

Caracterização Óptica e Elétrica de Filmes Finos de GaAs Dopados com Mg Crescidos pela Técnica de MBE

Henrique Limborço

2013



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas – ICEX
Programa de Pós Graduação em Física

Caracterização Óptica e Elétrica de Filmes Finos de GaAs Dopados com Mg Crescidos pela Técnica de MBE

Henrique Limborço

Marcus Vinícius Baeta Moreira (Orientador)

Juan Carlos González Pérez (Co-Orientador)

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, para a obtenção de Título de Mestre em Física

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Agradecimentos

Foram duros e longos anos de dedicação para a realização desse trabalho, desde os primeiros semestres de iniciação científica, passando pelas disciplinas do curso de pós-graduação em Física até o encerramento da produção e escrita dessa dissertação. Muito tenho a agradecer aos companheiros que me acompanharam durante parte ou todo o percurso realizado.

Agradeço ao meu orientador Marcus Baeta, por ter me dado ótimos conselhos durante todo o período de trabalho. Lembro e nunca me esquecerei de uma frase dita durante alguma semana cheia de avaliações dos cursos de graduação, que me motivou a enfrentar algumas disciplinas mais pedantes do curso: “Para ser um bom físico experimental você tem que ser ‘primeiro’ um bom teórico”.

Professor Juan Carlos, co-orientador desse trabalho, muito obrigado pelo acompanhamento em toda a parte experimental, por abrir as portas e me dar liberdade de trabalhar em todos os laboratórios que precisei utilizar. Obrigado também pela companhia durante as medidas e por todas as conversas que tivemos.

Agradeço ao Franklin e ao Mathias por terem a paciência de me ensinar a usar os equipamentos dos laboratórios e pela confiança que depositaram em mim, me deixando executar os experimentos com total liberdade.

Cordialmente agradeço ao professor Ricardo Schwartz Schor por ter me concedido a honra de participar de seus cursos de teoria eletromagnética, que foram de grande valia para mim, como pesquisador e como pessoa.

Meu maior agradecimento vai para a Julia Maria Tereza Roquette, quem descobri após mais da metade do curso de graduação e, até hoje, é¹ a grande companheira de aventuras de minha vida. Sem esquecer-me dos momentos incríveis que passamos juntos fora do departamento, agradeço por todas as discussões antes das provas e pelas ótimas previsões. Agradeço por todos natais em família que me permitiu participar e por todo o apoio a pesquisa que me deu (estou falando dos lanches e beliscos fornecidos durante o período do mestrado).

Ao amigo e professor Mario Sérgio Marroni, MUITO OBRIGADO. Por tudo que me ensinou com excelência em sala de aula e por todos os devaneios fora delas.

Devo fazer menção aqui de um evento que transformou minha carreira acadêmica e todo o resto. Logo após uma reunião de estudos, Cui (Marco Túlio Quintino) me abordou e do alto de seus dois metros e tanto de altura e disse: “a partir de hoje, você não é mais Henrique. Você será ‘Cobra’ e nunca mais qualquer pessoa deverá deixar de te tratar como tal”. Agradeço profundamente por ter me ungido com título mais importante que recebi até então.

Agradeço aos meus pais, pelo apoio e pela compreensão. Não posso esquecer aqui de mencionar meu tio Januário Coelho, quem me apoiou desde o início

¹ E continuará sendo, para sempre!

do curso de graduação e nunca me deixou desistir. Sem o seu apoio, a escrita desse trabalho não seria possível².

Yoko e Inácio Sommerfeld, pais postiços que sempre me acolheram, agradeço por todos os conselhos sinceros, jantares, festas, churrascos, apertos de mão, sorrisos e abraços que me deram.

Mamãe Mazzarello, agradeço por todos os natais inesquecíveis e todo carinho dispensado a mim.

Agradeço muito a companhia de Angélica Tavares, que sempre me oferece ótimas conversas e almoços.

Agradeço à dona Margarida e Sr. Joaquim pela companhia e pelos ótimos almoços e jantares típicos do nordeste.

Agradeço à Flavinha por ter me ensinado tudo que sei sobre *cupcakes* e por ter me devolvido a paixão pela física. Sem as nossas aulas, acredito que teria abandonado tudo aquilo que estudei até hoje e teria terminado os meus dias como um simples dançarino de algum grupo de *funk*.

Agradeço aos grandes companheiros de estudos: Leandra, Marcus, Alex, Fábio de Melo, Gilberto, Gaybriel Fgundes, Lucaix Mussnissh, Arthur, Saulo, Bárbaras (Flor e Rosa), Tassius, Kaká, Yuri e às meninas do doutorado: Alana, Lígia, Lídia, Regiane, Jena, e Mangos. Agradeço também a companhia dos colegas do doutorado: Campô, Emilson, Jean, Michel e Tiago (qual?).

Agradeço, também, ao pessoal da secretaria e da biblioteca. Muito obrigado por toda atenção, Shirley.

Aos irmãos mais próximos deixo os meus últimos agradecimentos. Sem a existência desses não seria possível a minha. Bruno, Simone, César, Xerxes, Diego, Chocô, Bê, Leite, Senpai, Rafa, Gabriel, Ernão e Tatá: Muito obrigado!

Pexe: muito obrigado pelos erros cometidos e pela companhia³. E por fim, muito obrigado por ser o último, Z.

Agradeço às agências de fomento a pesquisa (CNPq, CAPES e FAPEMIG) cujo financiamento permitiu a execução desse trabalho.

A todos que me apoiaram e que me esqueci de nomear aqui⁴, muito obrigado por tudo.

² Literalmente, pois estou utilizando o computador que me foi presenteado por ele.

³ Nunca esquecer-me-ei daquela tarde de conversa esperando o Buraco sair da aula.

⁴ Escreva uma reclamação ao gabinete da presidência da República, a mensagem pode ser enviada pelo sítio eletrônico: <https://sistema.planalto.gov.br/falepr2/index.php>.

Resumo

O crescimento de filmes finos de GaAs dopados com Magnésio crescidos em substratos de GaAs(100) pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) foram muito pouco estudados[1]. O Magnésio é uma opção não cancerígena e não tóxica ao Berílio como dopante *tipo p* em materiais como GaAs, GaN e outras ligas[1-3], formando um defeito aceitador raso no GaAs, quando incorporado num sítio de Ga[1, 4] (defeito substitucional Mg_{Ga}). Até onde sabemos, nunca foi realizado um estudo das propriedades elétricas e ópticas de filmes finos de GaAs dopados com Mg crescidos pela técnica de MBE em substratos de GaAs com orientação (111)B.

Para esse fim foram crescidas 79 amostras em substratos semi-isolantes de GaAs não dopados, com orientações (100) e (111)B, com variadas condições de crescimento. As propriedades de transporte eletrônico, como mobilidade Hall e concentração de portadores Hall, foram estudadas através de medidas de efeito Hall padrão usando o método de Van der Pauw de quatro pontos. Medidas de efeito Hall a temperatura ambiente foram realizadas para as amostras com concentração de portadores na faixa de $10^{16} \sim 10^{19} cm^{-3}$.

A energia de ativação para o processo de dessorção do Mg na superfície em crescimento do filme foi determinada para estas duas orientações. Foi encontrado o valor de $1.5eV$ para as amostras crescidas em substratos de GaAs (100) e $2.5eV$ para (111)B. Nossos resultados confirmam os valores encontrados anteriormente para a orientação (100) e indicam, conforme sugerido por Makoto et al.[5], que o sítio disponível para incorporação do Mg nas amostras com a orientação (111)B é mais estável que o sítio ligante para a orientação (100).

As propriedades ópticas das amostras foram analisadas através de medidas de fotoluminescência em diversas temperaturas. A posição do pico e-A foi usada para determinar a energia de ativação do defeito na estrutura eletrônica do GaAs e revelou uma pequena diferença entre o valor para os filmes finos crescidos em substratos de GaAs (100) e (111)B, $E_a^{100} = 27meV$ e $E_a^{111B} = 33meV$, respectivamente. Um estudo do comportamento da PL em função da temperatura também foi realizado para adquirir algum conhecimento dos mecanismos de recombinação não radiativos presentes na amostra.

Abstract

Magnesium doped GaAs thin films grown in (100) and (111)B Semi-Insulating GaAs substrates by MBE weren't deeply investigated until today. Mg is a promising option (non-carcinogenic and non-toxic) to replace Beryllium as a p-type dopant in III-V materials, such as GaAs, GaN and alloys[1-3]. Mg forms a shallow defect in the GaAs electronic structure, being incorporated in a Ga site (substitutional defect Mg_{Ga}) [1, 4]. As far as we know, no report was made concerning the electrical and optical properties of thin films of Mg doped GaAs grown in GaAs substrates with crystal orientation (111)B by the MBE technique.

For this purpose several GaAs:Mg samples were grown, with different growth conditions using two substrate crystalline orientations. The transport properties were investigated by the standard Hall measurements techniques, by the four point probe Van der Pauw method. This measurements were carried out at room temperature for samples with Hall carrier concentrations ranging from $10^{16}cm^{-3}$ to $10^{19}cm^{-3}$.

The activation energy for the Mg desorption process from the GaAs surface was found to be different for the two substrate orientations. The activation energy $E_a = 1.5eV$, found for the (100) orientation confirms already reported values for samples grown in the (100) orientation. For the (111)B substrate orientation $E_a = 2.5eV$, a result that confirms the suggestion of Makoto et al.[5], which expected that the available site for the Mg incorporation in this substrate orientation is more stable than the one in the (100) orientation.

The thin films optical properties were investigated by photoluminescence at several temperatures. The photoluminescence peak position of the e-A transition was used to find the activation energy of the defect in the GaAs electronic band. The results have shown an activation energy of $E_a^{100} = 27meV$ for the (100) samples and $E_a^{111B} = 33meV$ for the (111)B samples. The temperature dependent PL spectrum was investigated in order to understand the role of the nonradiative recombination mechanisms.

Índice de Figuras

Fig. 1: a) Imagem de SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>) de nanofios de GaAs alinhados verticalmente crescidos sobre substratos de GaAs(111)B por MOVPE (<i>Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy</i>)[27]; b) e c) Imagem de SEM para nanofios de InAs crescidos em substratos de GaAs com orientações (100) e (110), respectivamente, por MOVPE[32]; d) Imagem de SEM de nanofios de GaAs crescidos sobre substratos de vidro por MOVPE, os nanofios crescem sem orientação preferencial[31].	4
Fig. 2: Célula de Wigner-Seitz a) para uma rede bidimensional; b) para uma rede FCC. Adaptado de [33] cap.4 pág.74.	5
Fig. 3: Primeira zona de Brillouin e direções de alta simetria do espaço recíproco para uma rede (a) cúbica simples, (b) FCC (do inglês <i>Face Centered Cubic</i>) e (c) BCC (do inglês <i>Body Centered Cubic</i>). Uma rede direta FCC tem como sua rede recíproca uma rede BCC e vice versa. Retirado de[34].	5
Fig. 4: Principais planos cristalinos de uma rede cúbica e seus respectivos índices de Miller. Retirado de [35].	6
Fig. 5: Estrutura cristalina de um cristal cúbico de GaAs.	6
Fig. 6: Dispersão dos modos acústicos e ópticos para o GaAs nas direções de alta simetria do espaço recíproco. As linhas sólidas e pontilhadas são tentativas de ajustes realizadas por Waugh et al., T e L são modos transversais e longitudinais, respectivamente, e $T_{//}$ e T_{\perp} são modos transversais que tem polarização paralela e perpendicular ao plano (011). Adaptada de [38].	8
Fig. 7: À esquerda: Estrutura de bandas do GaAs ao longo das direções de alta simetria do espaço recíproco, calculada através do método de pseudopotenciais[44]. À direita: Vales X, Γ e L da estrutura de bandas do GaAs, com as diferenças de energias relevantes indicadas[45].	10
Fig. 8: Níveis de impureza doadora, introduzidos no <i>gap</i> de um material. Adaptada de [36] pág. 179.	13
Fig. 9: Diagrama esquemático da câmara de crescimento de um reator de MBE.	16
Fig. 10: Fotos das câmaras de crescimento (à esquerda), introdução e carregamento (à direita). Há uma quarta câmara (não mostrada nas fotos) utilizada para crescimentos e análises químicas, que não foi utilizada no presente estudo.	17
Fig. 11: Crescimento bidimensional e variação da intensidade do padrão Rheed. Adaptado de [55] pág.3-13.	19
Fig. 12: Diagrama das superfícies em crescimento e os sítios disponíveis para a incorporação do Mg na direção (a) (100) e na direção (b) (111)B. Adaptado de [5].	21
Fig. 13: Diagrama de energias para ilustrar a diferença entre os processos de fluorescência e fosforescência. O estado intermediário indicado é um estado tripleto de uma molécula, na qual a degenerescência é aberta pela interação spin-órbita para os estados com spin total igual a um.	22
Fig. 14: Diagrama esquemático dos processos envolvidos na fotoluminescência. a) material de <i>gap</i> direto e b) material de <i>gap</i> indireto, como o topo da banda de valência não coincide com o fundo da banda de condução, é necessário emitir ou absorver um fônon para conservar momento e energia no processo. Adaptada de[64].	23
Fig. 15: Níveis excitônicos formados logo abaixo da banda de condução. Os níveis de energia de um par elétron-buraco são iguais aos do átomo de hidrogênio, com o raio	

atômico substituído pelo raio do éxciton e a massa do núcleo substituída pela massa reduzida formada com as massas efetivas do buraco e do elétron nas respectivas bandas. Adaptada de [35] pág. 315.	24
Fig. 16: Diagrama esquemático de uma montagem experimental para obtenção de espectro de PL. Um laser é focado sobre a amostra para excitar os portadores de carga que, ao recombinarem radiativamente emitem luminescência. A luz emitida pela amostra é analisada utilizando um espectrômetro ligado a um computador.	25
Fig. 17: Transições comuns em um semiconductor dopado. As transições radiativas indicadas são: DA é uma transição doador-aceitador, CA (também chamada de e-A) é uma transição da banda de condução para o aceitador, A ⁰ X é uma transição de um nível excitônico para um aceitador neutro, X é a recombinação de éxciton livres e C-V é a transição da banda de condução para valência (<i>gap</i>). Os processos não radiativos estão indicados por NR. Adaptada de [67] pág. 205.	26
Fig. 18: Diagramas esquemáticos de níveis de energia para portadores de carga e níveis excitônicos localizados em um dado defeito. (a) excitação térmica de um éxciton ligado; (b) emissão térmica do elétron ligado; (c) emissão térmica do buraco de menor energia de ligação. Adaptada de [69].	27
Fig. 19: Substratos de a) GaAs(100) b) GaAs(111)B. espectros obtidos a temperatura de 10K, com bombardeamento por laser VERDI a 532nm, com potência de 0.17mW na superfície da amostra.	27
Fig. 20: Espectro de PL medido a T=2K de uma amostra de GaAs de alta qualidade, crescida por MBE. $n = 1$ e $n = 2$ são os estados fundamental e excitado do éxciton livre; (D ⁰ ,X) éxciton ligado a um doador neutro; (A ⁰ ,X) éxciton ligado a aceitador neutro; (e,C _{As}) elétron livre para defeito de carbono; (D ⁰ ,C _{As}) doador para defeito de carbono aceitador. Retirado de [72].	28
Fig. 21: Amostra de comprimento l , largura w e espessura d em formato de barra Hall, com as conexões para realização de medidas de efeito Hall. Nesse tipo de experimento, passa-se uma corrente I na direção indicada e mede-se a tensão Hall VH , que surge ao submeter a amostra a um campo magnético constante B perpendicular ao plano da amostra e a corrente I . Retirado de [75] pág.2.	29
Fig. 22: Amostra de forma arbitrária com contatos pontuais MNOP na periferia. Retirado de [74].	31
Fig. 23: Amostra com contatos alinhados. Retirada de [74].	32
Fig. 24: a) Amostra com forma arbitrária sobre o plano complexo t ; b) Amostra com contatos alinhados no plano z complexo. Adaptada de [76].	33
Fig. 25: Montagem experimental utilizada para medida de resistividade e efeito Hall. Para as medidas de resistividade o eletroímã permanece desligado. Todos dispositivos eletrônicos de medidas (fontes, multímetros, amperímetros, etc) possuem uma interface GPIB e são conectados ao computador através dela.	35
Fig. 26: Permutações de contatos possíveis para medida de resistividade. Como pode ser visto pela Eq. 40 e pela Fig. 22, é passada uma corrente no sentido indicado e os contatos restantes são usados para medir a tensão.	35
Fig. 27: Caminho de integração para determinar V_{PN} . O caminho pode ser dividido em dois trechos: $P \rightarrow N'$ e $N' \rightarrow N$. Retirada de [74].	36
Fig. 28: Permutações possíveis dos contatos para medidas de efeito Hall. Em cada uma das situações está indicado o sentido da corrente e os dois contatos restantes são usados para medir a tensão Hall VH na amostra. As quatro medidas são feitas para cada orientação de B	37

Fig. 29: Perfil dos filmes finos crescidos por MBE para o presente estudo. A espessura da camada de GaAs dopada com Mg é $d = 2.04\mu m$.	39
Fig. 30: (a) Pressão de fluxo de magnésio contra a temperatura da célula. A linha sólida é o melhor ajuste exponencial encontrado. (b) Concentração de portadores Hall para amostras crescidas a $T_G = 500^\circ C$ sobre substratos de GaAs(100) em função da temperatura da célula de Mg.	40
Fig. 31: a) Amostra BH1025 (111)B, imagem obtida com microscópio optico. A amostra apresentou varias manchas em sua superfície fosca. b) Amostra BH1017 (111)B, imagem obtida com microscópio óptico: amostra de aspecto cristalino e superfície reflexiva.	41
Fig. 32: Mobilidade Hall μ_{Hall} versus concentração de portadores Hall p_{Hall} , para os melhores crescimentos realizados nesse estudo. a) Wood et al.[1], b) Kim et al. [83] e c) Mannoh et al.[60].	43
Fig. 33: Mecanismos importantes de espalhamento eletrônico. As curvas sólidas representam valores calculados para cada mecanismo, os círculos são valores medidos para um filme de GaAs de alta pureza. Adaptado de [82].	43
Fig. 34: Concentração de portadores e mobilidade Hall versus temperatura de crescimento para $T_{Mg} = 220^\circ C$. Maiores concentrações de magnésio incorporado na amostra aumentam a probabilidade de espalhamento dos portadores de carga por impurezas ionizadas, diminuindo a sua mobilidade. As linhas sólidas e pontilhadas são apenas guias para os olhos.	44
Fig. 35: Concentração de portadores Hall e Mobilidade Hall para amostras crescidas a $T_G = 485^\circ C$ (todas com superfície cristalina e espelhada). Uma rápida saturação ocorre para a incorporação de Mg ao aumentar a temperatura da célula evaporadora.	45
Fig. 36: Ajuste linear da Eq. 29(Wood et al.)[1] sobre os dados obtidos através das medidas de efeito Hall. As energias de ativação para o processo de dessorção obtidas para cada direção de crescimento podem ser vistas nas tabelas, no gráfico. $E_{a100} = (1.2 \pm 0.2)eV$ e $E_{a111B} = (2.2 \pm 0.2)eV$.	46
Fig. 37: Espectros de PL normalizados pela amostra BH1028(100). A separação entre os picos da transição e-A é aproximadamente 5meV, compatível com a diferença entre as energias encontradas. Os demais espectros podem ser vistos no Apêndice B.	47
Fig. 38: Estreitamento do Gap devido à introdução de impurezas. A modificação introduzida pelo efeito de <i>gap renormalization</i> pode ser aproximada por um deslocamento rígido das bandas uma em direção a outra[90]. Retirada de [89].	48
Fig. 39: Tentativa de ajuste da expressão para a variação do gap do GaAs com a concentração de impurezas a (a) $T=300 K$ e (b) $T=4.2 K$.	48
Fig. 40: Largura a meia altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>) do pico de emissão e-A medida a $T = 10K$ contra a concentração de portadores Hall medida a temperatura ambiente ($T = 300K$). O pico é alargado devido à introdução de novos mecanismos de espalhamento por impurezas ionizadas dos portadores de carga, diminuindo também a mobilidade dos mesmos (como mostrado na Fig. 32).	49
Fig. 41: Dependência com a temperatura da largura a meia altura (FWHM) do pico da transição e-A. à esquerda, amostras crescidas sobre substratos de GaAs(100) e à direita, amostras crescidas sobre substratos GaAs(111)B.	50
Fig. 42: Espectro de PL a $T=20K$ para amostra BH1108(111)B. Foi realizado um ajuste com picos gaussianos para a faixa de temperatura de 7K até 310K. No detalhe, a ampliação da região de interesse, com a indicação das bandas A, B e C.	51

Fig. 43: Dependência com a temperatura da posição do pico para cada componente estudada da amostra BH1108(111)B. As linhas sólidas representam os melhores ajustes da equação de Passler para cada componente.....	52
Fig. 44: Área integrada de cada pico para a amostra BH1108(111)B em função da temperatura. As linhas sólidas são os melhores ajustes da Eq. 31 sobre os dados obtidos.	52
Fig. 45: Posição da componente A em função da temperatura comparada a variação do <i>gap</i> fundamental do GaAs[100]. Na figura ainda estão indicadas as concentrações de portadores medidas para as amostras. Para as amostras BH1102(100) e BH1108(100) as curvas apresentaram energias superiores ao valor do <i>gap</i> do GaAs, por isso não foram exibidas. A linha sólida é a equação de Pässler para o GaAs.	54
Fig. 46: Posição das componentes obtidas nos ajustes gaussianos dos gráficos de PLxT. A componente D é a única que não apresenta comportamento similar entre amostras diferentes e, portanto, não é mostrada em detalhes.	55
Fig. 47: Espectro de PL para as amostras BH1120 crescidas em substratos GaAs(100) e (111)B. A intensidade do espectro da amostra BH1120(100) foi multiplicada por 5 para melhor visualização. A banda de menor energia é associada a recombinações envolvendo níveis profundos[72]. As transições com energias entre 1.525~1.55eV estão associados ao laser VERDI utilizado. Um filtro de baixa eficiência para essas linhas foi utilizado durante essas medidas, portanto, nos espectros com menor intensidade, elas ainda podem ser vistas.	64
Fig. 48: Espectros de PL obtidos a T=10K.	65
Fig. 49: Espectros de PL obtidos a T=10K.	66
Fig. 50: Espectros de PL obtidos a T=10K.	67
Fig. 51: Espectros de PL obtidos a T=10K.	68
Fig. 52: Espectros de PL obtidos a T=10K.	69
Fig. 53: Espectros de PL obtidos a T=10K.	70
Fig. 54: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1108(111)B. As componentes mais intensas a baixas temperaturas se extinguíram para $T \approx 90K$. No detalhe, ampliação dos espectros para T=120~310K. .	71
Fig. 55: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1108(100). No detalhe, ampliação da região do pico e-A para T>150K. ...	71
Fig. 56: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1106(111)B. No detalhe, ampliação da região do pico e-A para T>160K. .	72
Fig. 57: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1106(100). No detalhe, ampliação da região do pico e-A para T>160K. ...	72
Fig. 58: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1102(100) No detalhe, ampliação da região do pico e-A para T>160K.	73
Fig. 59: Comportamento da intensidade das componentes B e C em função da temperatura para a amostra BH1108(100). As demais componentes não puderam ser ajustadas satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).	74
Fig. 60: Comportamento da intensidade das componentes D e C em função da temperatura para a amostra BH1108(111)B. As demais componentes não puderam ser ajustadas satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).	74
Fig. 61: Comportamento da intensidade das componentes A, B e D em função da temperatura para a amostra BH1106(111)B. A componente C não pode ser ajustada satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).	75

Fig. 62: BH1106(100) Comportamento da intensidade das componentes A, C e D em função da temperatura para a amostra BH1106(100). A componente B não pode ser ajustada satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).....	75
Fig. 63: BH1102(100) Comportamento da intensidade das componentes B, C e D em função da temperatura para a amostra BH1102(100). A componente A não pode ser ajustada satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).....	76
Fig. 64: Ajustes da equação de Passler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1106(100). A componente C não pode ser ajustada. Em vermelho estão os pontos que não contribuíram para o ajuste.	77
Fig. 65: Ajustes da equação de Passler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1106(111)B. A componente C não pode ser ajustada. Em vermelho estão os pontos que não contribuíram para o ajuste.	77
Fig. 66: Ajustes da equação de Passler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1108(100). A componente D não pode ser ajustada. Em vermelho estão os pontos que não contribuíram para o ajuste.	78
Fig. 67: Ajustes da equação de Passler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1108(111)B.	78
Fig. 68: Ajustes da equação de Passler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1106(100). A componente D não pode ser ajustada. Em vermelho estão os pontos que não contribuíram para o ajuste.	79

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resultados do ajuste da Equação de Passler para amostra BH1108(111)B.	52
Tabela 2: Resultados do ajuste da Eq. 31 para a amostra BH1108(111)B	53
Tabela 3: Ajuste da Eq. 31 para a intensidade e da equação de Passler para a posição do pico, sobre os gráficos de PLxT. Os detalhes podem ser vistos no Apêndice B.....	53
Tabela 4: Condições de crescimento e resultados das medidas elétricas realizadas a temperatura ambiente (300K) para as amostras crescidas em substratos de GaAs(100).	61
Tabela 5: Condições de crescimento e resultados das medidas elétricas realizadas a temperatura ambiente (300K) para as amostras crescidas em substratos de GaAs(111)B.	62
Tabela 6: Resultados das medidas de fotoluminescência a 10K para as amostras crescidas sobre substratos de GaAs(100).	63
Tabela 7: Resultados das medidas de fotoluminescência a 10K para as amostras crescidas sobre substratos de GaAs(111)B.	64

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xii
Conteúdo	xiii
Capítulo I: Introdução e revisão teórica	1
1.1 - Introdução e motivação	2
1.2 - Rede de Bravais, Espaço Direto e Recíproco	4
1.3 - Vibrações na rede: Fônons	7
1.4 - Estrutura de Bandas	8
1.5 - Níveis de defeitos	11
Capítulo II: Técnicas de crescimento e caracterização	15
2.1 - Técnica de crescimento por MBE	16
2.1.1 - O sistema de MBE	16
2.1.2 - Crescimento do Filme	18
2.2 - Fotoluminescência.....	21
2.2.1 - Medindo espectro de fotoluminescência em semicondutores	24
2.3 - Efeito Hall.....	28
2.3.1 - Efeito Hall em semicondutores.....	30
2.3.2 - Medindo Resistividade Pelo Método de Van der Pauw	31
2.3.3 - Medindo coeficiente Hall pelo método de Van der Pauw	36
Capítulo III: Resultados experimentais e discussão	38
3.1 - Crescimento e morfologia das amostras	39
3.2 - Medidas elétricas	41
3.3 - Medidas Ópticas	46
Capítulo IV: Conclusões e perspectivas	56
4.1 - Conclusões	57
4.2 - Perspectivas de trabalho	58
Apêndices	60
Apêndice A: Resultados das medidas de Efeito Hall e Resistividade	61
Apêndice B: Resultados das medidas de PL	63

Capítulo I:

Introdução e revisão teórica

Neste primeiro capítulo faremos uma breve revisão teórica dos principais conceitos da física da matéria condensada, necessários para o entendimento dos fenômenos observados nos experimentos realizados nesse trabalho.

Começaremos motivando o trabalho e introduzindo o interesse pela utilização do GaAs na fabricação de dispositivos. Feito isso, partiremos para definição de um cristal e as implicações do arranjo periódico dos átomos nas propriedades macroscópicas observadas. Nas seções seguintes mostraremos como se formam as estruturas de bandas eletrônicas para um semicondutor e qual o efeito causado pela introdução de impurezas na rede cristalina.

1.1 - Introdução e motivação

O interesse pelos compostos III-V começou em 1950, com a descoberta das propriedades semicondutoras do InSb[6]. Atualmente os semicondutores III-V são a base para inúmeras aplicações tecnológicas bem estabelecidas comercialmente, assim como novas tecnologias de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos[6-8]. Os grandes atrativos dos compostos III-V que despertaram o interesse de diversos grupos de pesquisa são: baixa massa efetiva dos portadores e a componente iônica na ligação cristalina[6]. Dentre os semicondutores III-V, o GaAs é provavelmente o material semicondutor com maior importância tecnológica e o mais estudado[7].

O interesse pelo GaAs em aplicações de microeletrônica surgiu em 1961 com a publicação de trabalhos que indicavam performances de transistores bipolares de GaAs (operando na faixa de radiofrequência) melhores que os fabricados à base de silício e próximas daqueles fabricados com germânio. Em meados de 1980, um transistor bipolar de GaAs com uma frequência de operação maior que 1GHz foi obtido usando implantação de íons para realizar a dopagem necessária[9].

Em 1966 o primeiro MESFET (*Metal-Semiconductor Field Effect Transistor*) de GaAs foi desenvolvido e, um ano depois, o primeiro com frequências de operação da ordem de GHz foi demonstrado. Em meados de 1970 já existiam MESFET's com frequências de operação da ordem de 30GHz. Estes foram aplicados em uma grande variedade de circuitos analógicos de alta frequência, como amplificadores de baixo ruído. A maioria desses transistores foi crescida por VPE (*Vapour Phase Epitaxy*) ou LPE (*Liquid Phase Epitaxy*), que na época ofereciam melhor controle da camada ativa e melhor qualidade superficial, mas nenhuma das duas técnicas oferecia o controle com a escala de precisão que era exigida para a construção transistores e dispositivos da próxima geração[9]. O controle dimensional de filmes finos de AlGaAs e GaAs foi alcançado por Cho em 1971, usando a recém desenvolvida técnica de MBE (*Molecular Beam Epitaxy*)[9].

Um dispositivo eletrônico (um transistor, um led⁵ ou uma célula fotovoltaica, por exemplo) fabricado, usando arseneto de gálio como base, exige a criação de filmes de GaAs dopados (tipo n ou p) com perfis abruptos ou suaves e de interfaces/junções bem específicas entre diferentes camadas. Para entender e desenvolver um bom dispositivo de estado sólido é necessário entender o papel das impurezas dopantes introduzidas no material.

Diferente das demais técnicas de crescimento, em que o controle é feito trabalhando sempre próximo do equilíbrio termodinâmico[10], a incorporação de impurezas durante o crescimento de compostos III-V por MBE é principalmente controlada pela dinâmica de adsorção/dessorção química e pela estequiometria da superfície.

Materiais como silício (valência 4) e germânio (valência 4) , quando usados para dopar o GaAs são anfóteros[4, 11], ou seja: podem substituir um átomo de Ga (valência 3), criando um defeito doador, tanto quanto um átomo de As (valência 5),

⁵ Sigla do inglês *Light Emitting Diode*.

criando um defeito aceitador. A eficiência da incorporação em um sítio ou outro é determinada pelas condições do crescimento[11]. Se são usadas condições de crescimento ricas em As, por exemplo, a competição pelos sítios disponíveis desse material é grande e, portanto, há maior chance dos átomos de Si (ou Ge) serem incorporados em sítios onde deveriam ser encontrados átomos de Ga. Esse tipo de dopagem pode ser realizada, mas limita drasticamente a gama de condições de crescimento que podem ser utilizadas.

O berílio é um dopante tipo p (defeito aceitador) quase ideal para o GaAs crescido por MBE e é amplamente utilizado na fabricação de dispositivos baseados em GaAs, (Al,Ga)As, (Ga,In)As e (Al,In)As[10, 12] e em outros semicondutores III-IV[13], tendo papel importante nas características de transistores bipolares heteroestruturados[14].

Apesar de possuir diversas aplicações tecnológicas [1, 10, 15, 16], o berílio é altamente tóxico e a exposição a altos níveis podem causar inflamação dos tratos respiratórios superior e inferior, bronquite, edema pulmonar, pneumonia química, entre outros[16]. Além disso, possui alto coeficiente de difusão no GaAs[13], tornando difícil a definição de um perfil de dopagem próximo a interfaces ou junções. Por exemplo, em dispositivos como o HBT (*Heterojunction Bipolar Transistor*), se o Be difunde da região da base para a região do emissor, a voltagem de gatilho (*turn-on*) é aumentada, reduzindo drasticamente a corrente no coletor[17, 18].

O magnésio tem ganhado destaque na busca por uma boa opção para dopagem tipo p para o GaAs[1-3], InGaP[19], InGaAs[20, 21], AlGaAs[22], GaN[23] (assim como os nitretos diluídos), AlGaN[24], entre outros da mesma família de materiais. Além de possuir menor coeficiente de difusão no GaAs que outros elementos, como o Zn[20] por exemplo, o magnésio já foi mostrado como uma opção não tóxica e não cancerígena[1-3] para substituir o Be como dopante em filmes finos de GaAs crescidos por MBE em substratos de GaAs(100)[3]. Altas concentrações de portadores de carga (da ordem de 10^{20} cm^{-3}) foram obtidas em filmes finos de GaN [25] e da ordem de 10^{19} cm^{-3} para filmes de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crescidos por MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*)[22].

O trabalho aqui apresentado tem o objetivo de caracterizar óptica e eletronicamente os níveis de defeito introduzidos na banda proibida (*gap*) do GaAs pela incorporação do Mg em filmes finos crescidos pela técnica de MBE utilizando substratos cristalinos de GaAs, com duas orientações cristalinas diferentes: (100) e (111)B.

A direção de crescimento (111)B se mostra cada vez mais interessante, pois nanofios auto organizados de arseneto de gálio crescem sobre substratos de GaAs preferencialmente na direção cristalina (111)B[26-32]. Se o crescimento é conduzido nessa orientação, os nanofios surgem verticalmente, como pode ser visto na Fig. 1a).

Alguns estudos já foram realizados sobre a incorporação intencional e não intencional de impurezas em filmes finos de GaAs crescidos sobre substratos de GaAs com orientação cristalina (100), mas nenhum estudo (até onde sabemos) foi realizado para investigar as propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de arseneto de gálio dopado com magnésio, crescidos em substratos com orientação cristalina (111)B.

Esse conhecimento é de grande importância para a fabricação de novos dispositivos eletrônicos e pode até ajudar a esclarecer alguns aspectos dos mecanismos de crescimento epitaxial[5].

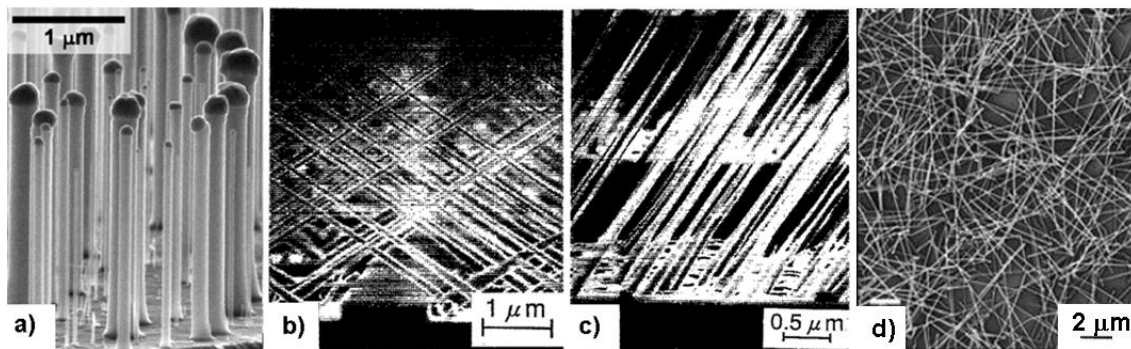


Fig. 1: a) Imagem de SEM (*Scanning Electron Microscopy*) de nanofios de GaAs alinhados verticalmente crescidos sobre substratos de GaAs(111)B por MOVPE (*Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*)[27]; b) e c) Imagem de SEM para nanofios de InAs crescidos em substratos de GaAs com orientações (100) e (110), respectivamente, por MOVPE[32]; d) Imagem de SEM de nanofios de GaAs crescidos sobre substratos de vidro por MOVPE, os nanofios crescem sem orientação preferencial[31].

1.2 - Rede de Bravais, Espaço Direto e Recíproco

Uma rede de Bravais especifica um arranjo periódico infinito de pontos discretos que possuem vizinhança exatamente igual, em qualquer ponto do arranjo. Uma rede de Bravais tridimensional é constituída por todos os pontos que podem ser escritos na forma

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad \text{Eq. 1}$$

com n_i inteiros e \mathbf{a}_i os vetores primitivos da rede cristalina (conjunto mínimo de vetores necessários para descrever todos os pontos da rede de Bravais).

Com esses vetores primitivos podemos construir inúmeras células primitivas, que representam as simetrias da rede de Bravais. Uma célula primitiva é a menor unidade de repetição de uma rede e a escolha mais comum é a célula de Wigner-Seitz. Essa célula é construída traçando uma linha entre os primeiros vizinhos de um ponto e, então, cortando essas linhas na bissetriz com um plano perpendicular e tomando o menor poliedro contendo o ponto cercado por esses planos. Dois exemplos podem ser vistos na Fig. 2, logo abaixo.

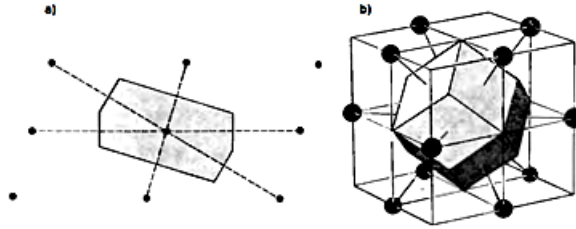


Fig. 2: Célula de Wigner-Seitz a) para uma rede bidimensional; b) para uma rede FCC. Adaptado de [33] cap.4 pág.74.

Considere um conjunto de pontos \mathbf{R} constituindo uma rede de Bravais e uma onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Para valores de \mathbf{k} escolhidos de forma que $e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ essa onda plana possuirá a periodicidade da rede. Tais vetores \mathbf{k} constituem uma rede de Bravais, chamada de rede recíproca da rede direta (dos vetores \mathbf{R}). Uma célula primitiva de Wigner-Seitz no espaço recíproco é conhecida como primeira zona de Brillouin.

Para cada família de planos da rede direta separados por uma distância d , existem vetores da rede recíproca perpendiculares aos planos e o menor deles tem comprimento de $2\pi/d$. Inversamente, para cada vetor da rede recíproca \mathbf{k} , existe uma família de planos normais a ele, separados por uma distancia d , onde $2\pi/d$ é o menor módulo deles.

Para representar um plano, escolheremos um vetor da rede recíproca para indicar a sua direção normal, já que a cada vetor da rede recíproca está associada uma família de planos do espaço direto. Para que essa escolha seja única, usaremos o menor vetor possível da forma $\mathbf{n} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, com h, k e l inteiros. Os números hkl são conhecidos como índices de Miller de um plano em uma determinada base de vetores primitivos do espaço recíproco. Na Fig. 3 podem ser vistas a primeira zona de Brillouin para algumas redes cúbicas, junto com algumas escolhas de vetores primitivos \mathbf{b}_i do espaço recíproco.

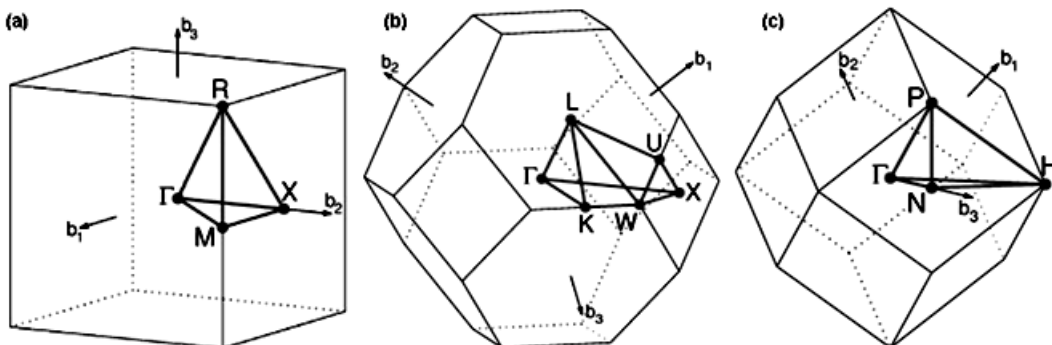


Fig. 3: Primeira zona de Brillouin e direções de alta simetria do espaço recíproco para uma rede (a) cúbica simples, (b) FCC (do inglês *Face Centered Cubic*) e (c) BCC (do inglês *Body Centered Cubic*). Uma rede direta FCC tem como sua rede recíproca uma rede BCC e vice versa. Retirado de[34].

A Fig. 4 mostra alguns planos importantes para uma rede cúbica de parâmetro de rede a . As famílias de planos (100), (010) e (001) são equivalentes

(devido à simetria de rotação do cristal em torno desses eixos). No GaAs, na direção (111) há um eixo polar, com planos de átomos de As e Ga se alternando. Comumente a polaridade nessa direção é indicada por A ou B, para indicar faces terminadas em Ga ou As, respectivamente.

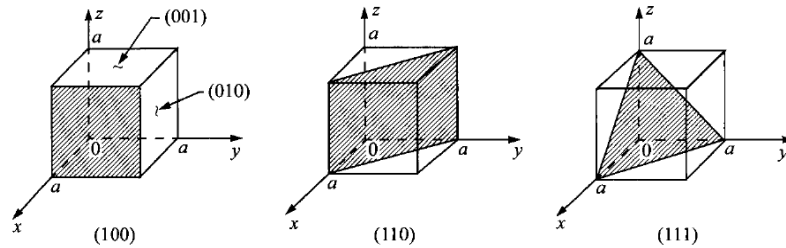


Fig. 4: Principais planos cristalinos de uma rede cúbica e seus respectivos índices de Miller. Retirado de [35].

Um cristal é formado por uma rede de Bravais e uma base. A base é formada por átomos ou moléculas e suas coordenadas, que serão arranjados periodicamente no espaço.

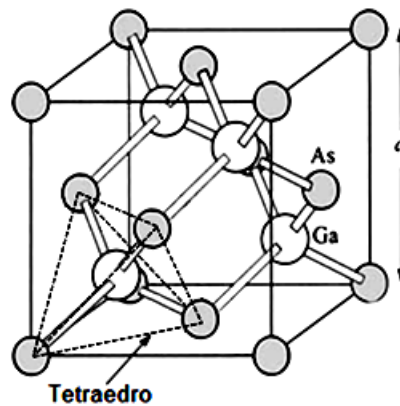


Fig. 5: Estrutura cristalina de um cristal cúbico de GaAs.

Como a maioria dos compostos III-V, o arseneto de gálio se cristaliza na estrutura blenda de zinco, que é uma fase tetraédrica, ou seja, os primeiros vizinhos de cada átomo estão posicionados nos quatro vértices de um tetraedro regular e são diferentes dele. Com parâmetro de rede $a = 5.6533\text{Å}$ e densidade $d = 5.32\text{g/cm}^3$ (a 300K), essa rede cúbica pode ser vista como duas subredes FCC interpenetrantes. Uma subrede contendo os átomos de arsênio e outra contendo os átomos de gálio. Essa é a mesma estrutura em que cristalizam materiais como ZnS (que dá o nome à estrutura) e o CdTe. O GaAs pertence ao grupo de simetria $T_d^2 - F43m$.

A temperatura de fusão do GaAs puro é 1513K e a temperatura de Debye 360K (quanto maior for a temperatura de Debye mais fortemente os átomos estão ligados e, conseqüentemente, menor é a vibração térmica da rede). Possui constante dielétrica relativa estática $\epsilon = 12.9$ e de altas frequências $\epsilon = 10.89$.

1.3 - Vibrações na rede: Fônons

O comportamento de muitas das propriedades macroscópicas (como o calor específico em função da temperatura) não podem ser explicadas satisfatoriamente utilizando um modelo em que a rede cristalina é estática[33, 35, 36]. Assumindo que os íons não se deslocam distâncias muito grandes de suas posições de equilíbrio em um sólido cristalino, seu movimento pode ser descrito como harmônico simples e o Hamiltoniano pode ser escrito como[37]:

$$H = \sum_l \frac{p_l^2}{2M_l} + \sum_{l,m} D_{l,m} (R_l - R_m) u_l u_m + H_0(R_{l0}) + H', \quad \text{Eq. 2}$$

onde R_{l0} é o vetor que dá a posição de equilíbrio do íon e u_l é o seu deslocamento, $D_{l,m}$ é a força restauradora por unidade de deslocamento, H_0 é uma constante aditiva que depende apenas da distância de equilíbrio dos íons e H' representa toda contribuição de forças não harmônicas. Os deslocamentos podem ser expandidos em termos dos modos normais de vibração do sólido[37], tomando a forma de ondas acústicas polarizadas transversalmente e longitudinalmente e de modos ópticos (também polarizados transversalmente e longitudinalmente), caso o cristal tenha uma base com mais de um átomo. O movimento iônico então se manifesta na forma de ondas planas propagantes (que interagem fracamente entre si através do termo H'):

$$u(\omega, q) = u_0 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]. \quad \text{Eq. 3}$$

A energia do sistema é acrescida de um quanta de energia $\hbar\omega$ a cada modo de vibração excitado. Esses modos são chamados fônons e surgem da quantização das vibrações da rede, utilizando condições de contorno periódicas. Seja $n(\omega, q)$ a média estatística do número de fônons com frequência ω e vetor de onda q excitados, a energia de cada modo será dada por:

$$E(\omega, q) = \left[n(\omega, q) + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega, \quad \text{Eq. 4}$$

onde $n(\omega, q)$ em equilíbrio termodinâmico é dada pela distribuição de Bose-Einstein:

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad \text{Eq. 5}$$

A Fig. 6 mostra a dispersão dos fônons típica para um cristal de GaAs cúbico. Para q próximos de zero, os modos acústicos tem comportamento aproximadamente linear, enquanto os modos ópticos são quase constantes. Os vetores q permitidos são da forma $\frac{2\pi}{Na} l$ (l é um inteiro, N o número de células unitárias e a o parâmetro de rede), portanto as curvas na Fig. 6 não são contínuas, apesar de ser um conjunto de pontos discretos muito próximos (o produto Na tem módulo muito grande).

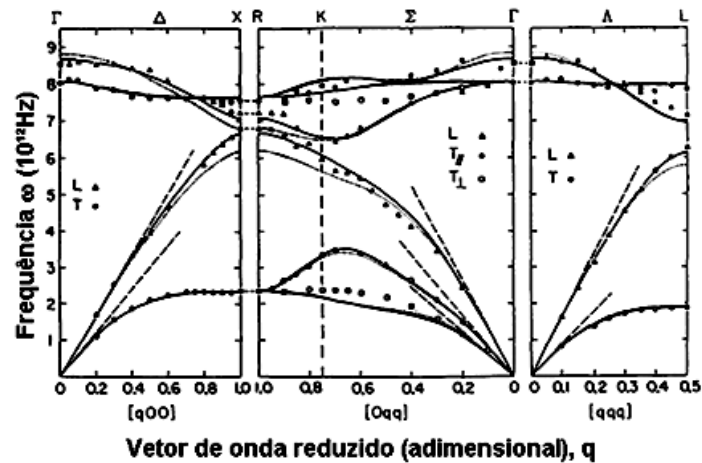


Fig. 6: Dispersão dos modos acústicos e ópticos para o GaAs nas direções de alta simetria do espaço recíproco. As linhas sólidas e pontilhadas são tentativas de ajustes realizadas por Waugh et al., T e L são modos transversais e longitudinais, respectivamente, e $T_{//}$ e T_{\perp} são modos transversais que tem polarização paralela e perpendicular ao plano $(0\bar{1}1)$. Adaptada de [38].

1.4 - Estrutura de Bandas

Ao resolver a equação de Schrödinger para um átomo, descobrimos que os elétrons distribuem-se em níveis de energia discretos. Ao dispor átomos em um arranjo cristalino, a proximidade entre vizinhos faz com que esses níveis atômicos se superponham, formando bandas de energias permitidas e regiões de energias proibidas. Se, ao popular esses estados (a $T = 0K$), terminarmos com uma banda cheia o material será um isolante e, se terminarmos com uma banda parcialmente cheia, teremos um metal. Um semiconductor é um isolante a $0K$ que possui separação pequena entre a última banda preenchida e a primeira banda vazia. Essa separação é chamada de *gap* e deve ser da ordem de alguns eV para que o material seja considerado um semiconductor[33, 35, 36].

Os portadores de carga em um cristal semiconductor estão distribuídos em bandas de energia permitidas para eles, separadas por regiões de energia onde orbitais eletrônicos propagantes (ondulatórios) são proibidos. Essas regiões são resultado da interação dos elétrons de condução com os caroços dos íons da rede[35]. Duas soluções estacionárias para a equação de Schrödinger podem ser encontradas próximas à borda da primeira zona de Brillouin e cada uma empilha elétrons em posições diferentes. Cada distribuição de cargas leva a uma energia eletrostática: o *gap* surge, então, da diferença de energias dessas duas configurações.

A estrutura de bandas de um cristal pode ser qualitativamente explicada por um modelo de elétrons quase livres, onde os elétrons na banda são tratados como livres e o potencial periódico dos caroços do cristal os perturbam fracamente. As

soluções para a equação de Schrödinger em um potencial periódico devem ser escritas na forma de funções de Bloch[33]:

$$\psi_k(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r}, \quad \text{Eq. 6}$$

onde $u_k(r)$ tem a periodicidade da rede cristalina. Essas funções de onda não são concentradas em torno de um átomo específico, se espalham por todo o cristal[39]. Uma função de Bloch pode ser decomposta em uma soma de ondas propagantes que representam os elétrons que se movimentam livremente através do campo de potencial dos caroços do cristal.

Tomemos como exemplo um cristal unidimensional, onde cada sítio da rede está posicionado sobre mesmo eixo e separados por uma distância a . Seja o potencial uma função invariante sobre uma translação $x \rightarrow x + a$, ele pode ser decomposto em uma série de Fourier nos vetores da rede recíproca:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}. \quad \text{Eq. 7}$$

A equação de onda (espacial) tomará a forma:

$$\left(\frac{1}{2m}p^2 + U(x)\right)\psi(x) = \left(\frac{1}{2m}p^2 + \sum_G U_G e^{iGx}\right)\psi(x) = \epsilon\psi(x). \quad \text{Eq. 8}$$

Escrevendo ψ na forma de uma série de Fourier sobre todos os valores de k permitidos pelas condições de fronteira (condições periódicas de Born-von Karman):

$$\psi(x) = \sum_k C(k)e^{ikx}. \quad \text{Eq. 9}$$

Substituindo essa expressão na equação de Schrödinger temos:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k k^2 C(k)e^{ikx} + \sum_G \sum_k U_G e^{iGx} C(k)e^{ikx} = \epsilon \sum_k C(k)e^{ikx}. \quad \text{Eq. 10}$$

Cada termo de Fourier deve ter o mesmo coeficiente, igualando termo a termo:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon\right) C(k) + \sum_G U_G C(k - G) = 0. \quad \text{Eq. 11}$$

Uma vez determinados os coeficientes $C(k)$, a função de onda e a estrutura de bandas podem ser determinadas. A Eq. 11 representa um conjunto de equações lineares que conectam os coeficientes $C(k - G)$ para todos os vetores da rede recíproca G . A partir desse ponto, é necessário conhecer a forma de U_G e resolver a equação para os coeficientes $C(k)$.

Na prática é muito difícil determinar a forma exata do potencial e mesmo conhecendo-o completamente, pode ser extremamente complicado resolver analiticamente a Eq. 11. Diversos métodos são utilizados para aproximar a forma do potencial e calcular a estrutura de bandas de um material, tal como o método de pseudopotenciais, no qual um elétron vê a interação com o núcleo blindada pelos elétrons de caroço. O leitor mais interessado pode consultar as referências [40-43] para uma discussão mais detalhada sobre DFT (*Density Functional Theory*) e alguns desses métodos de aproximação do potencial, para a obtenção da estrutura eletrônica de materiais.

Ao analisar as propriedades de um semiconductor no qual alguns elétrons estão faltando na banda de valência, pode ser mais conveniente introduzir a idéia de buraco, ao invés de lidar com elétrons de massa efetiva negativa. Uma banda de valência onde falta um elétron é chamada de banda de buraco. Se a energia do elétron faltoso é E , então a energia do buraco correspondente será $-E$, considerando que $E = 0$ é o topo da banda de valência. Com essas definições, a massa efetiva do buraco na banda de valência é positiva [44].

Para exemplificar algumas propriedades discutidas, vamos analisar alguns aspectos da estrutura eletrônica do GaAs a $T = 0K$, calculada através do método de pseudopotenciais[44].

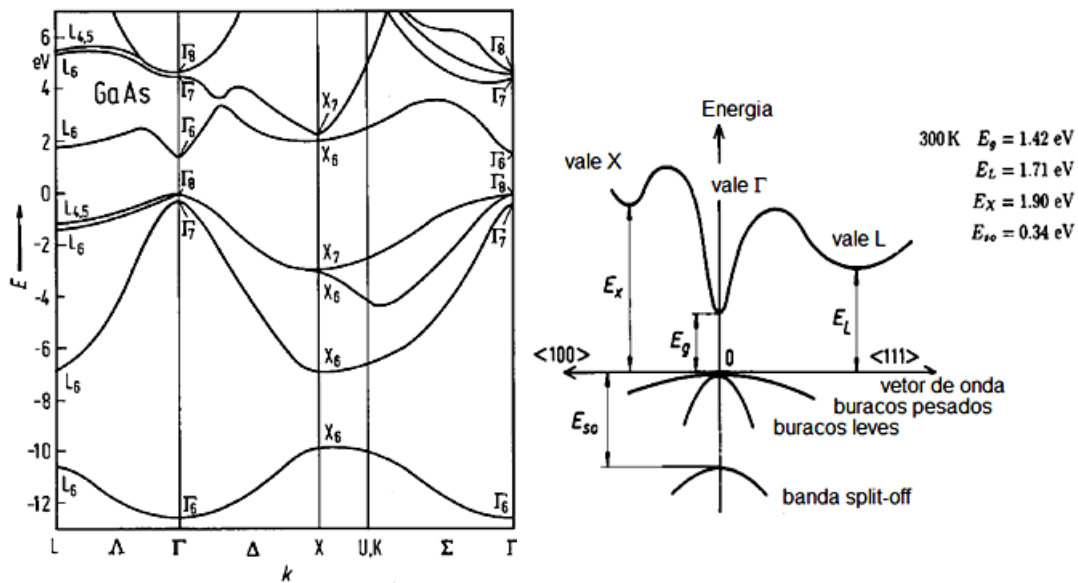


Fig. 7: À esquerda: Estrutura de bandas do GaAs ao longo das direções de alta simetria do espaço recíproco, calculada através do método de pseudopotenciais[44]. À direita: Vales X , Γ e L da estrutura de bandas do GaAs, com as diferenças de energias relevantes indicadas[45].

O GaAs é um semiconductor de *gap* direto, ou seja, o máximo da banda de valência ocorre no mesmo ponto Γ em que ocorre o mínimo da banda de condução. A banda de valência tem degenerescência 6, levantada pela interação de spin-órbita em uma banda superior de degenerescência 4 Γ_8 (banda de buracos pesados e leves) e uma banda inferior de degenerescência 2 Γ_7 . A separação em energia dessas duas bandas E_{SO} é chamada energia de *spin-orbital splitting*. O mínimo da banda de condução em Γ tem simetria cúbica, é isotrópico e ligeiramente não parabólico. Os quatro mínimos da banda de condução em L e os três em X tem simetria axial.

Alguns parâmetros para o GaAs, medidos a temperatura ambiente 300K estão listados a seguir [45]:

- *Gap* de energia E_g 1.424 eV
- Separação entre os vales Γ e L E_L 0.29 eV
- Separação entre os vales Γ e X E_x 0.48 eV
- Energia de *spin-orbital splitting* E_{SO} 0.34 eV

– Concentração de portadores intrínsecos	$2.1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$
– Resistividade intrínseca	$3.3 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$
– Densidade de estados na banda de condução	$4.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
– Densidade de estados na banda de valência	$9.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
– Massa efetiva dos elétrons	$0.063m_0$
– Massa efetiva dos buracos pesados	$0.51m_0$
– Massa efetiva dos buracos leves	$0.082m_0$

Algumas dependências desses parâmetros com a temperatura estão listadas a seguir:

- Concentração de portadores intrínseca[46]:

$$n_i = (N_c N_v)^{0.5} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad \text{Eq. 12}$$

- Densidade de estados efetiva na banda de condução, considerando a forma não parabólica do vale Γ e as contribuições dos vales X e L [46]:

$$N_c = 8.63 \cdot 10^{13} T^{\frac{3}{2}} \left[1 - 1.931^{-4} T - 4.19 \cdot 10^{-8} T^2 + 21 e^{\left(-\frac{E_{\Gamma L}}{2k_B T}\right)} + 44 e^{\left(-\frac{E_{\Gamma X}}{2k_B T}\right)} \right] \text{cm}^{-3}. \quad \text{Eq. 13}$$

- Densidade de estados efetiva na banda de valência[46]:

$$N_v = 1.83 \cdot 10^{15} \cdot T^{\frac{3}{2}} \text{cm}^{-3}. \quad \text{Eq. 14}$$

- Gap de energia[47]:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha\theta}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{2T}{\theta}\right)^p} - 1 \right], \quad \text{Eq. 15}$$

onde α é o coeficiente de estreitamento do *gap* no limite $T \rightarrow \infty$ e θ é um parâmetro relacionado com a energia efetiva dos fônons para o material. Essa equação é conhecida como equação de Pässler.

1.5 - Níveis de defeitos

Átomos de impureza introduzidos num cristal, quando tratados independentemente uns dos outros podem formar um nível discreto no *gap* do material. A função de onda de um elétron ocupando tal nível deve ser concentrada na vizinhança do átomo em questão[48]. Suponha que exista uma função a_n chamada de função de Wannier que depende da posição, mas independe de k na zona de Brillouin, tal que a função de Bloch da n ésima banda de energia seja:

$$\psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ik \cdot l} a_n(r - l). \quad \text{Eq. 16}$$

Para cada banda de energia eletrônica, existirá uma função de Wannier diferente, assim como para cada orbital atômico no método de *tight-binding* resulta em uma banda diferente[36].

Se a função de Bloch é conhecida (através da solução da equação de Schrödinger), a função a_n pode ser escrita na forma:

$$a_n(r - l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik \cdot l} \psi_{k,n}(r). \quad \text{Eq. 17}$$

Vamos agora resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo para um elétron movendo-se no potencial de uma rede cristalina somado a um campo externo:

$$(H^0 + U) \sum_{n,l} f_n(l, t) a_n(r - l) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n,l} f_n(l, t) a_n(r - l), \quad \text{Eq. 18}$$

com H^0 o Hamiltoniano do elétron numa rede cristalina perfeita e U o potencial perturbador.

Fazendo o produto com $a_{n'}^*(r - l')$, temos:

$$\sum_{n,l} \int a_{n'}^*(r - l') (H^0 + U) a_n(r - l) f_n(l, t) = i\hbar \frac{\partial f_{n'}(l', t)}{\partial t}. \quad \text{Eq. 19}$$

As funções de Wannier são definidas pelas soluções da equação de Schrödinger para o cristal não-perturbado e são ortogonais.

Atuando com H^0 na função de Wannier:

$$H^0 a_n(r - l) = \frac{1}{N} \sum_{l'} \sum_k e^{-ik \cdot (l - l')} \epsilon_n(k) a_n(r - l) = \sum_{l'} \epsilon_{n, l - l'} a_n(r - l'). \quad \text{Eq. 20}$$

Substituindo esse resultado na expressão acima, obtemos:

$$\sum_{n,l} \{ \delta_{nn'} \epsilon_{n, l - l'} + U_{nn'}(l, l') \} f_n(l, t) = i\hbar \frac{\partial f_{n'}(l', t)}{\partial t}, \quad \text{Eq. 21}$$

onde $U_{nn'}$ é o elemento de matriz do potencial perturbador entre as funções de Wannier.

Assumindo que $\epsilon_n(k)$ é função contínua e analítica de k e distante de qualquer singularidade, $\epsilon_n(k)$ pode ser escrita como função do operador momento. Usando a energia para um elétron em uma banda de energia $\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ e reescrevendo a Eq. 21 temos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{i\hbar \partial}{\partial t} \right] f_{n'}(r, t) + \sum_{n,l} U_{nn'}(l, r) f_n(l, t) = 0. \quad \text{Eq. 22}$$

Ignorando todos os elementos de matriz onde $n \neq n'$, o que é equivalente a afirmar que a perturbação não é forte o suficiente para induzir transições entre bandas, uma aproximação válida para campos elétricos pequenos e de baixa frequência. Assumindo que a perturbação varia lentamente com a posição, os termos $U_{nn'}(l, l')$, com $l \neq l'$, podem ser desprezados.

A Eq. 22 agora pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{i\hbar\partial}{\partial t} \right] f_n(r, t) + U(r)f_n(l, t) = 0. \quad \text{Eq. 23}$$

Uma impureza introduzida no cristal (um átomo de As num cristal de Ge, por exemplo) cria um potencial efetivo da forma:

$$U(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r}, \quad \text{Eq. 24}$$

onde ε é a constante dielétrica estática do material.

Nessas condições, a equação de Schrödinger obtida é equivalente ao problema do átomo de hidrogênio com a massa substituída por m^* e a carga é substituída por $\frac{e}{\sqrt{\varepsilon}}$. Os níveis de impureza gerados ficarão logo abaixo do mínimo da banda de condução, dentro do *gap* de energia. Todo raciocínio pode ser feito analogamente para buracos na banda de valência. Uma impureza aceitadora irá gerar níveis de defeitos logo acima do topo da banda de valência.

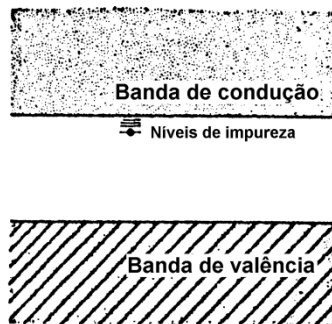


Fig. 8: Níveis de impureza doadora, introduzidos no *gap* de um material. Adaptada de [36] pág. 179.

Se o nível de defeito gerado comporta-se segundo o modelo hidrogenóide apresentado, ele é chamado de defeito raso[49]. Caso contrário, o defeito é dito profundo. As propriedades de defeitos em semicondutores dependem de inúmeros fatores, como o estado de carga do defeito, a estrutura de bandas do material e etc. Dada uma impureza em um semicondutor, é difícil prever se ela formará um centro raso ou profundo[50]. Se o caroço da impureza é parecido com o átomo que ela substituirá, os níveis do defeito tendem a ser rasos. Por exemplo, o Germânio substituindo um átomo de Gálio no GaAs; o caroço do átomo de Ge é quase idêntico ao átomo de Ga assim o Ge gerando um nível de defeito raso[51].

Se o átomo induz um potencial localizado forte, como tensão na rede em torno do defeito (átomo muito maior que o átomo que ele substituirá na rede), é quase certo que será formado um centro profundo. Em alguns casos, um defeito pode ter níveis profundos e rasos ao mesmo tempo, pois elétrons com funções de onda s mais comumente se comportam como defeitos profundos do que aqueles com funções de onda p [51].

Um bom exemplo da dificuldade de determinar se um defeito será raso ou profundo é o Si_{Ga} [51]. No GaAs é um defeito que gera um nível de energia doador raso (com energia de ativação na estrutura eletrônica $E_a = 34.5 \text{ eV}$), porém, se o cristal for

submetido à pressão, passa a ser um centro DX doador profundo, com propriedades completamente diferentes. O fenômeno também ocorre em filmes finos de AlGaAs para ligas com concentrações maiores que 25% de Al[51]. Nesse caso, os níveis eletrônicos mais baixos são hidrogenóides e existe um nível excitado que é ressonante com a banda de condução. Ao aplicar pressão hidrostática ou introduzir Al na liga, muda-se a estrutura de bandas abaixando esse nível ressonante para dentro do *gap* do material. Quando esse nível possui energia menor que o nível raso, uma instabilidade *shallow-to-deep* ocorre. Sugerido por Chadi et al.[52] e Dabrowsi et al.[53], esse nível ressonante comporta-se como um centro profundo devido ao grande relaxamento da rede associado à impureza.

A idéia de níveis de impureza discretos só é válida se as funções de onda dos elétrons ocupando esses níveis não se superpõem apreciavelmente. Uma vez que a concentração aumenta o suficiente para que a superposição seja significativa ($10^{17} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ [48]), esses níveis de impureza começam a alargar-se formando uma banda de impurezas (de forma similar ao que ocorre quando formamos um cristal, partindo da fase gasosa)[48].

Capítulo II:

Técnicas de crescimento e caracterização

Neste capítulo abordaremos as técnicas utilizadas para o crescimento das amostras e a sua caracterização. Nas primeiras seções, apresentaremos o reator de MBE e uma breve discussão sobre a dinâmica de crescimento de filmes finos de GaAs sobre substratos de GaAs. As seções seguintes dedicam-se a mostrar os fenômenos envolvidos na fotoluminescência e no efeito Hall e como executar e extrair as informações obtidas nesses experimentos sobre algumas propriedades ópticas e elétricas relevantes para caracterizar um filme fino semiconductor dopado.

2.1 - Técnica de crescimento por MBE

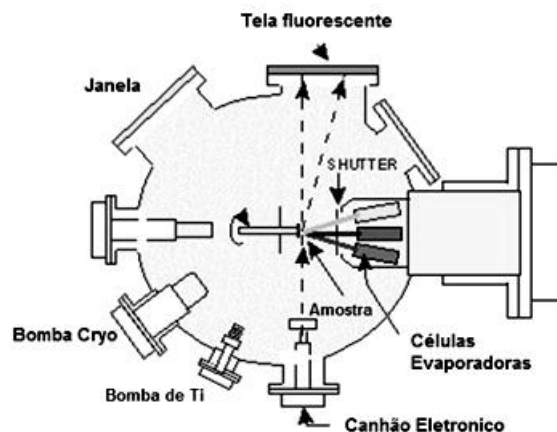


Fig. 9: Diagrama esquemático da câmara de crescimento de um reator de MBE.

O crescimento de filmes finos através da técnica de MBE é feito através da deposição epitaxial de material em um substrato cristalino aquecido. Os materiais utilizados são aquecidos até sua forma gasosa em fornos separados e isolados termicamente entre si. Os feixes moleculares (ou atômicos⁶), após viajarem em linha reta até o substrato sob condições de ultra alto vácuo, interagem com a superfície cristalina e se depositam sobre esta.

Comparada com outras técnicas de crescimento de filmes finos (LPE e VPE, por exemplo), a técnica por feixe molecular demonstra-se muito versátil, pois permite um controle preciso da espessura do filme em nível atômico[54], criação de interfaces abruptas de material e perfis dopantes bem definidos, além de permitir a instalação de recursos para análise da amostra *in situ*, possibilitando a observação e controle preciso das variáveis envolvidas durante o processo de crescimento do filme.

2.1.1 - O sistema de MBE

O equipamento para MBE é basicamente uma câmara de aço-inox de diâmetro entre 360~450mm, com uma pressão interna residual de aproximadamente 2×10^{-10} torr. Para atingir a condição de ultra-alto vácuo, uma opção é utilizar uma bomba mecânica, seguida de uma bomba de sorção ou uma bomba turbo-molecular para obter-se o vácuo inicial (até 10^{-6} torr) e em seguida, bomba iônica, de sublimação de titânio e painéis criogênicos cheios de nitrogênio líquido para obter a condição de UHV⁷.

Uma câmara de carregamento de menor volume possibilita a carga e troca de substratos, além de permitir tratamento térmico prévio dos substratos, para liberar as moléculas adsorvidas durante a preparação da amostra, reduzindo assim a contaminação da câmara de crescimento. As câmaras de crescimento e carregamento

⁶ A espécie evaporada depende do tipo de célula que é utilizado, da temperatura de operação e qual espécie será evaporada.

⁷ Por ultra-alto vácuo entende-se pressão residual da câmara $P \leq 10^{-9}$ Torr.

são separadas por válvulas de gaveta e as amostras são transferidas por hastes acopladas magneticamente.

Cada célula de evaporação consiste em um forno, uma resistência de tântalo circundada por uma série de blindagens térmicas (também feitas de tântalo), um cadinho e é montada em um flange na câmara de crescimento, o que permite a troca e a recarga rápida[54]. São construídas com materiais de reatividade química desprezível com sua carga e com baixa taxa de desgaseificação espontânea, para evitar a introdução de impurezas no sistema. O cadinho possui uma aba para evitar que estes elementos desgaseificados do forno atinjam o substrato. A temperatura é medida no fundo do cadinho, através de um termopar de tungstênio-rênio. Cada célula é equipada com um obturador individual, que permite variações abruptas no fluxo do material, possibilitando alteração da composição química e/ou dopagem do filme em crescimento[54, 55]. Os suportes para o conjunto são feitos de material refratário⁸.

A temperatura em cada célula é controlada precisamente por unidades do tipo EUROTERM, que estabilizam a temperatura no cadinho e controlam a corrente e a tensão na resistência de tântalo de cada forno. A precisão e estabilidade do controle de temperatura no cadinho são extremamente importantes, pois variações de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, podem causar variações no fluxo de feixes moleculares na faixa de 2~4%, causando flutuação na taxa de crescimento da mesma ordem de grandeza [4, 5, 54, 55].

O porta-substrato é feito de molibdênio de alta pureza, pois é um ótimo condutor térmico. As amostras são fixadas no porta substrato, chamado de “molyblock” utilizando Índio ou presas com uma mola na forma de anel. Um termopar é acoplado ao encaixe do porta-substrato, em contato com a superfície inferior do molyblock, para que a temperatura possa ser mantida de forma reproduzível mesmo trocando-se o porta-substrato. Porém, a temperatura do substrato é o parâmetro de crescimento controlado com menor precisão no sistema de MBE.

O sistema de MBE permite a instalação de várias facilidades para análise da amostra *in situ*. A difração de elétrons refletidos de alta energia (RHEED, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*) é uma ferramenta de grande importância para monitoramento das condições de crescimento, pois as oscilações da intensidade do máximo de reflexão especular indicam a rugosidade da superfície que está sendo crescida.

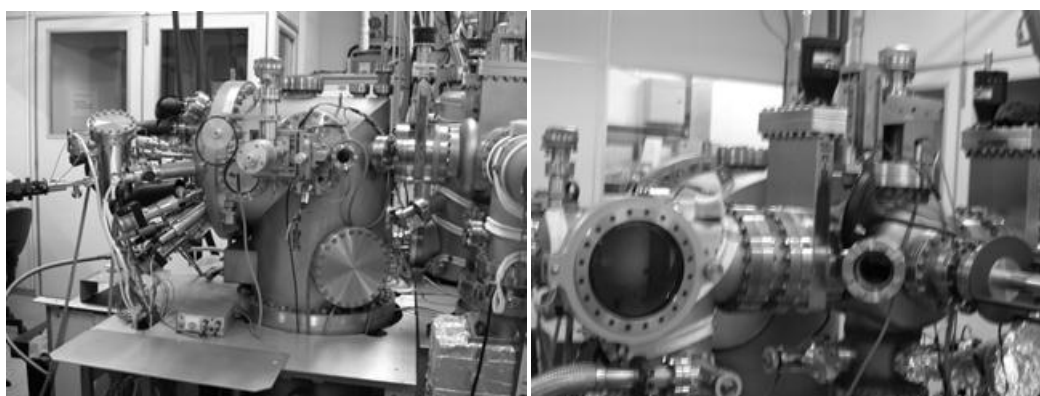


Fig. 10: Fotos das câmaras de crescimento (à esquerda), introdução e carregamento (à direita). Há uma quarta câmara (não mostrada nas fotos) utilizada para crescimentos e análises químicas, que não foi utilizada no presente estudo.

⁸ Mo, Coríndon ou PBN.

O reator de MBE utilizado no crescimento dos filmes finos de GaAs dopados com Mg, crescidos sobre substratos semi-isolantes de GaAs com orientações cristalinas (111)B e (100) é modelo Riber 23RD e pode ser visto na Fig. 10. Atualmente consta com quatro câmaras de ultra alto vácuo: câmara de introdução de amostras, câmara de armazenamento das amostras, câmara de crescimento e câmara de análise (não mostrada nas fotos). Todas as câmaras estão interconectadas (separadas por válvulas de gaveta) e as amostras podem ser transferidas em ultra alto vácuo de uma câmara a outra.

A câmara de crescimento tem seis células evaporadoras: As, Ga, In, Al, Mg (dopante p) e Si (dopante n/p), que permitem o crescimento de materiais III-V, nanoestruturas e dispositivos optoeletrônicos. Um sistema de RHEED para monitoramento em tempo real dos crescimentos também está disponível.

A câmara de armazenamento possui quatro suportes para porta substratos, permitindo o rápido carregamento da câmara de crescimento entre um crescimento e outro. Um dos encaixes de porta-substrato é equipado com um filamento aquecedor, para tratamento térmico do substrato antes da introdução na câmara de crescimento.

A câmara de análise é, atualmente, usada para crescimento de outros materiais semicondutores, nela estão instaladas células evaporadoras de Cu, Sn, Zn e Si e um sistema de RHEED para monitoramento dos crescimentos.

Com o sistema de câmaras montado dessa forma, somente a câmara de introdução é exposta à atmosfera para introdução ou retirada de substratos/amostras, reduzindo a contaminação da câmara de crescimento (que está em constante bombeamento).

2.1.2 - Crescimento do Filme

O crescimento por MBE acontece longe do equilíbrio termodinâmico e, dessa forma, os processos cinéticos na superfície do filme são fundamentais no ordenamento atômico resultante[56]. Algumas características da dinâmica de crescimento pela técnica de MBE são observadas monitorando as variações da intensidade do padrão RHEED. Essa técnica é sensível apenas à superfície da amostra, apresentando um padrão de difração bi-dimensional composto de várias franjas de difração. A intensidade das franjas que formam o padrão RHEED oscila imediatamente após o início do crescimento de uma forma atenuada e progressivamente, de acordo com as condições de crescimento⁹ e do ângulo de incidência do feixe eletrônico sobre a superfície. Essas oscilações são resultado da variação de rugosidade da superfície da amostra durante o crescimento bidimensional e com certa taxa de nucleação[54, 55].

A intensidade da franja especular formada é proporcional à refletividade da superfície: antes do crescimento, a superfície é pouco rugosa e possui refletividade máxima, o crescimento de uma monocamada diminui a refletividade pela formação de ilhas bidimensionais na superfície, passando por um mínimo quando meia camada é

⁹ Temperatura do substrato, fluxo de arsênio, fluxo de gálio, etc.

formada (rugosidade máxima). Um novo máximo de intensidade é atingido quando uma nova monocamada é completa, como é visto na Fig. 11, a seguir. A partir da medida do tempo entre dois máximos, pode ser determinada a velocidade de crescimento do filme fino, que é controlada pelo fluxo de Ga que atinge o substrato[54].

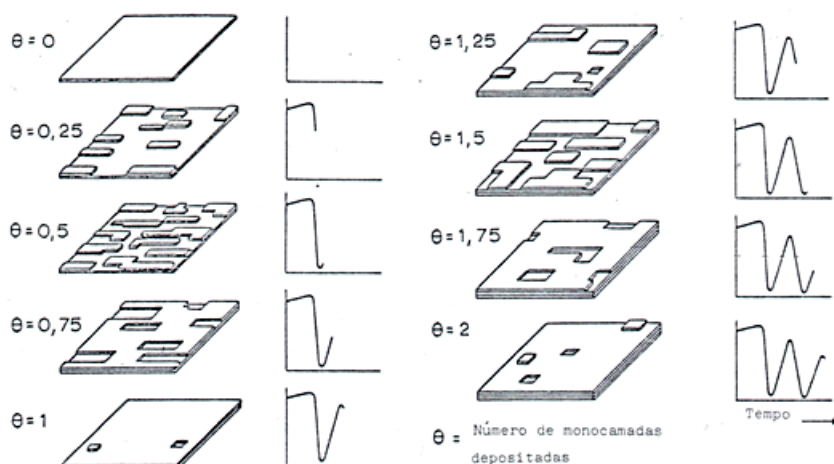


Fig. 11: Crescimento bidimensional e variação da intensidade do padrão Rheed. Adaptado de [55] pág.3-13.

As amostras compostas de As e Ga podem ser crescidas em uma grande faixa de temperatura do substrato: o limite de crescimento de filmes de GaAs em altas temperaturas é o da evaporação congruente do GaAs a $T = 625\sim 635^{\circ}\text{C}$ [54, 57], enquanto que para temperaturas abaixo de 490°C as propriedades elétricas e ópticas dos filmes são drasticamente comprometidas. Porém, amostras de GaAs podem ser crescidas a temperaturas tão baixas como 300°C [58, 59]. A temperatura no substrato precisa ser controlada precisamente, pois qualquer variação pode fazer com que as moléculas de arsênio ou gálio sejam desorvidas da superfície da amostra, influenciando assim diretamente o coeficiente de agregação (*sticking coefficient*) dos materiais.

Para o crescimento dos filmes de GaAs podem ser usados feixes de As_2 ou As_4 , dependendo do tipo de célula de evaporação e da temperatura utilizada. No caso das espécies As_2 e Ga, as moléculas de As_2 primeiro são adsorvidas num estado inicial fracamente ligado e, se durante o curto tempo de vida, encontrarem átomos de Ga livres na superfície, ocorrerá uma dissociação da molécula de As_2 e adsorção química definitiva. Já para as espécies As_4 e Ga, as moléculas de As_4 são adsorvidas num estado inicial móvel que requer uma energia de ativação de 0.25eV para migração[54]. Neste caso, duas moléculas de As_4 precisam de átomos de Ga adjacentes para dissociar e serem adsorvidas definitivamente, liberando outra molécula de As_4 ; portanto, o coeficiente de agregação para o As_4 nunca é maior que 0.5.

A incorporação de quantidades controladas de impurezas eletricamente ativas no filme em crescimento geralmente é feita através do uso de uma célula de evaporação contendo o elemento apropriado. As propriedades ópticas e elétricas do filme dependem, basicamente, de dois processos[4]: primeiramente, elas dependem do fluxo de impurezas incidente na interface de crescimento, do coeficiente de agregação e do tempo de vida na superfície; o segundo processo é o comportamento real da incorporação (por exemplo, a possibilidade de ocorrerem deslocamentos que

perturbem a morfologia do crescimento) e a atividade eletrônica do defeito (posição do nível de defeito na estrutura de bandas do material hospedeiro)[4].

Vamos agora considerar o crescimento de filmes finos de GaAs dopados com Mg. De acordo com o modelo de crescimento apresentado por Wood et al. [1], em uma superfície em crescimento onde chegam fluxos de As_4 , Ga e Mg, um átomo incidente de Mg deve ser desorvido com um tempo característico γ_s ou ser incorporado na camada epitaxial do filme. Uma espécie tem tempo de vida de aproximadamente 1s na superfície (para condições típicas de crescimento por MBE) e, durante esse tempo, um átomo visita cerca de 10^6 sítios antes de ser incorporado[57]. Se esse tempo característico é longo comparado com o tempo de crescimento de uma monocamada, a probabilidade da incorporação será maior.

A variação da concentração instantânea de átomos de Mg, C_{Mg} , na superfície pode ser escrita como[1]:

$$\frac{dC_{Mg}}{dt} = J_{Mg} - D_0 C_{Mg} e^{-\frac{E_d}{k_B T}} - K' C_{Mg} J_{Ga}, \quad \text{Eq. 25}$$

onde J_{Mg} e J_{Ga} são os fluxos de Mg e Ga (respectivamente) que chegam à superfície em crescimento, E_d é a energia de ativação para o processo de desorção e k_B é a constante de Boltzmann. O segundo termo na expressão é a taxa de desorção do Mg na superfície em crescimento e o terceiro é a taxa de incorporação. O tempo característico se relaciona com a taxa de desorção da seguinte forma[1]:

$$\gamma_s^{-1} = D_0 e^{-E_d/k_B T}. \quad \text{Eq. 26}$$

Para crescimento em regime de crescimento estacionário, $dC_{Mg}/dt = 0$, resolvendo a Eq. 25 para C_{Mg} :

$$C_{Mg} = \frac{J_{Mg}}{K' J_{Ga} + D_0 e^{-\frac{E_d}{k_B T}}}. \quad \text{Eq. 27}$$

A taxa de incorporação é então dada por:

$$K' C_{Mg} J_{Ga} = \frac{K' J_{Ga} J_{Mg}}{K' J_{Ga} + D_0 e^{-\frac{E_d}{k_B T}}}. \quad \text{Eq. 28}$$

Supondo uma ionização completa¹⁰, a concentração de portadores p na amostra será então a taxa de incorporação dividida pela taxa de crescimento[1]:

$$p = \frac{\hat{p}}{1 + \frac{D_0}{K' J_{Ga}} e^{-\frac{E_d}{k_B T}}}, \quad \text{Eq. 29}$$

onde $\hat{p} = N_{Ga} J_{Mg} / J_{Ga}$ é a concentração de portadores máxima (N_{Ga} é a densidade de átomos de Ga no GaAs). Essa expressão deve ser válida independentemente da orientação cristalina do substrato escolhido para o crescimento da amostra[1].

Através da Eq. 26 ou da Eq. 29 é possível determinar a energia de ativação para o processo de desorção do magnésio na superfície do filme fino em

¹⁰ Cada átomo de Mg introduzido contribui com um buraco para banda de valência.

crescimento. Uma medida direta do tempo de dessorção pode ser feita observando o tempo necessário para o padrão RHEED da superfície em crescimento mudar para o padrão de superfície estabilizada em As[1, 60].

Os sítios disponíveis para a incorporação do Mg são diferentes em cada uma das orientações cristalinas(Fig. 12)[5, 61], portanto espera-se que a energia de ativação para o processo de dessorção na direção de crescimento (100) E_d^{100} seja diferente da energia de ativação para o crescimento na direção (111)B E_d^{111} .

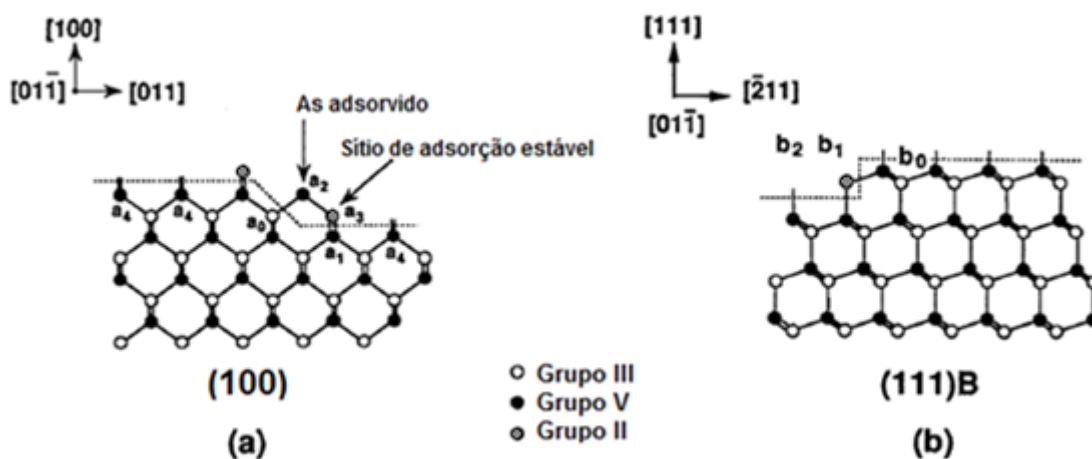


Fig. 12: Diagrama das superfícies em crescimento e os sítios disponíveis para a incorporação do Mg na direção (a) (100) e na direção (b) (111)B. Adaptado de [5].

A superfície estabilizada em As na direção (100) consiste de uma ligação pendente (um orbital sp^3 vazio) do átomo de Ga em a_0 e de duas ligações pendentes (orbitais sp^3 parcialmente cheios) dos átomos de As, em a_1 e a_4 . Se a pressão de As é suficientemente alta, a probabilidade da adsorção do átomo do grupo V em a_2 , ligado a uma ligação pendente do átomo a_0 , será grande. Assim a chance de dessorção de um átomo de Mg, incorporado no sítio a_3 é menor, pois ele estará ligado a três átomos vizinhos de As[5].

Na direção de crescimento (111)B estão disponíveis os sítios b_1 e b_2 . O sítio b_2 possui uma ligação pendente (orbital sp^3 do átomo de As em b_0). O sítio b_1 é mais estável com dois átomos de As vizinhos, com duas ligações sp^3 disponíveis.

2.2 - Fotoluminescência

Luminescência é um fenômeno de emissão de radiação eletromagnética pela matéria que é diferente da radiação emitida pelo corpo a certa temperatura. Esse tipo de radiação depende das particularidades do material[62]. Fotoluminescência é o processo de luminescência causada por bombardeamento de luz (UV, IR ou visível), em que o material absorve a radiação incidente e reemite fótons de menor energia[62]. Nesse caso, os fótons que promovem a excitação devem possuir energia maior que o *gap* do material[63].

Há dois processos de relaxação radiativos na fotoluminescência[62]: a fluorescência e a fosforescência. No primeiro processo, o elétron excitado relaxa diretamente para o estado fundamental emitindo fluorescência, processo que tem duração de algumas dezenas de nanossegundos, enquanto que, na fosforescência, o elétron excitado passa por um estado intermediário (*intersystem crossing*) de maior multiplicidade de spin (um tripleto, por exemplo)[62]. A transição para o estado fundamental ainda ocorrerá, mas com tempo de duração bem maior¹¹. Isso permite que a emissão de luminescência persista mesmo após o término da excitação externa (excitação com laser, por exemplo).

Em um semicondutor, elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução se a energia da radiação incidente $\hbar\omega$ for maior que o *gap* do material. Os elétrons e buracos excitados não permanecem nos seus estados excitados iniciais por muito tempo. Rapidamente relaxam para o fundo da banda de condução ou para o topo da banda de valência, de forma não radiativa. As taxas de transição para cada processo de recombinação são dadas pela regra de ouro de Fermi.

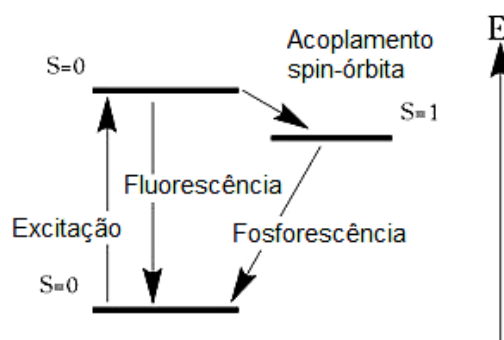


Fig. 13: Diagrama de energias para ilustrar a diferença entre os processos de fluorescência e fosforescência. O estado intermediário indicado é um estado tripleto de uma molécula, na qual a degenerescência é aberta pela interação spin-órbita para os estados com spin total igual a um.

¹¹ O tempo de vida médio de um estado tripleto varia de alguns milissegundos até horas para alguns compostos.

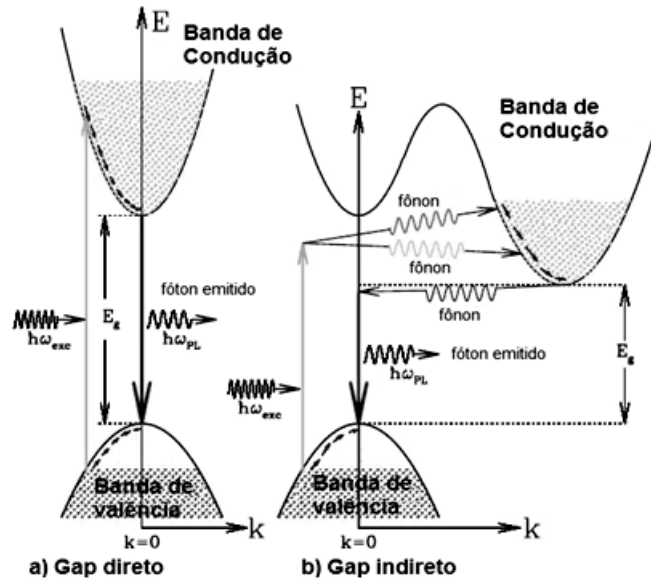


Fig. 14: Diagrama esquemático dos processos envolvidos na fotoluminescência. a) material de *gap* direto e b) material de *gap* indireto, como o topo da banda de valência não coincide com o fundo da banda de condução, é necessário emitir ou absorver um fônon para conservar momento e energia no processo. Adaptada de[64].

Quando o elétron (buraco) finalmente chega ao fundo da banda de condução (topo da banda de valência), o par elétron-buraco pode recombinar radiativamente, emitindo um fóton (luminescência), ou não radiativamente¹², transferindo a energia do elétron para impurezas ou defeitos no material ou ainda para ligações pendentes na superfície[64]. Esses diferentes mecanismos de recombinação são competitivos e o processo dominante resulta da otimização de muitos parâmetros[63]. Os processos de absorção dos fótons e de recombinação radiativa estão representados na Fig. 14, onde $\hbar\omega$ é a radiação incidente e $\hbar\omega_{PL}$ é a radiação emitida pelo material.

Um elétron livre na banda de condução pode interagir com um buraco livre na banda de valência para formar um par elétron-buraco, chamado de éxciton[35]. Essa interação pode se mover pelo cristal e transportar energia, mas não carga (o par é neutro). Um elétron e um buraco livres são criados sempre que um fóton com energia igual ou maior que o *gap* de energia do material é absorvido. Essa condição é diminuída pela energia para a formação de um éxciton livre, que é $(4.20 \pm 0.03)meV$ para o GaAs puro[65].

¹² Não radiativamente aqui significa apenas recombinação com emissão de fótons com frequência fora da faixa observada.

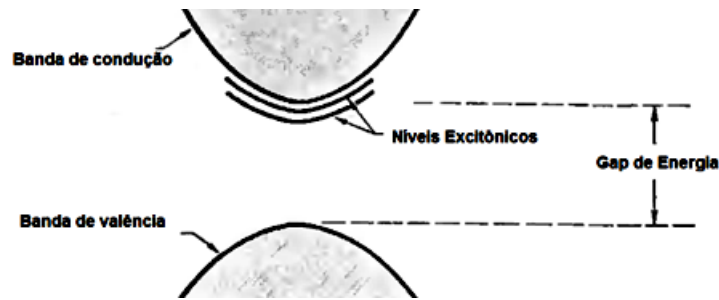


Fig. 15: Níveis excitônicos formados logo abaixo da banda de condução. Os níveis de energia de um par elétron-buraco são iguais aos do átomo de hidrogênio, com o raio atômico substituído pelo raio do éxciton e a massa do núcleo substituída pela massa reduzida formada com as massas efetivas do buraco e do elétron nas respectivas bandas. Adaptada de [35] pág. 315.

2.2.1 - Medindo espectro de fotoluminescência em semicondutores

A fotoluminescência é uma das mais sensíveis técnicas de análise pós-crescimento de amostras semicondutoras, capaz de detectar facilmente concentrações de impurezas da ordem de 10^{15} cm^{-3} [66]. Sendo não destrutiva e não necessitando a introdução de contatos para investigar a estrutura eletrônica de materiais [66, 67], hoje é aplicada não só para estudar materiais semicondutores volumétricos, mas também para o estudo de interfaces, nanoestruturas e os processos de crescimento nos quais essas estruturas se cristalizam [67].

A fotoluminescência é, em geral, uma técnica muito conveniente, necessitando apenas de uma fonte de radiação adequada para excitar o material, um espectrômetro e um detector adequado para radiação emitida pela amostra [67]. Geralmente um feixe de laser é incidido sobre a amostra, onde parte dessa radiação é absorvida (fotoexcitação). Esse excesso de energia é eliminado reemitindo um fóton ou através de processos dissipativos na amostra. O espectro de fotoluminescência emitido pela amostra traz consigo informações diretas e indiretas de várias propriedades importantes do material [63, 66-68]. A energia do fóton emitido diz respeito à diferença de energia entre os níveis envolvidos na recombinação radioativa e a intensidade do sinal traz informações da parcela da energia absorvida que está sendo utilizada nos processos radiativos (eficiência quântica) [67].

A geometria de um experimento de fotoluminescência é mostrada na Fig. 16. Lentes são utilizadas para focalizar o laser na superfície da amostra e para coletar a luminescência [66]. Também é necessária a utilização de um filtro na entrada do espectrômetro que elimine a fração do feixe do laser refletido pela amostra, já que o feixe de laser é muito mais intenso do que a luminescência da amostra.

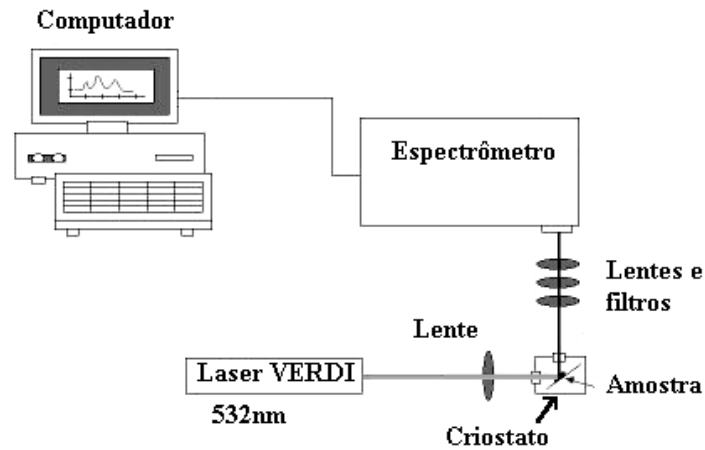


Fig. 16: Diagrama esquemático de uma montagem experimental para obtenção de espectro de PL. Um laser é focado sobre a amostra para excitar os portadores de carga que, ao recombinarem radiativamente emitem luminescência. A luz emitida pela amostra é analisada utilizando um espectrômetro ligado a um computador.

Alguns mecanismo de recombinação radiativos estão representados na Fig. 17. A transição chamada de C-V é a recombinação de um buraco na banda de valência com um elétron na banda de condução, emitindo radiação com frequência $\hbar\omega_{PL} = E_G$. Transição CA¹³, indicada nessa figura, envolve um elétron livre na banda de condução recombinando radiativamente com um buraco ligado ao aceitador, emitindo um fóton de energia E_{CA} dada por[67]:

$$E_{CA} = E_g - E_a, \quad \text{Eq. 30}$$

onde E_g é a energia do *gap* e E_a a energia de ativação do defeito¹⁴. Se o *gap* do material é conhecido, medir a energia dessa transição é uma boa maneira de determinar a energia de ativação do defeito. Geralmente, a captura por vários níveis de impureza ocorre mais rapidamente que uma transição CV, portanto, a eficiência dessa última será pequena[63].

A Fig. 17 mostra algumas das transições mais comuns em um semiconductor dopado e as atribuições de cada uma delas.

¹³ Também conhecida como e-A (elétron livre-Aceitador) na literatura.

¹⁴ Energia necessária para que o defeito libere um buraco para a banda de valência.

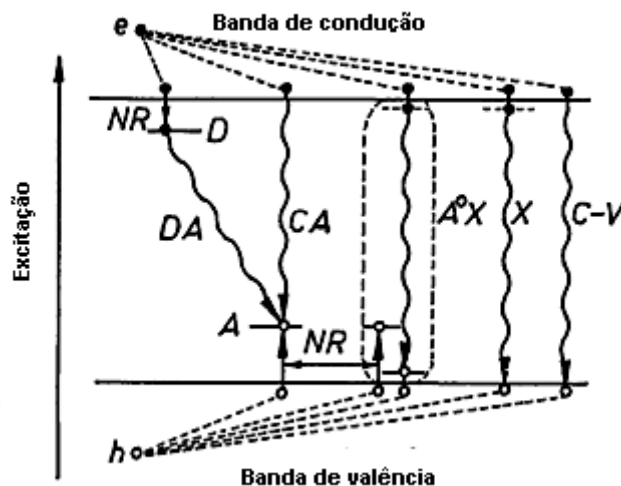


Fig. 17: Transições comuns em um semicondutor dopado. As transições radiativas indicadas são: DA é uma transição doador-aceitador, CA (também chamada de e-A) é uma transição da banda de condução para o aceitador, A°X é uma transição de um nível excitônico para um aceitador neutro, X é a recombinação de éxciton livres e C-V é a transição da banda de condução para valência (*gap*). Os processos não radiativos estão indicados por NR. Adaptada de[67] pág. 205.

Outro mecanismo de recombinação importante envolve um elétron ligado ao doador e um buraco preso a um aceitador (DA). Os centros doadores e aceitadores podem estar distantes na rede. O espectro consiste de uma série de linhas finas (cada linha correspondendo a uma separação permitida por par) e de uma banda larga em energias baixas. Esse processo tem baixa eficiência devida à pequena superposição das funções de onda[63]. Porém, em baixas temperaturas todos os portadores estão congelados ou são rapidamente capturados por doadores ou aceitadores, de forma que restam apenas alguns poucos portadores de carga livres. Assim as transições DA tem pouca concorrência e tornam-se mais significativas[63].

Transições envolvendo éxcitons se tornam mais significantes em baixas temperaturas, quando a maioria dos portadores existe como éxcitons livres em equilíbrio térmico com os portadores livres. Os éxcitons devem decair apenas após serem capturados por um defeito pontual, dando origem às linhas no espectro que dependem da energia de ligação do éxciton com a armadilha que o capturou[63].

Quando há defeitos aceitadores ou doadores rasos na amostra, a energia de localização do éxciton é de apenas alguns meV. Em baixas temperaturas, éxcitons e portadores de carga são capturados principalmente por centros radiativos. Em temperaturas suficientemente grandes, os mecanismos de recombinação não radiativos são ativados, diminuindo a probabilidade de uma recombinação radiativa de éxcitons livres ou ligados, que resulta na diminuição da intensidade da luminescência. Para alguns defeitos, a intensidade cresce inicialmente com o aumento da temperatura (para uma faixa de baixas temperaturas), seguida de uma extinção gradual.

Alguns desses processos de recombinação não radiativos estão ilustrados na figura a seguir, onde estão representados alguns esquemas de energia para um dado defeito doador em (a) e (b) e um defeito aceitador em (c). $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são o estado

fundamental e excitado do defeito, respectivamente. A banda FX é uma banda onde éxcitons movem-se livremente, E_i representa a diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental e E_{bx} , entre o estado fundamental e a banda. Em (b), a banda de condução é considerada, ao invés da banda excitônica e em (c), a banda de valência. Quando o éxciton não é liberado completamente, apenas um buraco ou elétron é liberado do defeito, a banda excitônica é substituída pela banda de valência ou condução (respectivamente).

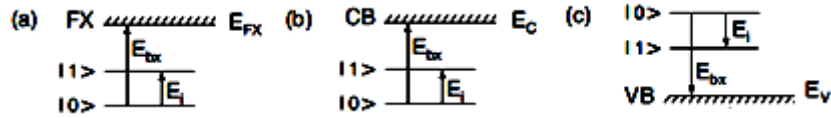


Fig. 18: Diagramas esquemáticos de níveis de energia para portadores de carga e níveis excitônicos localizados em um dado defeito. (a) excitação térmica de um éxciton ligado; (b) emissão térmica do elétron ligado; (c) emissão térmica do buraco de menor energia de ligação. Adaptada de [69].

Esses processos de recombinação não radiativos competem com os processos radiativos. Aumentando a temperatura, mais desses mecanismos são ativados e, dessa forma, a dependência da intensidade da PL com a temperatura pode ser modelada pela seguinte expressão[69-71]:

$$I(T) = I_0 \left[1 + \sum_i c_i e^{-\frac{E_i}{kBT}} + c_{bx} T^{1.5} e^{-\frac{E_{bx}}{kBT}} \right]^{-1}, \quad \text{Eq. 31}$$

onde $c_{bx} T^{1.5}$ é a densidade efetiva de estados na banda e c_{bx} é um parâmetro de ajuste[71]. Os coeficientes c_i representam a razão entre os fatores de degenerescência entre o estado excitado e fundamental[69]. Os termos do somatório em i descrevem a promoção do portador de carga para uma série de níveis discretos de energia E_i (em relação ao nível fundamental do centro), enquanto que o último termo da expressão entre colchetes representa a promoção do éxciton ligado para a banda excitônica ou do portador de carga para a banda de condução ou de valência, respectivamente.

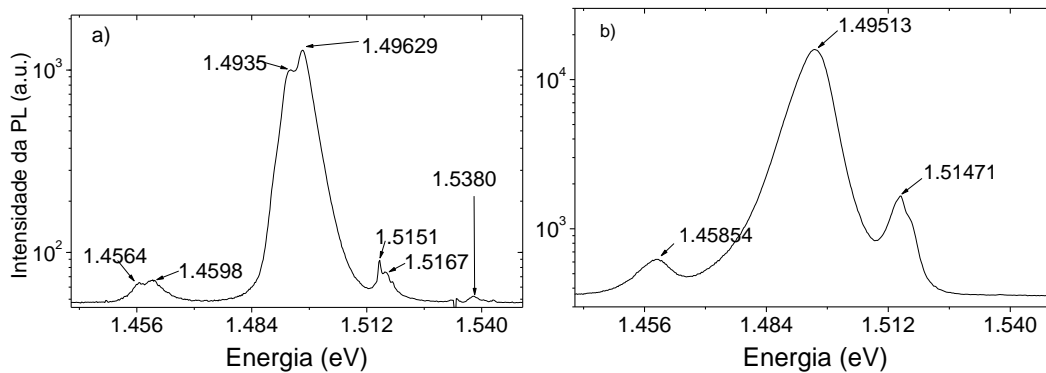


Fig. 19: Substratos de a) GaAs(100) b) GaAs(111)B. espectros obtidos a temperatura de 10K, com bombardeamento por laser VERDI a 532nm, com potência de 0.17mW na superfície da amostra.

Um espectro de PL¹⁵ para um substrato de GaAs(100) e para um substrato de GaAs(111)B podem ser vistos na Fig. 19. Obtidos no Laboratório de Fotônica do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, os substratos utilizados são os mesmos que foram usados nos crescimentos apresentados nesse trabalho. Por se tratar de substratos os picos mais intensos correspondem a transições associadas a impurezas de carbono [69, 72]. Para baixas energias a emissão de luminescência é devida a recombinação de defeitos profundos. A transição correspondente ao *gap* fundamental (CV) pode ser vista em 1.5151eV para a direção (100) e em 1.5147eV para (111)B.

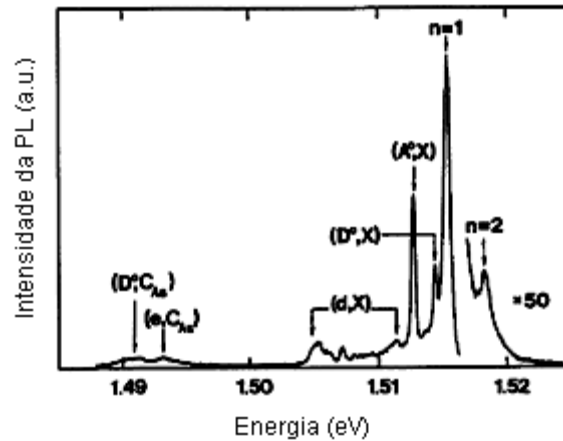


Fig. 20: Espectro de PL medido a $T=2K$ de uma amostra de GaAs de alta qualidade, crescida por MBE. $n = 1$ e $n = 2$ são os estados fundamental e excitado do éxciton livre; (D^0,X) éxciton ligado a um doador neutro; (A^0,X) éxciton ligado a aceitador neutro; (e,C_{As}) elétron livre para defeito de carbono; (D^0,C_{As}) doador para defeito de carbono aceitador. Retirado de [72].

Como pode ser visto na Fig. 20, o espectro de PL do GaAs a baixas temperaturas pode ser dividido em três regiões[69, 72]: para energias entre E_G e $E_G - 10 \sim 15 meV$ são dominantes as recombinações envolvendo éxcitons livres e éxcitons ligados a impurezas e defeitos, além de transições envolvendo elétrons ligados e buracos livres. Para energias entre $25 \sim 45 meV$ abaixo do *gap*, os processos de recombinação envolvendo aceitadores rasos caracterizam a PL. Para energias menores que $E_G - 45 \sim 50 meV$, os processos de recombinação associados a defeitos profundos estão presentes[72].

2.3 - Efeito Hall

Descoberto em 1878 por E. H. Hall, enquanto trabalhava em sua tese de doutorado[73], o efeito Hall é o aparecimento de uma tensão transversal em um condutor submetido a um campo magnético não paralelo a direção do fluxo de

¹⁵ Abreviação do inglês *photoluminescence*.

corrente aplicada nele. Desde então, medidas de efeito Hall e resistividade em diferentes temperaturas tem papel importante na investigação das propriedades de semicondutores como o germânio, silício, arseneto de gálio, entre outros[74].

Começando com uma discussão rápida das equações envolvidas, chegaremos a informações de grande importância sobre a amostra, como a concentração de portadores de carga n_H e a mobilidade dos portadores Hall μ_H .

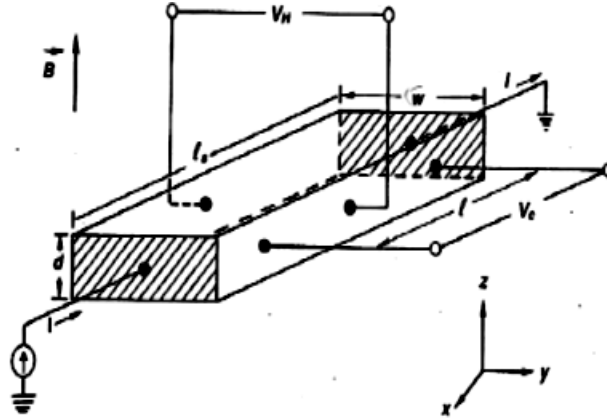


Fig. 21: Amostra de comprimento l , largura w e espessura d em formato de barra Hall, com as conexões para realização de medidas de efeito Hall. Nesse tipo de experimento, passa-se uma corrente I na direção indicada e mede-se a tensão Hall V_H , que surge ao submeter a amostra a um campo magnético constante \mathbf{B} perpendicular ao plano da amostra e a corrente I . Retirado de[75] pág.2.

Considere uma amostra no formato de uma barra, com as dimensões indicadas na figura, assumindo que os portadores de carga são elétrons viajando com velocidade v , na direção x . Quando o campo magnético \mathbf{B} na direção z é aplicado sobre a amostra, de acordo com a lei de Lorentz, esses elétrons sofrerão uma deflexão na direção y devido à componente:

$$F_y = [-e\vec{v} \times \vec{B}]_y = ev_x B_z. \quad \text{Eq. 32}$$

A carga eletrônica começa a se acumular na face $y +$ da amostra, criando um campo elétrico E_y que compensa os efeitos da força de Lorentz. A quantidade medida nesse experimento é E_y enquanto a densidade de corrente na direção x ($j_x = -nev_x$) e o campo magnético \mathbf{B} são controlados externamente. O coeficiente Hall R_H é definido usando a razão dessas quantidades, da seguinte forma:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = -\frac{1}{ne}. \quad \text{Eq. 33}$$

Através do coeficiente Hall podemos obter a mobilidade Hall¹⁶ da seguinte forma:

$$\mu_{Hall} = -\frac{1}{ne}(-ne)\mu_{Hall} = -\sigma R_H. \quad \text{Eq. 34}$$

¹⁶ Mobilidade dos portadores de carga inferida por experimento de efeito Hall.

Onde n é a concentração de portadores e σ é a condutividade, que pode ser obtida através do inverso da medida da resistividade.

2.3.1 - Efeito Hall em semicondutores

Em um material semicondutor onde pode haver tanto portadores de carga positivos (buracos) quanto negativos (elétrons), portanto, a expressão Eq. 33 deve ser modificada.

Considere uma amostra Hall onde n é a concentração de portadores de carga negativa, μ_n é a mobilidade desses portadores, p é a concentração de buracos e μ_p é a mobilidade deles no material. Submetido ao campo magnético \vec{B} , tanto buracos quanto elétrons sofrerão a ação da mesma força de Lorentz¹⁷, portanto, os dois tipos de portadores irão se acumular no mesmo lado da amostra. Dessa forma, a magnitude da força será diferente, já que a velocidade de *drift* $v = \frac{\mu}{q} F$ dos portadores é diferente (as mobilidades são diferentes).

Se os buracos viajam com velocidade v_{hx} e os elétrons com velocidade v_{ex} a força de Lorentz sentida pelos buracos será:

$$F_{hy} = eE_y - ev_{hx}B. \quad \text{Eq. 35}$$

Colocando na expressão a velocidade de *drift* dos buracos na direção y e substituindo $v_{hx} = \mu_h E_x$:

$$\frac{v_{hy}}{\mu_h} = E_y - \mu_h E_x B. \quad \text{Eq. 36}$$

Usando o fato de que na direção y a densidade de corrente é nula, $pv_{hy} = -nv_{ey}$ e usando essa relação em Eq. 36:

$$E_y = \frac{BE_x(p\mu_h^2 - n\mu_e^2)}{(n\mu_e + p\mu_h)^2} = \frac{BJ_x(p\mu_h^2 - n\mu_e^2)}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2}. \quad \text{Eq. 37}$$

Pela definição do coeficiente Hall, temos:

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2} = \frac{p - nb^2}{e(p + nb)^2}, \quad \text{Eq. 38}$$

onde $b = \frac{\mu_e}{\mu_h}$.

Nas próximas seções nos dedicaremos a desenvolver as equações para realizar as medidas de efeito Hall e resistividade de amostras com formato arbitrário, utilizando o método de Van der Pauw de quatro pontos.

¹⁷ Com mesmo sentido, pois os buracos movimentam-se em sentido contrário aos elétrons.

2.3.2 - Medindo Resistividade Pelo Método de Van der Pauw

O método de Van der Pauw é usado para realizar medidas das propriedades elétricas de amostras com formato arbitrário eliminando ou reduzindo erros experimentais, como os introduzidos por desalinhamento de contatos, desde que as seguintes condições sejam satisfeitas[74, 76]:

1. Os contatos estejam na periferia da amostra;
2. Os contatos sejam suficientemente pequenos;
3. A amostra é homogênea na espessura;
4. A superfície da amostra não possui buracos isolados.

Com esses critérios satisfeitos, é verdade que em uma amostra com contatos M, N, O e P[74, 76]:

$$e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,OP}} + e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{NO,PM}} = 1. \quad \text{Eq. 39}$$

onde $R_{MN,OP}$ é a resistência obtida quando se passa corrente através dos contatos M-N e mede-se a queda de tensão entre os contatos O-P, de forma análoga para $R_{NO,PM}$ é definida.

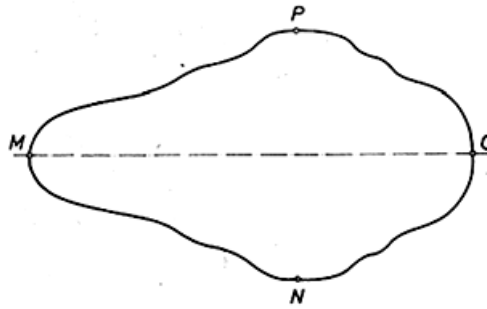


Fig. 22: Amostra de forma arbitrária com contatos pontuais MNOP na periferia. Retirado de[74].

Resolvendo Eq. 39 para ρ obtemos a expressão:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} f \left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right), \quad \text{Eq. 40}$$

onde f é função apenas da razão entre as resistências e é solução da equação:

$$e^{-\ln 2 / f} \cosh \left[\frac{\left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right) - 1}{\left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right) + 1} * \frac{\ln 2}{f} \right] = \frac{1}{2}. \quad \text{Eq. 41}$$

A Eq. 40 determina a resistividade de um material em função das resistências $R_{MN,OP}$ e $R_{NO,PM}$ e a espessura d da amostra, que podem ser medidas em

laboratório facilmente. A função f , além de ser um fator de correção geométrico para o alinhamento dos contatos, dá uma idéia da homogeneidade do filme. Se a razão entre as resistências é próxima de 1, essa função aproxima-se da unidade, indicando que a amostra é homogênea.

Para mostrar a veracidade da expressão Eq. 39, primeiro vamos analisar uma geometria mais simples, onde os contatos estão alinhados, e depois mostraremos que a expressão é válida para uma geometria arbitrária.

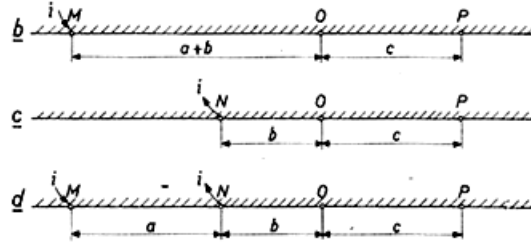


Fig. 23: Amostra com contatos alinhados. Retirada de[74].

Considere uma amostra plana infinita, com espessura d e resistividade ρ , com os contatos separados como no caso (b) da Fig. 23, para essa situação a diferença de potencial entre os contatos O e P , separados por uma distância c pode ser escrita como:

$$\Delta V_{OP} = - \int_O^P E dl = - \int_O^P \rho J dl = - \rho \int_{a+b}^{a+b+c} \frac{I}{2\pi r d} dr = - \frac{I\rho}{2\pi d} \ln \frac{a+b+c}{a+b}. \quad \text{Eq. 42}$$

Agora, para uma amostra plana infinita com os contatos como na situação Fig. 23c, similarmente, ΔV_{OP} pode ser escrita como:

$$\Delta V_{OP} = - \rho \int_b^{b+c} \frac{-I}{2\pi r d} dl = \frac{\rho I}{2\pi r d} \ln \frac{b+c}{b}. \quad \text{Eq. 43}$$

Combinando os dois casos, ΔV_{OP} para a configuração indicada em Fig. 23d fica:

$$\Delta V_{OP} = \frac{I\rho}{2\pi r d} \ln \frac{(a+b)(c+b)}{b(a+b+c)}. \quad \text{Eq. 44}$$

Para o caso onde os contatos estão colocados na borda da amostra, ou seja, um semi-plano infinito essa diferença de potencial é multiplicada por dois[74, 76].

$$\Delta V_{OP} = \frac{I\rho}{\pi r d} \ln \frac{(a+b)(c+b)}{b(a+b+c)}. \quad \text{Eq. 45}$$

Dividindo ΔV_{OP} pela corrente I aplicada, obtemos a resistência $R_{MN,OP}$:

$$R_{MN,OP} = \frac{\rho}{\pi r d} \ln \frac{(a+b)(c+b)}{b(a+b+c)}. \quad \text{Eq. 46}$$

De forma completamente análoga, é possível obter a resistência $R_{NO,PM}$:

$$R_{NO,PM} = \frac{\rho}{\pi r d} \ln \frac{(a+b)(c+b)}{ac}. \quad \text{Eq. 47}$$

Com simples substituição dessas duas expressões, é fácil constatar que Eq. 39 é verdadeira.

A seguir, para mostrar a validade da expressão para uma amostra de geometria arbitrária, usaremos técnicas de mapeamento conforme para campos bi-dimensionais no plano complexo para mapear funções analíticas, definidas no plano t , no plano z [77, 78], ambos mostrados na Fig. 24.

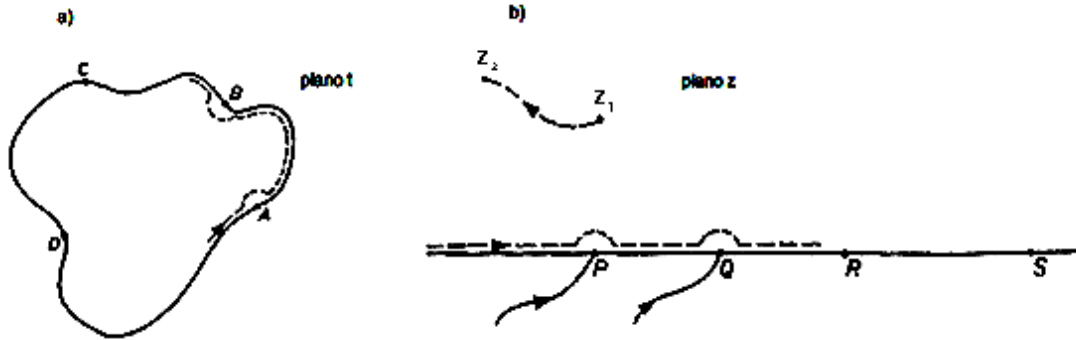


Fig. 24: a) Amostra com forma arbitrária sobre o plano complexo t ; b) Amostra com contatos alinhados no plano z complexo. Adaptada de[76].

Considere uma amostra de forma arbitrária, posicionada sobre o plano complexo (Fig. 24a). Se o domínio t , definido pelo contorno da amostra, é simplesmente conexo e $t(z) = r(x, y) + is(x, y)$ analítica, sempre[74, 76-78] é possível encontrar uma função $w(z)$ que mapeia o plano t no plano $z+$ ($z > 0$ e o eixo real na Fig. 24b), e os pontos A, B, C e D no plano t são mapeados pelos pontos P, Q, R e S no plano $z+$.

Seja $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$, analítica no plano $z+$, escolhida tal que $u(x, y)$ seja o potencial na amostra. As funções u e v obedecem às relações de Cauchy-Riemann:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad \text{e} \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x} \quad \text{Eq. 48}$$

Ao caminhar do ponto z_1 até z_2 pelo caminho indicado na Fig. 24, a corrente que atravessa o caminho percorrido é dada por:

$$j_{z_1 z_2} = \frac{d}{\rho} \int_{z_1}^{z_2} E_n ds, \quad \text{Eq. 49}$$

onde E_n é o campo elétrico normal ao caminho. Se u representa o potencial, essa expressão pode ser reescrita na forma:

$$j_{z_1 z_2} = \frac{d}{\rho} \int_{z_1}^{z_2} -\frac{\partial u}{\partial y} dx + \frac{\partial u}{\partial x} dy = \frac{d}{\rho} \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy = \frac{d}{\rho} [v(z_2) - v(z_1)] \quad \text{Eq. 50}$$

Portanto se caminharmos sobre o eixo real, o valor de v mantém-se constante até que um dos contatos seja atingido. As integrais de caminho podem ser realizadas pelo teorema de resíduos para funções analíticas no plano complexo, para evitar a região dos contatos elétricos (pólos)[77, 78].

Seja $k(t) = l + im$ idêntica a $f(z(t))$, então, por definição, m permanece constante quando caminhamos sobre a borda da amostra no plano t ¹⁸. Ao passar pelo ponto A , o valor da integral é acrescido de $J\rho/d$ e subtraído do mesmo valor ao passar pelo ponto B (corrente entra em A e sai pelo contato B).

Se m no plano t possui a mesma interpretação que v no plano z , então l representará o potencial na amostra no plano t . Conseqüentemente, se escolhermos $\frac{J\rho}{d} = \frac{J'\rho'}{d'}$ (onde J' é a corrente aplicada na amostra, ρ' e d' são a resistividade e a espessura no plano t), as diferenças de potencial $V_D - V_C$ e $V_S - V_R$ serão iguais. Assim as quantidades:

$$\frac{J\rho}{d}R_{AB,CD} \quad \text{e} \quad \frac{J\rho}{d}R_{BC,DA} \quad \text{Eq. 51}$$

serão invariantes por uma transformação conforme¹⁹ que mapeie as funções definidas no plano t , no plano z +[74, 76-78].

Portanto fica provada a Eq. 39 para uma amostra de forma arbitrária que seja simplesmente conexa (sem buracos isolados). Assim, para determinar a resistividade de um material, através da Eq. 40, são necessárias apenas duas medidas: uma para determinar a resistência $R_{MN,OP}$ e outra para $R_{NO,PM}$.

Uma montagem experimental utilizada para a medida de resistividade através do método de quatro pontos de Van der Pauw é mostrada a seguir. Os equipamentos necessários são multímetros e amperímetros com alta precisão, um porta amostra com contatos elétricos, um criostato adequado para realizar medidas em diversas temperaturas, um sistema de vácuo para o isolamento térmico do criostato, algumas fontes de tensão e corrente.

Todos os equipamentos são ligados a um computador onde uma rotina escrita em LabView, da National Instruments®, controla os equipamentos e mostra graficamente os dados experimentais. A rotina (desenvolvida por Emilson Viana Jr.) é responsável pela comunicação (através da interface GPIB) com o dispositivo chaveador que realiza as devidas conexões com a amostra e com as fontes de tensão e corrente. A rotina faz todas as permutações de contatos possíveis e para cada configuração registra os valores de tensão e corrente aplicados em cada par de contatos. Com esses valores e sabendo a espessura da amostra, obtém-se a resistividade de folha (*sheet resistivity*) da amostra através da média dos valores de resistividade para cada par de configurações de contatos permitidos.

¹⁸ No caminho traçado no plano z a parte imaginária de f é constante exceto onde há contatos.

¹⁹ Transformações conformes, por definição, preservam as formas das funções. As transformações apresentadas aqui são mais parecidas com transformações de Schwartz-Christoffel, que transformam domínios lineares em polígonos fechados. Seguindo as publicações de Van der Pauw, foi escolhido utilizar o mesmo nome utilizado por ele para os mapeamentos utilizados nas demonstrações apresentadas.

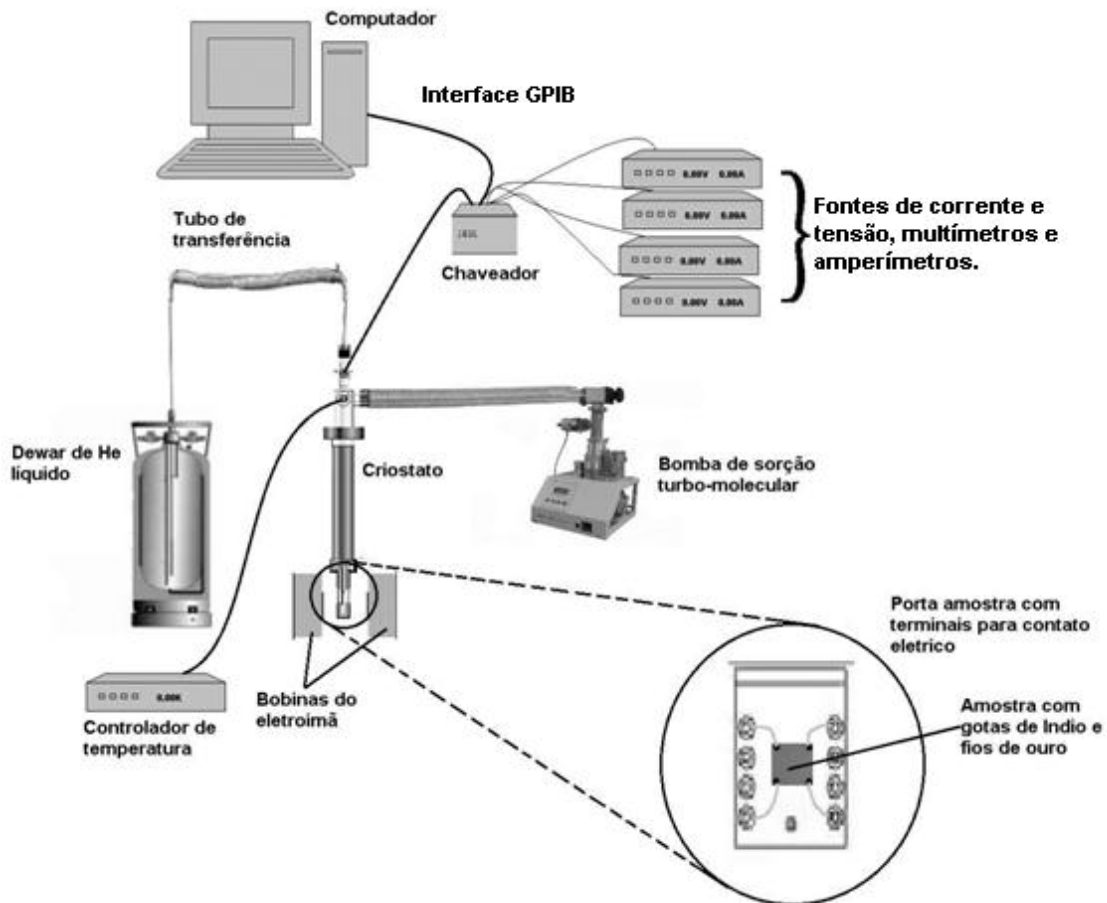


Fig. 25: Montagem experimental utilizada para medida de resistividade e efeito Hall. Para as medidas de resistividade o eletroímã permanece desligado. Todos dispositivos eletrônico de medidas (fontes, multímetros, amperímetros, etc) possuem uma interface GPIB e são conectados ao computador através dela.

As permutações de contatos elétricos possíveis para esse tipo de experimento estão mostradas a seguir:

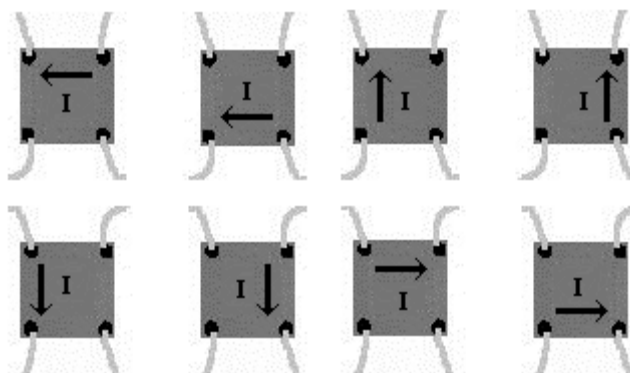


Fig. 26: Permutações de contatos possíveis para medida de resistividade. Como pode ser visto pela Eq. 40 e pela Fig. 22, é passada uma corrente no sentido indicado e os contatos restantes são usados para medir a tensão.

Realizando estas oito medidas de resistência, é possível determinar a resistividade da amostra com formato arbitrário, através da Eq. 40, eliminando erros provenientes de alinhamento de contatos.

2.3.3 - Medindo coeficiente Hall pelo método de Van der Pauw

O coeficiente Hall R_H pode ser facilmente obtido usando o método de medida de Van der Pauw realizando duas medidas elétricas[74, 76]. Considere uma amostra de espessura d , com contatos elétricos M , N , O e P posicionados na periferia da amostra, como indicado na Fig. 22.

Aplicamos uma corrente I no contato M e retirando-a no contato O , medindo a resistência $R_{MO,PN}$ sem a presença de campo magnético. Um campo magnético de intensidade B e uniforme é aplicado perpendicularmente a superfície da amostra e a variação no valor da resistência $\Delta R_{MO,PN}$ é medida. O coeficiente Hall é dado por:

$$R_H = \frac{d}{B} \Delta R_{MO,PN}. \quad \text{Eq. 52}$$

Sob a influência do campo magnético de intensidade B , os portadores de carga estão sujeitos a uma força $F = qvB$, perpendicular ao campo B e perpendicular às linhas de fluxo da densidade de corrente $J = vnq$. O efeito do campo magnético é equivalente a um campo elétrico

$$E_H = \frac{1}{nq} JB = R_H JB. \quad \text{Eq. 53}$$

A variação da diferença de potencial V_{PN} pode ser obtida integrando o campo E_T transversal, que aparece para compensar a ação da força de Lorentz, através do caminho $P \rightarrow N' + N' \rightarrow N$ (essa última parte não contribui para a integral).

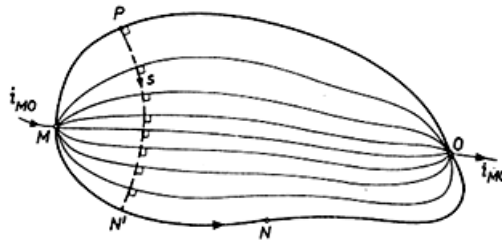


Fig. 27: Caminho de integração para determinar V_{PN} . O caminho pode ser dividido em dois trechos: $P \rightarrow N'$ e $N' \rightarrow N$. Retirada de[74].

$$\Delta V_{PN} = - \int_P^{N'} E_T dl = \int_P^{N'} E_H dl = \frac{R_H B i_{MO}}{d}. \quad \text{Eq. 54}$$

Medindo-se essa diferença de potencial, conhecendo a corrente i_{MO} , a espessura da amostra d e a intensidade do campo magnético B aplicado, o coeficiente Hall R_H é determinado.

A montagem utilizada para uma medida de efeito Hall é a mesma mostrada na Fig. 25, com a adição de uma fonte de tensão para alimentar as bobinas do eletroímã. O criostato é sempre posicionado de forma que o campo magnético produzido pelas bobinas seja perpendicular ao plano da amostra. Uma nova rotina de LabView é utilizada para realizar as permutações corretas para as medidas e aplicar as tensões e correntes necessárias. O único valor de entrada necessário é, novamente, a espessura da amostra. São feitas quatro medidas de tensão e corrente com campo magnético na direção $z+$ e quatro medidas de tensão com campo magnético na direção contrária, realizando uma média entre os valores obtidos para R_H .

As permutações possíveis de contatos para esse tipo de medida estão mostradas a seguir.

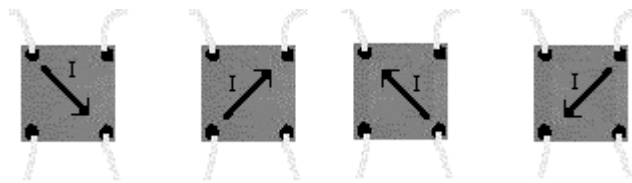


Fig. 28: Permutações possíveis dos contatos para medidas de efeito Hall. Em cada uma das situações está indicado o sentido da corrente e os dois contatos restantes são usados para medir a tensão Hall V_H na amostra. As quatro medidas são feitas para cada orientação de B .

Capítulo III:

Resultados experimentais e discussão

Passamos agora aos resultados experimentais, após a breve discussão realizada dos conceitos de física básica sobre os fenômenos observados em laboratório. Seguindo a ordem cronológica de realização dos experimentos, primeiro serão apresentados os resultados das medidas elétricas de efeito Hall e resistividade, realizadas pelo método de quatro pontos de Van der Pauw, seguidos de uma análise e discussão. Na sequência, todos os dados obtidos através dos experimentos de fotoluminescência serão apresentados e correlacionados com as medidas elétricas e com a extensa literatura existente para os filmes finos de GaAs crescidos por MBE e outras técnicas.

3.1 - Crescimento e morfologia das amostras



Fig. 29: Perfil dos filmes finos crescidos por MBE para o presente estudo. A espessura da camada de GaAs dopada com Mg é $d = 2.04\mu\text{m}$.

Foram crescidos 79 filmes finos de GaAs:Mg dopados tipo p usando o reator de MBE RIBER 2300RD (Fig. 10) com pressão residual da câmara de crescimento de $7 \cdot 10^{-9} \text{ torr}$, usando substratos de GaAs *Bayville* com orientações cristalinas (100) e (111)B prontos para crescimento epitaxial (*epi-ready*). Os substratos foram degaseificados a 300°C por 120 minutos em ultra-alto vácuo. Para reduzir a concentração de defeitos superficiais, antes do crescimento do filme fino de GaAs:Mg foi crescida uma camada de GaAs semi-isolante com espessura de $0.34\mu\text{m}$ a uma temperatura de crescimento de 610°C . Posteriormente, a temperatura de crescimento foi diminuída até o valor desejado para o crescimento do filme fino dopado com Mg, com taxa de variação da temperatura constante de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. A espessura dessa camada de GaAs crescida durante a diminuição da temperatura de crescimento é estimada em $0.17\mu\text{m}$.

O crescimento foi conduzido sob rotação do substrato (12 RPM) para homogeneizar a amostra. A pressão de fluxo de Ga $J_{\text{Ga}} = 6.4 \cdot 10^{-7} \text{ torr}$ e a pressão de fluxo de As_4 $J_{\text{As}_4} = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ torr}$ foram mantidas constantes durante todos os crescimentos. A taxa de crescimento do GaAs, para esse valor de J_{Ga} é de 1ML/s (calibrada com crescimentos anteriores). A pressão de fluxo de magnésio foi variada de $J_{\text{Mg}} = 6.3 \cdot 10^{-10} \text{ torr}$ até $J_{\text{Mg}} = 8.3 \cdot 10^{-9} \text{ torr}$ e a sua dependência com a temperatura da célula pode ser vista na Fig. 30 a seguir. Esses valores foram obtidos, com todos os outros obturadores fechados e subtraindo a pressão residual da câmara (medida antes da abertura do obturador da célula de Mg) pela pressão medida após a abertura do obturador do forno evaporador de Mg.

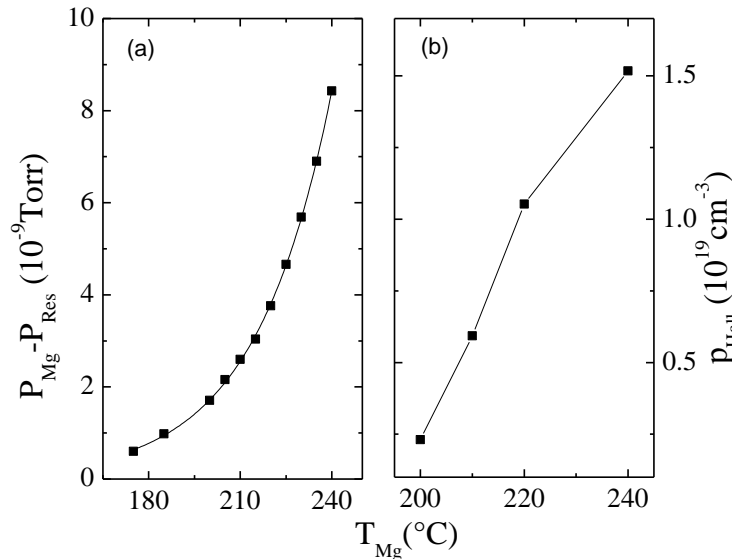


Fig. 30: (a) Pressão de fluxo de magnésio contra a temperatura da célula. A linha sólida é o melhor ajuste exponencial encontrado. (b) Concentração de portadores Hall para amostras crescidas a $T_G = 500^\circ C$ sobre substratos de GaAs(100) em função da temperatura da célula de Mg.

A temperatura do substrato durante o crescimento da camada de GaAs:Mg foi variada no intervalo de $T_G = 480^\circ C$ a $T_G = 625^\circ C$, enquanto a temperatura da célula evaporadora de magnésio foi variada na faixa de 200~240°C. Uma correlação direta[79] entre o fluxo de magnésio e a concentração de buracos nas amostras a temperatura ambiente está amplamente demonstrada nas Fig. 30b) e Fig. 35, onde (em cada uma delas) os filmes finos foram crescidos com condições de crescimento idênticas, exceto pela temperatura T_{Mg} do forno evaporador de Mg.

O padrão de difração RHEED foi utilizado para monitorar a reconstrução da superfície durante a desoxidação realizada antes do crescimento (sob fluxo de arsênio). Todas as amostras apresentaram padrão RHEED de reconstrução 2x4 de superfície estabilizada em As, antes do início do crescimento.

Foram crescidos filmes de espessura $d = 2.04\mu m$ para as amostras com concentração de portadores Hall da ordem de $10^{16} cm^{-3}$ e acima. Para as amostras menos dopadas, a espessura foi dobrada. A camada de depleção para amostras crescidas com menores concentrações de magnésio apresentou tamanho de mesma ordem da espessura do filme²⁰, tornando a medida de efeito Hall através da técnica de Van der Pauw impraticável sem o aumento da espessura.

Cada amostra recebeu uma etiqueta BHXXX(100) ou (111)B, com uma identificação do crescimento e a orientação cristalina do substrato utilizado para o crescimento. Essa etiqueta a acompanhou durante todas as medidas realizadas (em diversos laboratórios), para garantir que trocas acidentais não ocorressem.

A morfologia da superfície das amostras crescidas foi analisada utilizando um microscópio óptico Olympus. A grande maioria delas apresentou uma superfície

²⁰ Devido ao alto grau de compensação das amostras.

cristalina e espelhada, enquanto algumas apresentaram superfície fosca e manchada. Em estudos realizados para GaAs dopado com Ge[80] e Si[81] crescido por MBE, mesmo amostras crescidas a baixas temperaturas de substrato e altos níveis de dopagem não apresentaram alterações na morfologia da superfície[80].

O surgimento de algumas amostras com superfície manchada (12 amostras no total) deve ser atribuído a utilização de altas pressões de fluxo de Mg. Dessas amostras manchadas, 80% foram crescidas com a temperatura da célula evaporadora de magnésio $T_{Mg} \geq 220^{\circ}C$ (as mais altas utilizadas no presente estudo). A superfície dessas amostras apresentaram uma alta concentração de defeitos superficiais macroscópicos. O comportamento da incorporação de Mg com a temperatura da célula evaporadora é mostrado na Fig. 30, onde, em (b), a incorporação de Mg foge ao comportamento de crescimento exponencial [mostrado em (a)] apenas para o filme crescido com $T_{Mg} = 240^{\circ}C$ (amostra fosca), enquanto o comportamento é visto para os primeiros pontos (amostras cristalinas e espelhadas).

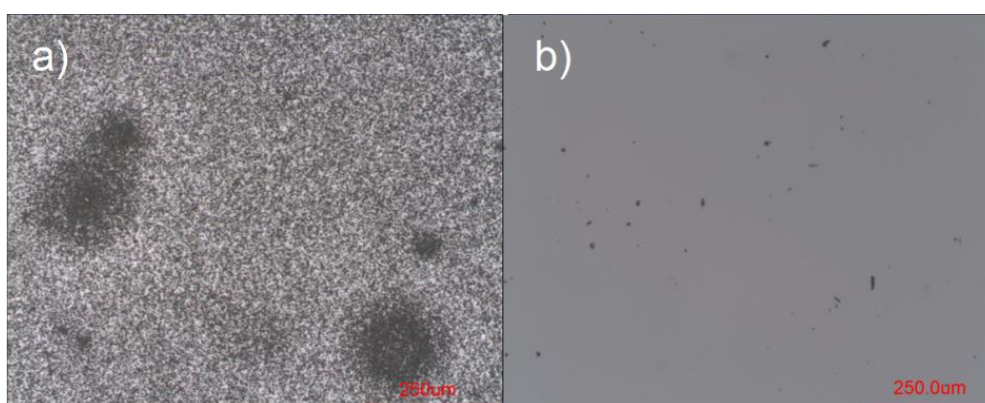


Fig. 31: a) Amostra BH1025 (111)B, imagem obtida com microscópio óptico. A amostra apresentou varias manchas em sua superfície fosca. b) Amostra BH1017 (111)B, imagem obtida com microscópio óptico: amostra de aspecto cristalino e superfície reflexiva.

3.2 - Medidas elétricas

A caracterização elétrica, através das medidas de efeito Hall e resistividade, pode fornecer informações consideráveis a respeito da qualidade das camadas epitaxiais, importantes para avaliar e controlar os parâmetros de crescimento usados para preparar amostras de alta qualidade epitaxial[67, 82].

As amostras crescidas foram clivadas em pequenos pedaços quadrados (com lado de tamanho entre 6~7mm) ou em forma de losangos²¹, para uma melhor acomodação no porta amostra a ser utilizado.

Após a clivagem, pequenas gotas de índio (com diâmetros da ordem de 1mm) foram colocadas nas extremidades das amostras com o auxílio de um ferro de

²¹ As amostras crescidas em substratos (111)B se clivaram preferencialmente nesse formato.

solda e em seguida foram aquecidas a 400°C durante 5 minutos em um forno tubular de quartzo de aquecimento resistivo LindenbergBlue (temperatura máx 1.100°C). Esse processo de difusão de Índio na região dos contatos da amostra é importante para evitar a formação de uma barreira Schottky na junção metal-semicondutor[81]. O processo é realizado sob atmosfera redutora, para evitar a oxidação dos contatos. Foram usados fios de ouro para as conexões no porta-amostra.

Para realizar as medidas de resistividade e efeito Hall a $T = 300K$ e a $T = 77K$, a amostra foi introduzida em um criostato de fluxo de He Oxford CF1200 (He/N₂). O controlador de temperatura Oxford ITC503 foi usado para monitorar a temperatura da amostra, inferida com um sensor de Ferro-Ródio, colocado na massa de cobre do porta-amostra e confirmada por um termopar de liga Chromel-Constantan, colocado próximo a amostra. As fontes de tensão Keithley 237 foram utilizadas para aplicar as diferenças de potencial e medir as correntes nas amostras.

Uma bomba de vácuo turbo-molecular Pfeiffer foi utilizada para atingir uma pressão residual da ordem de 10^{-7} torr. Um eletroímã capaz de gerar um campo magnético de 0.7T, na posição da amostra, foi utilizado para as medidas de efeito Hall. Como mostrado na Fig. 25 da seção 2.3.2.

As Tabela 4 e 3 do Apêndice A, apresentam os resultados encontrados através das medidas de efeito Hall e resistividade a temperatura ambiente (300K) para todas as amostras envolvidas nesse estudo. Para várias amostras foram realizadas medidas a $T = 77K$ e os resultados apresentaram comportamento semelhante ao das medidas em temperatura ambiente, porém um pouco mais dispersos. Por isso, os dados apresentados neste estudo mostram apenas os resultados obtidos a $T = 300K$.

Os filmes finos de GaAs dopados com Mg, em ambas as orientações (100) e (111)B apresentaram comportamento característico de amostras semicondutoras muito dopadas, com a mobilidade dos portadores de carga caindo drasticamente com o aumento da concentração de impurezas[1, 2, 60, 83].

Um coeficiente de incorporação eletrônico K_e dependente da temperatura, que se aproxima rapidamente da unidade quando a temperatura de crescimento se aproxima de 500°C, conforme sugerido por Wood et al. [1] e Kim et al. [84], foi confirmado para as amostras crescidas em substratos de GaAs com orientação (100) e para os filmes crescidos em substratos com orientação (111)B.

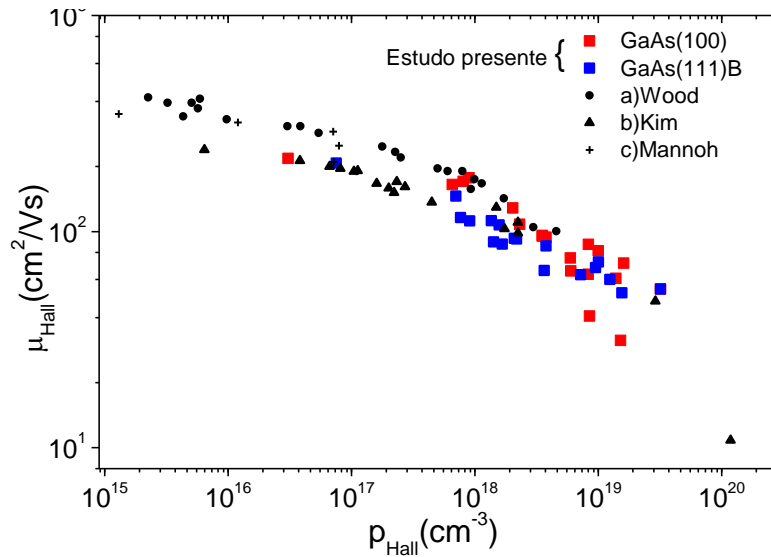


Fig. 32: Mobilidade Hall μ_{Hall} versus concentração de portadores Hall p_{Hall} , para os melhores crescimentos realizados nesse estudo. a) Wood et al.[1], b) Kim et al. [83] e c) Mannoh et al.[60].

Para compostos binários polares (assim como o GaAs), os principais mecanismos de espalhamento eletrônico são: espalhamento por interações polares com fônons ópticos, espalhamentos polares por fônons ativos piezo-eletricamente, espalhamento por deformações no potencial por fônons acústicos e espalhamento por impurezas ionizadas[4, 85]. O último mecanismo é geralmente importante em materiais de alta pureza a baixas temperaturas e a temperaturas mais altas, conforme o cristal vai se tornando mais impuro (pela incorporação de dopantes, por exemplo)[85]. A redução da mobilidade dos portadores, devida a impurezas ionizadas, com o aumento do nível de dopagem para as amostras apresentadas aqui, é similar ao comportamento já reportado para outras amostras de GaAs dopado tipo p crescidas por outros métodos[79].

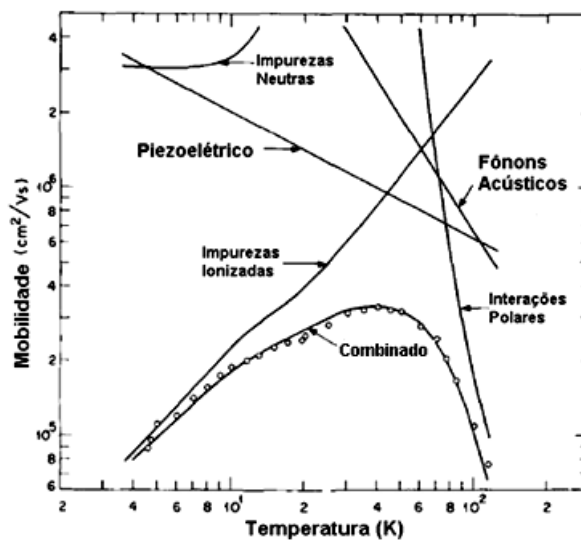


Fig. 33: Mecanismos importantes de espalhamento eletrônico. As curvas sólidas representam valores calculados para cada mecanismo, os círculos são valores medidos para um filme de GaAs de alta pureza. Adaptado de [82].

A mobilidade dos portadores de carga cai rapidamente com a diminuição da temperatura de crescimento T_G , devido ao aumento na concentração de portadores de carga (aumentando a probabilidade de ocorrerem espalhamentos por impurezas ionizadas) e a degradação das propriedades cristalinas do filme fino. Em condições de crescimento muito distantes das ideais para o crescimento do GaAs por MBE, o surgimento de defeitos cristalinos (como discordâncias, vacâncias, erros de empilhamento, entre outros) é mais provável[54, 67].

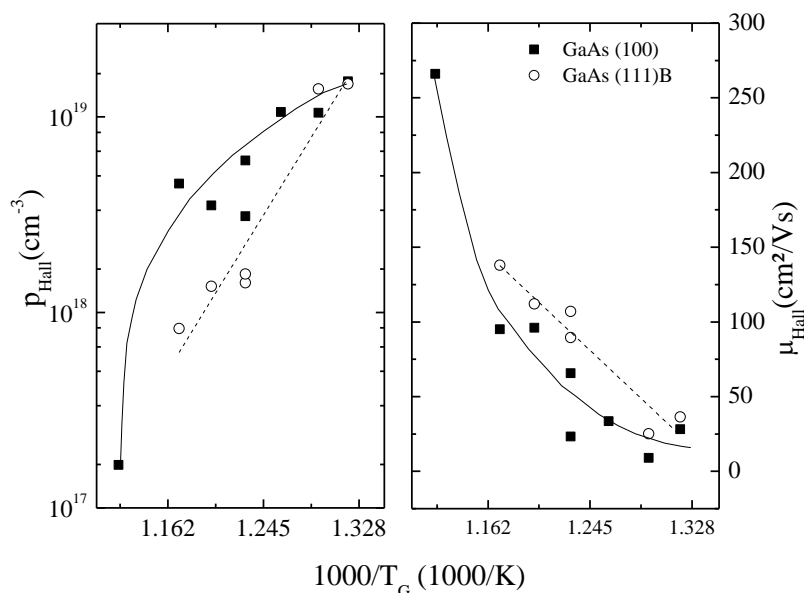


Fig. 34: Concentração de portadores e mobilidade Hall versus temperatura de crescimento para $T_{Mg} = 220^\circ C$. Maiores concentrações de magnésio incorporado na amostra aumentam a probabilidade de espalhamento dos portadores de carga por impurezas ionizadas, diminuindo a sua mobilidade. As linhas sólidas e pontilhadas são apenas guias para os olhos.

Mesmo que os filmes de GaAs permaneçam monocristalinos quando crescidos a baixas temperaturas de substrato ($T_G \lesssim 490^\circ C$) [86], tanto as propriedades da mobilidade dos portadores de carga majoritários quanto minoritários são deterioradas drasticamente. Medidas de mobilidade Hall, concentração de portadores, resistividade e intensidade da fotoluminescência em função da temperatura de crescimento foram realizadas por Murotani et al.[81] para GaAs dopado tipo n com Si e por Künzel et al.[80] para GaAs dopado tipo n com Ge. Para T_G abaixo de $450^\circ C$, os filmes se tornaram semi-isolantes. Com a diminuição da temperatura de crescimento foi observada uma alta densidade de níveis profundos em amostras crescidas por MBE sob condições semelhantes, atribuída a complexos envolvendo V_{Ga} [87]. A migração do Ga na superfície em crescimento depende da temperatura do substrato e da população relativa de As/Ga[4, 81], com a diminuição da temperatura do substrato a população relativa de As/Ga é aumentada, reduzindo a mobilidade dos átomos de Ga[55, 81]. Devido à presença dessas vacâncias, de impurezas residuais (carbono, por exemplo) e de outros defeitos cristalinos, um alto grau de compensação é esperado para as amostras crescidas a baixas temperaturas[80].

Nas amostras mostradas na Fig. 35, crescidas a $T_G = 485^\circ C$, os átomos de Mg, ao atingirem a superfície da amostra, possuem pouca mobilidade para buscar por

sítios livres para a sua incorporação. Dessa forma, a adsorção de magnésio atinge um ponto de saturação, a partir do qual o aumento do fluxo de material não aumenta a concentração da espécie no filme em crescimento. A saturação ocorre para concentrações em torno de $1.5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$, valor superior ao limite de solubilidade do Mg em GaAs, reportado para crescimentos por LPE ($1.39 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$)[88].

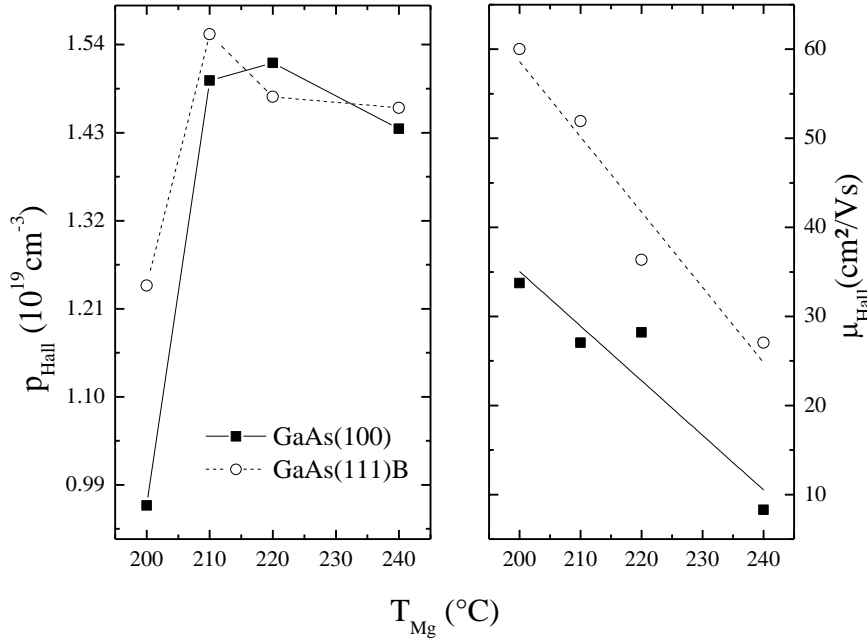


Fig. 35: Concentração de portadores Hall e Mobilidade Hall para amostras crescidas a $T_G = 485^\circ\text{C}$ (todas com superfície cristalina e espelhada). Uma rápida saturação ocorre para a incorporação de Mg ao aumentar a temperatura da célula evaporadora.

Seguindo o modelo de incorporação de Mg nos filmes finos crescidos por MBE, ajustando a Eq. 29 sobre os dados obtidos para a variação da concentração de portadores Hall com a temperatura de crescimento, a energia de ativação para o processo de dessorção do Mg na superfície em crescimento do GaAs para cada direção cristalina foi determinada (os dados e o ajuste podem ser vistos na Fig. 36, a seguir):

$$E_d^{100} = 1.2 \pm 0.2 \text{ eV} \quad \text{e} \quad E_d^{111B} = 2.2 \pm 0.2 \text{ eV}.$$

Esses resultados estão em boa concordância com os valores já reportados para filmes finos crescidos em substratos de GaAs(100). Wood et al.[1] mediram diretamente o tempo que leva para o padrão RHEED de uma superfície em crescimento de um filme de GaAs:Mg mudar para o padrão 2x4 de reconstrução de superfície estabilizada em As, após encerramento do fluxo de Mg. Esse tempo característico se relaciona com a E_d conforme a Eq. 26. Os valores obtidos dessa forma são mais confiáveis (pois se trata de uma medida direta) que os obtidos através do ajuste dos dados de medidas elétricas. Nesse estudo foram reportados $E_d = 2.5 \text{ eV}$, para reconstrução sem fluxo de As sobre a superfície e $E_d = 3.4 \text{ eV}$, para reconstrução da superfície sob fluxo de As. Em estudo semelhante ao apresentado aqui, Mannoh et al.[60], encontraram o valor de 1 eV para E_d^{100} , através da dependência da concentração de portadores com a temperatura do substrato (no intervalo de $T_G =$

600~780°C). Em estudo publicado sobre a reconstrução da superfície do GaAs na direção (111)A, Chadi et al. [61] encontrou que a formação de uma vacância de Ga em cada célula 2x2 permite que os átomos restantes relaxem, resultando numa redução na energia de 2.3eV. Esse resultado indica a presença de V_{Ga} na superfície em crescimento do GaAs na direção (111).

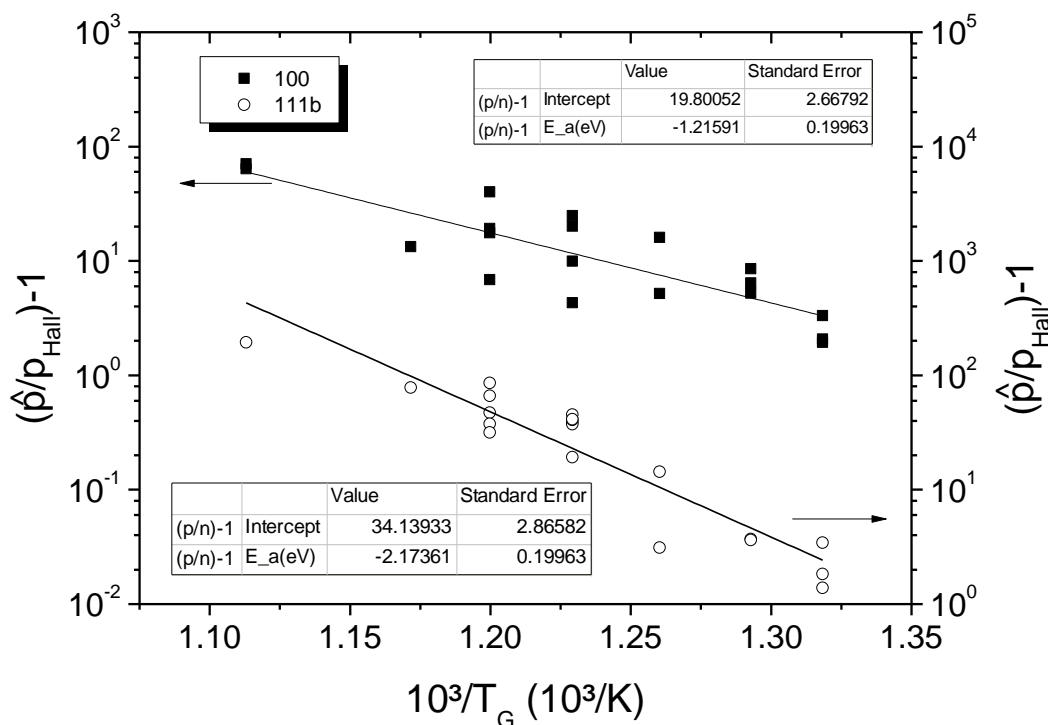


Fig. 36: Ajuste linear da Eq. 29(Wood et al.)[1] sobre os dados obtidos através das medidas de efeito Hall. As energias de ativação para o processo de dessorção obtidas para cada direção de crescimento podem ser vistas nas tabelas, no gráfico. $E_a^{100} = (1.2 \pm 0.2)eV$ e $E_a^{111B} = (2.2 \pm 0.2)eV$.

3.3 - Medidas Ópticas

Os experimentos de fotoluminescência foram conduzidos no laboratório de fôtonica, sob coordenação do Professor Franklin M. Matinaga, no departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Os espectros foram obtidos através do espectrômetro Jobin Yvon T64000, coletados com uma CCD de Si multicanal Horiba Symphony e resfriada a nitrogênio líquido. As amostras foram colocadas sobre um porta-amostra²² montado em um criostato de dedo frio Janis ST-100, utilizando hélio líquido para o resfriamento. O criostato é fixo em um suporte móvel com dois eixos, para posicionar diferentes amostras montadas num mesmo bloco porta-

²² O porta amostra é um bloco de cobre usinado pela oficina mecânica do departamento de Física da UFMG. As amostras foram coladas sobre ele usando tinta prata.

amostras sob o ponto focal do laser. Dessa forma diversas medidas podem ser realizadas sem a necessidade de trazer o criostato à temperatura ambiente e pressão atmosférica para a troca de amostras. A excitação das amostras foi feita em 532nm usando um laser *Coherent Verdi V-6 Ti:Sapphire diode-pumped solid-state laser*, com potência de 3.4mW.

Foram obtidos espectros de PL para todas as amostras à temperatura de medida $T=10K$ e para algumas amostras selecionadas foram realizadas aquisições de espectros para várias temperaturas na faixa entre $T=7K$ e $T=310K$. Alguns espectros representativos estão apresentados na Fig. 37, a seguir. Em todos os espectros, pode ser visto um pico de fotoluminescência intenso e largo, que é associado à transição e-A [1, 60, 83, 84], elétron livre capturado por um aceitador. Essa associação é confirmada pelo comportamento do pico nas medidas de PL em função da temperatura, apresentadas logo a seguir. A energia de ativação do defeito na estrutura de bandas do GaAs pode então ser inferida pela medida da posição do pico dessa transição subtraindo a energia do *gap* do GaAs para $T=10K$ (Eq. 15 da seção 1.2.2). Com a média das posições, o valor obtido para a energia de ativação para cada uma das orientações cristalinas foi:

$$E_a^{111B} = (32 \pm 4)meV \quad \text{e} \quad E_a^{100} = (27 \pm 3)meV$$

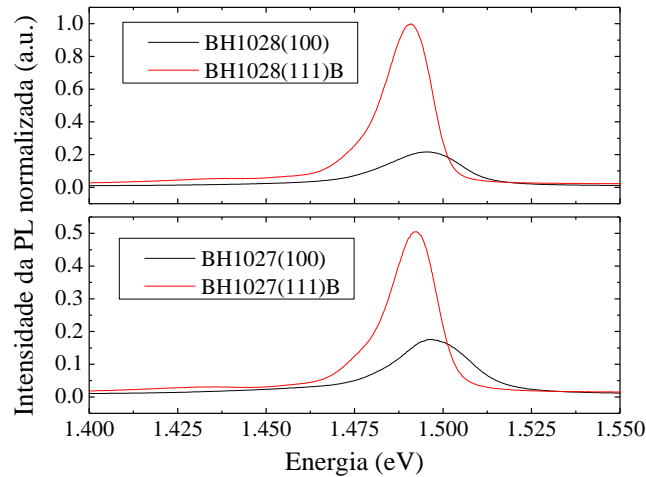


Fig. 37: Espectros de PL normalizados pela amostra BH1028(100). A separação entre os picos da transição e-A é aproximadamente 5meV, compatível com a diferença entre as energias encontradas. Os demais espectros podem ser vistos no Apêndice B.

O *gap* de energia sofre uma variação com a introdução de impurezas dopantes, essa variação no valor na energia do *gap* ΔE_g pode ser separada em duas contribuições[89], uma devida ao *Burstein-Moss shift* Δ_{BM} e a outra devido ao *bandgap renormalization* Δ_{RN} :

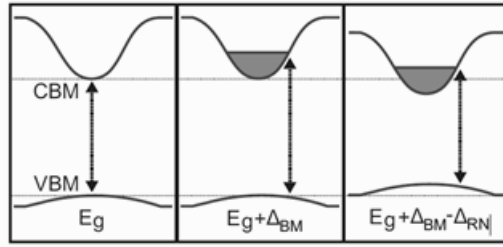


Fig. 38: Estreitamento do *Gap* devido à introdução de impurezas. A modificação introduzida pelo efeito de *gap renormalization* pode ser aproximada por um deslocamento rígido das bandas uma em direção a outra[90]. Retirada de [89].

O *gap* pode ser aparentemente aumentado devido à alta população dos estados próximos ao mínimo da banda de condução, efeito conhecido com Burstein-Moss shift [91, 92]. O termo de *bandgap renormalization* é resultado de diversas interações entre os elétrons livres na banda de condução e espalhamentos elétron-impureza ionizada. Esse termo é fortemente dependente da curvatura da banda e não pode ser calculado corretamente num modelo simples de bandas parabólicas [51]. Esses efeitos estão representados esquematicamente na Fig. 38.

Para o GaAs, o termo Δ_{RN} prevalece sobre os demais e o *gap* sofre um estreitamento que segue aproximadamente a seguinte relação empírica[93, 94]:

$$\Delta E_g \approx -2.00 \cdot 10^{-11} \cdot p^{1/2}, \text{ a } 300 \text{ K} \quad e \quad \Delta E_g \approx -1.15 \cdot 10^{-8} \cdot p^{1/3}, \text{ a } 4.2 \text{ K}$$

onde p_{Hall} é a concentração de impurezas em cm^{-3} .

A tentativa de ajuste com as duas expressões está mostrada na Fig. 39, a seguir. Os dados não podem ser bem ajustados por essas expressões.

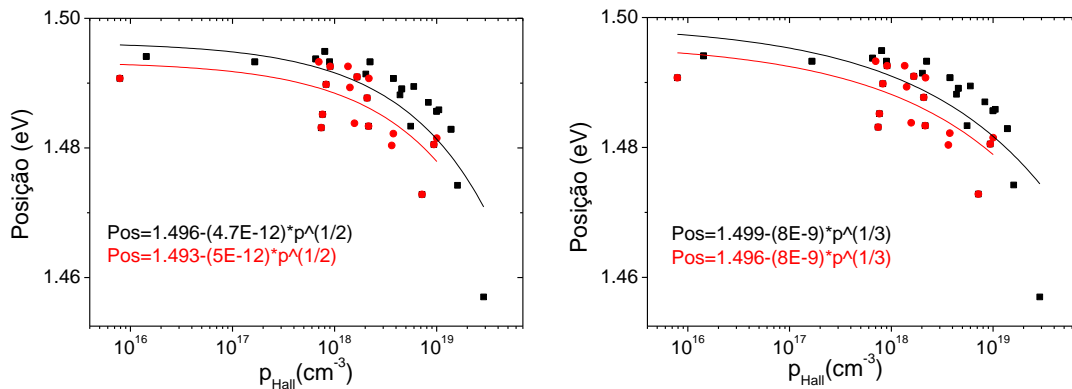


Fig. 39: Tentativa de ajuste da expressão para a variação do gap do GaAs com a concentração de impurezas a (a) $T=300 \text{ K}$ e (b) $T=4.2 \text{ K}$.

A $FWHM^{23}$ da transição e-A obtida a $T=10\text{K}$ é aumentada com a concentração de portadores, devido primeiramente às mudanças na densidade de estados aceitadores[2, 83]. Os defeitos ficando cada vez mais próximos, seus estados começam a se sobrepor formando uma banda[2]. Além disso, ao introduzir altas

²³ Do inglês *Full Width at Half Maximum*, largura a meia altura.

concentrações de impurezas, as propriedades cristalinas dos filmes finos de GaAs crescidos por MBE são deterioradas rapidamente, criando defeitos cristalinos espalhadores, resultando na drástica redução da mobilidade dos portadores (Fig. 32) [1, 2, 60, 83] e no alargamento do pico da fotoluminescência (Fig. 40) [4].

Durante o crescimento, quando são utilizadas condições de crescimento muito diferentes das ideais para o crescimento do GaAs as propriedades cristalinas do filme são drasticamente deterioradas[4, 95]. Falhas de empilhamento, vacâncias e defeitos substitucionais (As_{Ga} e Ga_{As} , por exemplo) ocorrem com maior probabilidade quando as espécies envolvidas não tem mobilidade suficiente na superfície em crescimento para procurar o sítio ideal para sua incorporação[54, 82, 95]. Cada um desses defeitos introduzidos pode gerar um nível discreto²⁴ localizado no material, criando novos mecanismos de recombinação radiativos ou não radiativos, que acabam por alargar os picos obtidos no espectro de fotoluminescência e agindo como armadilhas que podem capturar os portadores de carga. A ausência das bandas g e [g-g] (transições descritas em [88, 96]) confirma o alto nível de compensação das amostras crescidas no estudo presente. Makita et al.[96] mostrou que essas bandas são consideravelmente suprimidas com a incorporação de pequenas quantidades de impurezas doadoras.

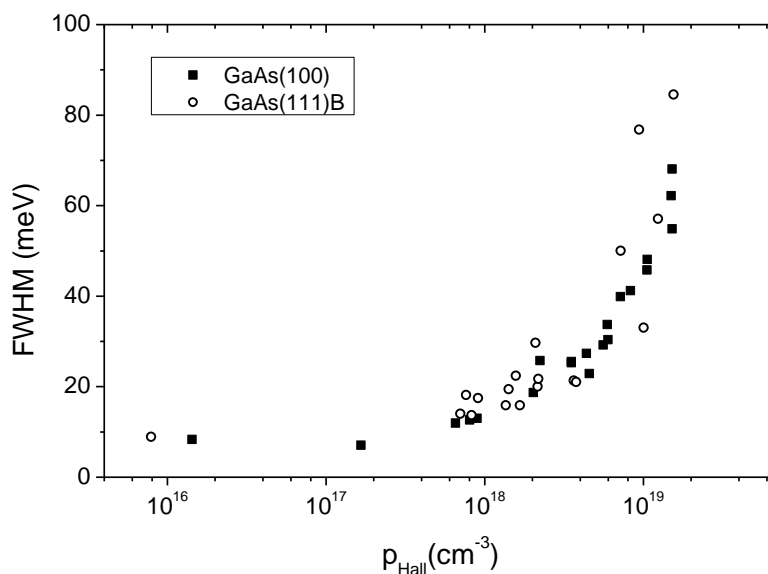


Fig. 40: Largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum*) do pico de emissão e-A medida a $T = 10K$ contra a concentração de portadores Hall medida a temperatura ambiente ($T = 300K$). O pico é alargado devido à introdução de novos mecanismos de espalhamento por impurezas ionizadas dos portadores de carga, diminuindo também a mobilidade dos mesmos (como mostrado na Fig. 32).

²⁴ Pode ser um formado nível discreto localizado ou uma banda, dependendo da concentração e do tipo do defeito.

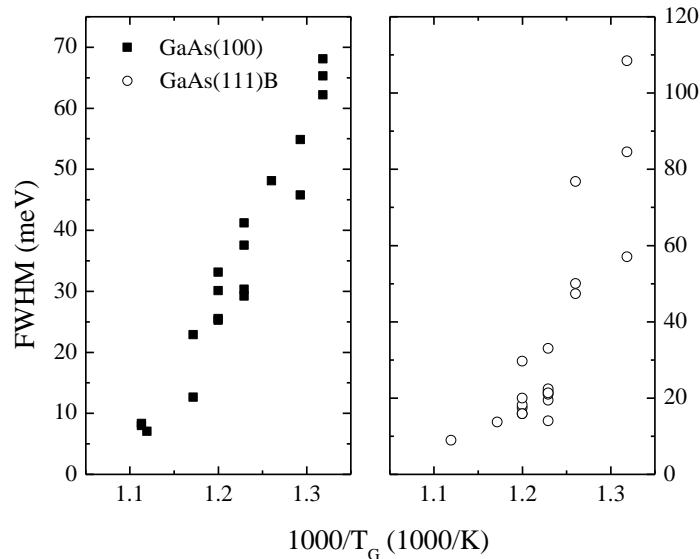


Fig. 41: Dependência com a temperatura da largura a meia altura (FWHM) do pico da transição e-A. à esquerda, amostras crescidas sobre substratos de GaAs(100) e à direita, amostras crescidas sobre substratos GaAs(111)B.

Com o objetivo que adquirir algum conhecimento sobre os mecanismos de recombinação não radiativos existentes nos filmes finos crescidos, uma série de experimentos foi realizada. Vários espectros foram obtidos para as amostras BH1106 (100) e (111)B, BH1108 (100) e (111)B e BH1102 (100), para valores de temperatura da medida variando na faixa entre 7~310K (começando a $T = 7K$ e aumentando a temperatura gradualmente, com passo $\Delta T = 5K$). A amostra BH1102(111)B não foi analisada, pois o espectro possuía baixa intensidade em relação ao ruído de eletrônica dos aparelhos utilizados, tornando a medida impossível para temperaturas acima de aproximadamente 180K. Nesse capítulo será realizada uma discussão detalhada do comportamento do espectro da amostra BH1108(111)B com a temperatura. Para as demais amostras, os espectros apresentam comportamento semelhante. Essa amostra foi selecionada devido à riqueza de transições apresentadas.

Para as medidas de PL realizadas a baixas temperaturas, é importante enfatizar que a temperatura inferida pelo controlador de temperatura não é exatamente a temperatura na superfície da amostra. O laser aquece²⁵ a superfície da amostra (e alguns nanômetros abaixo dela[97]) durante toda duração do experimento e o termopar utilizado para inferir a temperatura está montado no bloco porta-amostra (feito de cobre), não diretamente sob a amostra. Portanto deve existir uma pequena diferença entre a temperatura da superfície da amostra e a temperatura do bloco de cobre. Para amenizar os efeitos desse erro introduzido na medida da temperatura, a amostra é colada sobre o bloco utilizando tinta prata, que é um ótimo condutor térmico após a secagem[98], e a potência do laser é mantida no mais baixo valor possível (para valores muito baixos selecionados no dial do laser, a potência de saída oscila). Entre uma medida e outra, foi realizada uma rampa de temperatura e, antes do início da aquisição do espectro, foi dado ao sistema um tempo de 2min para a termalização do sistema bloco de cobre-amostra.

²⁵ Parte da radiação absorvida acaba convertida em energia térmica na amostra.

No Apêndice B, todos os espectros obtidos são mostrados. Neles pode ser observado o aumento da largura do pico com o aumento da temperatura da medida. Temperaturas mais altas excitam modos de vibração da rede, dissociam éxcitons, ionizam impurezas e introduzem novos mecanismos de espalhamento dos portadores de carga, aumentando assim a probabilidade de ocorrerem transições assistidas por esses mecanismos[33, 35, 36, 99]. Com a variação da temperatura, o espectro de PL pode apresentar dois regimes diferentes:

Para temperaturas baixas, inferiores a aproximadamente 25K[69, 70], com o aumento da temperatura nessa faixa, éxcitons podem ser liberados de impurezas rasas, aumentando a concentração de éxcitons livres, o que aumenta a probabilidade de serem capturados pelos centros rasos ou profundos, conseqüentemente aumentando a intensidade dessa recombinação.

Com o aumento da temperatura acima dessa faixa, a importância dos processos não radiativos cresce e a intensidade da luminescência decresce devido principalmente a dois fatores[69, 70]: os éxcitons dissociam antes de serem capturados ou são capturados por centros não radiativos; há um quase-equilíbrio térmico entre os éxcitons capturados por centros ópticos e éxcitons livres.

O espectro para a amostra BH1108(111)B para $T=20K$ e a sua decomposição gaussiana estão mostrados na Fig. 42, a seguir:

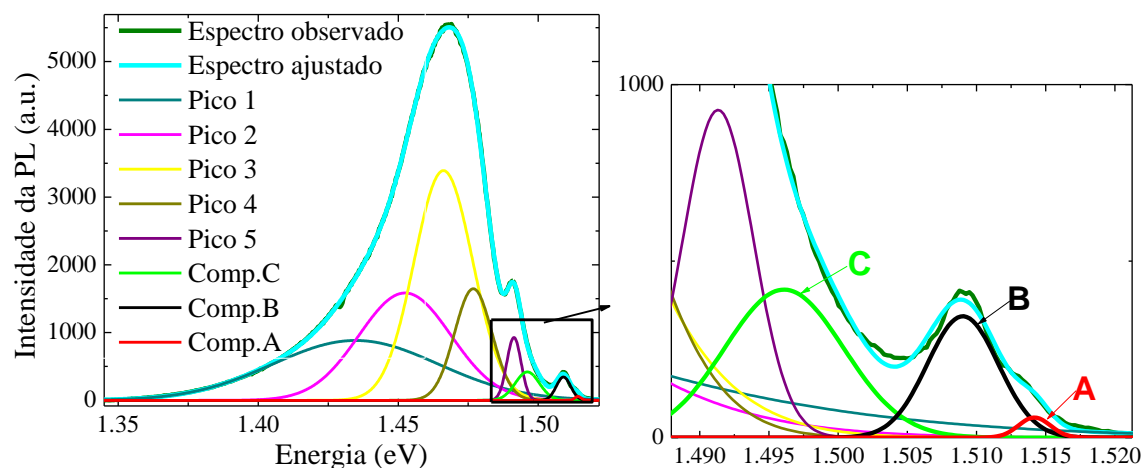


Fig. 42: Espectro de PL a $T=20K$ para amostra BH1108(111)B. Foi realizado um ajuste com picos gaussianos para a faixa de temperatura de 7K até 310K. No detalhe, a ampliação da região de interesse, com a indicação das bandas A, B e C.

Para a amostra BH1108(111)B, as componentes mais intensas a baixas temperaturas se extinguiram²⁶ para $T \approx 60K$, portanto não foram estudadas detalhadamente (esse comportamento pode ser visto na Fig. 54 do Apêndice B). As componentes que sobreviveram por toda a faixa de temperatura foram estudadas utilizando um modelo que leva em consideração processos de recombinação não radiativos envolvendo uma banda e um nível discreto.

A Eq. 31 foi ajustada sobre os dados e os resultados para cada componente de cada filme fino crescido podem ser vistos a seguir (os detalhes dos

²⁶ Picos 1, 2, 3, 4 e 8 na Fig. 42 à esquerda.

ajustes, para as amostras estudadas, estão mostrados nas Figuras 59 a 63 do Apêndice B). Para a amostra BH1108(111)B, o ajuste está mostrado na Fig. 43Fig. 44, a seguir. A Eq. 15 foi ajustada sobre a posição de cada componente, os resultados desses ajustes podem ser vistos na Fig. 43, a seguir.

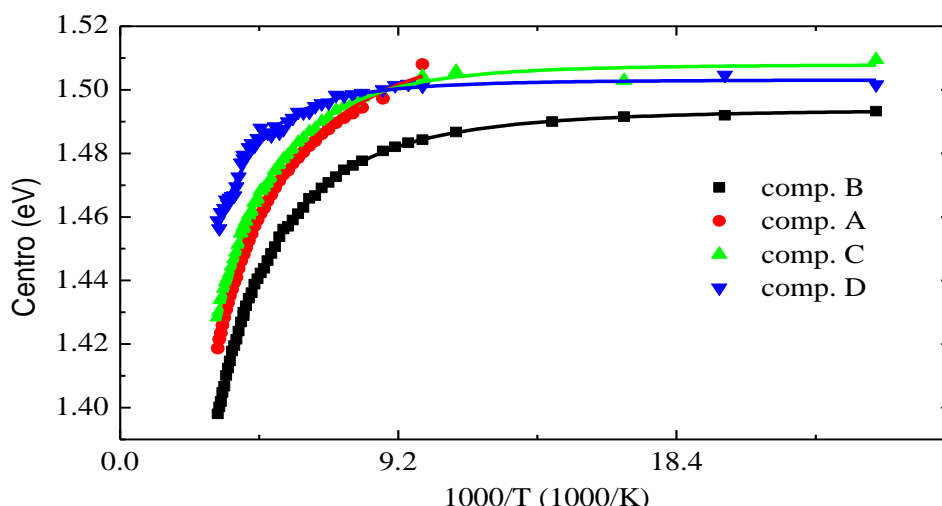


Fig. 43: Dependência com a temperatura da posição do pico para cada componente estudada da amostra BH1108(111)B. As linhas sólidas representam os melhores ajustes da equação de Pässler para cada componente.

Os valores dos parâmetros obtidos no ajuste da equação de Pässler para essa amostra estão listados na a seguir:

Tabela 1: Resultados do ajuste da Equação de Pässler para amostra BH1108(111)B.			
Comp. A:	Comp. B:	Comp. C:	Comp. D:
$\alpha=0.46\text{meV}$	$\alpha =0.52 \text{ meV}$	$\alpha=0.43 \text{ meV}$	$\alpha =0.4 \text{ meV}$
$\Theta/2=110\text{K}$	$\Theta/2=138 \text{ K}$	$\Theta/2=129 \text{ K}$	$\Theta/2=200 \text{ K}$
$\rho=2.2$	$\rho=2.8$	$\rho=3.6$	$\rho=3.0$
$E_0=1.520\text{eV}$	$E_0=1.494 \text{ eV}$	$E_0=1.508 \text{ eV}$	$E_0=1.503 \text{ eV}$

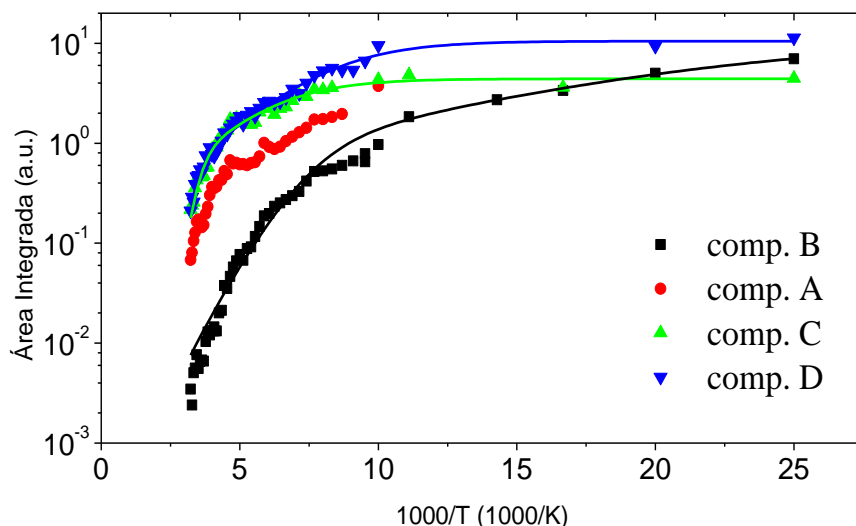


Fig. 44: Área integrada de cada pico para a amostra BH1108(111)B em função da temperatura. As linhas sólidas são os melhores ajustes da Eq. 31 sobre os dados obtidos.

Os valores dos parâmetros obtidos através do ajuste da Eq. 31, mostrado na figura acima, estão listados a seguir:

Comp. B:	Comp. C:	Comp. D:
$I_0=11.3$	$I_0=4.4$	$I_0 =10.5$
$C_N =2.8$	$C_N=3.6$	$C_N =9$
$C_{bx} =4$	$C_{bx}=5E2$	$C_{bx} =4E2$
$E_N=0.013$ eV	$E_N=0.052$ eV	$E_N=0.047$ eV
$E_{bx}=0.070$ eV	$E_{bx}=0.3$ eV	$E_b=0.3$ eV

Várias tentativas de ajuste foram realizadas e a combinação que melhor ajustou os dados obtidos através da análise dos espectros de PL é a apresentada. Foram realizadas tentativas utilizando: um nível, dois níveis, uma banda, duas bandas, um nível e uma banda, um nível e duas bandas, dois níveis e uma banda e dois níveis e duas bandas. Para as tentativas com apenas níveis discretos, foram encontrados ajustes com os parâmetros c_i muito elevados. Esse parâmetro representa a razão entre a degenerescência do estado excitado e do estado fundamental do defeito radiativo[69, 70]. Se for encontrado um valor grande, significa que o estado excitado corresponde a uma banda[69].

Amostra	Componente	E_N (meV)	E_B (meV)	E_0 (eV)
BH1108(100)	A	--	--	--
	B	10	110	1.493
	C	8.0	46	1.500
	D	47	300	--
BH1108(111)B	A	--	--	1.52
	B	13	70	1.494
	C	52	300	1.508
	D	47	0.3	--
BH1106(100)	A	7	300	1.496
	B	--	--	1.489
	C	50	130	--
	D	10	60	1.476
BH1106(111)B	A	32	33	1.497
	B	12	100	1.49
	C	--	--	--
	D	10	100	1.474
BH1102(100)	A	--	--	1.501
	B	4	40	1.492
	C	6	25	1.496
	D	15	190	--

Nas Figuras 64 a 68 do Apêndice B, os ajustes usando a equação de Pässler[47], para a variação do gap com a temperatura são mostrados, a energia E_0

(energia da transição a $T=0K$) para as várias componentes estudadas, foi extraída. Algumas componentes não puderam ser ajustadas por esse modelo.

Como pode ser visto na Fig. 45, a componente A é a que mais se aproxima do *gap* medido para o GaAs a $T=0K$, $E_g = 1.519eV$ [7], com E_0 variando entre 1.496~1.52eV para as amostras estudadas. A variação com a temperatura da posição do pico, dessa componente para as cinco amostras analisadas, segue o mesmo comportamento da variação do *gap* fundamental para o GaAs[47, 69, 100]. A posição da componente é deslocada para menores energias à medida que a concentração de portadores é aumentada. Essa componente deve englobar contribuições de diversos mecanismos de recombinação como, por exemplo, estados excitados de DX, éxcitons ligados a doadores neutros D^0X ou aceitadores neutros A^0X . Devido à grande largura a meia altura é difícil distinguir entre as diferentes transições.

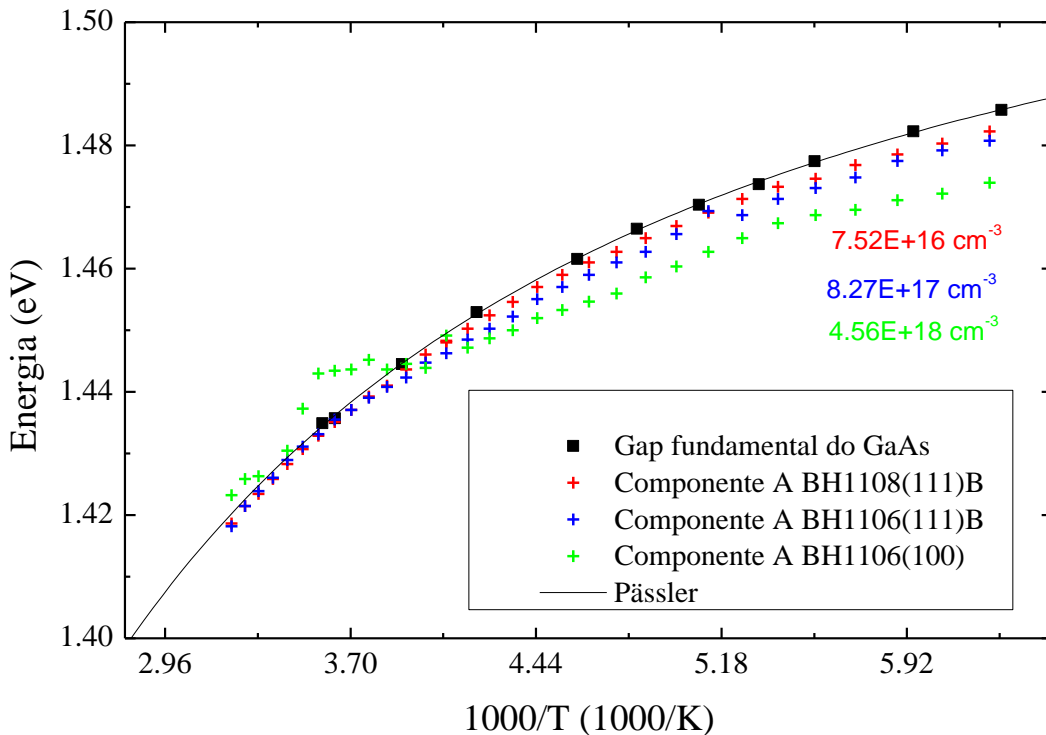


Fig. 45: Posição da componente A em função da temperatura comparada à variação do *gap* fundamental do GaAs[100]. Na figura ainda estão indicadas as concentrações de portadores medidas para as amostras. Para as amostras BH1102(100) e BH1108(100) as curvas apresentaram energias superiores ao valor do *gap* do GaAs, por isso não foram exibidas. A linha sólida é a equação de Pässler para o GaAs.

Para a componente B, foi encontrada uma E_0 no intervalo de energias entre 1.4886~1.4940eV. Várias transições envolvendo centros radiativos já foram reportadas nessa faixa de energias, dentre elas[72]: *two-hole transition of an exciton bound to neutral C acceptor* (1.4938eV), *conduction band to neutral C acceptor* (1.4935eV), *two-hole transition of an exciton bound to neutral Mg acceptor* (1.4922eV), *conduction band to neutral Mg acceptor* (1.4911eV), *neutral donor to neutral C acceptor* (1.489eV), *neutral donor to neutral Mg acceptor* (1.488eV). Essa banda deve ser associada a transições envolvendo os níveis de impureza que surgem na estrutura eletrônica do GaAs devido à introdução do Mg no cristal de GaAs.

As energias E_0 obtidas com o ajuste da equação de Pässler, para a componente D das amostras BH1106(100) e (111)B (1.476eV e 1.474eV, respectivamente) são próximas da energia associada à $V_{Ga}-I_{As}$ (1.467eV a 77K). Para as amostras BH1106(100) e (111)B, a posição do centro dessa componente a 77K (1.467eV e 1.471eV, respectivamente) é compatível com essa associação.

Apesar dos gráficos com a componente C terem apresentado mais espalhamento comparado aos das componentes A e B, as separações espectroscópicas das componentes são compatíveis com alguns dos valores de energia encontrados no ajuste da intensidade da PL *versus* temperatura (Tabela 3). Os filmes finos BH1106 crescidos em substratos (100) e (111)B apresentam comportamento semelhante, assim como os BH1108, porém comportam-se de forma diferente entre um crescimento e outro. A grande largura das bandas C, não permite a associação dessas bandas a um ou outro centro de recombinação específico.

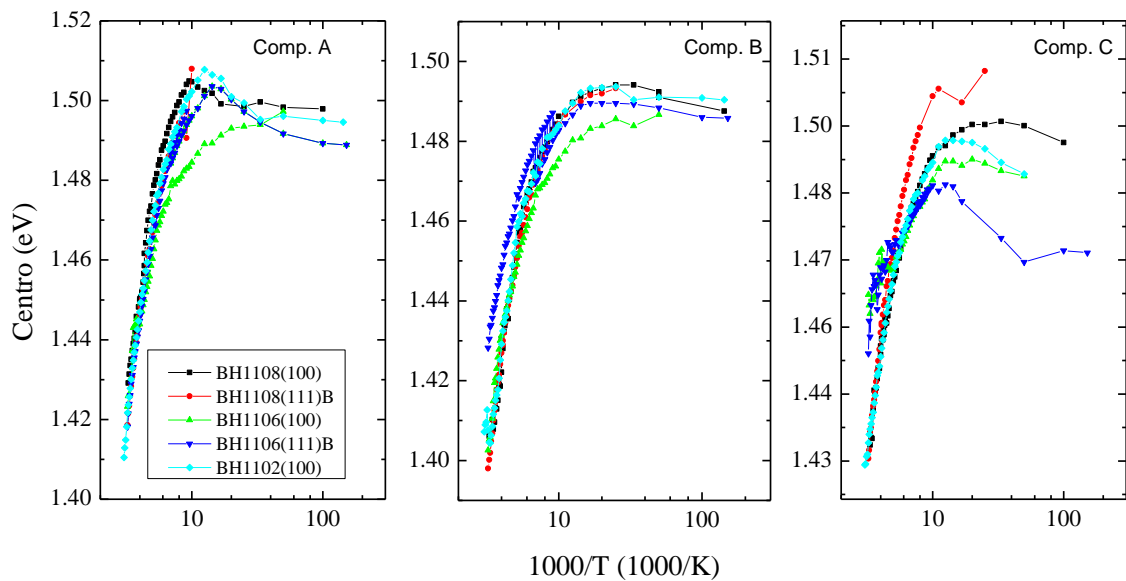


Fig. 46: Posição das componentes obtidas nos ajustes gaussianos dos gráficos de PLxT. A componente D é a única que não apresenta comportamento similar entre amostras diferentes e, portanto, não é mostrada em detalhes.

Capítulo IV:

Conclusões e perspectivas

Neste último capítulo, serão apresentadas algumas considerações finais sobre os crescimentos epitaxiais realizados, assim como sobre a caracterização das amostras e algumas perspectivas para o trabalho futuro.

4.1 - Conclusões

Foram crescidos diversos filmes finos com altas concentrações de impurezas e altas mobilidades através da técnica de MBE, com boa reprodutibilidade. Mobilidades comparáveis aos melhores crescimentos já realizados de GaAs dopado com Mg (por MBE e por outras técnicas) foram alcançadas nesse estudo, para amostras com altos níveis de dopagem.

Um coeficiente de incorporação eletrônico K_e dependente da temperatura, que se aproxima rapidamente da unidade quando a temperatura de crescimento se aproxima de 500°C, conforme sugerido por Wood et al. [1] e Kim et al. [84] foi confirmado para as amostras crescidas em substratos de GaAs com orientação (100) e para os filmes crescidos em substratos com orientação (111)B.

A mobilidade dos portadores de carga rapidamente cai com a diminuição da temperatura de crescimento T_G e com o aumento da concentração de Mg, indicando a degradação das propriedades cristalinas do GaAs. A FWHM da PL a T=10K é aumentada com a concentração de portadores e com a queda da temperatura de crescimento, confirmando os resultados das medidas elétricas.

Através do modelo de incorporação de Mg nos filmes finos crescidos por MBE, a energia de ativação para o processo de desorção do Mg na superfície em crescimento do GaAs para cada direção cristalina foi determinada e os resultados estão em boa concordância com os valores já reportados para filmes finos crescidos em substratos GaAs(100)[1, 60]: $E_d^{100} = 1.2 \pm 0.2eV$ e $E_d^{111B} = 2.2 \pm 0.2eV$

Os espectros de PL em função da temperatura, obtidos para as amostras BH1102(100), BH1106(100) e (111)B e BH1108(100) e (111)B foram ajustados com quatro picos gaussianos e essas componentes foram nomeadas A, B, C e D. Um modelo que considera a participação de dois mecanismos de recombinação não radiativos (envolvendo um nível discreto e uma banda) foi a combinação que melhor ajustou o comportamento da intensidade da PL em função da temperatura. A equação de Pässler[47] ajustou bem as posições espectroscópicas para a maioria das componentes obtidas pelo ajuste gaussiano. Algumas bandas não puderam ser ajustadas por esse modelo.

A componente A é a que mais se aproxima do *gap* medido para o GaAs a T=0K, $E_g = 1.519eV$ [7], com E_0 variando entre 1.496~1.52eV. A variação com a temperatura da posição do pico dessa componente para as cinco amostras analisadas, segue o mesmo comportamento da variação do *gap* fundamental para o GaAs[47, 69, 100]. Para a componente B, foi encontrada uma E_0 no intervalo de energias entre 1.4886~1.4940eV. Várias transições envolvendo centros radiativos formados por impurezas aceitadoras (C, Si e Mg) já foram reportadas nessa faixa de energias. Essa banda deve ser associada a transições envolvendo impurezas aceitadoras.

A dificuldade em ajustar algumas componentes com a equação de Pässler ou com a Eq. 31 pode indicar que o ajuste gaussiano não é o mais adequado para

essas componentes. Talvez a utilização de funções lorentzianas ajuste melhor esses dados, por enfatizar mais a base do pico que a função gaussiana.

A energia de ativação do defeito na estrutura de bandas do GaAs foi inferida pela posição do pico da transição associada a e-A. Com a média das posições, foram obtidos valores diferentes para cada orientação ($E_a^{111B} = (32 \pm 4)meV$ e $E_a^{100} = (27 \pm 3)meV$, respectivamente). Segundo o modelo hidrogenóide, essa energia deveria depender apenas da massa efetiva dos portadores na banda, do raio de Bohr efetivo para a impureza, da constante dielétrica relativa do material hospedeiro e algumas constantes físicas (carga eletrônica, constante de Planck, entre outras). Como a constante dielétrica é a mesma (pois é o mesmo material), esse resultado pode indicar que o modelo hidrogenóide não seja o mais apropriado para o cálculo da estrutura eletrônica desse defeito no GaAs.

Para a razão entre os fluxos de As_4/Ga utilizados nos crescimentos sobre substratos de GaAs(111)B, as condições de crescimento que resultaram filmes finos de GaAs dopado com Mg com boas propriedades de mobilidade de portadores, menores FWHM e com altas intensidades no espectro de PL, foram $T_G=540^\circ C$ e $200^\circ C \leq T_{Mg} < 240^\circ C$. Com essas condições de crescimento, obtiveram-se filmes finos com concentrações de portadores variando entre $7 \cdot 10^{17} \sim 1 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ e com mobilidades na faixa de $72 \sim 145 cm^2/Vs$.

Algumas amostras apresentaram uma superfície não homogênea e manchada, o que acreditamos ser devido à utilização de altos fluxos de magnésio durante o crescimento epitaxial. O aparecimento de defeitos superficiais macroscópicos nesse tipo de filme fino pode ser eliminado com a utilização de uma célula de efusão com aquecimento duplo (célula Cracker), que é o tipo de forno evaporador indicado por diversos fabricantes para a evaporação de magnésio em sistemas de MBE.

4.2 - Perspectivas de trabalho

Antes de partir para novos desafios, alguns aspectos apresentados nesse trabalho ainda precisam de esclarecimentos, como, por exemplo, a diferença entre as energias de ativação para o defeito nas orientações cristalinas (100) e (111)B. Como a constante dielétrica é a mesma (pois é o mesmo material), esse resultado pode indicar que o modelo hidrogenóide não seja o mais apropriado para o cálculo da estrutura eletrônica desse defeito no GaAs. Esse problema deve ser mais bem investigado.

Para os crescimentos (amostras crescidas nas duas orientações cristalinas) BH1102, BH1106 e BH1108 também foram realizadas medidas de efeito Hall e resistividade em função da temperatura, para a mesma faixa em que as medidas de PL foram realizadas. Os resultados mostraram um comportamento muito diferente do esperado. Uma transição de fase metal-isolante de Mott[101], ocorreu para um valor de concentração de portadores crítico. Os dados não foram

apresentados aqui por se tratar de assunto muito discrepante do estudado neste trabalho. Uma investigação mais cuidadosa deve ser realizada acerca desse comportamento, nessas amostras.

O crescimento de nanoestruturas auto-organizadas de arseneto de gálio tem se tornado cada vez mais interessante. Os nanofios semicondutores são componentes promissores para a fabricação de dispositivos da próxima geração, como células solares, lasers, leds, fotodetetores, biosensores e transistores[31]. Um estudo profundo sobre o crescimento e caracterização dessas estruturas, com perfis de dopagem com Mg não foi realizado até o momento. O laboratório de crescimento epitaxial por MBE do grupo de semicondutores do departamento de Física da UFMG, conta atualmente com diversos projetos de colaboração internacional para esse fim.

Apêndices

O objetivo dos apêndices apresentados aqui é de mostrar os detalhes numéricos e os gráficos obtidos durante as medidas de efeito Hall e PL, sem discuti-los. A discussão detalhada está apresentada no texto. O Apêndice A apresenta os dados obtidos apenas das medidas de efeito Hall e resistividade e o Apêndice B, os espectros de PL obtidos.

Apêndice A: Resultados das medidas de Efeito Hall e Resistividade

Para realizar as medidas de resistividade e efeito Hall, a amostra foi introduzida em um criostato de fluxo de He Oxford CF1200. Um eletroímã capaz de gerar um campo magnético de 0.7T, na posição da amostra, foi utilizado para as medidas de efeito Hall. As amostras utilizadas para o estudo das propriedades elétricas estão listadas a seguir, junto com as suas condições de crescimento.

Tabela 4: Condições de crescimento e resultados das medidas elétricas realizadas a temperatura ambiente (300K) para as amostras crescidas em substratos de GaAs(100).

Amostra	T_{Mg} (°C)	T_G (°C)	p_{Hall} (cm^{-3})	μ_{Hall} (cm^2/Vs)	ρ (Ωcm)
BH1006	220	500	1.05E+19	8.89E+00	6.68E-02
BH1007	200	500	2.31E+18	1.08E+02	2.51E-02
BH1008	200	540	2.17E+17	6.32E+01	4.57E-01
BH1009	220	540	3.10E+18	2.33E+01	8.66E-02
BH1010	240	540	4.39E+18	3.27E+01	4.37E-02
BH1011	240	540	5.58E+18	3.62E+01	3.10E-02
BH1012	220	540	5.99E+18	6.57E+01	1.59E-02
BH1013	240	625	2.03E+18	1.29E+02	2.40E-02
BH1015	210	485	1.50E+19	2.71E+01	1.54E-02
BH1016	220	485	1.52E+19	2.82E+01	1.46E-02
BH1017	210	500	5.93E+18	7.54E+01	1.40E-02
BH1018	210	540	8.30E+18	6.35E+01	1.19E-02
BH1024	240	485	1.44E+19	8.29E+00	5.26E-02
BH1025	200	540	8.32E+18	8.72E+01	8.62E-03
BH1026	210	540	1.60E+19	7.14E+01	5.46E-03
BH1027	220	560	3.52E+18	9.61E+01	1.85E-02
BH1028	240	560	3.52E+18	9.53E+01	1.87E-02
BH1029	200	560	3.78E+18	9.42E+01	1.76E-02
BH1030	210	560	1.00E+19	8.15E+01	7.66E-03
BH1101	220	520	1.06E+19	3.35E+01	1.76E-02
BH1102	200	520	8.97E+17	1.77E+02	3.93E-02
BH1103	240	520	8.49E+18	4.07E+01	1.81E-02
BH1104	200	560	1.39E+19	6.08E+01	7.40E-03
BH1106	220	580	4.56E+18	9.50E+01	1.44E-02
BH1107	240	560	7.18E+18	5.12E+01	1.70E-02
BH1108	240	580	8.05E+17	1.71E+02	4.55E-02
BH1117	185	625	1.43E+16	2.87E+02	1.52E+00
BH1118	175	625	6.24E+14	9.82E+01	1.02E+02
BH1119	220	620	1.66E+17	2.66E+02	1.42E-01
BH1120	240	625	2.23E+18	9.09E+01	3.08E-02

Tabela 5: Condições de crescimento e resultados das medidas elétricas realizadas a temperatura ambiente (300K) para as amostras crescidas em substratos de GaAs(111)B.

Amostra	T_{Mg} ($^{\circ}C$)	T_G ($^{\circ}C$)	p_{Hall} (cm^{-3})	μ_{Hall} (cm^2/Vs)	ρ (Ωcm)
BH1006	220	500	1.39E+19	2.51E+01	1.79E-02
BH1007	200	500	9.51E+16	3.13E+01	2.10E+00
BH1008	200	540	1.09E+16	3.96E+01	1.44E+01
BH1009	220	540	1.42E+18	8.95E+01	4.92E-02
BH1010	240	540	3.64E+18	6.60E+01	2.60E-02
BH1011	240	540	3.77E+18	8.57E+01	1.93E-02
BH1012	220	540	1.57E+18	1.07E+02	3.71E-02
BH1015	210	485	1.55E+19	5.19E+01	7.74E-03
BH1016	220	485	1.48E+19	3.64E+01	1.16E-02
BH1017	210	500	9.51E+18	6.80E+01	9.65E-03
BH1018	210	540	1.00E+19	7.22E+01	8.62E-03
BH1023	200	485	1.24E+19	6.00E+01	8.40E-03
BH1024	240	485	1.46E+19	2.71E+01	1.58E-02
BH1025	200	540	7.02E+17	1.46E+02	6.10E-02
BH1026	210	540	2.18E+18	9.22E+01	3.11E-02
BH1027	220	560	1.36E+18	1.12E+02	4.11E-02
BH1028	240	560	1.67E+18	8.73E+01	4.30E-02
BH1029	200	560	7.64E+17	1.16E+02	7.04E-02
BH1030	210	560	2.09E+18	9.30E+01	3.21E-02
BH1102	200	520	7.19E+18	6.31E+01	1.38E-02
BH1103	240	520	9.40E+18	4.64E+01	1.43E-02
BH1104	200	560	9.09E+17	1.12E+02	6.14E-02
BH1106	220	580	8.27E+17	1.38E+02	5.48E-02
BH1107	240	560	2.16E+18	9.95E+01	2.90E-02
BH1117	185	625	7.89E+15	2.75E+02	2.88E+00
BH1118	175	625	7.42E+17	9.97E+01	8.43E-02

Apêndice B: Resultados das medidas de PL

Os experimentos de fotoluminescência foram obtidos através do espectrômetro Jobin Yvon T64000, coletados com uma CCD multicanal Horiba Symphony, resfriada a nitrogênio líquido. As amostras foram colocadas sobre um porta-amostra montado em um criostato de dedo frio Janis, utilizando hélio líquido para o resfriamento. A excitação das amostras foi feita em 532nm usando um laser Coherent Verdi V-6 *Ti-Sapphire diode-pumped solid-state laser*, com potência de 3.4mW.

Os resultados estão resumidos nas duas tabelas a seguir, uma para cada orientação cristalina estudada.

Tabela 6: Resultados das medidas de fotoluminescência a 10K para as amostras crescidas sobre substratos de GaAs(100).

Amostra	T_{Mg} (°C)	T_G (°C)	p_{Hall} (cm^{-3})	Área (a.u.)	FWHM (meV)	Centro (eV)
BH1006	220	500	1.05E+19	34.41	46	1.486
BH1010	240	540	4.39E+18	185.05	27	1.488
BH1011	240	540	5.58E+18	10.14	29	1.483
BH1012	220	540	5.99E+18	35.02	30	1.489
BH1013	240	625	2.03E+18	406.97	19	1.491
BH1014	200	485	2.89E+19	527.68	58	1.457
BH1017	210	500	5.93E+18	82.28	34	1.494
BH1025	200	540	8.32E+18	986.14	28	1.487
BH1026	210	540	1.60E+19	340.18	38	1.474
BH1029	200	560	3.78E+18	61.00	49	1.491
BH1030	210	560	1.00E+19	670.24	33	1.486
BH1102	200	520	8.97E+17	68.69	13	1.493
BH1104	200	560	1.39E+19	125.31	30	1.483
BH1105	220	560	6.55E+17	59.13	12	1.494
BH1106	220	580	4.56E+18	177.63	23	1.489
BH1107	240	560	7.18E+18	2.73	40	1.493
BH1108	240	580	8.05E+17	296.85	13	1.495
BH1117	185	625	1.43E+16	10.06	8	1.494
BH1118	175	625	6.24E+14	2.71	8	1.494
BH1119	220	620	1.66E+17	80.43	7	1.493
BH1120	240	625	2.23E+18	23.64	26	1.493

Tabela 7: Resultados das medidas de fotoluminescência a 10K para as amostras crescidas sobre substratos de GaAs(111)B.

Amostra	T_{Mg} (°C)	T_G (°C)	p_{Hall} (cm^{-3})	Área (a.u.)	FWHM (meV)	Centro (eV)
BH1009	220	540	1.42E18	167.38	19	1.489
BH1010	240	540	3.64E18	17.03	21	1.480
BH1011	240	540	3.77E18	280.99	21	1.482
BH1012	220	540	1.57E18	20.50	22	1.484
BH1014	200	485	3.19E19	39.56	108	1.482
BH1015	210	485	1.55E19	7.51	85	1.486
BH1018	210	540	1.00E19	216.61	33	1.482
BH1023	200	485	1.24E19	19.83	57	1.483
BH1025	200	540	7.02E17	197.47	14	1.493
BH1026	210	540	2.18E18	161.06	22	1.491
BH1027	220	560	1.36E18	276.97	16	1.493
BH1028	240	560	1.67E18	531.74	16	1.491
BH1029	200	560	7.64E17	7.47	18	1.485
BH1030	210	560	2.09E18	176.97	30	1.488
BH1102	200	520	7.19E18	2.61	50	1.473
BH1103	240	520	9.40E18	0.95	77	1.481
BH1104	200	560	9.09E17	8.33	17	1.493
BH1106	220	580	8.27E17	91.58	14	1.490
BH1107	240	560	2.16E18	21.96	20	1.483
BH1108	240	580	7.52E16	280.62	38	1.469
BH1119	220	620	7.89E15	18.53	9	1.491
BH1120	240	625	7.42E17	152.53	37	1.483

Todos os espectros de fotoluminescência obtidos a temperatura $T=10K$, para as amostras utilizadas na análise das propriedades ópticas dos filmes finos de GaAs dopados com magnésio, foram normalizados pelo espectro mais intenso, amostra BH1025(100). O crescimento BH1025 foi conduzido com temperatura de crescimento $T_G = 540^\circ C$ e $T_{Mg} = 200^\circ C$. Os espectros são apresentados da seguinte forma:

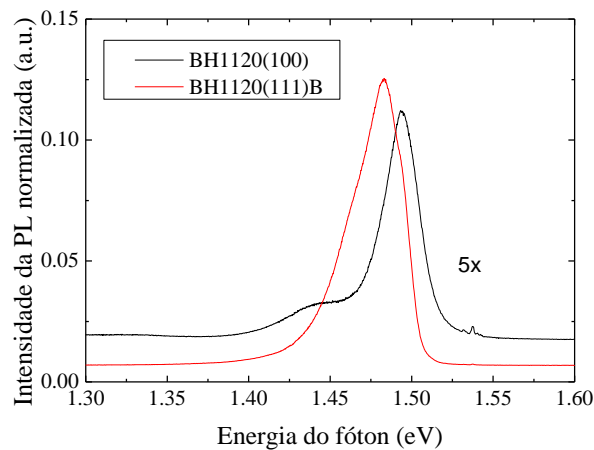


Fig. 47: Espectro de PL para as amostras BH1120 crescidas em substratos GaAs(100) e (111)B. A intensidade do espectro da amostra BH1120(100) foi multiplicada por 5 para melhor visualização. A banda de menor energia é associada a recombinações envolvendo níveis profundos[72]. As transições com energias entre 1.525~1.55eV estão associados ao laser VERDI utilizado. Um filtro de baixa eficiência para essas linhas foi utilizado durante

essas medidas, portanto, nos espectros com menor intensidade, elas ainda podem ser vistas.

A legenda no gráfico indica qual substrato foi utilizado para o crescimento (preto para GaAs(100) e vermelho para GaAs(111)B), junto com a etiqueta da amostra. Quando necessário, devido à grande diferença de intensidade entre os dois espectros apresentados, o fator de escala está indicado na mesma cor do espectro normalizado.

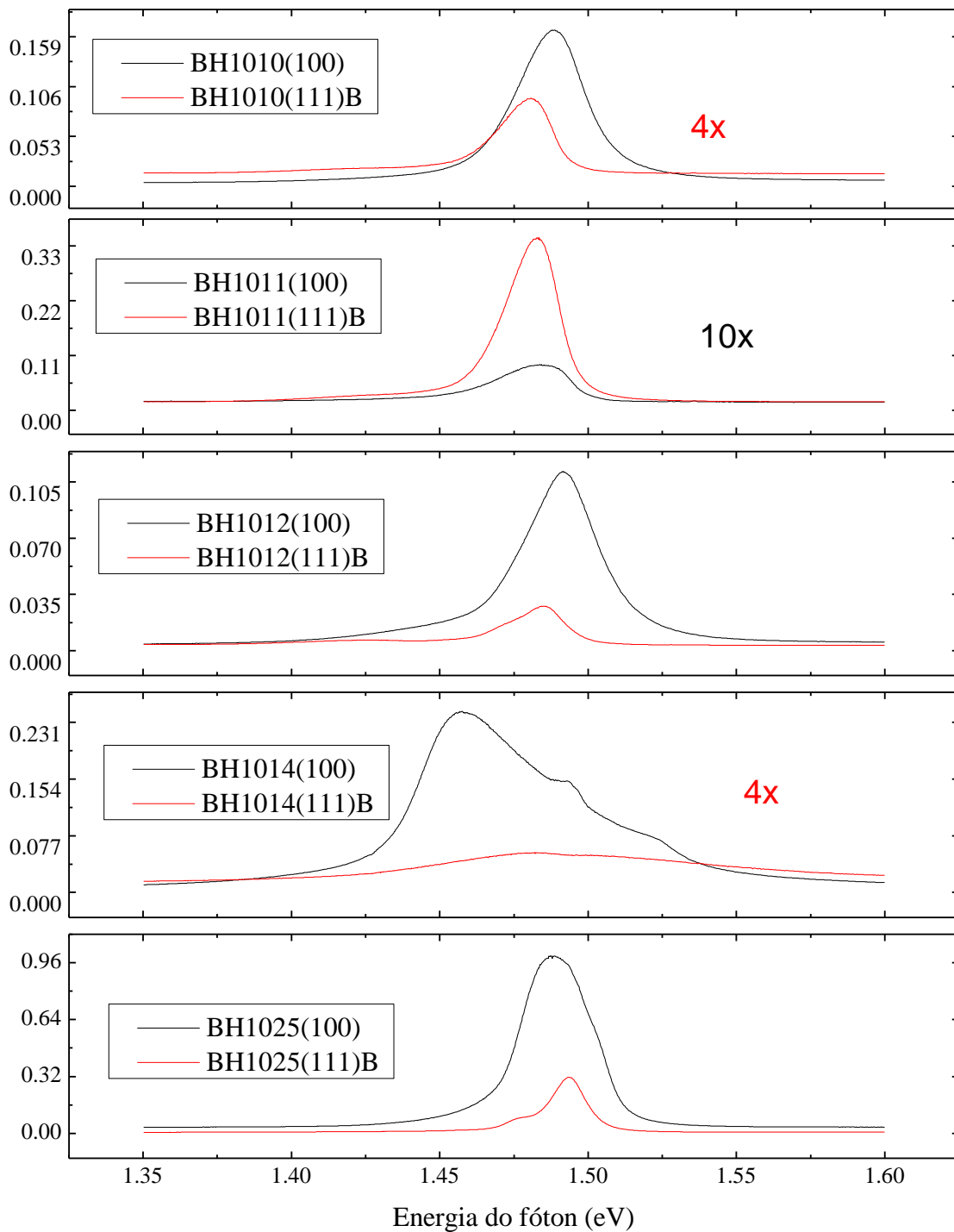


Fig. 48: Espectros de PL obtidos a T=10K.

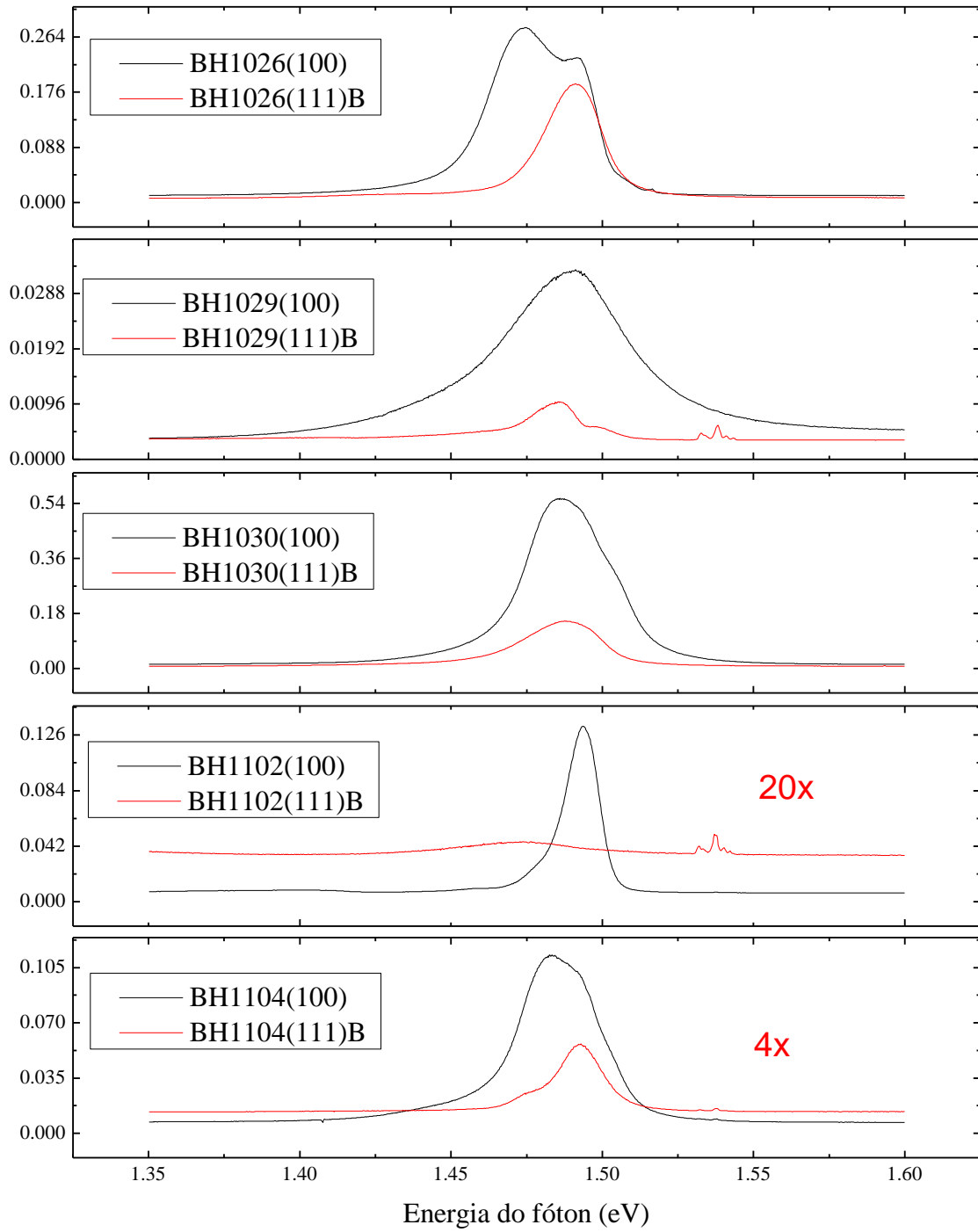


Fig. 49: Espectros de PL obtidos a $T=10\text{K}$.

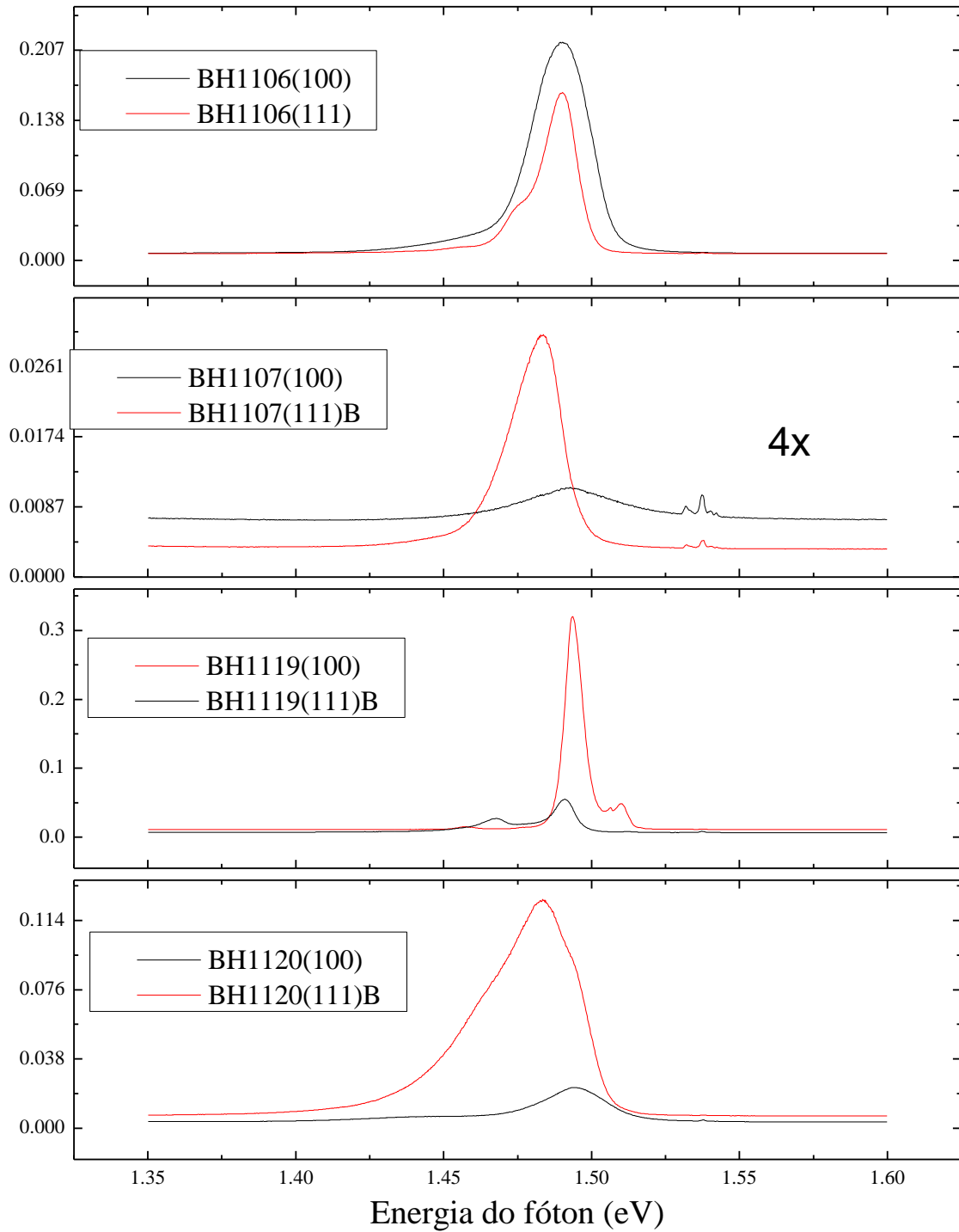


Fig. 50: Espectros de PL obtidos a T=10K.

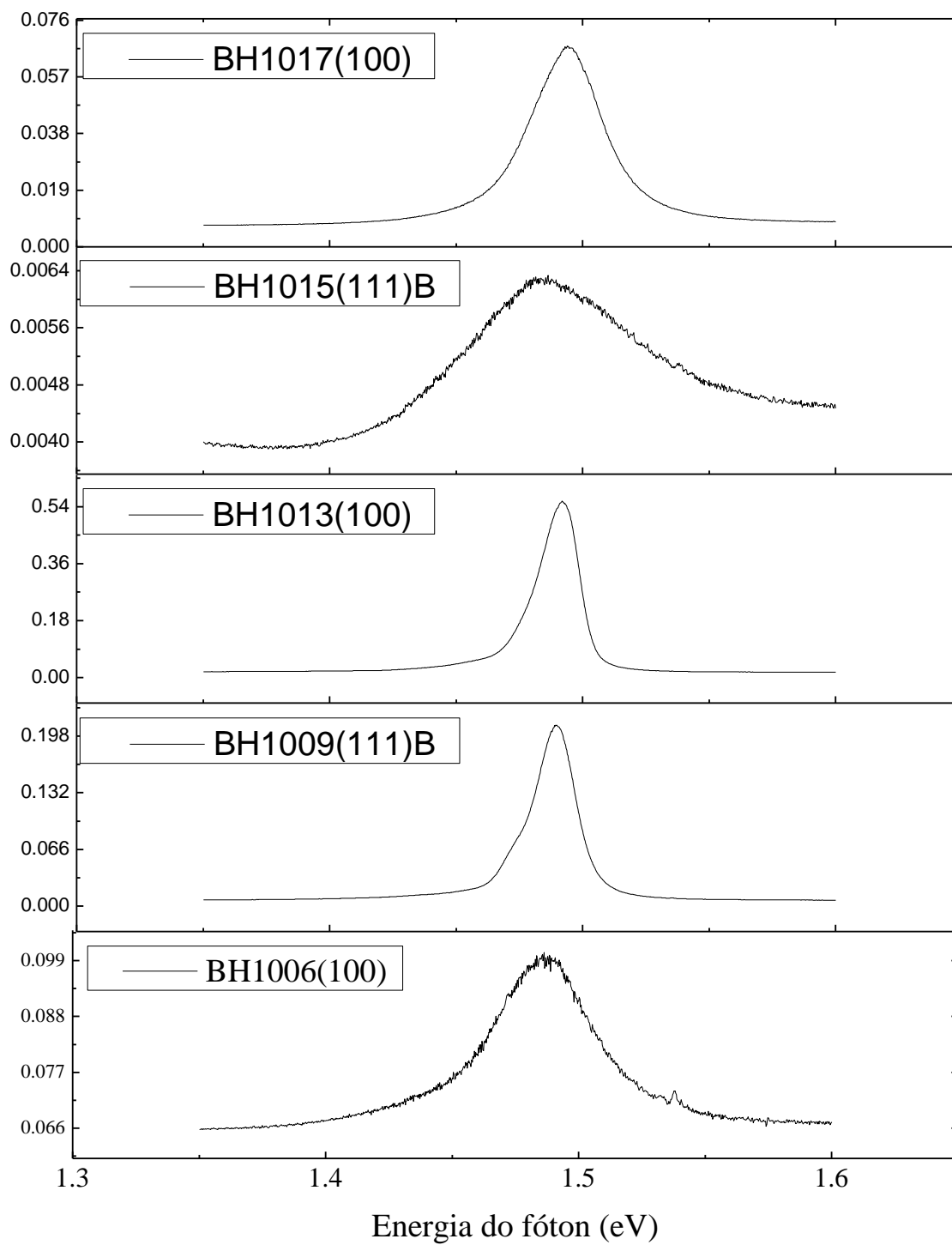


Fig. 51: Espectros de PL obtidos a T=10K.

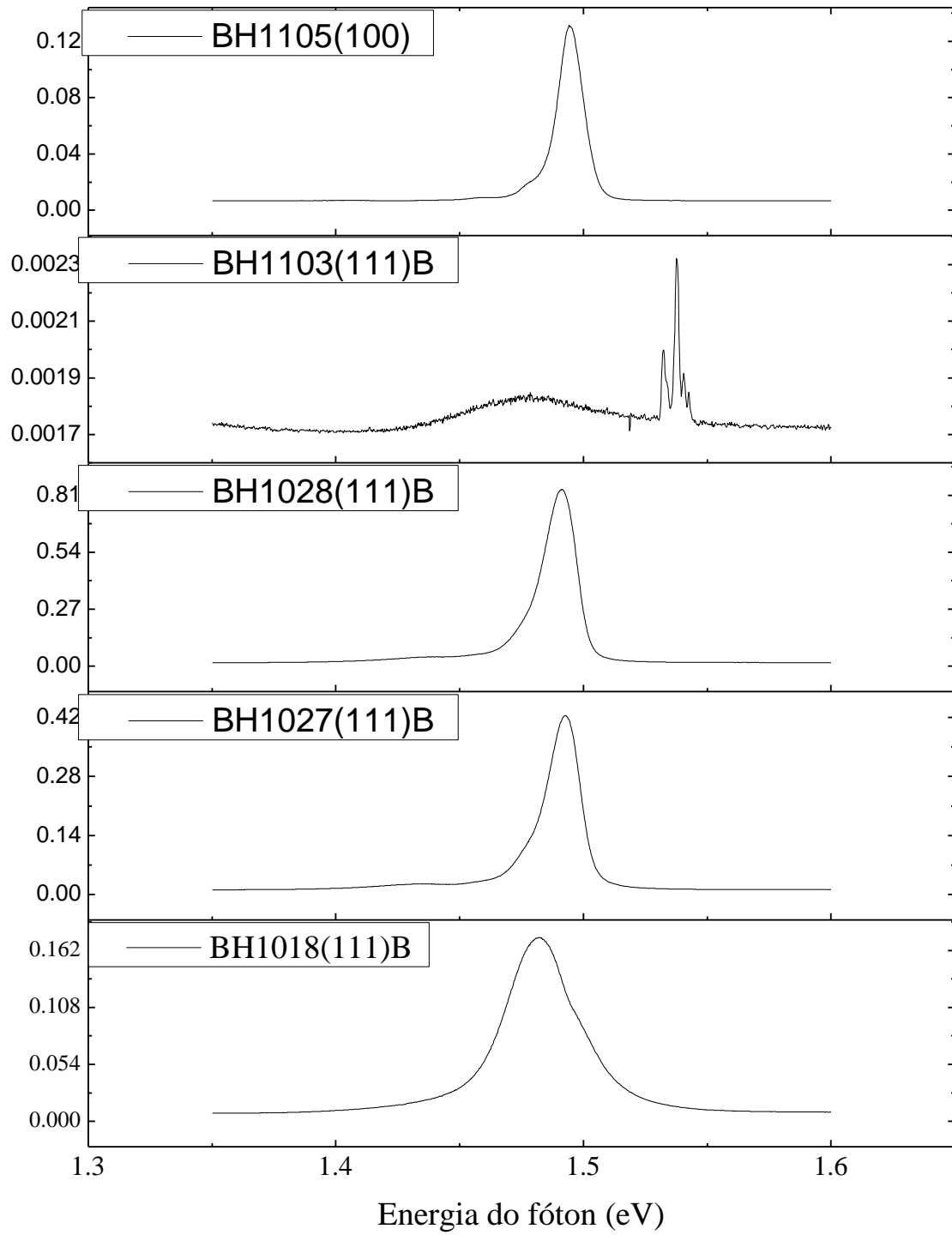


Fig. 52: Espectros de PL obtidos a $T=10\text{K}$.

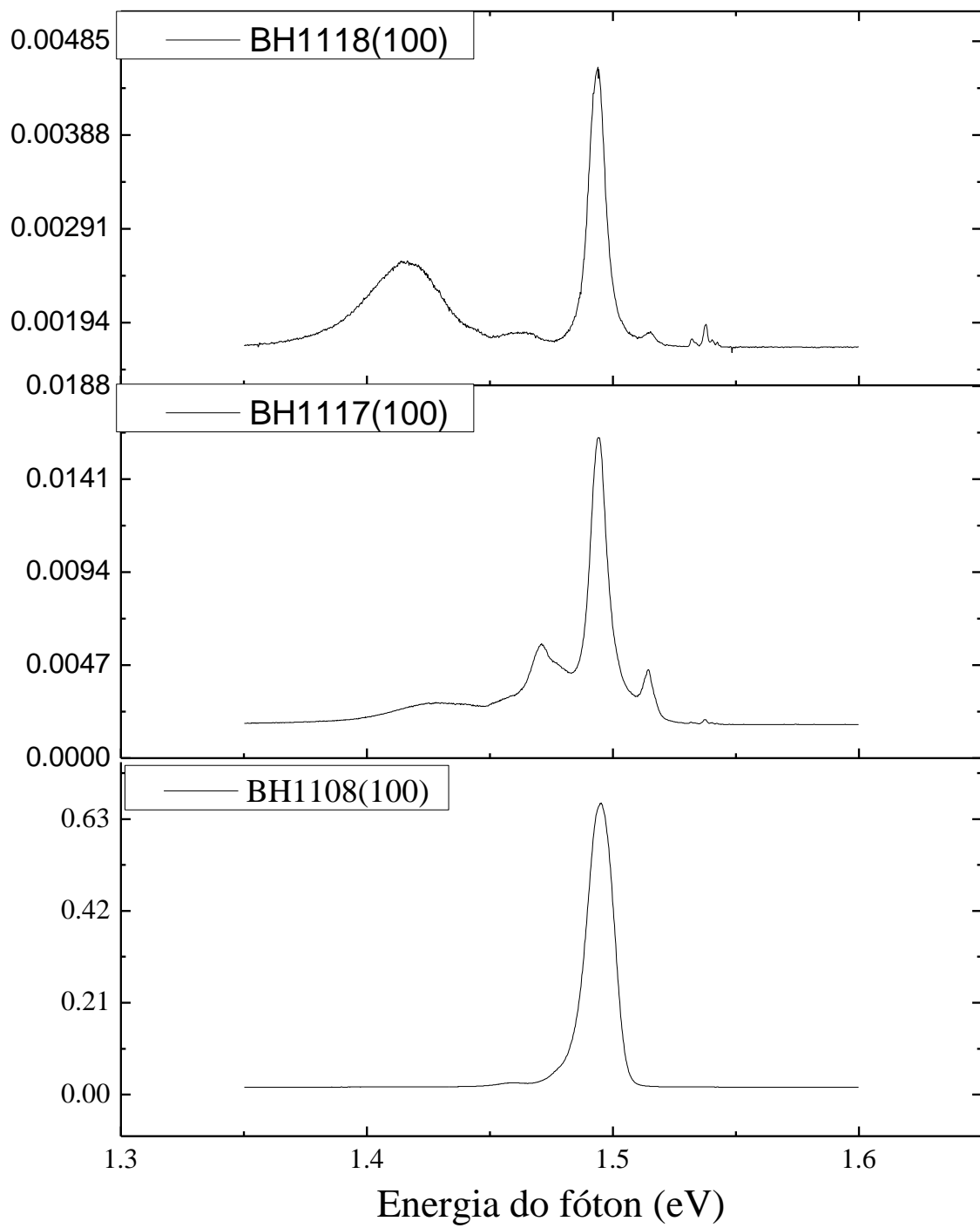


Fig. 53: Espectros de PL obtidos a $T=10\text{K}$.

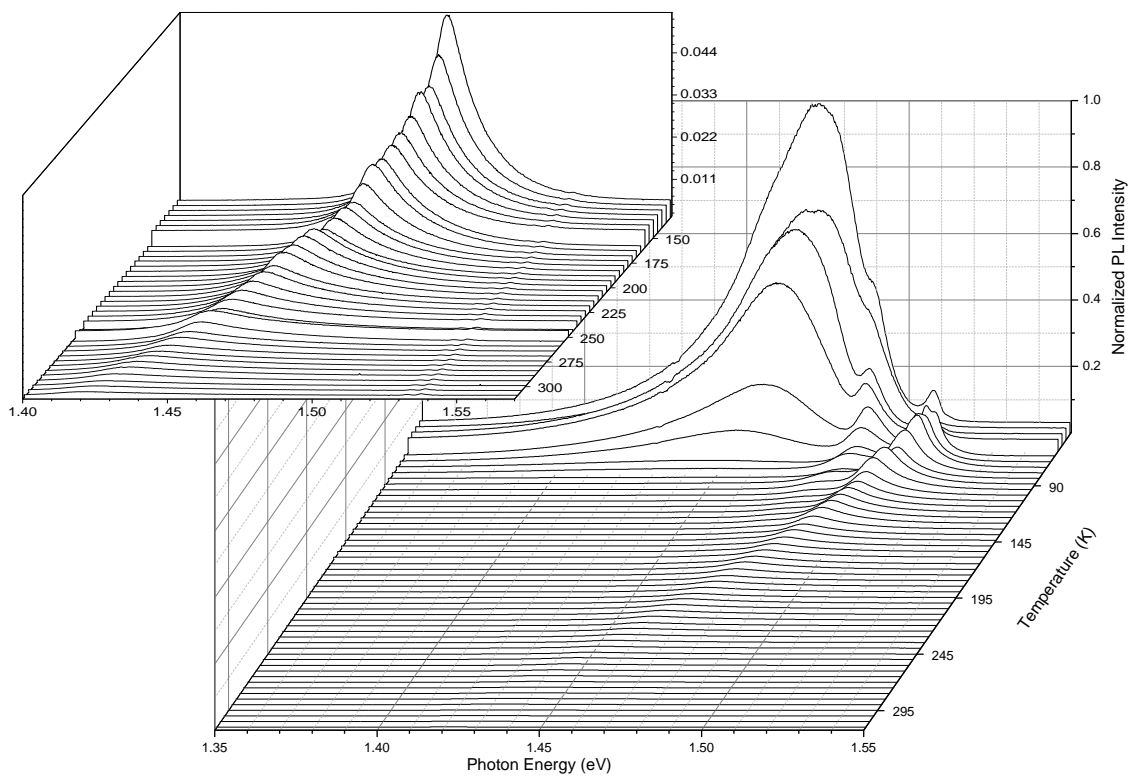


Fig. 54: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1108(111)B. As componentes mais intensas a baixas temperaturas se extinguíram para $T \approx 90K$. No detalhe, ampliação dos espectros para $T=120\sim 310K$.

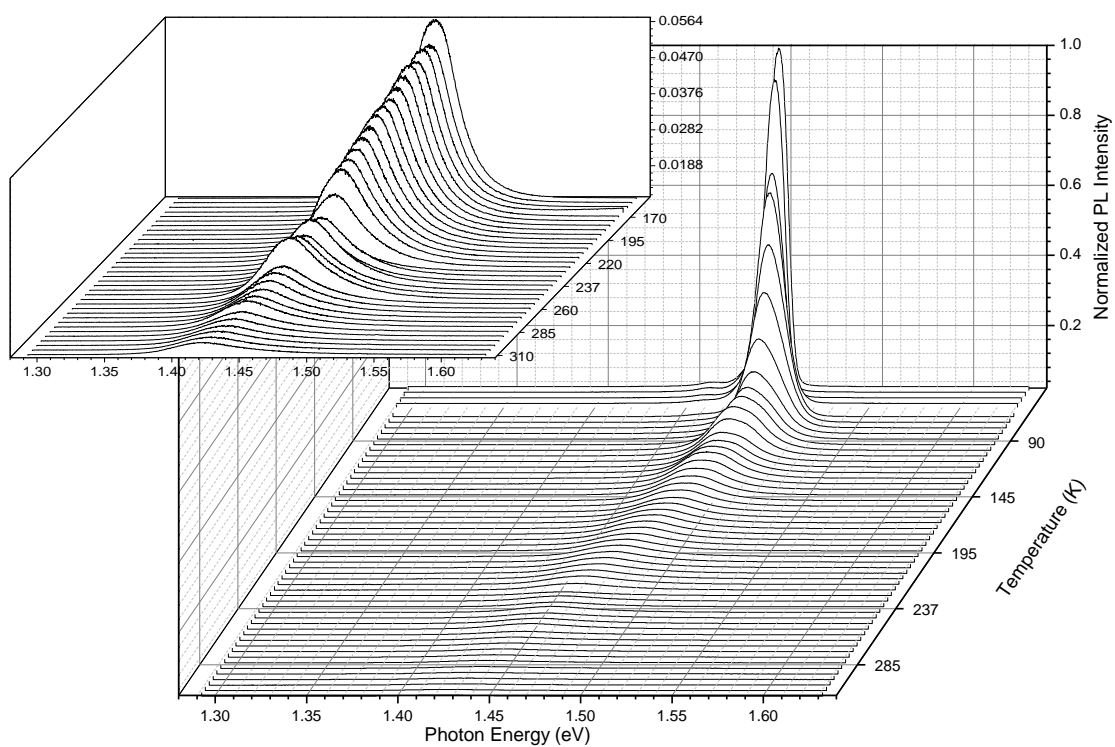


Fig. 55: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1108(100). No detalhe, ampliação da região do pico e-A para $T > 150K$.

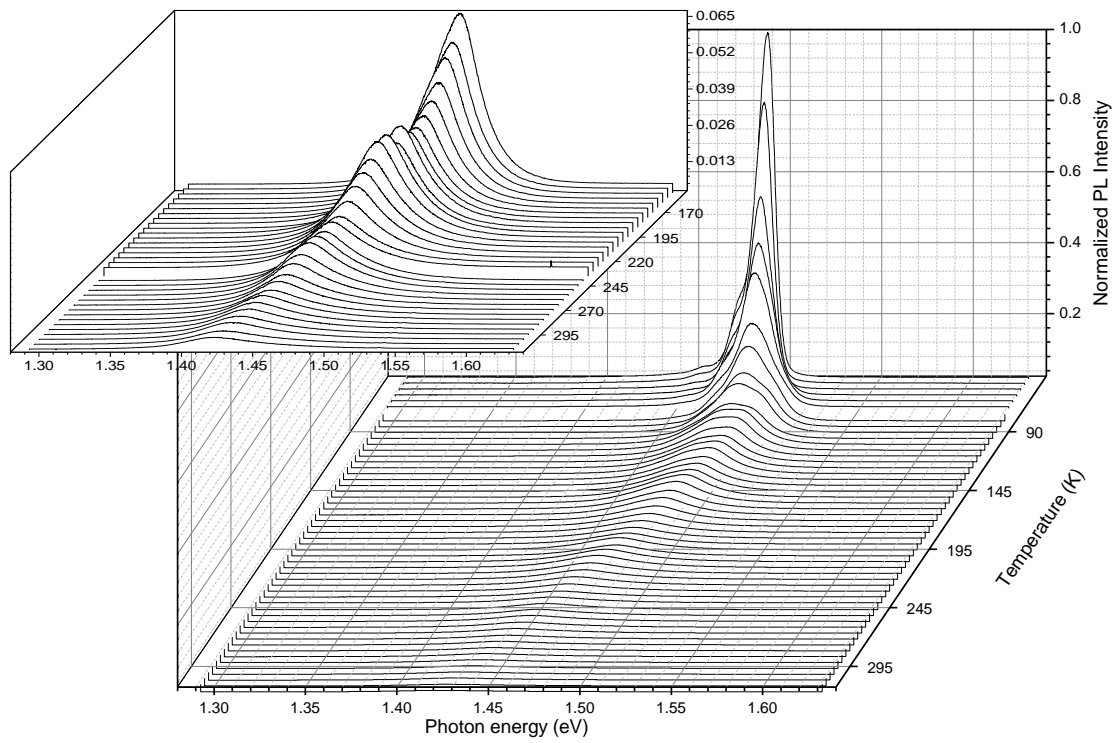


Fig. 56: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1106(111)B. No detalhe, ampliação da região do pico e-A para $T > 160K$.

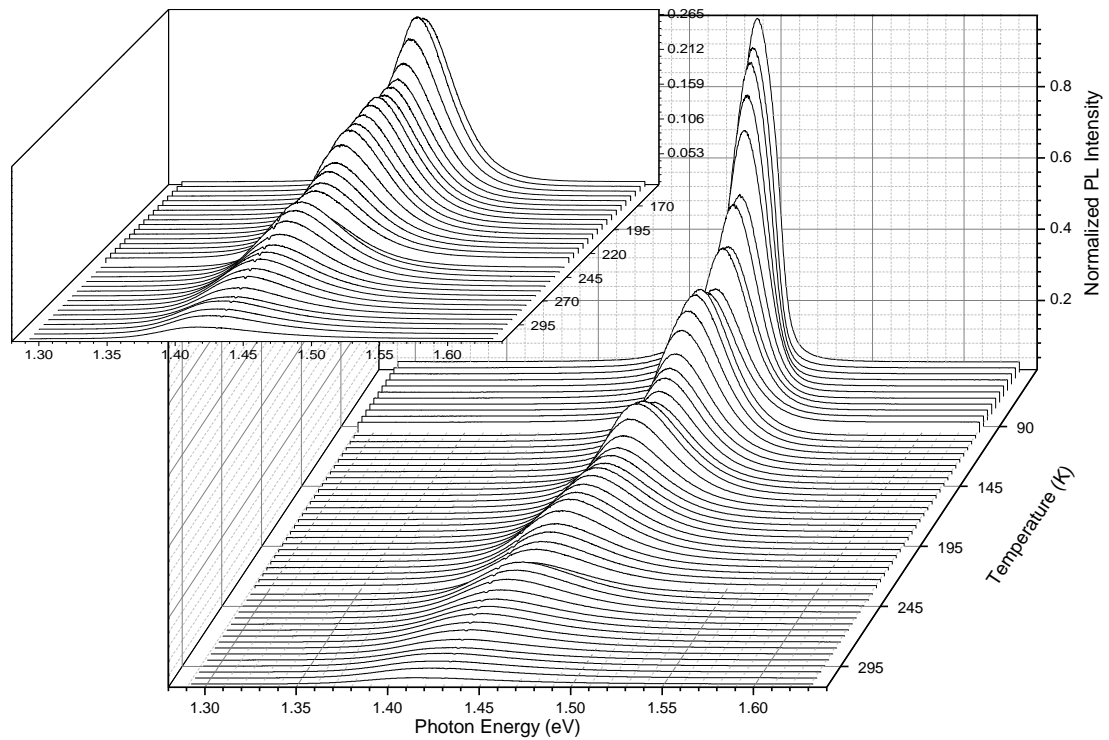


Fig. 57: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1106(100). No detalhe, ampliação da região do pico e-A para $T > 160K$.

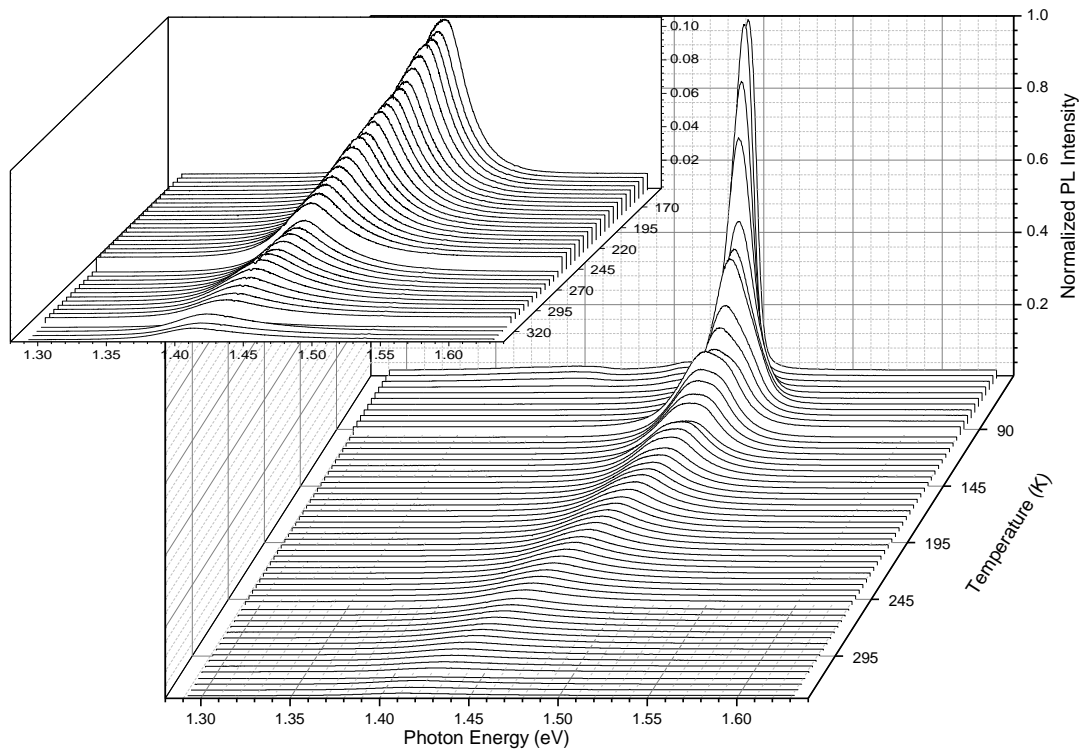


Fig. 58: Espectros de PL obtidos para diversas temperaturas, de 7K até 310K para a amostra BH1102(100) No detalhe, ampliação da região do pico e-A para $T > 160K$.

A Eq. 31 do capítulo 2, para a intensidade da PL, foi usada para ajustar os dados obtidos para a área da componente integrada em função da temperatura de medida, considerando um modelo com um nível discreto e uma banda para perdas de intensidade por processos de recombinação não radiativos. Na amostra BH1108(111)B, diversas componentes (associadas a centros profundos) se extinguíram para $T \approx 90K$ e, por isso, não foram estudadas detalhadamente neste trabalho. Os melhores resultados para os ajustes são apresentados a seguir (os valores numéricos de interesse podem ser vistos no texto):

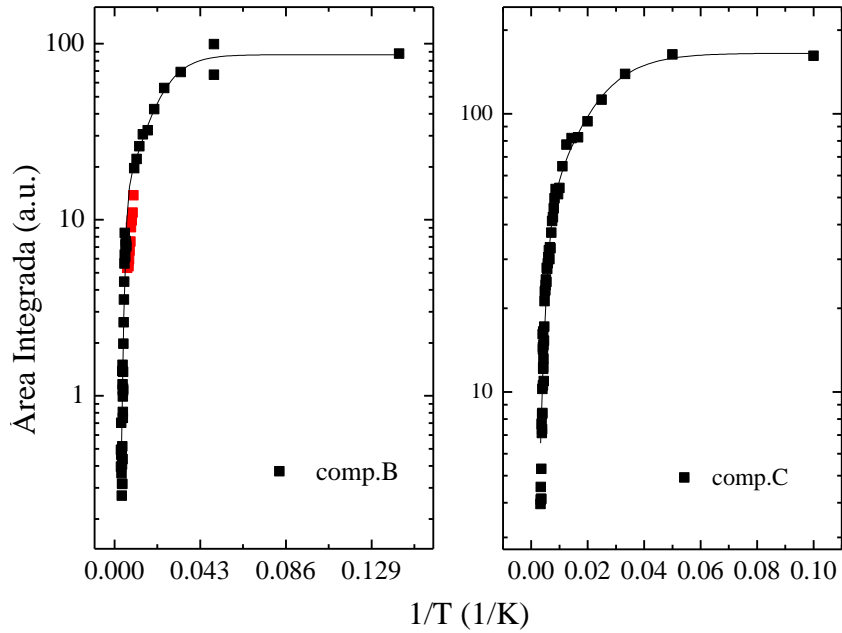


Fig. 59: Comportamento da intensidade das componentes B e C em função da temperatura para a amostra BH1108(100). As demais componentes não puderam ser ajustadas satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).

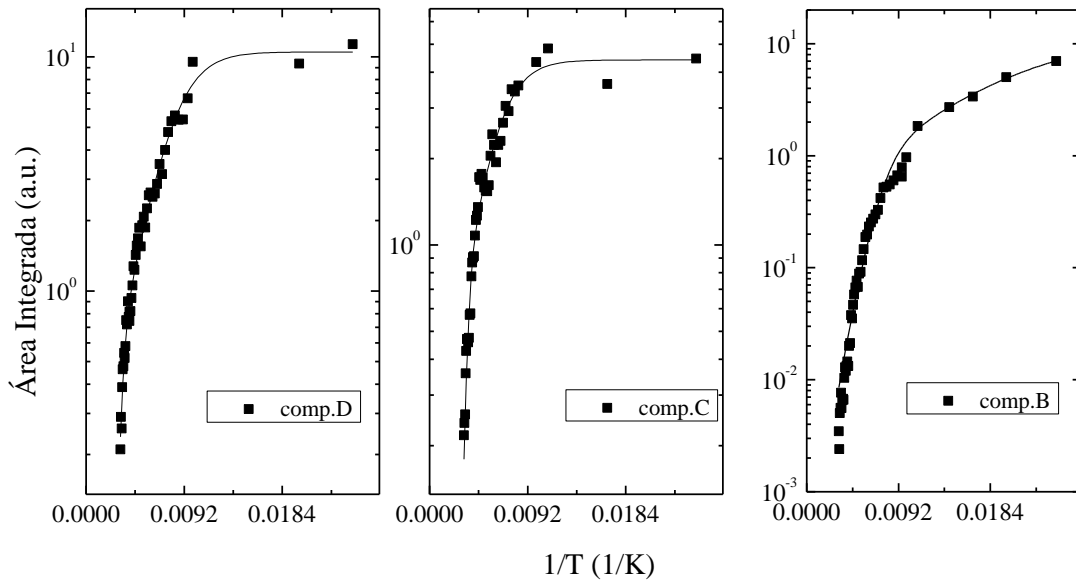


Fig. 60: Comportamento da intensidade das componentes D e C em função da temperatura para a amostra BH1108(111)B. As demais componentes não puderam ser ajustadas satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).

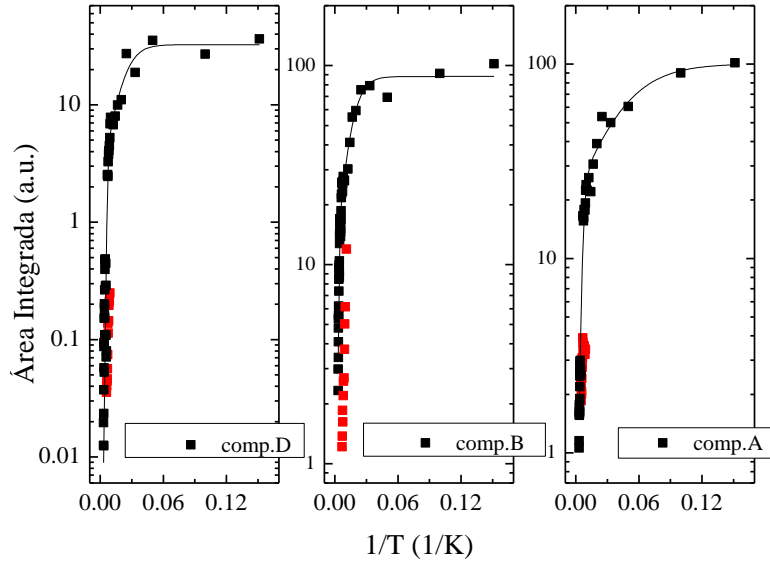


Fig. 61: Comportamento da intensidade das componentes A, B e D em função da temperatura para a amostra BH1106(111)B. A componente C não pode ser ajustada satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).

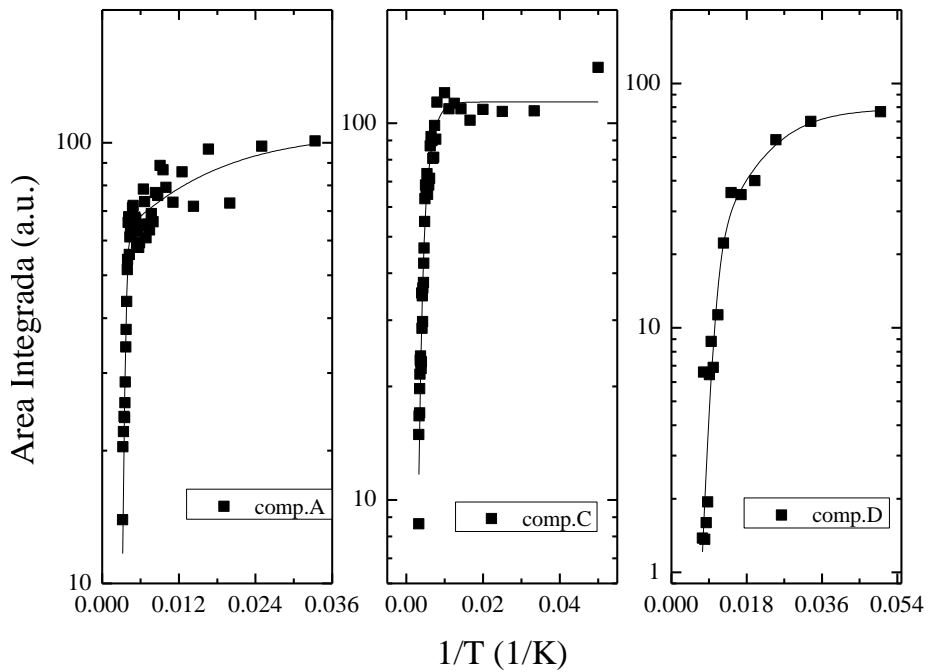


Fig. 62: BH1106(100) Comportamento da intensidade das componentes A, C e D em função da temperatura para a amostra BH1106(100). A componente B não pode ser ajustada satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).

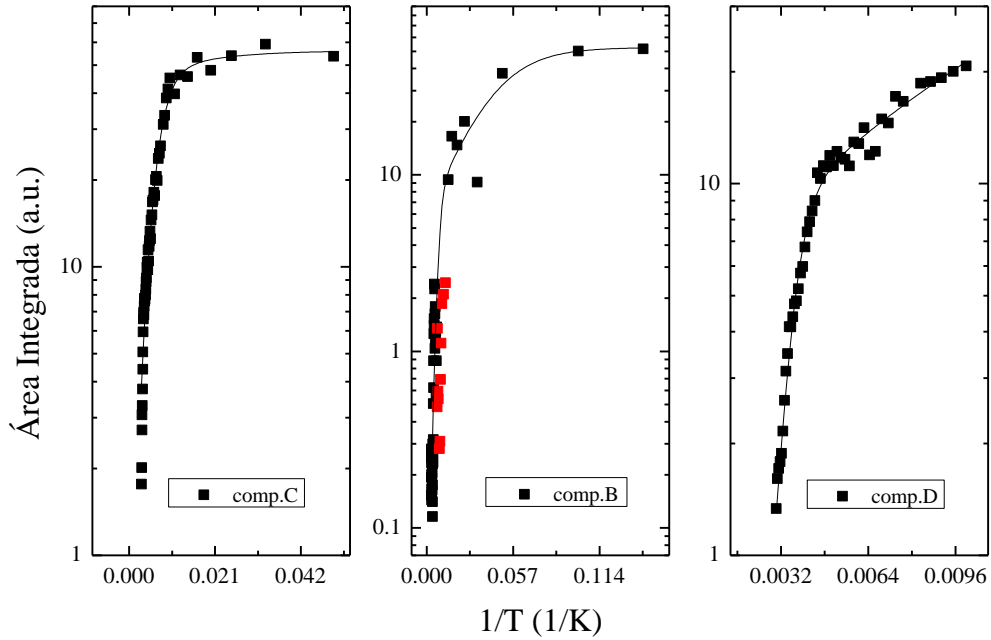


Fig. 63: BH1102(100) Comportamento da intensidade das componentes B, C e D em função da temperatura para a amostra BH1102(100). A componente A não pode ser ajustada satisfatoriamente com os modelos propostos (vide texto, Cap.3).

A equação de Pässler foi usada para tentar ajustar cada uma das componentes para todas as amostras, porém em alguns casos não foi possível a convergência do ajuste. Como valores iniciais para os parâmetros do ajuste, foram usados os valores obtidos por Pässler para a variação do *gap* fundamental do GaAs puro[47]: $a = 0.4730\text{meV/K}$, $\Theta = 225.6\text{K}$ e $p = 2.513$. Os melhores ajustes realizados nesse trabalho estão apresentados nos gráficos a seguir. Neles, a componente ajustada está indicada na legenda. A posição do centro da gaussiana de cada componente é dada em eV e a temperatura em K.

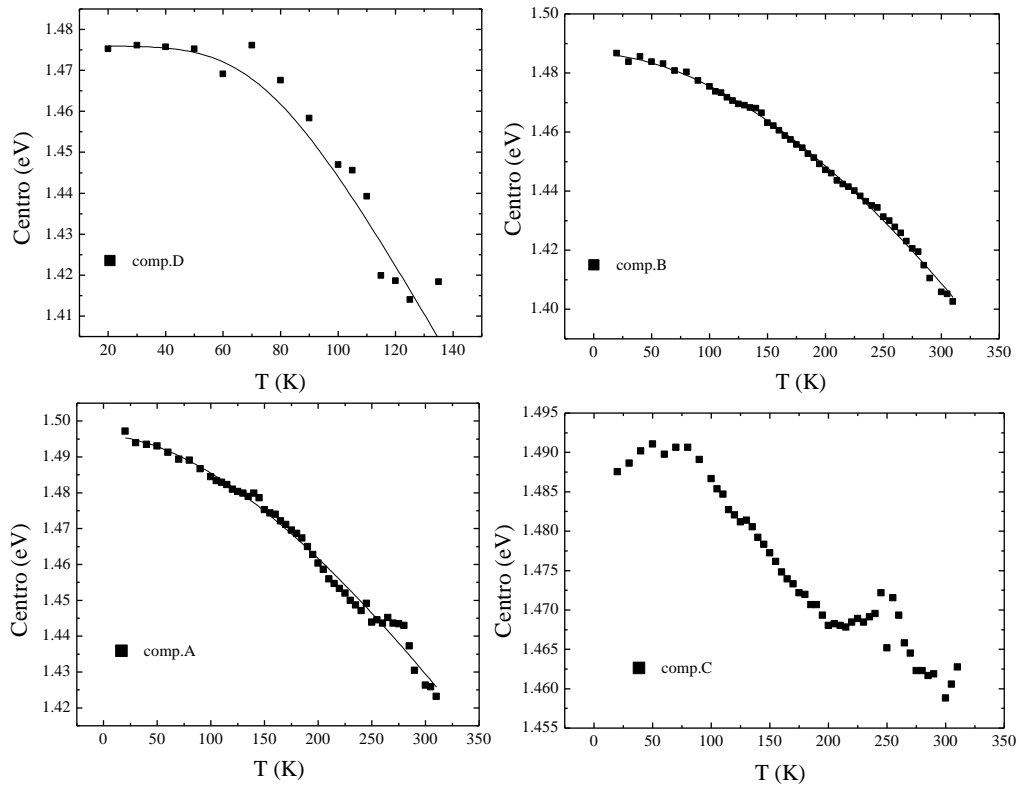


Fig. 64: Ajustes da equação de Pässler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1106(100). A componente C não pode ser ajustada. Em vermelho estão os pontos que não contribuíram para o ajuste.

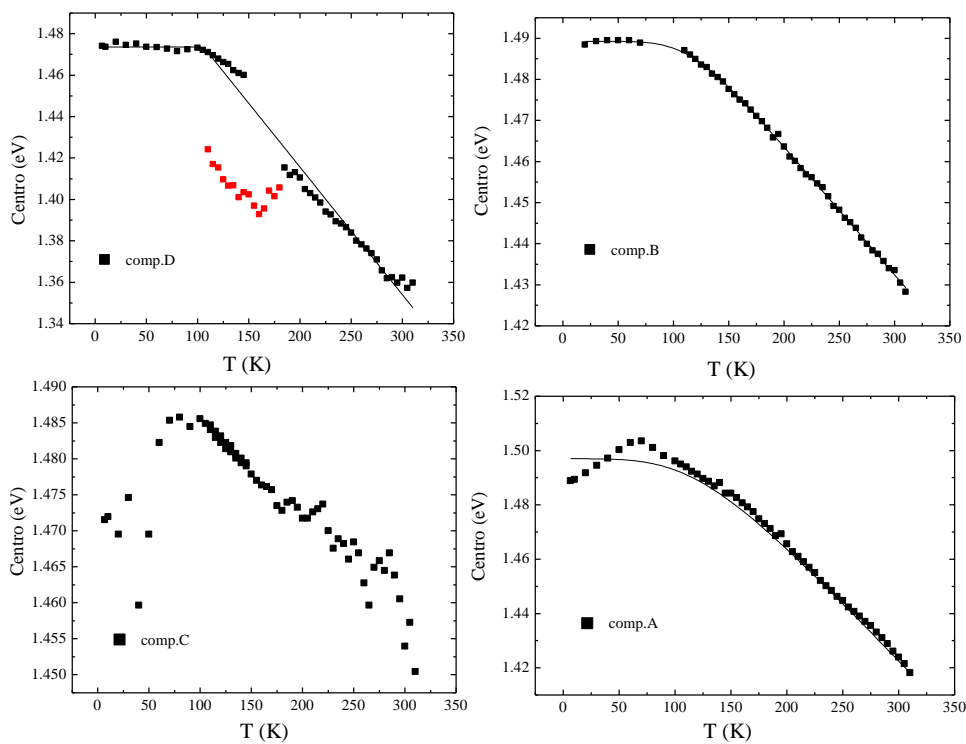


Fig. 65: Ajustes da equação de Pässler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1106(111)B. A componente C não pode ser ajustada. Em vermelho estão os pontos que não contribuíram para o ajuste.

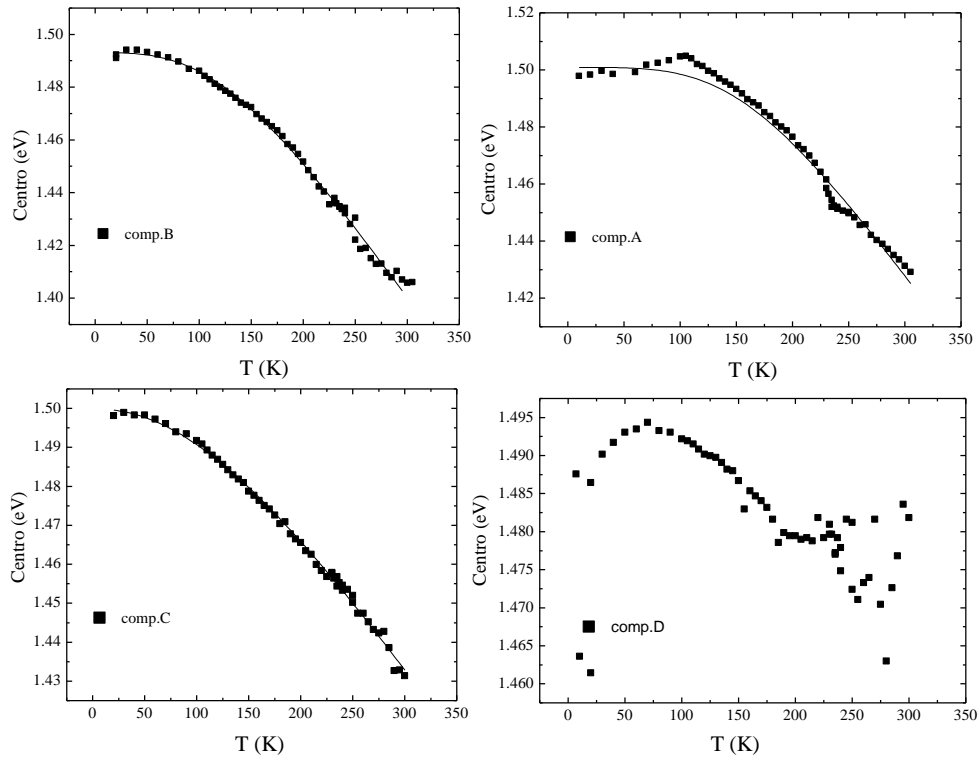


Fig. 66: Ajustes da equação de Pässler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1108(100). A componente D não pode ser ajustada. Em vermelho estão os pontos que não contribuíram para o ajuste.

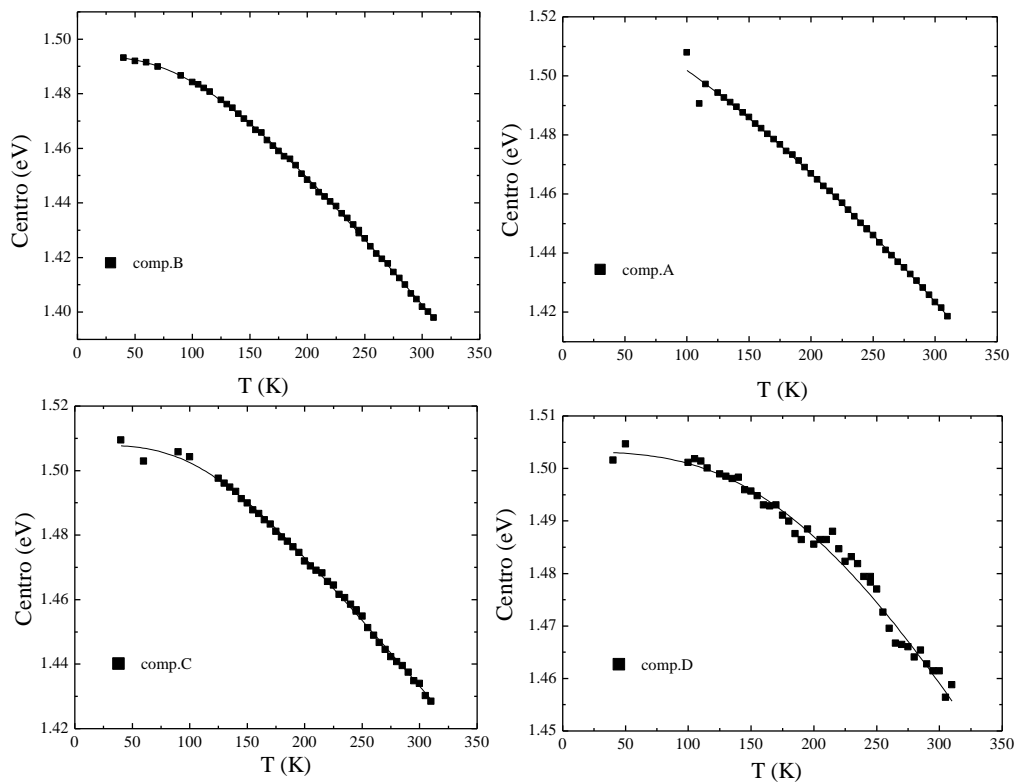


Fig. 67: Ajustes da equação de Pässler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1108(111)B.

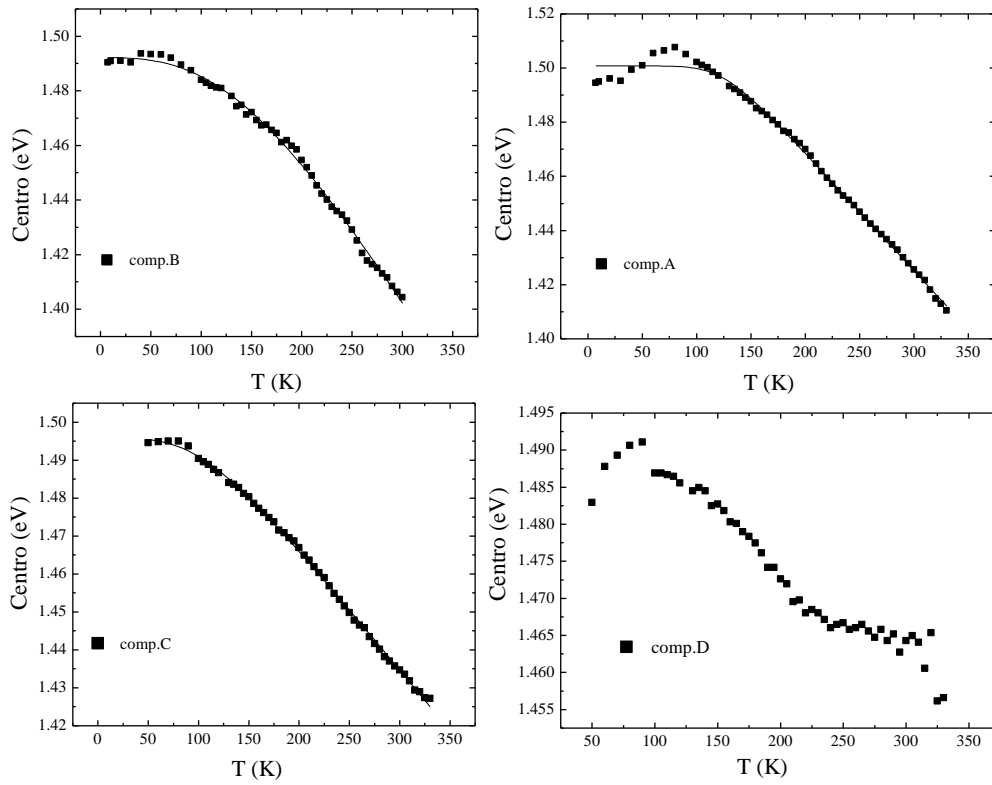


Fig. 68: Ajustes da equação de Pässler sobre os dados de PLxT para a amostra BH1106(100). A componente D não pode ser ajustada. Em vermelho estão os pontos que não contribuíram para o ajuste.

Referências

1. Wood, C.E.C., et al., *Magnesium- and calcium-doping behavior in molecular-beam epitaxial III-V compounds*, in *J. App. Phys.* 53(6)1982. p. 4230.
2. Kim, J.S., et al., *Properties of Mg doped GaAs grown by molecular beam epitaxy*. *Journal of Crystal Growth*, 2001. **226**(1): p. 52-56.
3. Park, H.J., et al., *Electrical characteristics of Mg-doped GaAs epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy*. *Journal of Crystal Growth*, 2008. **310**(10): p. 2427-2431.
4. Ploog, K., *MOLECULAR-BEAM EPITAXY OF III-V COMPOUNDS - APPLICATION OF MBE-GROWN FILMS*. *Annual Review of Materials Science*, 1982. **12**: p. 123-148.
5. Kondo, M., et al., *Crystallographic orientation dependence of impurity incorporation into III-V compound semiconductors grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, in *J. Appl. Phys.* 15 July 1994.
6. Hilsun, C., *Some Key Features of III-V Compounds*, in *Physics of III-V Compounds*, R.K. Willardson and A.C. Beer, Editors. 1966, Academic Press.
7. Vurgaftman, I., J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan, *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*. *Journal of Applied Physics*, 2001. **89**(11): p. 5815-5875.
8. Adachi, S., *GaAs and Related Materials Bulk Semiconductin and Superlattice Properties* 1999: World Scientific.
9. Baca, A.G. and C.I.H. Ashby, *Fabrication of GaAs Devices* 2005: The institution of electrical engineers.
10. Illegems, M., *Beryllium doping and diffusion in molecular-beam epitaxy of GaAs and Al_xGa_{1-x}As*. *Journal of Applied Physics*, 1977. **48**(3): p. 1278-1287.
11. Bogardus, E.H. and H.B. Bebb, *Bound-Exciton, Free-Exciton, Band-Acceptor, Donor-Acceptor, and Auger Recombination in GaAs*. *Physical Review*, 1968. **176**(3): p. 993-1002.
12. Bhattacharya, P.K., et al., *Impurity and defect levels in beryllium-doped GaAs grown by molecular beam epitaxy*. *Journal of Applied Physics*, 1982. **53**(9): p. 6391-6398.
13. Komsa, H.-P., et al., *Beryllium doping of GaAs and GaAsN studied from first principles*. *Physical Review B*, 2009. **79**(11): p. 115208.
14. Pellegrino, J., et al., *Beryllium Doping in MBE-grown GaAs and AlGaAs*. *MRS Online Proceedings Library*, 1989. **163**: p. null-null.
15. Darmo, J., et al. *Beryllium doped low-temperature-grown MBE GaAs: material for photomixing in the THz frequency range*. in *Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, 2000. ASDAM 2000. The Third International EuroConference on*. 2000.
16. *Beryllium Toxicity*, A.f.T.S.a.D. Registry, Editor May 23, 2008: Case Studies in Environmental Medicine.
17. Chang, M.F., ed. *Current Trends in Heterojunction Bipolar Transistors*. 1996, World Scientific.
18. Nakajima, O., et al. *Current induced degradation of Be-doped AlGaAs/GaAs HBTs and its suppression by Zn diffusion into extrinsic base layer*. in *Electron Devices Meeting, 1990. IEDM '90. Technical Digest., International*. 1990.
19. Chang, L.B., K.Y. Cheng, and C.C. Liu, *Magnesium-doped In_{0.5}Ga_{0.5}P growth by liquid-phase epitaxy*. *Journal of Applied Physics*, 1988. **64**(3): p. 1116-1119.
20. Lewis, C.R., C.W. Ford, and J.G. Werthen, *Magnesium doping of efficient GaAs and Ga_{0.75}In_{0.25}As solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition*. *Applied Physics Letters*, 1984. **45**(8): p. 895-897.

21. Abernathy, C.R., et al., *Mg doping of InP and InGaAs grown by metalorganic molecular beam epitaxy using bis(cyclopentadienyl) magnesium*. Applied Physics Letters, 1993. **62**(3): p. 258-260.
22. Tamamura, K., et al., *Magnesium doping of (Al,Ga)As in metalorganic chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, 1986. **59**(10): p. 3549-3554.
23. Aliev, G.N., et al., *Nature of acceptor states in magnesium-doped gallium nitride*. Physical Review B, 2005. **71**(19): p. 195204.
24. Meng-Fu, S., et al. *Minor magnesium doping in P-type layer of InGaN/GaN MQW LED to enhance electrical and optical properties*. in *Semiconductor Device Research Symposium, 2007 International*. 2007.
25. Kozodoy, P., et al., *Heavy doping effects in Mg-doped GaN*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(4): p. 1832-1835.
26. Johansson, J., et al., *Structural properties of [111]B-oriented III-V nanowires*. Nat Mater, 2006. **5**(7): p. 574-580.
27. Bauer, J., et al., *MOVPE growth and real structure of vertical-aligned GaAs nanowires*. Journal of Crystal Growth, 2007. **298**(0): p. 625-630.
28. Givargizov, E.I., *Oriented growth of whiskers of AIII BV compounds by VLS-mechanism*. Kristall und Technik, 1975. **10**(5): p. 473-484.
29. Bouravleuv, A.D., et al., *Influence of substrate temperature on the shape of GaAs nanowires grown by Au-assisted MOVPE*. Journal of Crystal Growth, 2010. **312**(10): p. 1676-1682.
30. Dheeraj, D.L., et al., *Controlling crystal phases in GaAs nanowires grown by Au-assisted molecular beam epitaxy*. Nanotechnology, 2013. **24**(1): p. 015601.
31. Dhaka, V., et al., *High Quality GaAs Nanowires Grown on Glass Substrates*. Nano Letters, 2012. **12**(4): p. 1912-1918.
32. Hiruma, K., et al., *Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers*. Journal of Applied Physics, 1995. **77**(2): p. 447-462.
33. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid State Physics*: Harcourt College Publishers.
34. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*. Computational Materials Science, 2010. **49**(2): p. 299-312.
35. Kittel, C., *Introduction to solid state physics 7th ed*1996, New York: John Wiley & Sons.
36. Ziman, J.M., *Principles of theory of solids 2nd ed.*: Cambridge University Press.
37. Ridley, B.K., *Quantum Processes in Semiconductors 4th ed.*1999: Oxford Science Publications.
38. Waugh, J.L.T. and G. Dolling, *Crystal Dynamics of Gallium Arsenide*. Physical Review, 1963. **132**(6): p. 2410-2412.
39. Ziman, J.M., *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*1960: Oxford University Press.
40. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
41. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
42. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
43. Hamann, D.R., M. Schlüter, and C. Chiang, *Norm-Conserving Pseudopotentials*. Physical Review Letters, 1979. **43**(20): p. 1494-1497.
44. *Landolt-Börnstein, New Series III/23a* (1989).
45. IOFFE. *New Semiconductor Materials*. Available from: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/bandstr.html>.
46. Blakemore, J.S., *Semiconducting and other major properties of gallium arsenide*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(10): p. R123-R181.

47. Pässler, R., *Basic Model Relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors*. *physica status solidi (b)*, 1997. **200**(1): p. 155-172.
48. Bonch-Bruевич, V.L., *Effect of Heavy Doping on the Semiconductor Band Structure*, in *Physics of III-V Compounds*, R.K. Willardson and A.C. Beer, Editors. 1966, Academic Press: New York.
49. Jaros, M., *Deep levels in semiconductors*. *Advances in Physics*, 1980. **29**(3): p. 409-525.
50. Blakemore, J.S. and S. Rahimi, *Models for Mid-Gap Centers in Gallium Arsenide*, in *Semi-Insulating GaAs*, R.K. Willardson and A.C. Beer, Editors. 1984, Oregon Graduate Center: Beaverton, Oregon.
51. Yu, P.Y. and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*, 1995, Springer. p. 160-161.
52. Chadi, D.J. and K.J. Chang, *Energetics of DX-center formation in GaAs and Al_xGa_{1-x}As alloys*, in *Phys. Rev.*1989. p. 10063-10074.
53. Dabrowski, J. and M.Scheffler, *Defect metastability in III-V compounds*, in *Mater. Sci.*1992. p. 735-750.
54. Moreira, M.V.B., *Estudo dos Defeitos Superficiais Macroscópicos observados em amostras crescidas por MBE*: Tese de Mestrado.
55. Moreira, M.V.B., *Epitaxie et caracterisation d'heterostructures a canal [InGaAs] ou superreseau [InAs/GaAs] sur substrat [GaAs]*1992: Tese de Doutorado.
56. Pereira, A.d.J., *Efeito de uma Barreira Cinética em Modelos de Crescimento de Interface com Mobilidade Limitada*, in *Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada*2012, Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, MG.
57. Heckingbottom, R., G.J. Davies, and K.A. Prior, *Growth and doping of gallium arsenide using molecular beam epitaxy (MBE): Thermodynamic and kinetic aspects*. *Surface Science*, 1983. **132**(1–3): p. 375-389.
58. Rubinger, R.M., et al., *Temperature-dependent activation energy and variable range hopping in semi-insulating GaAs*. *Semiconductor Science and Technology*, 2006. **21**(12): p. 1681.
59. Rubinger, R.M., et al., *Thermally stimulated current spectroscopy on silicon planar-doped GaAs samples*. *Journal of Applied Physics*, 1998. **84**(7): p. 3764-3769.
60. Mannoh, M., et al., *Ionized Mg doping in molecular-beam epitaxy of GaAs*, in *Journal of Applied Physics*1986.
61. Chadi, D.J., *Vacancy-Induced 2x2 Reconstruction of the Ga(111) Surface of GaAs*. *Physical Review Letters*, 21 may 1984. **52**.
62. Valeur, B., *Molecular fluorescence: principles and applications*2002, New York: Wiley-VCH.
63. Gershenson, M., *Radiative Recombination in the III-V Compounds*, in *Physics of III-V Compounds*, R.K. Willardson and A.C. Beer, Editors. 1966, Academic Press: New York.
64. Li, A., *Interaction of Nanoparticles with Radiation*, in *Invited review article for "Astrophysics of Dust" Symposium*2003: Estes Park, Colorado, USA.
65. Nam, S.B., et al., *Free-exciton energy spectrum in GaAs*. *Physical Review B*, 1976. **13**(2): p. 761-767.
66. Bebb, H.B. and E.W. Williams, *Photoluminescence II: Gallium Arsenide*, in *Transport and Optical Phenomena*, R.K. Willardson and A.C. Beer, Editors. 1866, Academic Press: New York and London.
67. Herman, M.A. and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy, Fundamentals and Current Status 2nd ed.*1996: Springer.
68. Bebb, H.B. and E.W. Williams, *Photoluminescence I: Theory*, in *Transport and Optical Phenomena*, R.K. Willardson and A.C. Beer, Editors. 1866, Academic Press: New York and London.

69. Falcão, B.T.d.P., *Caracterização Óptica e Estrutural de Nanofios de GaAs dopados com Mg*, in *Departamento de Física* 2011, Universidade de Aveiro.
70. Davies, G., *The optical properties of luminescence centres in silicon*. Physics Reports, 1989. **176**(3–4): p. 83-188.
71. Leitão, J.P., et al., *Influence of Ge content on the optical properties of X and W centers in dilute Si-Ge alloys*. Physical Review B, 2011. **84**(16): p. 165211.
72. Pavesi, L. and M. Guzzi, *Photoluminescence of Al_xGa_{1-x}As alloys*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**(10): p. 4779-4842.
73. Hall, E.H., *On a New Action of the Magnet on Electric Currents*. American Journal of Mathematics, 1879. **2**: p. 287-292.
74. Pauw, L.J.v.d., *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, in *Phillips Technical Review* 1958.
75. Look, D.C., *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices* 1989: John Wiley & Sons.
76. Pauw, L.J.v.d., *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*, in *Philips Research Report* 1958.
77. Boas, M.L., *Mathematical Methods in the Physical Sciences*. 3rd ed 2005: John Wiley & Sons.
78. Churchill, R.V., J.W. Brown, and R.F. Verhey, *Complex Variables and Applications*, 1976, McGraw-Hill Book Company.
79. Illegems, M., R. Dingle, and L.W. Rupp Jr, *Optical and electrical properties of Mn-doped GaAs grown by molecular-beam epitaxy*. Journal of Applied Physics, 1975. **46**(7): p. 3059-3065.
80. Künzel, H., A. Fischer, and K. Ploog, *Quantitative evaluation of substrate temperature dependence of Ge incorporation in GaAs during molecular beam epitaxy*. Applied physics, 1980. **22**(1): p. 23-30.
81. Murotani, T., T. Shimano, and S. Mitsui, *Growth temperature dependence in molecular beam epitaxy of gallium arsenide*. Journal of Crystal Growth, 1978. **45**(0): p. 302-308.
82. Stillman, G.E. and C.M. Wolfe, *Electrical characterization of epitaxial layers*. Thin Solid Films, 1976. **31**(1–2): p. 69-88.
83. Kim, J.S., D.Y. Lee, and I.H. Bae, *Growth of High Quality Mg-Doped GaAs by Molecular Beam Epitaxy*, in *Journal of the Korean Physical Society* 2001.
84. Kim, J.S., et al., *Properties of Mg doped GaAs grown by molecular beam epitaxy*, in *J. Crystal Growth* 2001. p. 52-56.
85. Lancefield, D., A.R. Adams, and M.A. Fisher, *Reassessment of ionized impurity scattering and compensation in GaAs and InP including correlation scattering*. Journal of Applied Physics, 1987. **62**(6): p. 2342-2359.
86. Neave, J.H. and B.A. Joyce, *Temperature range for growth of autoepitaxial GaAs films by MBE*. Journal of Crystal Growth, 1978. **43**(2): p. 204-208.
87. Stall, R.A., et al. *Growth-parameter dependence of deep levels in molecular-beam-epitaxial GaAs*. Electronics Letters, 1980. **16**, 171-172.
88. Mori, M., et al., *Liquid-phase epitaxy of heavily Mg-doped GaAs: Formation of a new near-band-edge emission exclusively pertinent to acceptor impurities*. Journal of Applied Physics, 1987. **62**(8): p. 3212-3215.
89. Walsh, A., J.L.F. Da Silva, and S.-H. Wei, *Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors*. Physical Review B, 2008. **78**(7): p. 075211.
90. Kleinman, D.A. and R.C. Miller, *Band-gap renormalization in semiconductor quantum wells containing carriers*. Physical Review B, 1985. **32**(4): p. 2266-2272.
91. Burstein, E., *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*. Physical Review, 1954. **93**(3): p. 632-633.
92. Moss, T.S., *The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1954. **67**(10): p. 775.

93. Hudait, M.K., et al., *Zn incorporation and band gap shrinkage in p-type GaAs*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**(10): p. 4931-4937.
94. Tiwari, S. and S.L. Wright, *Material properties of p-type GaAs at large dopings*. Applied Physics Letters, 1990. **56**(6): p. 563-565.
95. Baeta Moreira, M.V., M.A. Py, and E. Tuncel, *A correlation between surface morphology and RHEED intensity variation for growth of GaAs by molecular beam epitaxy*. Journal of Crystal Growth, 1991. **112**(1): p. 14-26.
96. Makita, Y., et al., *Photoluminescence of Mg-doped GaAs grown by molecular beam epitaxy using Mg₃As₂ as a Mg source: A comparison with Mg⁺ ion implantation*. Applied Physics Letters, 1986. **49**(18): p. 1184-1186.
97. Sokolowski-Tinten, K., et al., *Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation*. Physical Review B, 1998. **58**(18): p. R11805-R11808.
98. Fu, L., et al., *A Thermal Investigation on Conductive Silver Ink Tracks Cured on Flexible Substrates by Repeating Irradiations of Nd:Yag Laser At The Wavelength of 532 nm*, University of Liverpool: Liverpool, UK.
99. Dolling, G. and J.L.T. Waugh, *Normal vibrations in gallium arsenide*. Solid State Communications, 1963. **1**(6): p. 155-156.
100. Grilli, E., et al., *High-precision determination of the temperature dependence of the fundamental energy gap in gallium arsenide*. Physical Review B, 1992. **45**(4): p. 1638-1644.
101. Mott, N.F., *Metal-Insulator Transition*. Reviews of Modern Physics, 1968. **40**(4): p. 677-683.