

# Propriedades ópticas e transporte electrónico transiente, relacionados com a desordem, em semicondutores de grande hiato

Manfred Niehus<sup>1</sup>

SE-DEETC-ISEL, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1949-014 Lisboa, Portugal

*Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas e o transporte electrónico em semicondutores de grande hiato, usando uma abordagem relacionada com a desordem estrutural frequentemente encontrada nestes materiais. Observamos uma variedade de características da fotocorrente transiente (TPC) e fotoluminescência transiente (TPL) que não podem ser explicados no âmbito dos mecanismos “canónicos” de relaxação electrónica, que são, para TPC, o modelo de Captura Múltipla (MT) de portadores livres e, para TPL, o modelo de recombinação entre pares de dadores e aceitadores (DAP) localizados. Em consequência, desenvolvemos um novo modelo analítico (Modelo TR) que integra a evidência experimental complementar de dispersão espacial (DAP) e dispersão energética (caudas das bandas). O modelo baseia-se na competição entre a termalização e recombinação (TR) de portadores minoritários capturados em estados energéticos, distribuídos exponencialmente em energia, e localizados no espaço. O modelo descreve a dependência da TPL da energia e do tempo, em excelente concordância com os dados experimentais, e revela a correlação entre TPL e TPC.*

## Introdução

A família de semicondutores de grande hiato com elevado interesse tecnológico inclui o óxido de zinco (ZnO) e as ligas ternárias entre o azoto (N) e os metais do grupo III da tabela periódica, o índio (In), o gálio (Ga) e o alumínio (Al). Em particular, a possibilidade de ajustar continuamente o hiato energético  $E_G$  através da composição dos metais proporciona expectativas elevadas relativas à integração destes semicondutores em dispositivos de comunicação óptica. A gama de energias de hiato à temperatura ambiente estende-se desde o infravermelho ( $E_G(\text{InN}) = 0.7 \text{ eV}$ ), passando pelo azul/violeta ( $E_G(\text{GaN}) = 3.4 \text{ eV}$ ) até ao ultravioleta profundo ( $E_G(\text{AlN}) = 6.2 \text{ eV}$ ). Não há actualmente conhecimento de alguma combinação de ternários que cubra um intervalo energético com esta dimensão. Tendo em conta ainda a estabilidade térmica e química, não é de estranhar que, desde que o problema fundamental da dopagem com lacunas tenha sido ultrapassado no início dos anos noventa, muitos novos dispositivos electrónicos e optoelectrónicos tenham sido desenvolvidos [cf. 1].

Uma das características que - apesar do evidente progresso - continua a intrigar a comunidade científica são os decaimentos prolongados tanto da fotoluminescência como da fotocorrente, e que se podem estender até vários milhares de segundos [1]. Os processos envolvidos estão em competição directa com outros ligados ao funcionamento dos dispositivos, e podem eventualmente limitar o desempenho dos mesmos, quer em termos de eficiência interna de emissão/absorção, quer em termos da frequência máxima. É por isso de elevado interesse esclarecer as origens microscópicas desses processos persistentes.

---

<sup>1</sup> Contacto do autor: [mniehus@deetc.isel.ipl.pt](mailto:mniehus@deetc.isel.ipl.pt)

De um modo geral, existe um consenso geral que os decaimentos prolongados estão ligados com a captura de portadores injectados em estados energéticos localizados dentro da banda proibida. Sabe-se que a concentração de impurezas introduzidas - sem intenção - durante o crescimento do filme é bastante elevada, sendo comparável a dos semicondutores amorfos e não-cristalinos [1].

## Resultados experimentais

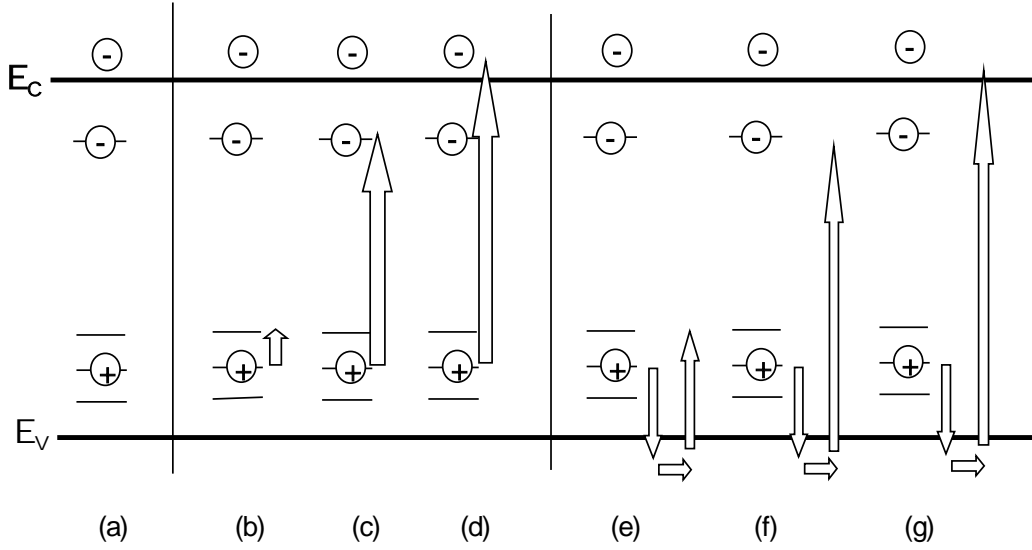
Caracterização estrutural com microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microscopia de força atómica (AFM), com amostras de GaN crescidas pela deposição por laser pulsado (PLD) a baixas temperaturas, revelam estruturas nano cristalinas com diâmetros das colunas na ordem dos 200 nm [1]. Espectros de absorção (transmissão, reflexão e fotocorrente) de GaN do tipo n mostram caudas da banda de valência com energias de Urbach da ordem dos 150-200 meV, e que diminuem com a temperatura [1]. Mapas de localização da catodoluminescência (CL) confirmam a presença de flutuações espaciais e energéticas significativas [1]. Espectros de fotoluminescência (PL) revelam a presença de bandas de emissão largas, centradas na região espectral do amarelo, do azul e do vermelho [1]. Amostras PLD mostram uma banda de emissão perto do hiato  $E_G$ , com uma largura a meia altura (FWHM) de 200 meV [1].

Medidas transientes da fotocorrente (TPC), fotoluminescência (TPL) e fotorelectância (TPR) mostram claramente decaimentos não-exponenciais, que na maioria dos casos podiam ser caracterizadas por leis de potência [1].

## Conceito do modelo TR

Consideremos uma concentração de dadores hidrogénicos  $N_D$ , e uma concentração de aceitadores distribuídos exponencialmente em energia:  $N_A(E) = N_V \cdot \exp(-E/E_0)$ , com o parâmetro de Urbach  $E_0 = k_B \cdot T_0$  e a densidade efectiva de estados na banda de valência  $N_V$ . As impurezas dadoras estão em média separados no espaço por  $r_D = N_D^{-1/3}$ , e as aceitadoras por  $r_A(E) = N_A(E)^{-1/3}$ . A separação espacial média entre dadores e aceitadores depende da energia E através de  $r_{DA}(E) = [r_D + r_A(E)]/2$ .

Na figura 1 apresentamos um esquema dos processos de relaxação mais importantes de lacunas capturadas e armadilhadas em estados localizados da cauda da banda de valência (a). Os processos de relaxação por passo singular espontâneo incluem a termalização dentro da própria cauda (b), a recombinação entre pares de dadores e aceitadores (c), e a recombinação do tipo Shockley-Read-Hall (SRH) de electrões livres (d). Processos de passos múltiplos do tipo excitação-transporte-relaxação tornam se mais importantes quanto maior for a temperatura. Após excitação para o limiar da banda de valência  $E_V$  (ou algum nível de transporte localizado  $E_T$  [10]) e transporte subsequente, as lacunas livres poderão ser re-capturadas em níveis pouco profundos ("Multiple Trapping") (e), muito profundos (tipo SRH) (f), ou então recombinarem-se directamente com electrões livres (g).



**Figura 1.** Vários mecanismos da relaxação electrónica de lacunas capturadas na cauda da banda de valência (a). A distinção entre transições espontâneas de passo singular (b-d) e transições de passos múltiplos com activação térmica (e-g) é fundamental para o modelo TR.

## Taxas de relaxação

Todos os saltos quânticos entre estados localizados podem ser descritos por taxas de transição que dependem, antes de tudo, da sobreposição espacial das funções de onda e da diferença energética entre o estado inicial e o final. Encontramos a dependência das taxas de recombinação e termalização determinando as distâncias *médias* e as diferenças energéticas *médias* das transições.

**Termalização** A taxa de transição do processo directo e espontâneo de termalização (figura 1(b)), pode ser expresso por [2]

$$\nu_T(E) = \nu_0 \cdot \exp\left(-2 \frac{N_V^{-1/3}}{a_A} \exp\left(\frac{E}{3E_0}\right)\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

usando a frequência da tentativa de salto  $\nu_0$  (da ordem das frequências dos fonões, isto é  $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) e o raio de Bohr dos aceitadores  $a_A$ .

O processo MT de três passos (figura 1(e)) é limitado pela activação térmica das lacunas capturadas para o limiar da banda de valência [1] :

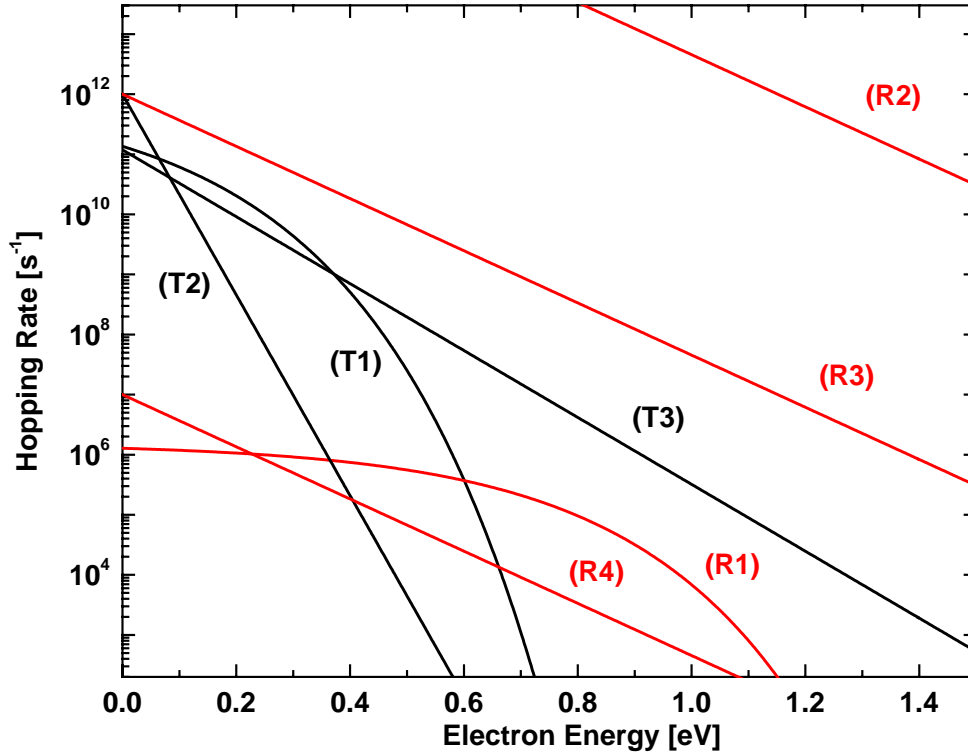
$$\nu_{MT}(E) = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

**Recombinação irradiante** De acordo com a teoria de Thomas-Hopfield (TH) [3], a taxa da transição irradiante entre dadores e aceitadores ocupados (figura 1(c)) pode ser escrita como

$$\nu_R(E) = \nu_{opt} \cdot \exp\left(-2 \frac{r_{DA}(E)}{a_D}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

onde  $a_D$  representa o raio de Bohr do dador, e  $\nu_{opt}$  é uma frequência típica da transição óptica, da ordem de  $10^8$  Hz.

Apresentamos as taxas de relaxação em função da energia dos electrões obtidas no gráfico da figura 2. Além da termalização por passo singular T1 e por passos múltiplos T2, e da recombinação directa e espontânea R1, mostramos as taxas esperados para a recombinação do tipo SRH, para defeitos repulsivos (R2), neutros (R3) e atractivos (R4), e a termalização incluindo activação térmica para um nível de transporte localizado (T3). A conclusão mais importante da figura 2 é a existência dum limiar que separa claramente três regimes energéticos. Para baixas energias é a taxa de termalização que domina a taxa total, para energias intermédias é a taxa de recombinação. Para energias elevadas, ambas as taxas têm valores desprezáveis.



**Figura 2. Taxas de relaxação (Calibração da energia:  $E_V = 0$  eV)**

**Termalização:** T1. Termalização directa, espontânea; T2. Termalização indirecta (via  $E_V$ );

T3. Termalização indirecta (via  $E_T$ );

**Recombinação:** R1. Recombinação DAP (irradiante); R2. SRH (não irradiante):  $e-N_A^+/h-N_A^-$ ;

R3. SRH (não irradiante):  $e-N_A^0/h-N_A^0$ ; R4. SRH (não irradiante):  $e-N_A^-/h-N_A^+$ .

### Cálculo do decaimento da fotoluminescência total

Para o cálculo do decaimento da fotoluminescência usamos as taxas de relaxação para dividir os estados, em função da energia, em rápidos e lentos, comparados com o instante de observação  $t_{obs}$ . A energia de demarcação  $E_d$  é definida por [4]:

$$\nu_{typ}(E \equiv E_d) \times t_{obs} = 1 \quad (\text{Eq. 4})$$

A correlação entre o instante de observação  $t_{obs}$  e as taxas instantâneas *totais* é dado por:

$$t_{obs} = (v_R(E_d(t)) + v_{NR}(E_d(t)))^{-1} \quad (\text{Eq. 5})$$

A equação 5 é uma versão da relação  $\tau_{PL}(E) = (1/\tau_R + 1/\tau_{NR})^{-1}$  que é usada frequentemente. Considerando que o transiente da fotoluminescência é uma medida duma distribuição de tempos de vida [5]

$$g(\tau) = I_{PL}(t) \times \tau \quad (\text{Eq. 6})$$

obtemos para o decaimento da fotoluminescência total a seguinte expressão:

$$I_{PL}(t) \propto \frac{N_A}{t} \times \left( \frac{v_T}{v_R} + 1 \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 7})$$

A dependência temporal do decaimento da fotoluminescência é uma função da competição entre a termalização e a recombinação, sendo cada instante característico para um nível energético específico. O resultado da equação 7 é visualizado na figura 3, usando vários valores para os dois parâmetros mais importantes, a temperatura T e a energia de Urbach  $E_0$ . Uma alteração abrupta é observada no andamento das curvas no regime temporal de microsegundos no caso de caudas pronunciadas e/ou baixas temperaturas. O salto no declive representa a transição do regime de relaxação electrónica. Para tempos curtos, a eficiência quântica interna é limitada pela taxa de termalização, enquanto para tempos prolongados, fica limitada pela taxa da recombinação irradiante. Sublinhamos que o salto no declive foi observado claramente em experiências realizadas por vários grupos [6].

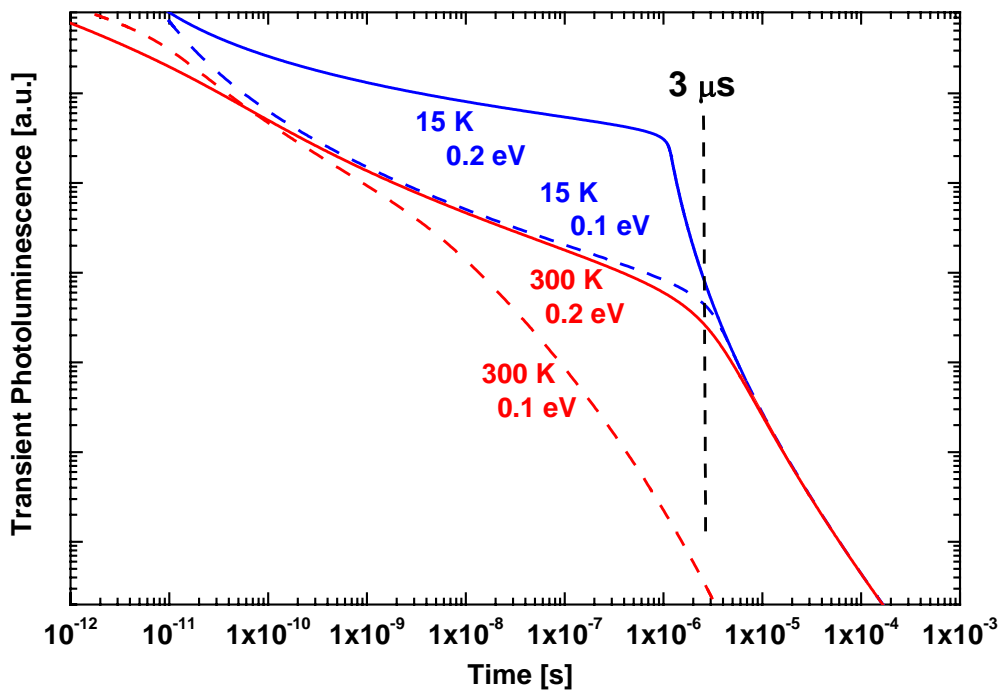


Figura 3. Decaimento calculado da fotoluminescência, para as temperaturas e energias de Urbach indicados.

## Discussão

Os transitórios da figura 4 dão uma explicação “simples” para a observação experimental que o decaimento fica mais lento quanto mais profunda for a sua origem dentro do hiato proibido [7]. Os decaimentos temporais da fotoluminescência seguem em boa aproximação as leis de potência ao longo de intervalos de tempo consideráveis, como previsto pela teoria da recombinação DAP [3]. No entanto, uma vez que o modelo TR inclui a dispersão energética explicada pela primeira vez, de uma forma consistente, o salto brusco no decaimento da fotoluminescência que tem sido objecto de estudo de vários grupos de investigação [6]. No âmbito do nosso modelo, o salto é característico para a competição entre os processos de termalização e recombinação. Sublinhamos aqui que o salto desaparece quando as caudas ficam muito estreitas, isto é quando a captura e termalização dos minoritários perde importância. Neste caso, as curvas encontradas tem um decaimento suave para todos os tempos, como está previsto pela teoria TH [3]. Ao contrário deste, o nosso modelo explica também a alteração da curvatura do decaimento frequentemente observado [7].

As curvas da figura 4 sugerem ainda uma segunda interpretação interessante, que é capaz de fazer a ligação entre os decaimentos semelhantes da fotoluminescência e fotocorrente. O decaimento depende da *razão* entre a temperatura e a energia de Urbach. Portanto, obtemos decaimentos semelhantes quando  $T$  e  $E_0$  são elevados comparados com o caso quando ambos são baixos, desde que a razão  $T/E_0$  fique constante. Uma situação análoga serve de explicação para o decaimento da fotocorrente em semicondutores amorfos, onde o parâmetro de dispersão  $\alpha=T/E_0$  governa a dependência temporal [1]. No caso dos semicondutores de grande hiato, esta relação entre TPL e TPC explica qualitativamente a dependência da fotocorrente transiente da temperatura [1].

Embora, dum modo geral, o modelo TR esteja complementar com outros mais elaborados, é preciso sublinhar ainda dois pontos importantes. Primeiro, o modelo não inclui efeitos excitónicos. E segundo, o modelo assume uma ocupação de níveis energéticos constante. Embora esta hipótese esteja em óbvio contraste com processos de relaxação em geral, a ocupação é em geral constante pelo menos em largos intervalos de energia [4].

## Referências

- [1] M.Niehus, *Disorder-related optical properties and electronic transport in gallium nitride*, Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Set. 2005.
- [2] D.Monroe, Phys.Rev.Lett. **54**, 146 (1985).
- [3] D. G. Thomas, J. J. Hopfield and W.M. Augustyniak, Phys. Rev. **140**, A202 (1965).
- [4] J. Orenstein and M. Kastner, Phys.Rev.Lett. **46**, 1421 (1981), and J. Orenstein and M. Kastner, Solid State Commun. **40**, 85 (1981).
- [5] G.S.Higashi and M.A.Kastner, Philosophical Magazine B **47**, 83 (1983).
- [6] D. M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B. K. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T.Detchprom, H. Amano, I. Akasaki, Phys. Rev. B **52**, 16702 (1995); M. A. Reshchikov, H. Morkoç, S. S. Park, and K. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. **78**, 2882 (2001); Appl.Phys.Lett. **83**, 266 (2003).
- [7] M.Niehus, P.Sanguino, R.Schwarz, A.Fedorov, J.M.G.Martinho, M.J. Soares, T.Monteiro, F. Wünsch, M. Kunst, Journal of Non-Crystalline Solids **338**, 460 (2004).