. Kennel, R. Brown, and H. D. I. Abarbanel, Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using a geometrical construction, *Phys. Rev. A* **45**, 3403 (1992).

⁷⁹ H. Kantz, A robust method to estimate the maximal Lyapunov exponent of a time series, *Phys. Lett. A* **185**, 77 (1994).

Bibliografia Adicional:

1. Livros de semicondutores:

1.1. J.Y. Tsao: *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy* (Academic Press, San Diego, 1993).

1.2. W.M. Bullis, D.G. Seiler, A.C. Diebold (eds.): *Semiconductor Characterization. Present Status and Future Needs* (AIP Press, New York, 1996).

1.3. H. Beneking: *High Speed Semiconductor Devices. Circuit aspects and Fundamental Behavior* (Chapman & Hall, London, 1994).

1.4. R.K. Willardson, A. C. Beer (eds.): *Semiconductor and Semimetals Vol 19: Deep Levels, GaAs, Alloys, Photochemistry (1983); Vol 20: Semi-Insulating GaAs (1984)* (Academic Press, San Diego, 1983-4).

1.5. J. Bourgoin M. Lannoo: *Point Defects in Semiconductors II. Experimental Aspects* (Springer-Verlag, Berlin, 1983).

1.6. M.A. Lampert, P. Mark: *Current Injection in Solids* (Academic Press, New York, 1970).

1.7. J. Shah: *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).

1.8. C.S. Ting (ed.): *Physics of Hot Electron Transport in Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 1992).

2. Livros de Caos e Dinâmica Não Linear:

2.1. M.C. Gutzwiller: *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Springer-Verlag, New York, 1990).

2.2. A. –L. Barabási, H. E. Stanley: *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).

3. Sinérgica, Solitons e ondas não lineares:

3.1. A.S. Mikhailov: *Foundations of Synergetics I. Distributed Active Systems* (Springer-Verlag, Berlin, 1994).

3.2. M. Remoissenet: *Waves Called Solitons. Concepts and Experiments* (Springer-Verlag, Berlin 1996).

3.3. E. Infeld, G. Rowlands: *Nonlinear Waves, Solitons and Chaos* (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).

4. Dinâmica Não Linear, Transições de Fase, Formação de Padrões Aplicadas aos Semicondutores:

4.1. E. Schöll: *Nonequilibrium Phase Transitions in Semiconductors. Self-Organization and Recombination Processes* (Springer-Verlag, Berlin, 1987).

4.2. M.P. Shaw, V.V. Mitin, E. Schöll, H. L. Grubin: *The Physics of Instabilities in Solid State Electron Devices* (Plenum Press, New York, 1992).

5. Artigos de diodo Gunn, NNDC e domínios de campo elétrico:

5.1. F.G. Bass, R. Bakanas, Phys. Lett A, **214** 301(1996).

5.2. P.N. Butcher, Rep. Progr. Phys. **30** 97 (1967).

5.3. B. R. Nag: in *Electron Transport in Compound Semiconductors* chapters 8, 9 & 11 (Springer, Berlin, 1980)

5.4. J. Zongfu, M. Benkun, Phys. Rev. B, **44** 11072 (1991).

5.5. B.W. Knight, G. A. Peterson, Phys Rev **155** 393 (1967).

5.6. J.B. Gunn, Solid State Comm. **1** 88 (1963)

5.7. Y. H. Shiau, Y.C. Cheng, Phys. Rev. B **52** 1698 (1995).

5.8. F. J. Higuera, L.L. Bonilla, Physica D **57** 161 (1992).

5.9. I.K. Kamilov, A.A.Stepurenko, Phys. Stat. Sol. (b) **194** 643 (1996).

5.10. M. J. Bregmann, S. W. Teisworth, Phys. Rev. B **53** 1327 (1996).

5.11. L.L. Bonilla, Physica D **55** 182 (1992).

5.12. J. U. Kang, C. J. Hamilton, J. S. Aichison, G. I. Stegeman, Appl. Phys. Lett **70** 1363 (1997).

5.13. J.A. González, L.E. Guerrero, A. Bellorín, Phys Rev. E **54** 1265 (1996).

6. Artigos de SNDC perturbado por campo magnético:

6.1. K. Aoki, Y. Kawase, K. Yamamoto, N. Mugibayashi, Jour. Physical Soc. Jap. **59** 20 (1990).

6.2. K. Aoki, Solid Stat. Comm. **77** 87 (1991).

6.3. K. Aoki, Phys. Lett. A **152** 485 (1991).

6.4. J. Spangler, B. Finger, C. Wimmer, W. Eberle, W. Prettl, semicond. Sci. Technol. **9** 373 (1994).

6.5. A. Brandl, W. Kröniger, W. Prettl, G. Obermair, Phys Rev. Lett. **64** 212 (1990).

7. Artigos de Oscilador de van der Pol e ressonância Estocástica:

7.1. A. B. Belogortsev, S. R. McKay, Phys. Lett. A **217** 15 (1996).

7.2. H.K. Leung, Physica A **221** 340 (1995).

7.3. M. Löcher, G. A. Johnson, E. R. Hunt, Phys. Rev. Lett. **77** 4698 (1996).

7.4. K. B. Kim, S. Y. Kim, Jour. Physical Soc. Jap. **65** 2323 (1996).

7.5. R. N. Mantegna, B. Spagnolo, Il Nuovo Cimento **17D** 873 (1995).

7.6. L. Gammaitoni, F. Marchesoni, E. Menichella-Saetta, S. Santucci, Il Nuovo Cimento **17D** 785 (1995).

8. Caos em heteroestruturas (transporte vertical):

-
- 8.1. A. Reklaitis, R. Stasch, M. Asche, R. Hey, A. Krotkus, E. Schöll, *J. appl. Phys* **82** 1706 (1997).
- 8.2. C. Maes, W. Vanderpoorten, *Phys. Rev. B* **53** 12889 (1996).
- 8.3. T.M. Fromhold, A. Fogarty, L. Eaves, F.W. Sheard, M. Heinini, T.J. Foster, P.C. Main, G. Hill, *Phys. Rev. B* **51** 18029 (1995).
- 8.4. Y. Zhang, J. Kastrup, R. Klann, K. H. Ploog, H. T. Grahn, *Phys. Rev. Lett.* **77** 3001 (1996).
- 8.5. A.M. Chang, H. U. Baranger, L.N. Pfeiffer, K.W. West, T.Y. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **76** 1695 (1996).
- 8.6. A.J. McNary, A. Puri, *J. Appl. Phys.* **80** 247 (1996).
- 8.7. E.A.E. Zwaal, P. Hendriks, M.J.M. Vermeulen, P.T.J. van Helmond, J.E.M. Havekort, J.H. Wolter, *J. Appl. Phys.* **73** 2381 (1993).
- 8.8. C.L. Wu, W.C. Hsu, M.S. Tsai, H.M. Shieh, *Appl. Phys. Lett.* **66** 739 (1995).
- 8.9. A.J. McNary, A. Puri, *J. Appl. Phys.* **82** 1687 (1997).
- 8.10. L. Eaves, T.M. Fromhold, M.L. Leadbeater, T.J. Foster, P.C. Main, F.W. Sheard, *Braz. Jour. Phys.* **24** 170 (1994).
- 8.11. D. Weiss, K. Richter, *Physica D* **83** 290 (1995).
- 8.12. R. Nawaz, A.L. Bryant, M. Elliott, D.I. Westwood, S.P. Wilks, *Mat. Sci. Eng. B* **35** 353 (1995).
- 8.13. S. Bumeliene, A. Cenys, A. Namajunas, R. Brazis, *Phys. Lett. A* **191** 185 (1994).
- 8.14. G. Schwarz, F. Pregel, E. Schöll, J. Kastrup, H.T. Grahn, R. Hey, *Appl. Phys. Lett.* **69** 626 (1996).

8.15. J. Kastrup, F. Prengel, H.T. Grahn, K. Ploog, E. Schöll, Phys. Rev. B **53** 1502 (1996).

8.16. S.M. Rezende F.M. de Aguiar, J. Appl. Phys. **79** 6309 (1996).

9. Propriedades de transporte, seções de choque, traps, etc.:

9.1. C.H. Henry, D.V. Lang, Phys. Rev. B **15** 989 (1977).

9.2. A.K. Ghorai, D.P. Bhattacharya, Phys. Stat. Sol. (b) **197** 125 (1996).

9.3. C.M. Hurd, W.R. McKinnon, J. Appl. Phys. **75** 596 (1994).

9.4. P.T. Landsberg, J. Phys. D **10** (1977).

9.5. R.N. Hall, Phys. Rev. **87** 387 (1952).

9.6. W. Shockley, W.T. Read Jr., Phys. Rev **87** 835 (1952).

9.7. J.S. Blakemore, J. Appl. Phys. **53** 520 (1982).

9.8. D.C. Look, in: *Electrical Characterization of GeAs Materials and Devices*, John Wiley & Sons, G. B., (1989).

9.9. C.E.M. de Oliveira, M.M. G. de Carvalho, Rev. Fis. Apl. Inst. **11** 23 (1996).

10. Níveis de GaAs:Cr:

10.1. Y.J. Park, T.H. Yeom, I. -W. Park, S.H. choh, S. -K. Min, Sol.Stat. Comm. 101 219 (1997).

10.2. D.C.Look, S. Chaudhuri, L. Eaves, Phys. Rev. Lett., 49 1728 (1982).

10.3. G.H.Stauss, J.J.Krebs, S.H.Lee, E.M.Swiggard, Phys. Rev. B 22 3141 (1980).

-
- 10.4. W. Ulrici, *phys. Stat. Sol. (b)* **114** k87 (1982).
- 10.5. B.K. Ridley, M.C. Arikian, P.J. Bishop, M.F.M. Hassan, W.V. Machado, *J. Phys. C: Solid. Stat. Phys.* **15** 6865 (1982).
- 10.6. Notas do Landolt Börstein
- 10.7. L.W. Parker, C.A. Bates, J.L. Dunn, A. Vasson, A-M. Vasson, *J. Phys: Condens. Matt.* **2** 2841 (1990).
- 10.8. D. Jucknischke, H.J. Bühlmann, R. Houdré, M. Ilegems, M. A. Py, B. Jeckelmann, W. Schitz, *IEEE Trans. Instr. Meas.* **40** 228 (1991).
- 10.9. T.S. Kuan, P.E. Batson, T.N. Jackson, H. Rupprecht, E.L. Wilkie, *J. Appl. Phys.* **54** 6952 (1983).

11. SNDC:

- 11.1. A. Wacker, E. Schöll, *Z. Phys. B* **93** 431 (1994).
- 11.2. A. Brandl, M. Völcker, W. Prettl, *Appl. Phys. Lett* **55** 238 (1989).
- 11.3. K. Aoki, T. Kondo, *Phys. Rev. B* **45** 3830 (1992).
- 11.4. M. Gaa, R.E. Kunz, E. Schöll, *Phys. Rev. B* **53** 15971 (1996).
- 11.5. W. Eberle, J. Hirschinger, U. Margull, W. Prettl, V. Novak, H. Kostial, *Appl. Phys. Lett.* **68** 3329 (1996).
- 11.6. A. Brandl, W. Prettl, *Phys. Rev. Lett.* **66** 3044 (1991).
- 11.7. M. Gaa, R.E. Kunz, E. Schöll, in *hot Carriers in semiconductors* edited by K. Hess, Plenum Press, new York, (1996).
- 11.8. Harry K. Charles Jr. C. Feldman, *J. Appl. Phys.* **46** 819 (1975).

-
- 11.9. K. Aoki, K. Yamamoto, Appl. Phys. A **48** 111 (1989).
- 11.10. E. Schöll, Phys. Rev. B **34** 1395 (1986).
- 11.11. K. Kunihiro, M. Gaa, E. Schöll, Electron. Lett. **33** 1261 (1997).
- 11.12. K. Kunihiro, M. Gaa, E. Schöll, Phys. Rev. B **55** 2207 (1997).
- 11.13. H. Kostial, M. Asche, R. Hey, K. Ploog, B. Kehr, W. Quade, E. Schöll, Semicon. Sci. Technol. **10** 775 (1995).

12. SNDC em δ -Si em GaAs:

- 12.1. B. Kehr, W. Quade, E. Schöll, proceedings of the 22nd ICPS, Vancouver 1994
- 12.2. B. Kehr, W. Quade, E. Schöll, Phys. Rev. B **51** 7725 (1995).
- 12.3. G. Li, W. Xu, P. Hawker, A.A. Allerman, N. Hauser, C. Jagadish, Superlattices and Microstructures **17** 55 (1995).
- 12.4. H. Kostial, M. Asche, R. Hey, K. Ploog, B. Kehr, W. Quade, E. Schöll, Semicon. Sci. Technol. **10** 775 (1995).
- 12.5. H. Kostial, K. Ploog, R. Hey, F.G. Boebel, J. Appl. Phys. **78** 4560 (1995).
- 12.6. G. Li, C. Jagadish, Appl. Phys. Lett. **70** 90 (1997).

13. Modelos de g-r para NDC:

- 13.1. P.T. Landsberg, D.J. Robins, E. Schöll, Phys. Stat. Sol. (a) **50** 423 (1978)
- 13.2. P.T. Landsberg, D.J. Robins, E. Schöll, Phys. Stat. Sol. (a) **50** 353 (1978)

-
- 13.3. R. Symanczyk, S. Knigge, D. Jäger, in *Negative Differential Resistance and Instabilities in 2-D Semiconductors* edited by N. Balkan, Plenum Press, New York, 269 (1993).

14. Chaos em Semicondutores:

- 14.1. E. Schöll, *Physica Scripta* **T29** 152 (1989).
- 14.2. U. Frank, A. Brandl, W. Prettl, *Solid Stat. Comm.* **69** 891 (1989).
- 14.3. Y. -H. Shiao, T. -C. Cheng, *Phys. A* **221** 348 (1995).
- 14.4. A. Brandl, T. Geisel, W. Prettl, *EuroPhys. Lett.* **3** 401 (1987).
- 14.5. T. B. Greensdale Jr., *Phys. Teach.* **31** 364 (1993).
- 14.6. S.W. Teitworth, R. M. Westervelt, E.E. Haller, *Phys. Rev. Lett.* **51** 825 (1983).
- 14.7. B.K. Ridley, *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **7** 1169 (1974).
- 14.8. D. Reznik, E. Schöll, *Z. Phys. B* **91** 309 (1993).
- 14.9. J. Peinke, A. Mühlbach, R.P. Huebener, J. Parisi, *Phys. Lett.* **108A** 407 (1985).