

# **Impureza Isoeletrônica de Nitrogênio em Materiais e Heteroestruturas de Materiais Semicondutores**

## **Nitrogen Isoelectronic Impurity in Materials and Heterostructure of Semiconductor Materials**

**Sidney Alves Lourenço**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Departamento de Física  
*lourenco@unicentro.br*

**Pedro Pablo González-Borrero**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Departamento de Física

**Ivan Frederico Lupiano Dias**

Universidade Estadual de Londrina  
Departamento de Física

**José Leonil Duarte**

Universidade Estadual de Londrina  
Departamento de Física

**Resumo:** Neste trabalho, apresentamos uma revisão dos efeitos da impureza isoeletrônica de nitrogênio nas propriedades ópticas e elétricas de materiais semicondutores III-V e alguns resultados experimentais de fotoluminescência em poços quânticos de GaAs/GaAsSbN crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular. Impurezas isoeletrônicas de nitrogênio causam profundas modificações nas propriedades ópticas e elétricas de materiais semicondutores, principalmente devido à sua grande eletronegatividade. As principais alterações no material hospedeiro, devido à inserção do N, são: grande redução do “gap” de energia (150 meV por % de N), aumento no valor da massa efetiva e alta densidade de estados profundos no “gap” do material. No sistema GaAs/GaAsSbN, por exemplo, observamos uma redução de 132,0 meV para uma variação de 1,3 % na concentração de N. A forte redução no valor do “gap” de energia tem permitido o desenvolvimento de lasers semicondutores,

crescidos sobre o substrato de GaAs, com emissão na região espectral de transmissão de dados em fibras ópticas de sílica (1,3 – 1,55  $\mu\text{m}$ ). Do ponto de vista teórico, as modificações nas propriedades ópticas e elétricas do material hospedeiro, induzidas pelos átomos de N, são descritas por um modelo relativamente simples baseado na repulsão entre o estado localizado de N e os estados estendidos da banda de condução do semiconductor, modelo “band-anticrossing”.

**Palavras-chave:** impurezas isoeletrônicas de N; semicondutores; modelo *band-anticrossing*.

**Abstract:** This paper presents a review of the effects of nitrogen isoelectronic impurity upon optical and electrical properties of III-V semiconductor materials and some photoluminescence experimental results verified at GaAs/GaAsSbN quantum wells grown by means of the molecular-beam epitaxy technique. Nitrogen isoelectronic impurities cause extensive changes in the optical and electrical properties of semiconductor materials mainly due to their high electronegativity. The main modifications in host materials caused by nitrogen incorporation are: high energy-gap reduction (150 meV/N%), increase of effective mass value and high density of deep states in the material gap. In GaAs/GaAsSbN system, for example, one can observe a 132,0 meV reduction for a 1,3% variation in N concentration. The strong reduction in energy-gap value has allowed the development of semiconductor lasers, grown on GaAs substrates, with emission in the spectral region of data transmission in optical fibers of silica (1,3 – 1,55  $\mu\text{m}$ ). From the theoretical point of view, the modification of optical and electrical properties of host material, induced by N atoms, are described by a relatively simple model based on repulsion between N localized states and extended states of semiconductor conduction band, the band-anticrossing model.

**Key words:** N isoelectronic impurity; semiconductors; band-anticrossing model.

## 1. Introdução

A dopagem de materiais isolantes ou semicondutores com impurezas é uma técnica bastante conhecida e muito utilizada na fabricação de dispositivos optoeletrônicos e eletroeletrônicos[1]. Semicondutores puros são pouco utilizados na fabricação de dispositivos. Em geral, utilizam-se semicondutores com certa

quantidade de impurezas de tipo e concentração controlada e colocadas propositalmente no cristal. Através da dopagem é possível alterar o número de elétrons ou buracos no material, modificando assim sua condutividade elétrica e térmica, massa efetiva do elétron e do buraco, energia de emissão e absorção óptica que são parâmetros fundamentais para a otimização de dispositivos semicondutores.

Podemos ter três tipos de dopagem em materiais semicondutores. Se um átomo de uma rede cristalina for substituído por outro que tenha mais elétrons de valência que o primeiro, então o substituinte é classificado como uma “impureza doadora”, pois ele necessita perder (doar) um elétron para se ajustar às ligações da rede cristalina. Impurezas de P ou As na rede de Si podem ser citadas como exemplo. Por outro lado, se este átomo tiver menos elétrons de valência, então é classificado como uma “impureza aceitadora”. Esse tipo de impureza precisa ganhar (aceitar) um elétron para se adequar às ligações químicas da rede. Entretanto, se um átomo for retirado da rede e em seu lugar entrar outro cujo número de elétrons de valência é o mesmo que do anterior, então teremos uma impureza dita *isovalente*. Do senso comum, espera-se que alterações significativas só ocorram se a quantidade desses átomos “isovalentes” for grande o suficiente para que um composto de dois elementos como, por exemplo, GaAs, adquirisse a forma de uma liga ternária do tipo  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Neste caso, átomos de Al substituem átomos de Ga e, dependendo do valor de  $x$  (concentração de Al), mudanças profundas são observadas nas propriedades elétricas ou ópticas do material hospedeiro, neste caso GaAs. No entanto, as propriedades de um cristal podem ser drasticamente alteradas quando átomos estranhos à rede cristalina e com a mesma valência dos átomos da rede são colocados propositalmente em sítios dos átomos do cristal. Essas alterações acontecem mesmo para concentrações que não chegam a alterar drasticamente o material, e elas são observadas claramente quando analisadas as propriedades ópticas de alguns materiais com “impurezas isovalentes”.

Nesse caso, não há sobra ou falta de elétrons para ajuste das ligações químicas desse átomo com seus vizinhos, produzindo assim um sistema neutro. A camada de valência deve ser a mesma, tanto para o átomo da rede quanto para o átomo da impureza, já que ambos pertencem à mesma coluna da Tabela Periódica dos Elementos Químicos. Porém, quaisquer átomos de uma mesma coluna diferem

essencialmente um do outro na configuração eletrônica das camadas mais internas. O fato de esses átomos possuírem diferentes eletronegatividades é o primeiro dado relevante. O segundo é a diferença no tamanho entre os átomos.

Desse modo, espera-se que alguma alteração nas propriedades do material hospedeiro possa ocorrer quando há uma substituição entre átomos de mesma valência. Sabe-se que a eletronegatividade é uma grandeza que mede a tendência relativa apresentada por um átomo ligado, de atrair elétrons para si mesmo. Portanto, um átomo no lugar de outro, que tenha eletronegatividade menor, pode gerar um potencial ao seu redor que seja repulsivo para elétrons e atrativo para buracos. O mesmo se aplica quando a eletronegatividade do substituinte é maior que o da rede, gerando então um potencial atrativo para elétrons e repulsivo para buracos. Tais potenciais podem ainda ser reforçados pela diferença de tamanho entre os átomos envolvidos. Se a impureza for menor ou maior que o átomo substituinte, isso gera uma tensão local na rede cristalina. No caso em que a impureza é menor que o átomo substituinte será gerada uma tensão de contração na rede cristalina, por outro lado, se a impureza for maior, será gerada uma tensão de distensão.

Ao incidir um fóton de luz sobre um material semicondutor, com energia maior que o “gap” deste material, um elétron será excitado da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-buraco. Esses portadores de carga estão praticamente livres e viajam pela rede cristalina. Supondo que existam defeitos pontuais neste cristal, ou seja, sítios onde houve a substituição de um átomo da rede por um átomo de impureza, e que esta substituição seja do tipo isovalente como a que descrevemos anteriormente, e que esta impureza venha de uma posição inferior na Tabela Periódica que a do átomo substituído, ou seja, a impureza possui uma menor eletronegatividade, aparecerá um potencial formado na vizinhança desse sítio que será atrativo para o buraco, como já vimos. O buraco, portanto, “sentirá” a sua influência, e se esse potencial for suficientemente forte, ele poderá até reter o portador em torno do sítio. Assim, o buraco estaria efetivamente ligado à impureza. Desse modo, substituintes isovalentes que conseguem ligar um portador livre são chamados de armadilhas isoeletrônicas. Eles capturam o portador, gerando um estado ligado.

Toda essa discussão também se aplica ao caso para a captura de um elétron, só mudando a natureza do portador livre. Após a captura do portador de carga, a impureza que estava inicialmente neutra, possui agora um portador de carga

ligado a ela; como consequência disso, um portador de carga oposta poderá experimentar a influência do campo coulombiano criado por esse complexo ionizado. A ligação deste segundo portador forma então o sistema classicamente denominado “éxciton ligado a armadilhas isoeletrônica” [2]. O termo “éxciton ligado” vem da existência de um par elétron-buraco ligado à impureza. Estados localizados no “gap” proibido ocorrem devido aos éxcitons estarem presos por tais centros. Nitrogênio substituindo fósforo no GaP é um exemplo de tais armadilhas [2]. Assim, quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre os átomos da rede e os átomos da impureza, assim como a diferença de tamanho entre eles maior será a energia de ligação do éxciton. Como o nitrogênio, oxigênio e o flúor são os átomos mais eletronegativos da Tabela Periódica, estes átomos podem assim ser utilizados como impurezas isoeletrônicas ao substituírem átomos da coluna V, VI ou VII, respectivamente. Adicionalmente, esses átomos apresentam menor raio atômico que os átomos de suas respectivas colunas e, numa possível substituição isoeletrônica, eles reforçariam a energia de ligação do éxciton.

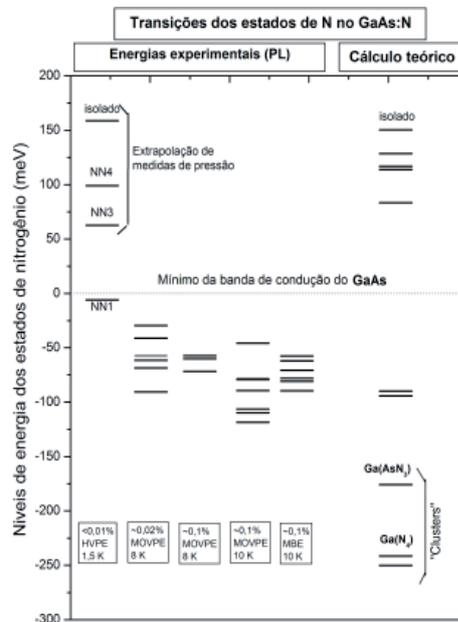
A dopagem de materiais semicondutores III-V e II-VI com impurezas isoeletrônicas de alta eletronegatividade como N e O vem ganhando importantes aplicações na optoeletrônica. Por exemplo, ligas de InGaAsN e GaAsSbN têm sido usadas para a construção de *lasers* com emissão nas janelas de transparência da fibra óptica de sílica, (1,3 – 1,55  $\mu\text{m}$ ) [3,4].

## 2. Impurezas isoeletrônicas de N

Os primeiros estudos sobre os materiais com ânions misturados,  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  e  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ , foram realizados com nitrogênio diluído ( $\leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) na década de 60 [2,5]. Neste regime de concentração, linhas estreitas do espectro de fotoluminescência ( $< 1\text{\AA}$ ) foram atribuídas a éxcitons ligados a centros isolados de N ou a pares N-N [5]. Dependendo da estrutura de banda do semicondutor hospedeiro, a substituição do ânion do material III-V por átomos de N produz estados ressonantes dentro da banda de condução (BC)  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  [6-8], ou níveis profundos no “gap” proibido –  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  [2,5,9-11]. Para concentrações um pouco maiores (ainda no limite de impureza,  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), observa-se também a presença de pares de nitrogênio de maior ordem ou a formação de agregados (*clusters*) de N dentro do “gap” de energia [12].

Na figura 1, mostramos como exemplo os resultados experimentais, obtidos por fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) e os cálculos teóricos da posição dos níveis de energia dos estados isolados de N, pares de N ou *clusters* de N no material  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  [12]. Observa-se que no GaAs existem estados de N altamente localizados (profundos) no “gap” de energia e também ressonantes na banda de condução do material hospedeiro (no caso o GaAs<sup>1</sup>). Como veremos, os dois tipos de estados (dentro do “gap” e na BC) levam a diferentes comportamentos inéditos nas propriedades ópticas e elétricas desses materiais, e com grande aplicação na indústria da optoeletrônica.

Figura 1. Níveis de energia experimentais e calculados dos estados relacionados com o N no GaAs:N



Fonte: Adaptada da Ref.[12]

As cinco primeiras colunas, da esquerda para a direita, mostram os níveis de energias dos estados de N obtidos por PL em amostras de GaAs com diferentes concentrações de N. A sexta coluna exibe, para efeito de comparação, os estados de energia obtidos por cálculos computacionais. O zero de energia é referente ao mínimo da BC do GaAs. Os retângulos, na região inferior da figura, indicam a concentração de N, a técnica usada no processo de crescimento das amostras e a temperatura em que se obtiveram os espectros

<sup>1</sup> O GaAs é um semiconductor amplamente usado na construção de dispositivos eletroeletrônicos e optoeletrônicos que apresenta um “gap” de energia de 1,42 eV à temperatura ambiente (300 K).

de PL de cada um dos conjuntos de níveis de energias encontrados experimentalmente (representados em colunas logo acima dos retângulos).

Na década de 90, o desenvolvimento dos nitretos de “gap” grandes como GaN (3,51 eV), AlN (6,25 eV) e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (entre 5,10 – 6,25 eV) [13] (usados na fabricação de lasers com emissão no azul) influenciou consideravelmente a tecnologia das fontes de nitrogênio. Com o desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de crescimento epitaxial, como exemplo MBE (do inglês, Molecular Beam Epitaxy), tornou-se possível aumentar a concentração de N  $> 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , obtendo-se assim sistemas com N desde o limite de impureza até o de formação de ligas [14]. Concentrações de N em torno de 1% ou maiores puderam então ser obtidas no GaAs e GaP e em ligas ternárias como InGaAs e GaAsSb ( $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ,  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ,  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ ,  $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{N}_x$ ), que são de grande interesse do ponto de vista tecnológico e acadêmico.

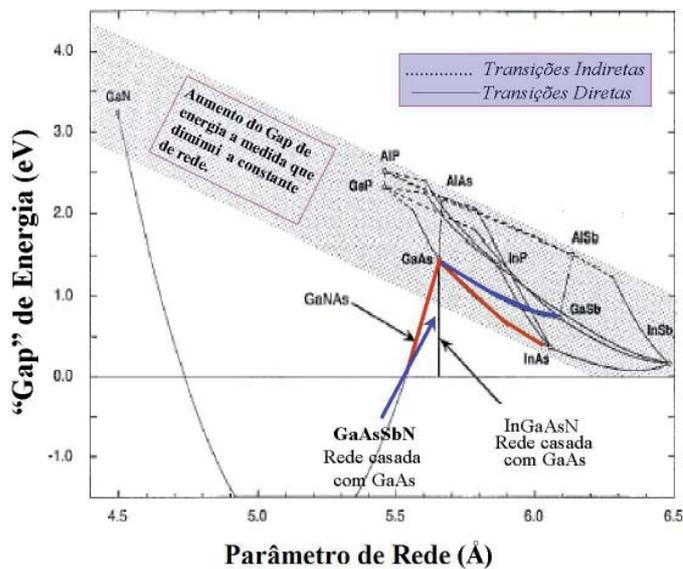
Weyers e colaboradores [15] mostraram, experimentalmente, que a presença de N induz uma forte redução no valor do “gap” de energia da liga  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . Neste sistema observou uma redução de 150 meV por porcentagem<sup>2</sup> de N [16]. A incorporação de N no GaAs também resulta numa redução do parâmetro de rede do cristal hospedeiro. Extrapolando esses efeitos (redução do “gap” de energia e do parâmetro de rede) a outras ligas III-V, uma pequena quantidade de nitrogênio oferece uma maneira “única” de reduzir simultaneamente o “gap” de energia e o parâmetro de rede de uma liga semicondutora III-V. A figura 2 mostra este comportamento do “gap” de energia e do parâmetro de rede.

Visando aproveitar estas características, foi desenvolvida, inicialmente por Kondow e colaboradores em 1996 [14], a liga quaternária InGaAsN. Esta liga crescida sobre um substrato de GaAs foi empregada na obtenção de diodos lasers com emissão em 1,3  $\mu\text{m}$  [5,16-18], e em células solares e transistores de heterojunção bipolar [19-21]. Devido a essas aplicações atrativas, os estudos dos nitretos III-V com baixa concentração de N estão hoje concentrados sobre a liga InGaAsN, enquanto poucos trabalhos têm sido desenvolvidos em outros possíveis compostos.

---

<sup>2</sup> É importante observar que as concentrações de N em materiais III-V geralmente não ultrapassam o valor de 3,0%. Concentrações acima deste valor geram defeitos no material hospedeiro que prejudicam sensivelmente o desempenho de dispositivos baseados nesses materiais.

Figura 2. Os materiais semicondutores que estão na faixa hachurada têm como característica principal o aumento do “gap” de energia com a diminuição do parâmetro de rede. Contrário a esta tendência apresentada pelos materiais III-V, o sistema GaAs1-xNx, para baixas concentrações de N, diminui o “gap” de energia com a diminuição do parâmetro de rede. Acrescentando In ou Sb no GaAs ocorre diminuição do “gap” de energia e aumento do parâmetro de rede. Adicionando, ao mesmo tempo, In ou Sb e N no binário GaAs, para formar as ligas quaternárias InxGa1-xAs1-yNy e GaAs1-x-ySbyNx, é possível reduzir eficientemente o valor do “gap” de energia e manter o casamento de rede com o substrato de GaAs



Fonte: Autor

Ungaro e colaboradores [22] demonstraram que ligas semicondutoras de um outro material - GaAsSbN - crescido sobre substrato de GaAs podem também ser usadas para produzir dispositivos ópticos que emitam luz na temperatura ambiente na região de comprimento de onda de (1,3 – 1,55  $\mu\text{m}$ ) [22,23]. Em particular, *laser* com emissão em 1,57  $\mu\text{m}$ , empregando um poço quântico de GaAs/GaAs<sub>0,825</sub>Sb<sub>0,15</sub>N<sub>0,025</sub> com 100 Å de largura foi obtido recentemente [23]. Como o InGaAs, o GaAsSb é uma liga ternária onde a introdução substitucional de átomos grandes (Sb ou In) resulta em um comportamento habitual, isto é, redução do “gap” de energia e aumento no valor do parâmetro de rede. Quando uma pequena porcentagem (< 3%) de átomos de N é incorporada no material GaAsSb, observa-se uma forte redução do “gap” de energia [24,25] e uma contração da rede [26], como observado em outras ligas III-V<sub>1-x</sub>-N<sub>x</sub>.

Portanto, o sistema quaternário GaAsSbN é outro candidato à elaboração de materiais de rede-casada com pequeno “gap” de energia sobre o GaAs.

A partir de 1999 modelos teóricos foram desenvolvidos na tentativa de explicar as propriedades apresentadas por esta nova classe de materiais semicondutores [27]. Inicialmente, um modelo empírico conhecido como “band-anticrossing” (BAC, do inglês, band anti-crossing) forneceu expressões analíticas simples que explicou as observações experimentais da variação do “gap” de energia com a pressão e temperatura e previu novas propriedades ópticas e elétricas [27-30], ganhando assim forte credibilidade científica. Por outro lado, a incorporação de N induz também níveis profundos dentro do “gap” do material semiconductor levando a fortes flutuações no potencial que não podem ser explicadas pelo modelo BAC [12]. Esta última observação foi explicada por Kent e Zunger através de um modelo computacional mais sofisticado [12,21].

### 3. Modelo band-anticrossing (BAC)

Shan e colaboradores [27] propuseram em 1999 um modelo analítico simples conhecido como BAC que descreve a estrutura eletrônica de ligas semicondutoras III-V<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> em termos de uma repulsão *anti-crossing* entre os estados localizados de N e os estados estendidos da banda de condução do semiconductor matriz [27]. Este modelo é baseado na seguinte expressão:

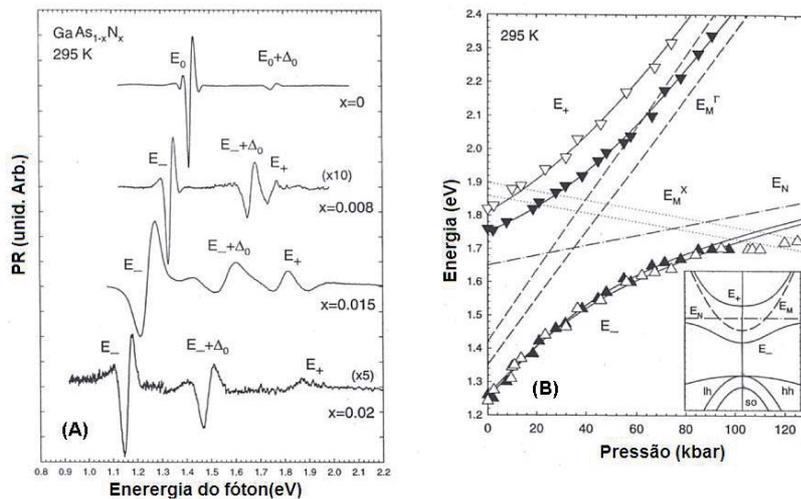
$$E_{\pm} = \frac{(E_N + E_M) \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4V_{MN}^2}}{2} \quad (1)$$

onde  $E_M$  é a energia da borda da banda de condução não perturbada,  $E_N$  é a energia do nível do nitrogênio relativo ao topo da banda de valência e  $V_{MN}$  é o elemento de matriz do termo que descreve a interação entre os estados de N localizados e os estados estendidos do material matriz. Os estados  $E_-$  e  $E_+$  originam-se da interação dos estados localizados do N com os estados estendidos da BC. Os efeitos das interações (repulsão entre os estados de mesma simetria) aumentam quando o mínimo da BC aproxima-se do estado localizado de N, o que explicaria a forte redução do “gap” de energia com a incorporação de N e a dependência não linear dos dois estados com a pressão.

Na figura 3-A mostramos os espectros de fotorefletância (PR) que confirmam a existência dos estados  $E_+$  previstos pelo modelo BAC e a forte redução do “gap” de

energia a medida que aumenta a concentração de N na liga GaAsN representado pelo estado  $E_-$ . Na figura 3-B mostramos a dependência dos estados  $E_+$  e  $E_-$  com a pressão. Aqui pode ser observada a forte repulsão entre os estados  $E_+$  e  $E_-$ . Para baixos valores da pressão ( $P < 30$  kbar) a energia dos estados aumenta linearmente, como ocorre para os materiais III-V, contudo para valores maiores de pressão os estados adquirem um comportamento não linear, indicando uma forte repulsão entre os mesmos. O ajuste da expressão (1) à dependência do “gap” de energia com a pressão, representado pelas linhas contínuas na figura 3-B, fornece o valor do termo de hibridização  $V_{MN}$ .

Figura 3. A) Espectros de PR da liga GaAsN para diferentes concentrações de N. B) Efeito da pressão hidrostática sobre as energias de transições  $E_-$  e  $E_+$  na liga GaAs<sub>0.985</sub>N<sub>0.015</sub> (triângulos vazios) e In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>As<sub>0.988</sub>N<sub>0.012</sub> (triângulos cheios). As linhas sólidas são os resultados da teoria BAC. As linhas tracejadas e as pontilhadas indicam respectivamente a dependência das bordas da banda de condução do material hospedeiro com a pressão nos vales G e X do GaAs. Já a linha tracejada-pontilhada representa a dependência do estado localizado do N com a pressão. Na inserção da figura B é mostrada, qualitativamente, a relação de dispersão do sistema GaAsN. Esta figura foi adaptada da Ref. [28]



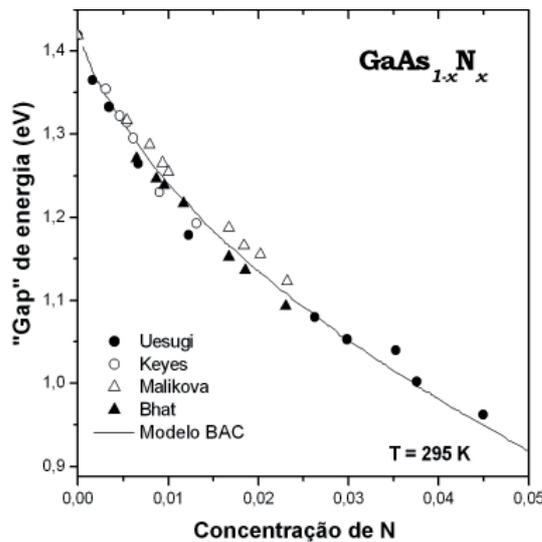
Fonte: Adaptado de W. Shan, W. Walukiewicz e J.W.Ager

Na figura 4, mostramos a variação do “gap” de energia com a composição de N na liga GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> obtido por diversos autores [31]. O ajuste da expressão

(1) aos dados experimentais mostra que  $V_{MN}$  depende da concentração de N pela relação  $V_{MN} = C_{MN} \sqrt{x}$ . O valor da constante  $C_{MN}$  obtida para o GaAsN foi de 2,7 eV [31].

Além da grande redução do “gap” de energia, do comportamento não linear da variação do “gap” de energia com a pressão e da presença de estados altamente localizados no “gap” de energia, também foi observado que uma pequena incorporação de átomos de N (até 3%) em semicondutores III-V-N leva a um sensível aumento no valor da massa efetiva dos portadores de carga (elétrons e buracos) [32] e uma menor variação do “gap” de energia com a temperatura (em comparação com os valores observados nos semicondutores tradicionais III-V, como GaAs, InAs, AlAs, AlGaAs, e InGaAs [33,34]).

Figura 4. “Gap” de energia do GaAsN em função da composição de N obtido por diferentes autores [31]

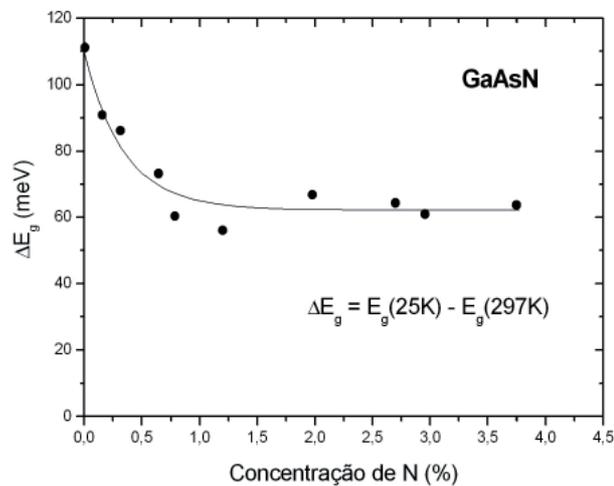


Fonte: Adaptado de Y.Zhang, B.Fluegel e A. Mascarenhas

Em medidas de absorção óptica nos materiais volumétricos InGaAsN [33] e GaAsN [34], no intervalo da temperatura de 25 a 297 K, foi observado uma redução de 12% e 40%, respectivamente, na variação do “gap” de energia com a temperatura em comparação à variação do “gap” apresentada pelo GaAs no mesmo intervalo de temperatura. Esta forte redução da variação do “gap” de

energia neste intervalo de temperatura foi atribuída à presença do N nas ligas semicondutoras III-V. Na figura 5 mostramos como exemplo a redução do “gap” de energia entre as temperaturas de 25 e 297 K ( $\Delta E_g = E_g(25K) - E_g(297K)$ ) para diferentes concentrações de N na liga GaAsN [34]. Para concentrações menores que 1%, um pequeno incremento na concentração de nitrogênio induz a uma forte redução na diferença de energia, permanecendo constante para concentrações maiores. Polimeni e colaboradores [35] também observaram uma forte redução no valor do deslocamento da energia de emissão em poços quânticos de GaAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub> em função da temperatura no intervalo de 10 – 295 K. A redução foi de 42 % para uma amostra com  $x = 0,32$  e  $y = 0,015$  e de 50% para a amostra com  $x = 0,38$  e  $y = 0,022$  em comparação com o deslocamento apresentado pelo GaAs no mesmo intervalo de temperatura. A estabilidade do “gap” de energia com a temperatura foi explicada pela forte redução da dilatação térmica da rede e interação elétron-fônon em sistemas III-V-N [35,36].

Figura 5. Diferença do “gap” de energia obtido por absorção óptica entre as temperaturas de 25 K e 297 K para a liga GaAsN. Estes dados foram obtidos da Ref. [34]. A em linha sólida é o ajuste usando o modelo BAC



Fonte: K. Uesugi et al. (2000)

Mais recentemente foi demonstrado que todos os efeitos acima observados não são exclusivos da incorporação de átomos de nitrogênio em materiais semicondutores III-V. Walukiewicz e colaboradores [29], assim como Shan

e colaboradores [30] propuseram e confirmaram recentemente que as ligas de materiais II-VI,  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ ,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  e  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ , também apresentam as mesmas propriedades observadas nas ligas de materiais III-V  $_{1-x}\text{N}_x$  [29,30], isto é, redução do “gap” de energia, aumento da massa efetiva e não linearidade no comportamento do “gap” com a pressão. Assim como o N, o oxigênio também apresenta alta eletronegatividade, na realidade a eletronegatividade do oxigênio é ainda maior que a do nitrogênio. Isto explica os efeitos observados neste tipo de liga.

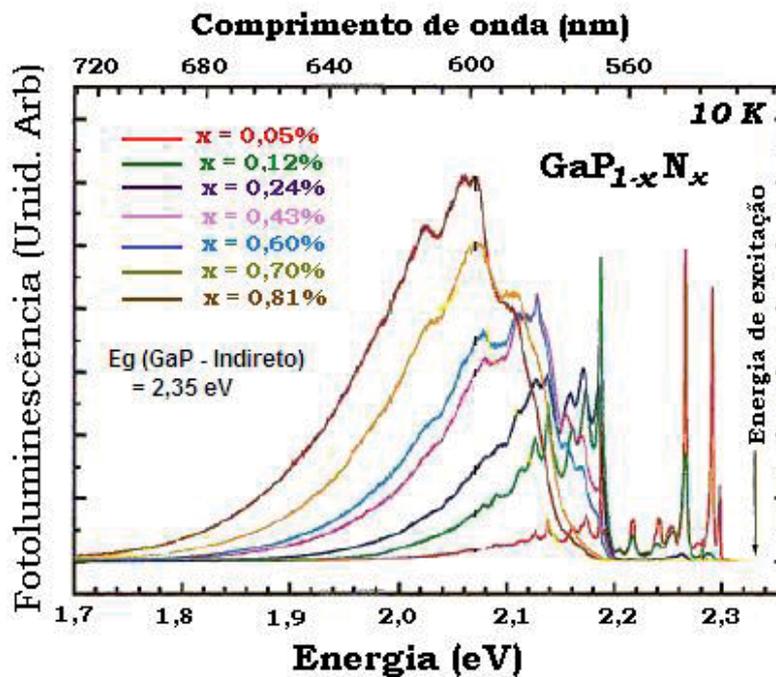
#### 4. Além do modelo BAC – Cálculos computacionais

A adição de N induz uma forte perturbação na rede cristalina do material hospedeiro, resultado da grande diferença da eletronegatividade do átomo de N comparada com as dos átomos de P, As e Sb, e também pelo tamanho muito menor do átomo de N [12]. A combinação das perturbações química e estrutural origina dois tipos de estados eletrônicos em ligas de materiais III-V contendo N [12,37]. Primeiramente, os estados perturbados do material matriz representam uma mistura dos estados  $\Gamma$ -X-L da banda de condução devido à perturbação induzida pelo N [12]. Em segundo lugar, estados localizados são formados por átomos de nitrogênio isolados, pares de átomos de N, ou por agregados de N que são formados aleatoriamente dentro do “gap” do material volumétrico. A emissão associada aos agregados de N só ocorre na região de energia dentro do “gap” enquanto a absorção ocorre nos estados perturbados ressonantes com a banda de condução. Estes estados perturbados da banda de condução exibem um coeficiente de pressão muito pequeno e uma massa efetiva para o elétron muito grande [12,37] devido à mistura entre os vales  $\Gamma$ -X-L, como previstos inicialmente pelo modelo BAC. Por outro lado, os centros localizados no “gap” de energia não são tratados pelo modelo BAC, já que estes centros não estão interagindo fortemente com a banda de condução. Estes estados geram flutuações com intensa magnitude no potencial cristalino da rede devido à alta localização dos estados relacionados com o N. Medidas de PL e absorção ou PR revelam um grande valor do *Stokes shifts*, *blueshift* e *S-shaped emission*<sup>3</sup> resultado de uma longa

<sup>3</sup> *Stokes shifts*, significa a diferença de energia obtida pela técnica de absorção óptica e pela técnica de fotoluminescência.

cauda exponencial da densidade de estados abaixo do “gap” de energia. Como exemplo das flutuações do potencial, mostramos na figura 6 (figura adaptada da Ref. 38), a evolução dos espectros de PL da liga  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  com concentrações de N variando desde o regime de impureza até o de formação da liga. Observa-se que os estados de N no “gap” geram uma longa cauda exponencial nos espectros de PL que refletem a distribuição de estados na densidade de estados.

Figura 6. Espectros de PL de amostras de  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  para diferentes concentrações de N na temperatura de 10 K. Esta figura foi adaptada de Ref. [38]



Fonte: Adaptado de Y. Zhang et al.

*Blueshift* (deslocamento para o azul) e *S-shaped emission* é um termo relacionado com o comportamento do pico do espectro de PL em função da temperatura (a variação do pico da PL com T tem a forma de um S).

## 5. Amostras e detalhes experimentais

Neste trabalho de revisão usamos um conjunto de três amostras semicondutoras de poços quânticos que servirão para demonstrar as propriedades acima citadas. Duas amostras de GaAs/GaAs<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>y</sub>N<sub>x</sub> com poços de 150 Å de largura, uma com  $x = 0,7\%$  e outra com  $x = 2,0\%$  (GaAs/GaAs<sub>0,843</sub>Sb<sub>0,15</sub>N<sub>0,007</sub>, GaAs/GaAs<sub>0,85</sub>Sb<sub>0,13</sub>N<sub>0,02</sub>) e uma amostra de referência livre de N (GaAs<sub>0,8</sub>Sb<sub>0,2</sub>/Al<sub>0,17</sub>Ga<sub>0,83</sub>As) com 100 Å de largura. Estas amostras cresceram em um sistema convencional de MBE, equipado com uma célula de RF (radio frequência) de nitrogênio, sobre substrato não dopado de GaAs orientado na direção cristalina [10]. A largura da barreira é de 500 Å para todas as amostras. Nas amostras de GaAsSbN cresceu-se uma camada de Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As após a barreira de GaAs para evitar a fuga de portadores do poço quântico.

As camadas contendo N foram crescidas no intervalo de 450° a 480°C. A composição de N na liga foi deduzida do estudo de várias técnicas experimentais como: difração de raios-X, SIMS – (do inglês, *Secondary Ion Mass Spectrometry*) e PL [23].

Os principais parâmetros de crescimento das amostras são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Dados das amostras de GaAs/GaAsSbN usadas no estudo

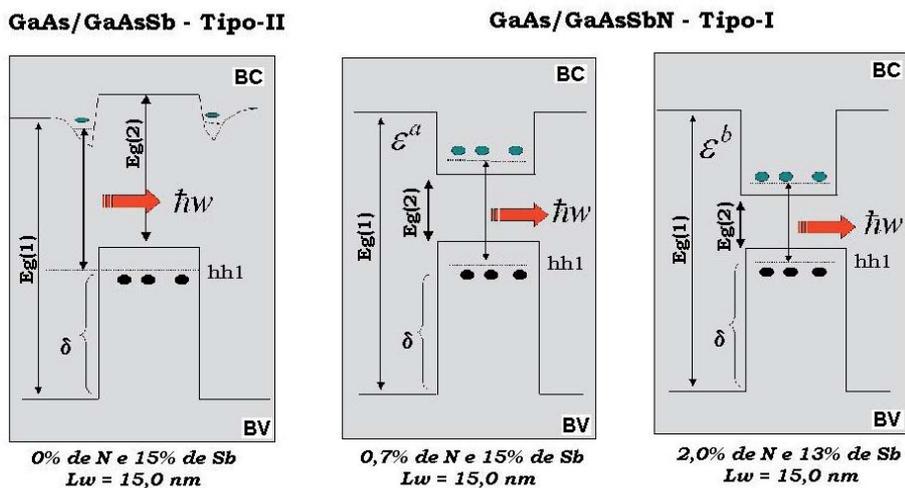
Sistema GaAs/GaAsSbN	Largura do poço, $L_w$ (Å)	Largura da barreira, $L_b$ (Å)	Sb (%)
N = 0 % Amostra-A	100 - GaAsSb	500-Al <sub>0,17</sub> Ga <sub>0,83</sub> As	20
N = 0,7 % Amostra-B	150 - GaAsSbN	500-GaAs	15
N = 2,0 % Amostra-C	150 - GaAsSbN	500-GaAs	13

As medidas de fotoluminescência foram realizadas usando a linha 5145 Å de um *laser* de Argônio com uma intensidade de  $\sim 20$  W/cm<sup>2</sup> como fonte de excitação. A análise espectral das medidas de fotoluminescência foram realizadas com um monocromador com distância focal de 0,5 m e detectada por um fotodiodo de GaInAs refrigerado termoeletricamente.

## 6. Resultados experimentais: poços quânticos de GaAs/GaAsSbN

Dados experimentais e ajustes teóricos sugerem que o alinhamento da estrutura de poço quântico de GaAs/GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> é do tipo-II, e que neste material o offset da banda de valência ( $\Delta E_V$ ) é maior que o offset da banda de condução ( $\Delta E_C$ ) [39-41]. Teissier e colaboradores [41] verificaram que a banda de condução do GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> no poço quântico GaAs/GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> é situada somente  $\approx 11$  meV acima da banda de condução do GaAs, considerando  $\Delta E_V = 245$  meV para  $x = 0,15$ . Por outro lado, também foi verificado que, para pequenas concentrações de N, somente a banda de condução é alterada, enquanto que a banda de valência permanece praticamente constante [27]. Considerando os resultados de Teissier e o modelo BAC, o sistema GaAs/GaAsSbN pode ser classificado como uma estrutura do tipo-I, onde o offset da banda de condução é determinado principalmente pela composição de N. Na figura 7 apresentamos esquematicamente o perfil de potencial dessas estruturas.

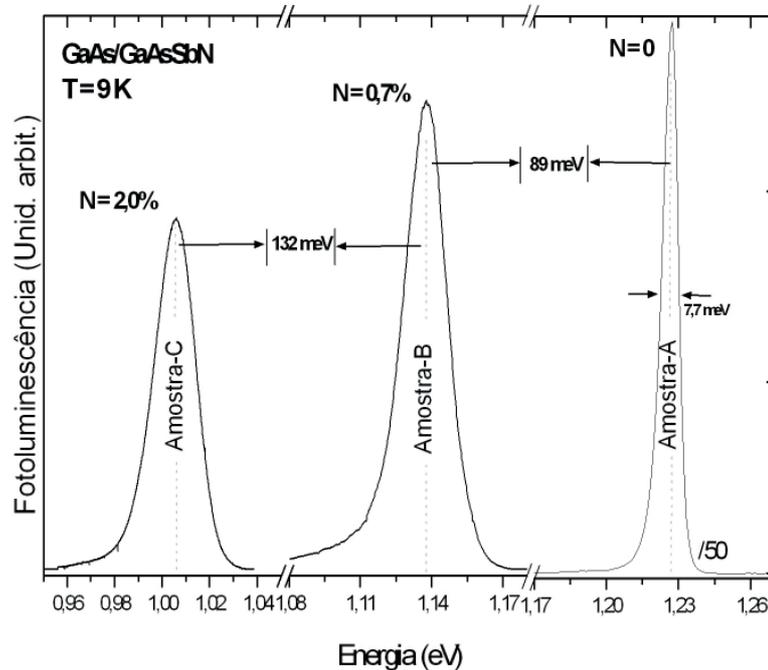
Figura 7. Representação esquemática dos alinhamentos das bandas de energia em poços quânticos de GaAs/GaAsSbN.  $E_g(1)$  é o “gap” de energia do material da barreira,  $E_g(2)$  é o “gap” do material do poço,  $\epsilon$  é a energia de recombinação entre o par elétron na BC e o buraco pesado (hh1) na BV



Fonte: Autor

Na figura 8 mostramos os espectros de PL das amostras de GaAs/GaAsSbN e da amostra de referência ( $N = 0$ ,  $\text{GaAs}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}/\text{Al}_{0,17}\text{Ga}_{0,3}\text{As}$ ) obtidos a 9 K e sob excitação de  $216 \text{ W/cm}^2$ . Observa-se o deslocamento da energia de transição óptica para menores energias com o aumento da concentração de N, devido à intensa redução do “gap” de energia do material GaAsSbN provocada pela introdução de N. Uma redução de  $132 \text{ meV}$  é obtida quando a concentração de N varia de 0,7% para 2,0%. Outra característica desses espectros é a redução da intensidade do espectro de PL e um aumento da largura de linha com o aumento da concentração de N. Estes são comportamentos que têm sido observados em todos os materiais do tipo III-V<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>, e evidenciam a intensa degradação das propriedades ópticas nestes sistemas [24,42-44].

Figura 8. Espectro de PL das amostras A ( $N = 0\%$ ), B ( $N = 0,7\%$ ) e C ( $N = 2,0\%$ ) para  $T = 9 \text{ K}$ . As posições dos picos de PL são:  $1,227 \text{ eV}$ ;  $1,138 \text{ eV}$  e  $1,006 \text{ eV}$  para as amostras A, B e C, respectivamente. O valor da FWHM do espectro e PL é de  $7,7 \text{ meV}$  para  $N = 0\%$ , e de  $\approx 20 \text{ meV}$  para ambas as amostras com nitrogênio



Fonte: Autor

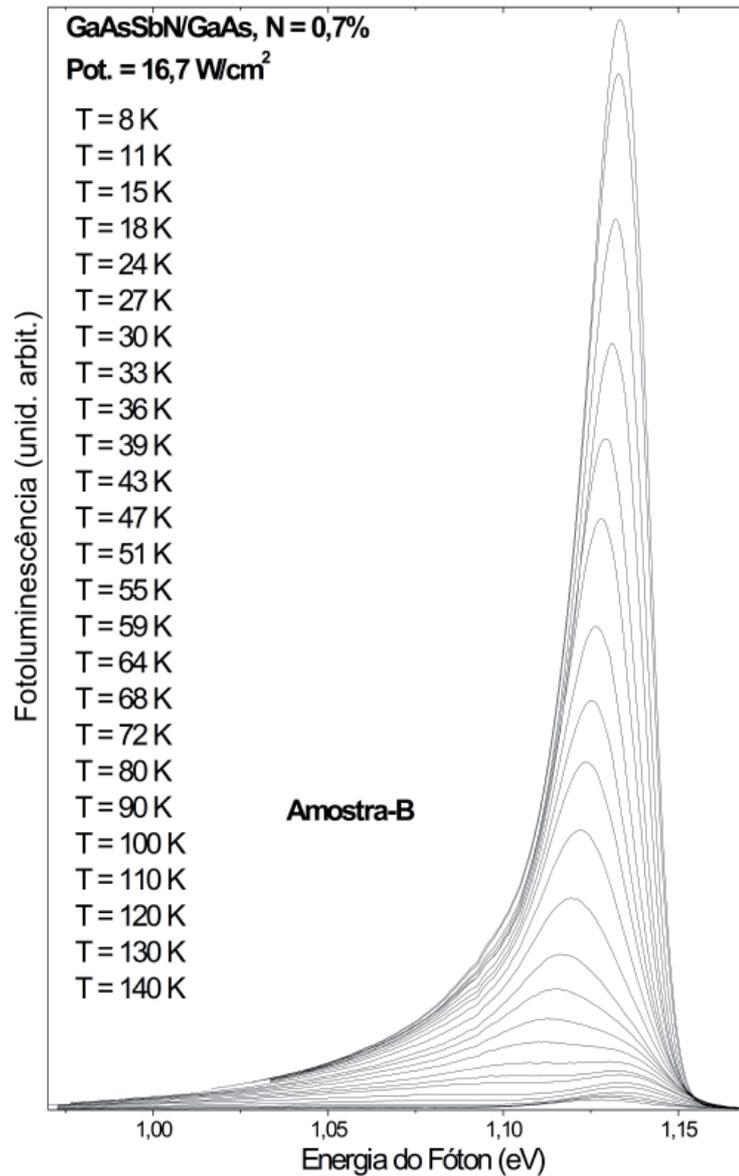
Adicionalmente, também se observa uma forte assimetria nos espectros de PL das amostras contendo N, isto é, uma cauda exponencial no lado de menor energia nos espectros e um corte abrupto na região de maior energia.

A figura 9 mostra os espectros de PL da amostra GaAs/GaAsSbN com N = 0,7% para diferentes temperatura e sob baixa intensidade de excitação ( $16,7 \text{ W/cm}^2$ ). Para baixas temperaturas (8 – 43 K), o espectro de PL é dominado somente por um pico, que mostra uma significativa redução de intensidade quando a temperatura aumenta. Um segundo pico, no lado de maior energia do espectro, é observado para  $T > 43 \text{ K}$ , e para  $T > 64 \text{ K}$  ele começa a dominar o espectro. O espectro de PL do canal de baixa energia apresenta um comportamento assimétrico com uma longa cauda de  $\sim 130 \text{ meV}$  no lado de menor energia. Este comportamento é consistente com a cauda aparentemente exponencial da densidade conjunta de estados (DOS), característico de sistemas com éxitons localizados (LE). Contudo, o espectro de PL do segundo canal apresenta um comportamento simétrico que é característico de éxitons não-localizados (DE).

A figura 10 mostra os espectros de PL para a amostra livre de N (Figuras A1, A2, e A3) e para N = 0,7% (Figuras B1, B2, e B3) para uma faixa estreita de temperatura (onde o processo de competição entre a luminescência dos LE e DE é mais intensa) e para diferentes intensidades de excitação. Sob baixa intensidade de excitação ( $0,4 \text{ W/cm}^2$ ), os espectros de PL da amostra livre de N (Figura A1) apresenta o comportamento do tipo S moderado. Contudo, com alta intensidade de excitação, o espectro de PL apresenta um comportamento similar aos observados em materiais semicondutores III-V, livres das flutuações de potencial [45] (veja a figura A3). Por outro lado, sob baixa intensidade de excitação, os espectros de PL das amostras contendo N apresentam dois picos competitivos para temperaturas entre 51 e 80 K (Figura B1). Estes picos são identificados por L e H. Com o aumento da intensidade de excitação, o pico H é favorecido mais e mais de tal modo que se torna difícil separar visualmente os picos L e H (veja a figura B3). Então, a energia do pico de PL resultante ( $E_{PL}$ ) mostra um sucessivo deslocamento: primeiro para o vermelho e depois para o azul e novamente para o vermelho que é o comportamento do tipo S descrito anteriormente. Assim, o comportamento do

tipo S do pico da PL, observado em sistemas com grande flutuação do potencial, pôde ser explicado pela competição entre as recombinações de LE e DE [42].

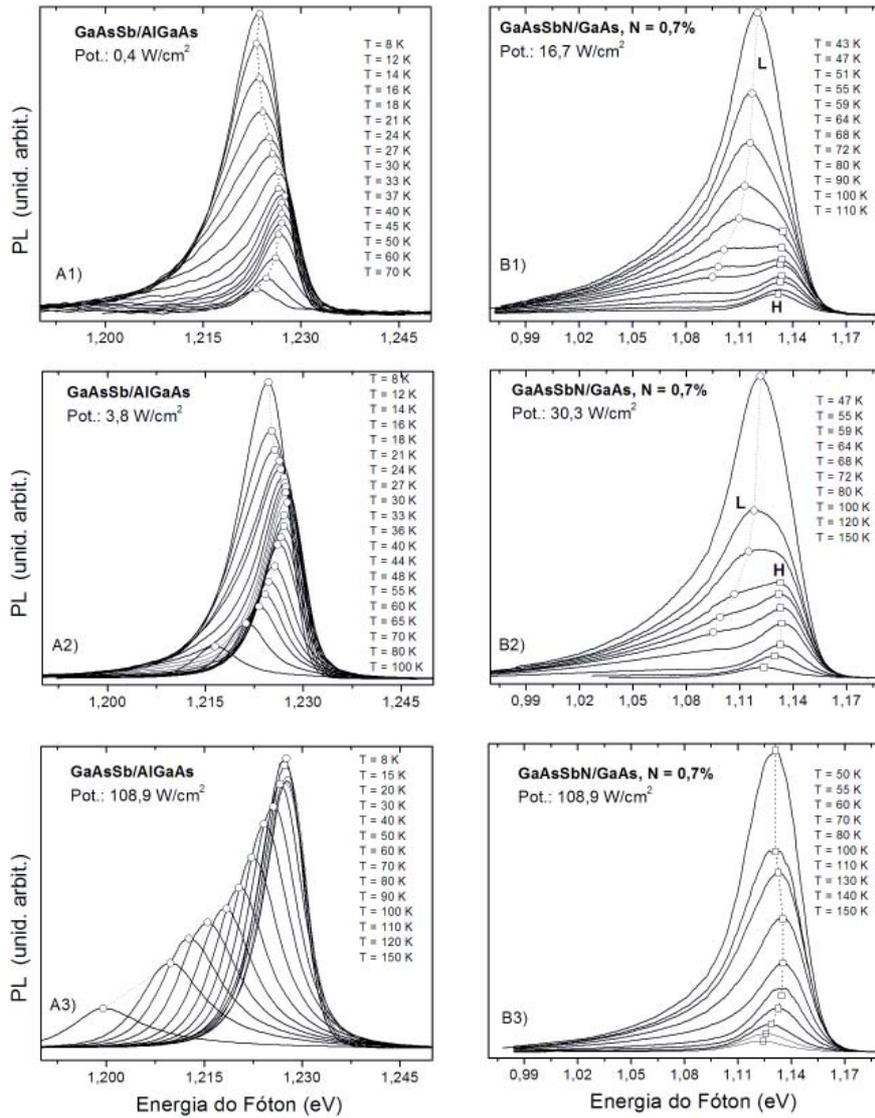
Figura 9. Espectro de PL dos poços quânticos de GaAsSbN/GaAs com  $N = 0,7\%$  para diferentes temperaturas. A intensidade de excitação usada foi de  $6,7 \text{ W/cm}^2$



Fonte: Figura obtida da Ref. [42]

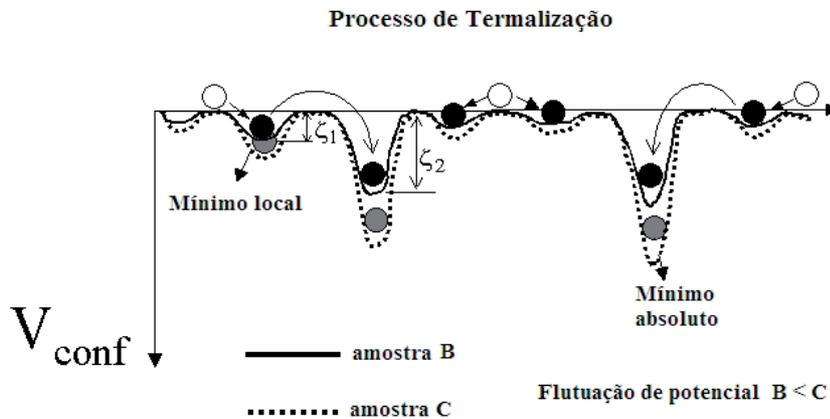
A assimetria observada no espectro de PL de ambas as amostras, para baixas temperaturas e baixas intensidades de excitação, com uma cauda aparentemente exponencial na região de baixas energias, reflete a distribuição dos portadores dentro dos estados da cauda da DOS, típica de recombinação envolvendo éxcitons localizados [46]. De acordo com esta descrição, a dinâmica dos éxcitons é determinada pela temperatura da rede, pela densidade de excitação, e pela amplitude das flutuações do potencial de confinamento do poço quântico. Para temperaturas muito baixas, os portadores termalizam para um mínimo local (termalização incompleta), veja a figura 11. Para temperaturas maiores e para baixas intensidades de excitação, os éxcitons possuem energia térmica suficiente para vencer as pequenas barreiras de potencial ( $\zeta_1$ ), e então, eles começam a termalizarem e relaxarem para o potencial mínimo absoluto ( $\zeta_2$ ). Deste modo, a  $E_{PL}$  desloca-se em direção a menores energias (primeiro *redshift*). Com um aumento adicional na temperatura da amostra, os éxcitons são termicamente transferidos para estados de maior energia da cauda da DOS até atingirem a borda da banda de condução, deslocando a  $E_{PL}$  em direção a altas energias, *blueshift*. Com um aumento adicional na temperatura, a energia térmica evita a localização dos éxcitons e a forma de linha do espectro de PL torna-se uma forma de linha característica de recombinações do tipo DE, segundo *redshift*. Assim, o comportamento do tipo S e o deslocamento para o azul do  $E_{PL}(T)$  podem ser interpretados pela competição entre as recombinações de éxcitons localizados e não localizados na cauda da DOS.

Figura 10. Espectros de PL das amostras de GaAsSb/AlGaAs (A – esquerda) e GaAsSbN/GaAs com  $N = 0,7\%$  (B – direita) para um pequeno intervalo de temperatura, onde a competição entre éxcitons localizados (LE) e não-localizados (DE) é mais intensa, e para diferentes intensidades de excitação. As linhas pontilhadas e os símbolos vazios são apenas guias para os olhos



Fonte: Figura adaptada da Ref. [42]

Figura 11. Representação esquemática do potencial de confinamento,  $V_{conf}$ , para duas amostras com diferentes amplitudes das flutuações do potencial de confinamento, amostra B e C. Os círculos vazios representam os éxcitons não localizados. As setas indicam os processos de relaxação para o potencial mínimo local e absoluto. Os círculos preenchidos representam éxcitons localizados nestes mínimos. A linha pontilhada representa o perfil do potencial de confinamento para a amostra com maior amplitude das flutuações do potencial de confinamento (amostra C).  $z_1$  e  $z_2$  representam, respectivamente, as alturas das barreiras de potencial para poços com mínimo local e mínimo absoluto



Fonte: Autores

Amostras com maior amplitude do potencial de flutuação de confinamento (estados mais profundos dentro do “gap”), tais como III-V<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>, precisam de maior energia térmica para desligar os éxcitons das armadilhas. Assim, a temperatura para que a competição entre as recombinações LE e DE se torne máxima aumenta com o grau de desordem do potencial, como observado nas amostras analisadas aqui. Além disso, como a energia de localização é muito grande em amostras contendo N, os picos das recombinações de LE e DE nos espectros de PL são separados o suficiente de tal modo que eles podem ser observados em um estreito intervalo de temperatura para baixas intensidades de excitação.

Em ligas III-V-N altamente diluídas ( $N < 0,2\%$ ), a inserção de N dá origem a níveis eletrônicos discretos relacionados aos átomos de N isolados e pares de átomos N-N ou a agregados de N [41-44]. Dentro deste limite, os espectros de PL em baixas temperaturas são caracterizados por um número de linhas estreitas com baixo valor de largura de linha devido às recombinações de éxcitons localizados nos complexos de N [44], como comentado anteriormente. Ao aumentar a concentração de N, a forma de linha dos espectros de PL se torna mais assimétrica com longa cauda exponencial na região de menor energia, como observado em nossas amostras. O intenso caráter de localização das armadilhas isoeletrônicas leva, assim, a uma intensa flutuação do potencial de confinamento para elétrons e buracos na heteroestrutura semicondutora.

## 7. Conclusões

Foi apresentada aqui uma breve revisão dos efeitos das impurezas isoeletrônicas de N em materiais semicondutores III-V e em heteroestruturas, como poços quânticos, constituídos a partir destes materiais. A substituição de átomos da coluna V da Tabela Periódica (As, P, etc) por átomos de N leva a modificações nas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais do material hospedeiro. As modificações mais importantes são: forte redução do “gap” de energia, fraca dependência do “gap” de energia com a temperatura ou com a pressão, aumento no valor da massa efetiva e a presença de estados eletrônicos altamente localizados no “gap” de energia. Estes estados podem ser indiretamente detectados em medidas de fotoluminescência. Para baixas concentrações de N, no limite de impureza, observam-se linhas estreitas nos espectros de PL. Para altas concentrações de N, no limite de liga, observa-se uma cauda na região de menor energia do espectro de PL (referente ao pico do espectro).

No sistema GaAs/GaAsSbN, crescido por MBE, foi observada uma grande variação da energia de transição excitônica com um pequena variação na concentração de N. Esta forte redução é explicada pela interação entre os estados localizados do N com os estados estendidos da banda de condução. A forte

redução no valor do “gap” de energia observado habilita, a priori, que o sistema GaAs/GaAsSbN, com baixa concentração de N ( $N \approx 2,5\%$ ), possa ser usado na construção de diodos lasers, crescidos sobre o substrato de GaAs, com emissão na região espectral de transmissão de dados em fibras ópticas de sílica ( $1,3 - 1,55 \mu\text{m}$ ).

Adicionalmente, verifica-se que os poços quânticos simples de GaAs/GaAsSbN apresentam intensa flutuação do potencial de confinamento, como previsto por Kent e Zunger [12]. Estas flutuações de potencial com grande amplitude são explicadas ao considerar estados de agregados de N altamente localizados no “gap” da liga GaAsSbN.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro das agências Brasileiras: CAPES, CNPq e FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA.

## Referências

- [1] Sergio M. Rezende, *Materiais e dispositivos eletrônicos*, Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2004, 2ª edição.
- [2] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, and C. J. Frosch, *Phys. Rev. Lett.* *15*, 857 (1965).
- [3] S. Tomic, E. P. O’Reilly, R. Fehse, S. J. Sweeney, A. R. Adams, A. D. Andreev, S. A. Choulis, T. J. C. Hosea, and H. Riechert, *IEEE J. Select. Topic Quantum Electron.* *9*, 1228 (2003); e suas referências.
- [4] X. Yang, J. B. Héroux, L. F. Mei, and W. I. Wang, *Appl. Phys. Lett.* *78*, 4068 (2001).
- [5] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* *150*, 680 (1966).
- [6] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Yong Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and Sarah R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* *82*, 3312 (1999).

- [7] X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick and W. Seifert, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1451 (1990).
- [8] X. Liu, M.-E. Pistol, and L. Samuelson, *Phys. Rev. B* **42**, 7504 (1990).
- [9] E. Cohen, M. D. Sturge, N. O. Lipari, M. Altarelli, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1591 (1975).
- [10] E. Cohen and M. D. Sturge, *Phys. Rev. B* **15**, 1039 (1977).
- [11] P. Vogl, *Adv. Electron Electron Phys* **62**, 101 (1984).
- [12] P. C. Kent and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2613 (2001).
- [13] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **3675 - 3692**, 94 (2003).
- [14] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, and Y. Yazawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **35**, 1273 (1996); **33L** 1056 (1994).
- [15] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L853 (1992).
- [16] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, and K. Uomi, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **3**, 719 (1997).
- [17] D. A. Livshits, A. Y. Egorov and H. Riechert, *Electron. Lett.* **36** 1381 (2000).
- [18] M. Reinhardt, M. Fischer, M. Kamp and A. Forchel, *Electron. Lett.* **36** 1025 (2000).
- [19] P. C. Chang, A. G. Baca, N. Y. Li, X. M. Xie, H. Q. Hou, and E. Armour, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2262 (2000).
- [20] Volume especial: “ III-N-V Semiconductor alloys”, *Semicond. Science and Techn.* Vol. **17**, nº 8, agosto de (2002).
- [21] M. Henini, *Dilute Nitride Semiconductors*, edited by M. Henini (Elsevier, New York, 2005).
- [22] G. Ungaro, G. Le Roux, R. Teissier, and J. C. Harmand, *Electron. Lett.* **35**, 1246 (1999).

- [23] J. C. Harmand, G. Ungaro, J. Ramos, E. V. K. Rao, G. Saint-Girons, R. Taissier, G. Lê Roux, L. Largeau, and G. Patriarce, *J. Cryst. Growth* 227, 553 (2001).
- [24] S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, L. C. Poças, J. L. Duarte, J. B. B. de Oliveira, and J. C. Harmand, *J. Appl. Phys.* 93, 4475 (2003).
- [25] E. V. K. Rao, A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, and M. Juhel, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1409 (1998).
- [26] J. C. Harmand, G. Ungaro, L. Largeau, and G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2482 (2000).
- [27] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1221 (1999).
- [28] W. Shan, W. Walukiewicz, and J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and Sarah R. Kurtz, *J. Appl. Phys.* 86, 2349 (1999).
- [29] W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, III, E. E. Haller, I. Miotkowski, M. J. Seong, H. Alawadhi, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. Lett.* 85, 1552 (2000).
- [30] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, and J. Wu, Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito, and T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* 83, 299 (2003).
- [31] J. Wu, W. Shan, and W. Walukiewicz, *Semicond. Sci. and Technology* 17, 860 (2002).
- [32] Czeslaw Skierbiszewski, *Semicond. Sci. and Technology* 17, 803 (2002).
- [33] P. Perlin, S. G. Subramanya, Dan E. Mars, J. Kruger, N. A. Shapiro, H. Siegle, and Eicke R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3703 (1998).
- [34] K. Uesugi, I. Suemune, T. Hasegawa, T. Akutagawa, and T. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1285 (2000).
- [35] A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2870 (2000).

- [36] A. Polimeni, M. Bissiri, A. Augieri, G. Baldassarri Höger Von Högersthal, M. Capizzi, D. Gollub, M. Fischer, M. Reinhardt, and A. Forchel, *Phys. Rev. B* **65**, 235325 (2002).
- [37] P. R. C. Kent and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 559 (2003); e suas referências.
- [38] Y. Zhang, B. Fluegel, A. Mascarenhas, H. P. Xin, and C. W. Tu, *Phys. Rev. B* **62**, 4493 (2000); **63**, 085205 (2001).
- [39] G. Ji, S. Agarwala, D. Huang, J. Chyi, and H. Morkoç, *Phys. Rev. B* **38**, 10571 (1988).
- [40] G. B. Liu, S. L. Chuang, and S. H. Park, *J. Appl. Phys.* **88**, 5554 (2000).
- [41] R. Teissier, D. Sicault, J. C. Harmand, G. Ungaro, G. Le Roux, and L. Largeau, *J. Appl. Phys.* **89**, 5473 (2001).
- [42] S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, V. M. Aquino, and J. C. Harmand, *Brazilian J. Phys.* **37**, 1212 (2007).
- [43] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, C. Vannuffel, A. Million, and A. Chenevas-Paule, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2241 (2000).
- [44] I. A. Buyanova, W. M. Chen, G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar, H. P. Xin, and C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 501 (1999).
- [45] S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, E. A. Meneses, J. R. Leite, I. Mazzaro, *J. Appl. Phys.* **89**, 6159 (2001).
- [46] A. Aït-Ouali, J. L. Brebner, R. Y. –F. Yip, and R. A. Masut, *J. Appl. Phys.* **86**, 6803 (1999); veja também suas referências.
- [47] E. Laureto, I. F. L. Dias, J. L. Duarte; D. T. Filho, S. A. Lourenço, E. A. Meneses, *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, **26**, 23 (2005).