Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Epitaxia por feixe molecular de camadas dopadas do tipo p para a construção de dispositivos optoeletrônicos

Tomás Erikson Lamas

Prof. Dr. Alain André Quivy
(orientador)

Banca examinadora

Prof. Dr. Alain André Quivy (orientador - IFUSP)

Prof. Dr. Eduardo Abramof (INPE)

Profa. Dra. Patrícia Lustoza de Souza (PUC-Rio)

Profa. Dra. Mônica A. Cotta (UNICAMP)

Prof. Dr. Valdir Bindilatti (IFUSP)

Tese apresentada
ao Instituto de Física da Universidade
de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo
-2004-

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Tomaz e Isilda,
e à Rosana,
por fazerem tudo em minha vida valer a pena.*

*“O dedo aponta a lua.
O tolo olha para o dedo;
o sábio olha para a lua”*
Provérbio Chinês

Agradecimentos

Ao longo dos quatro anos de duração deste trabalho, tive a colaboração de muitas pessoas às quais não posso deixar de render aqui meus agradecimentos.

Primeiramente, ao Prof. Alain, pela atenciosa orientação, por entender e aceitar minhas limitações e por sempre enxergar tudo à minha frente. Aos colegas de laboratório, Sandro e Marcelo, pelo inestimável auxílio e companheirismo em praticamente todos os momentos deste trabalho.

Ao Prof. José Roberto Leite, pela oportunidade de participar deste grupo excelente. Também aos (super) técnicos Geraldo e Paulinho e à secretária Mônica pelo sempre pronto auxílio às demandas deste projeto.

Ao restante da *família MBE*: Américo, Cássio, Celso, Ivan, Fernando (nova geração), Pimenta, Alex e Ricardo (velha guarda), e aos demais integrantes do LNMS pelas freqüentes ajudas (envolvendo desde experimentos até computadores) e por fazerem deste laboratório um ambiente agradável e produtivo.

À Profa. Dra. Maria Cecília Salvadori, por permitir o acesso ao AFM de seu laboratório.

Ao Prof. Newton Frateschi e sua equipe (em especial Lisandra e Totó) no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos da UNICAMP pelo auxílio no processamento e caracterização dos lasers.

Ao Prof. Eduardo Abramof e toda a sua equipe do Laboratório Associado de Sensores do INPE pela ajuda nas medidas de efeito Hall.

Aos meus pais, Tomaz e Isilda, por sempre segurarem minhas pontas, pelo carinho e exemplo de vida, aos quais nunca serei capaz de retribuir. À minha pequena Rosana, pelo amor e compreensão em todas as horas e por dar um sentido à minha vida.

À toda a minha família e incontáveis amigos (sem excluir o ilustre casal Elmo e Quinda) pelos felizes momentos de descontração. Em particular ao tio Alfredo (*in memoriam*), que partiu tão cedo e nos deixou mais tristes, mas não sem esperanças para o futuro.

À agência financiadora FAPESP, sem a qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

E finalmente a Deus, por colocar todas estas pessoas maravilhosas em minha vida.

Índice

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
Referências	4
<u>CAPÍTULO 1 - CRESCIMENTO MBE E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</u>	5
1.1 – CRESCIMENTO MBE	5
1.1.1 – Descrição geral do sistema	5
1.1.2 – Célula cracker de arsênio	8
1.1.3 – Célula de carbono	9
1.2 – CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	10
1.3 – ELETROLUMINESCÊNCIA	12
1.4 – EFEITO HALL	13
1.4.1 – Descrição da técnica	13
1.4.2 – Configuração de van der Pauw	15
1.4.3 – Arranjo experimental	17
1.5 – MEDIDAS DE SHUBNIKOV – DE HAAS E EFEITO HALL QUÂNTICO	18
1.6 – RHEED	19
1.6.1 – Descrição geral do fenômeno	19
1.6.2 – Estudo da rugosidade da superfície	21
1.6.3 – Determinação da reconstrução	22
1.6.4 – Oscilações da intensidade luminosa do feixe especular	23
1.6.5 – Arranjo experimental	25
1.7 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	25
REFERÊNCIAS	27
<u>CAPÍTULO 2 - O SILÍCIO COMO DOPANTE COM SUBSTRATOS DE GAAS(311)A</u>	29
2.1 – INTRODUÇÃO	29
2.2 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE CAMADAS DOPADAS COM Si DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATOS DE GaAs(311)A	34
2.2.1- Descrição das amostras	34
2.2.2 – Propriedades elétricas	35
2.2.3 – Propriedades ópticas	37
2.3 – CRESCIMENTO DE POÇOS QUÂNTICOS PARABÓLICOS COM ALTA MOBILIDADE DE BURACOS	40
2.3.1- Dopagem modulada e formação de gases 2D e 3D	40
2.3.2- Crescimento de HEMTs como teste da qualidade do sistema MBE	43
2.3.3- Descrição das amostras de PQWs	46
2.3.4- Medidas de transporte nos PQWs	50
REFERÊNCIAS	52
<u>CAPÍTULO 3 - O CARBONO COMO DOPANTE NO CRESCIMENTO MBE</u>	54
3.1 – INTRODUÇÃO	54
3.2 – CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE GaAs:C SOBRE SUBSTRATOS DE GaAs(100)	55
3.2.1- Descrição das amostras	55
3.2.2- Características elétricas	56
3.2.3- Características ópticas	57
3.3 – CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE GaAs:C EM SUBSTRATOS DE GaAs(311)A	61
3.3.1- Motivação	61
3.3.2- Descrição das amostras	62
3.3.3- Comparação da incorporação do C em camadas de GaAs(100) e (311)A	63
3.3.4- Propriedades ópticas de camadas de GaAs(311)A dopadas com carbono	65
3.3.5- Características morfológicas e elétricas das camadas de GaAs:C crescidas com diferentes pressões de As ₄	66
REFERÊNCIAS	68

<u>CAPÍTULO 4 - EPITAXIA POR DROPLETS DE GA.....</u>	70
4.1 – INTRODUÇÃO	70
4.2 – DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DE CRESCIMENTO	72
4.3 – CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DAS CAMADAS CRESCIDAS POR DROPLETS	74
4.4 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS DAS CAMADAS DE GaAs:Si OBTIDAS VIA DROPLETS DE GA.....	84
REFERÊNCIAS.....	93
<u>CAPÍTULO 5 - APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS.....</u>	95
5.1 – INTRODUÇÃO.....	95
5.2 – PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DE LEDs E LASERES.....	96
5.3 – DESCRIÇÃO DO CRESCIMENTO E PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS.....	102
5.3.1-Motivação do uso de poços e pontos quânticos como meio ativo em lasers e LEDs.....	102
5.3.2-Descrição das amostras	104
5.3.3-Processamento e caracterização	108
5.4-RESULTADOS – LEDs DE HETEROESTRUTURA DE GaAs/AlGaAs.....	113
5.5-RESULTADOS – LEDs COM POÇOS E PONTOS QUÂNTICOS	118
5.6-RESULTADOS – LASERES.....	121
REFERÊNCIAS.....	127
<u>CONCLUSÃO</u>	129
<u>LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS</u>	132

Resumo

Durante as últimas três décadas, a epitaxia por feixe molecular se estabeleceu como uma técnica excelente para o crescimento de camadas semicondutoras de alta qualidade, tanto para a construção de dispositivos quanto para a pesquisa básica. No entanto ainda não existe um método universalmente aceito para obter-se camadas dopadas do tipo p nesta técnica de crescimento. Neste trabalho, estudamos, otimizamos e comparamos três diferentes métodos para a dopagem de camadas de GaAs do tipo p. Dois desses métodos exploraram o caráter anfotérico do silício em substratos de GaAs(311)A (através da mudança das condições de crescimento) e GaAs(100) (aplicando uma nova técnica chamada epitaxia assistida por gotas (*droplets*) de gálio). O terceiro método foi baseado no uso do carbono, cujas propriedades como dopante do tipo p são bem conhecidas em outras técnicas de crescimento epitaxial, mas pouco estudadas na epitaxia por feixe molecular. Para verificar a qualidade das camadas dopadas obtidas, crescemos estruturas como poços quânticos parabólicos com alta mobilidade de buracos e dispositivos optoeletrônicos como diodos emissores de luz e lasers.

Abstract

During the last three decades, molecular-beam epitaxy has emerged as an excellent technique for the growth of high-quality semiconductor layers both for device construction and for basic research. In spite of this fact, there is still a lack of a universally accepted method to obtain p-type doped layers by this growth technique. In this work, we studied, optimized and compared three different methods to get p-type GaAs layers. Two of these methods exploited the amphoteric behavior of silicon atoms both on GaAs(311)A (by changing the growth conditions) and on GaAs(100) (by employing a new growth mode called droplet-assisted epitaxy) substrates. The third method was based on the use of carbon, whose properties as a p-type dopant in GaAs layers are well known in other epitaxial techniques but scarcely investigated in molecular-beam epitaxy. In order to check the quality of the doped layers, we grew structures like high hole-mobility parabolic quantum wells and optoelectronic devices like light-emitting diodes and lasers.

Introdução

Ao longo das últimas décadas, a sociedade vem testemunhando um grande aumento do uso de dispositivos optoeletrônicos nas mais diversas atividades do cotidiano. Seja ao mudar os canais de TV com um controle remoto, ao ouvir um CD ou ao acessar a Internet, estes dispositivos são largamente usados na conversão de sinais elétricos em ópticos (e vice versa) para que ocorra a transmissão eficiente da informação. Este mercado crescente e amplo é o motivo do enorme interesse na pesquisa e desenvolvimento de dispositivos com melhores características, seja através da exploração de novos materiais ou de novos fenômenos físicos.

Os dispositivos optoeletrônicos podem ser divididos entre os que geram luz (como os diodos emissores de luz (LEDs, *light-emitting diodes*) e os diodos lasers semicondutores) e os que detectam e convertem a luz em sinal elétrico (fotodetectores). O diodo laser semicondutor é sem dúvida o mais desafiador destes dispositivos, tanto em termos dos materiais envolvidos em sua construção quanto na complexidade dos princípios físicos que regem seu funcionamento (ver capítulo 5). Além disso, a emissão de luz coerente aliada ao seu tamanho reduzido tornam este dispositivo um elemento chave em uma gama muito grande de aplicações, como em sistemas de telecomunicação, leitura de dados e impressoras a laser.

Os primeiros lasers semicondutores foram construídos no início da década de 60 e consistiam numa simples junção p-n de GaAs cujas faces perpendiculares à junção eram polidas para formar a cavidade do laser (chamado de emissão lateral) que emitia luz em um comprimento de onda de $0.88\mu\text{m}$. No entanto, a corrente elétrica necessária para a operação desta primeira geração de lasers era tão grande que impossibilitava seu uso prático. O aperfeiçoamento da técnica de epitaxia por fase líquida (LPE, *liquid-phase epitaxy*) permitiu pela primeira vez o crescimento de heteroestruturas (uma camada de um material envolvida entre duas camadas de outro material com *gap* de energia maior), o que trouxe uma grande inovação no projeto dos lasers, melhorando suas características e permitindo pela primeira vez seu uso em sistemas de telecomunicação.

O desenvolvimento de técnicas sofisticadas de crescimento como a epitaxia por feixe molecular (MBE, *molecular beam epitaxy*) e MOCVD (*metalorganic chemical vapor deposition*) abriu novas perspectivas para a construção de lasers. O controle preciso da quantidade de material depositado possibilitou o crescimento de estruturas com dimensões inferiores ao comprimento de onda de *de Broglie* para o elétron, dando origem à quantização dos níveis de energia devido aos efeitos do confinamento. Em 1978, Dupuis e colaboradores ¹ construíram o primeiro laser

funcionando com poços quânticos de GaAs como meio ativo, com menor corrente de operação e eficiência muito superior aos lasers de heteroestrutura dupla da época. Recentemente, o sucesso no crescimento de pontos quânticos (estruturas com confinamento nas três dimensões) permitiu a obtenção de lasers com características ainda melhores, das quais podemos destacar a estabilidade em altas temperaturas e as baixas correntes de operação.^{2,3} O progresso da pesquisa e desenvolvimento destes dispositivos não parou nos últimos quarenta anos. O estado da arte dos lasers semicondutores na atualidade é o chamado laser de emissão vertical (VCSEL, *vertical-cavity surface-emitting laser*), cujas principais vantagens são seu tamanho reduzido (em torno de $1\mu\text{m}^2$, permitindo um acoplamento mais fácil em fibras ópticas), corrente de operação muito inferior aos lasers de emissão lateral e uma maior frequência de modulação. Lasers deste tipo, emitindo na faixa de 780 até 1000nm, já são comercializados mas ainda existem sérios desafios tecnológicos para a operação em outros comprimentos de onda.

Para o funcionamento de qualquer um dos dispositivos optoeletrônicos citados, é necessário conduzir portadores de carga elétrica da parte externa do dispositivo até a sua região ativa. Isto exige a mudança das propriedades elétricas de algumas de suas camadas, uma vez que os materiais semicondutores puros possuem uma resistência elétrica muito elevada em seu estado natural e à temperatura ambiente. Esta mudança nas propriedades do material é feita através da dopagem, que pode ser definida como a inserção de um átomo (impureza) estranho na rede cristalina. Através da dopagem, podemos alterar as características elétricas dessas camadas de modo a baixar sua resistividade e permitir a condução de portadores até a região ativa do dispositivo. Semicondutores cristalinos dopados têm a propriedade de conduzir a eletricidade através de elétrons livres (como nos metais) ou através de “buracos” — definidos como a ausência de um elétron na banda de valência. No primeiro caso, a camada é denominada do tipo n, e no segundo caso (condução regida pelo excesso de buracos) é uma camada do tipo p. Dependendo da espécie do átomo inserido no material e da forma com que ele faz a ligação com os átomos da matriz, pode-se obter camadas do tipo p ou n. O funcionamento da maioria dos dispositivos depende da existência destes dois tipos de camadas, bem como da habilidade de controlar precisamente a quantidade relativa dos portadores. Por isso, qualquer técnica de crescimento que seja usada para a construção destes dispositivos deve também permitir o controle preciso da dopagem nas camadas.

Grande parte do progresso na tecnologia dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos se deve à técnica MBE que se destaca entre as mais modernas técnicas de crescimento epitaxial por diversas razões. As baixas taxas de deposição permitem o controle preciso (em escala atômica) da espessura das camadas. A possibilidade de monitorar o crescimento em tempo real através da difração de elétrons (RHEED, *reflection high-energy electron diffraction*) confere uma grande

confiabilidade no que se refere à espessura, composição, morfologia e cristalinidade das camadas crescidas. O crescimento ocorre em um ambiente de ultra-alto vácuo, permitindo a obtenção de camadas de altíssima pureza e tornando esta uma técnica de excelência para a produção de dispositivos eletrônicos que exigem alta mobilidade eletrônica para operação em altas frequências (como os HEMTs, *high electron-mobility transistor*, muito usados em sistemas de telecomunicação sem fio). Na epitaxia por feixe molecular, a dopagem pode ser feita através da deposição simultânea do átomo dopante juntamente com o material da matriz. Esta característica torna possível a formação de perfis de dopagem dos mais variados, indo da dopagem homogênea à dopagem planar (chamada de dopagem delta - δ) sem a necessidade do processamento posterior da amostra (como implantação iônica ou difusão térmica). Apesar das baixas taxas de crescimento (entre 0.1 e 2 $\mu\text{m/h}$) a técnica MBE tem sido aplicada com sucesso no âmbito industrial graças às características únicas citadas acima e também à possibilidade de contornar restrições de patentes já registradas em outras técnicas de crescimento. Em adição, a técnica MBE é ambientalmente mais segura que suas concorrentes.

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a dopagem do tipo p de camadas de GaAs e AlGaAs crescidas por MBE, visando a aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Enquanto a dopagem do tipo n é conhecida há muito tempo e pode ser facilmente obtida com o uso do elemento silício (Si),⁴ a dopagem do tipo p ainda é um desafio tanto em termos tecnológicos quanto no crescimento. O elemento berílio (Be) é o mais utilizado para a dopagem de camadas de GaAs do tipo p, mas apresenta uma série de problemas (como a alta difusão, toxicidade e baixa pureza) que motivaram a pesquisa para sua substituição. No início da década de 90, o carbono (C) começou a ser empregado com resultados muito promissores, mas as fontes comercialmente disponíveis ainda não são completamente confiáveis. O elemento Si é usado frequentemente também como dopante do tipo p através do crescimento sobre substratos de GaAs que contenham degraus atômicos terminados com o elemento Ga (especificamente os substratos com orientação (N11)A, com $N \leq 3$). Nessas condições, o caráter anfotérico do Si pode ser explorado, produzindo camadas do tipo p ou n dependendo das condições experimentais empregadas no crescimento. Todavia, tais substratos não possuem eixos ortogonais de clivagem, o que impede a produção de certos dispositivos de boa qualidade como os lasers de emissão lateral, além do fato de toda a tecnologia de processamento ser melhor desenvolvida para os substratos na orientação (100). Todos estes fatores justificam a necessidade do desenvolvimento de novas formas de dopagem de camadas do tipo p.

Esta tese está organizada da seguinte forma. No capítulo 1 é feita uma breve descrição do sistema de crescimento por MBE bem como das várias técnicas experimentais utilizadas neste trabalho para a caracterização das amostras. O segundo capítulo trata do uso do elemento Si como

dopante do tipo p junto a substratos de GaAs(311)A, com um enfoque especial sobre as aplicações em estruturas com alta mobilidade de buracos. O capítulo 3 descreve o estudo do elemento C como dopante em substratos de GaAs(100) e (311)A usando uma célula comercial de filamento de carbono. Uma nova tentativa de dopagem do tipo p sugerida por nosso grupo é descrita no capítulo 4, que trata do crescimento de camadas dopadas com Si através da epitaxia por *droplets* (gotas) de Ga, cuja intenção principal era estudar a possibilidade de aplicar aos substratos de GaAs(100) a técnica de dopagem empregada em substratos na orientação (311)A. Finalmente, o capítulo 5 traz algumas aplicações em dispositivos (LEDs e lasers) das diversas técnicas de dopagem estudadas.

Referências

- ¹ R. D. Dupuis, P. D. Dapkus, N. Holonyak, Jr., E. A. Rezek, e R. Chin, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 295 (1978).
- ² G. Fasol, *Science* **275**, 941 (1997).
- ³ N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, V. A. Shchukin, P. S. Kopév, Zh. I. Alferov e D. Bimberg, *Semiconductors* **32**, 343 (1998).
- ⁴ A. Y. Cho e I. Hayashi, *Met. Trans.* **2**, 777 (1971).

Capítulo 1

Crescimento MBE e técnicas de caracterização

1.1 – Crescimento MBE

1.1.1 – Descrição geral do sistema

A criação e desenvolvimento da técnica de epitaxia por feixe molecular remonta ao final da década de 60, época em que seu criador, A. Y. Cho, estudava a interação de feixes de átomos e moléculas com superfícies sólidas. Basicamente, o princípio de funcionamento desta técnica lembra muito a evaporação térmica de metais conhecida há mais de um século, ou seja, os elementos que se deseja depositar são aquecidos e evaporados, atingindo o substrato alvo. Os grandes diferenciais da técnica MBE estão no ambiente de ultra-alto vácuo no qual acontece a deposição, na pureza e controle extremamente precisos dos fluxos de materiais e na qualidade do substrato. Na superfície deste substrato ocorre o crescimento propriamente dito, através de uma série de processos cuja complexidade dos fenômenos químicos e físicos impõe desafios para a pesquisa ainda nos dias de hoje.

Em um sistema de epitaxia por feixe molecular, os elementos que se deseja depositar são colocados em células de efusão e evaporados (ou sublimados, dependendo do elemento) através de um sistema de filamentos resistivos. Controladores eletrônicos de potência e sensores (termopares) são usados para manter constante a temperatura das células de modo a gerar um fluxo estável de material. Na frente das células estão localizados os obturadores mecânicos que permitem que os feixes sejam interrompidos quando necessário, permitindo o crescimento de camadas alternadas de diferentes materiais com interfaces abruptas. A disposição geométrica das células na câmara de ultra-alto vácuo é feita de forma que todos os feixes se cruzem na posição em que o substrato é colocado (ver Figura 1). Na superfície do substrato ocorrem todos os processos químicos e físicos relacionados ao crescimento, dos quais podemos citar a adsorção dos átomos ou moléculas, a migração superficial (difusão), dissociação de moléculas, incorporação dos átomos na rede cristalina e desadsorção térmica das espécies não incorporadas.

Figura 1: Ilustração esquemática das partes essenciais de um sistema de epitaxia por feixe molecular. Nosso sistema possui oito células de efusão no total.

A superfície do substrato (ou da última camada epitaxial crescida) é repleta de regiões de alta probabilidade de interação. Essas regiões podem ser chamadas de sítios de superfície, criados por ligações químicas pendentes ou vacâncias. É através desses sítios que ocorre o processo de incorporação de átomos ou moléculas no substrato, acompanhando o arranjo cristalino das camadas inferiores.* A desadsorção térmica das espécies não incorporadas (principalmente das moléculas de arsênio) é fundamental no processo de crescimento, pois garante a estequiometria das camadas crescidas (por exemplo, a proporção 1:1 na incorporação de gálio e arsênio para formar uma camada de GaAs).

O Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) possui um sistema MBE modelo Mod. GEN II, um dos mais vendidos e populares com mais de 220 unidades operacionais no mundo todo. Este é um modelo considerado eficiente tanto para pesquisa básica como para desenvolvimento de produtos, ostentando um grande número de recordes de performance tanto em materiais de alta qualidade quanto em aplicações em optoeletrônica. Nosso sistema é equipado com duas células de gálio (Ga), duas de arsênio (As, sendo uma célula *cracker* e outra convencional), e uma célula para cada um dos demais materiais, alumínio (Al), índio (In), silício (Si) e carbono (C)

* Isto justifica o uso do termo *epitaxia*, do grego *epi* (colocado ou repousando sobre) mais *taxis* (arranjo) ou seja, o crescimento de cristais sobre um substrato que determina sua estrutura cristalina.

(estes dois últimos atuando como dopantes). O sistema é composto por três câmaras de vácuo isoladas entre si por válvulas do tipo gaveta (ver Figura 2). A primeira das câmaras, denominada de *entrada/saída*, permite que as amostras sejam colocadas e retiradas da máquina sem expor as demais câmaras à pressão ambiente. Sempre depois de aberta para o carregamento de novos substratos, esta câmara é bombeada e passa por uma desgaseificação a 200°C por 30 minutos. Em seguida, as amostras são transferidas para a *câmara intermediária*, na qual são desgaseificadas individualmente a 350°C por 30 minutos. Após este procedimento, as amostras podem ser transferidas para a *câmara de crescimento*, onde ocorrerá a deposição dos materiais. Cada uma dessas câmaras possui sua própria bomba de vácuo do tipo iônica, capaz de bombear o sistema até pressões da ordem de 10^{-10} Torr. Para realizar o pré-vácuo, é utilizada uma bomba turbo-molecular acoplada a uma bomba mecânica livre de óleo que evita qualquer contaminação do sistema. O interior da câmara de crescimento conta ainda com um painel criogênico resfriado com nitrogênio líquido que atua como uma bomba criogênica para reduzir a concentração de impurezas no gás residual. Uma descrição completa do equipamento do LNMS pode ser encontrada na dissertação de mestrado de A. L. Sperandio.¹ Apenas dois dos equipamentos presentes em nosso sistema serão descritos a seguir, pois foram instalados recentemente e tiveram um papel fundamental para o desenvolvimento desta tese.

Figura 2: Foto do sistema MBE presente no LNMS, mostrando a disposição das câmaras.

1.1.2 – Célula *cracker* de arsênio

O fluxo do elemento As pode ser obtido através de um célula convencional, ou seja, o elemento sólido As é colocado em um cadinho de nitreto de boro pirolítico (PBN, *pyrolytic boron nitride*) onde é aquecido e sublimado, gerando o feixe de moléculas de As_4 . Nesta configuração, a variação do fluxo de As_4 , necessária durante alguns crescimentos especiais, é feita mudando a temperatura da célula, o que pode levar mais de 20 minutos (dependendo da variação de fluxo desejada) devido à inércia térmica do equipamento. A solução mais comum é a instalação de duas células convencionais na câmara de crescimento, permitindo que a mudança do fluxo seja realizada instantaneamente (mas apenas entre 2 valores pré-estabelecidos) através da abertura ou fechamento do obturador da segunda célula. Fontes gasosas de arsênio também oferecem esta característica, uma vez que o fluxo é determinado simplesmente pela admissão do gás no sistema através de uma válvula. Todavia, este tipo de fonte exige um aparato complexo de segurança contra vazamentos do gás tóxico utilizado (arsina, AsH_3).

No início da década de 90, as células de As do tipo *cracker* começaram a ser desenvolvidas.² Elas foram projetadas visando gerar um feixe de moléculas de As_2 em vez de As_4 (que é a forma molecular gerada pelas células convencionais de As).^{*} De fato, alguns autores já haviam relatado que o uso do As_2 trazia diversas vantagens ao crescimento, tornando a incorporação dos átomos mais rápida e eficiente, e diminuindo a incorporação de impurezas não intencionais.³ Porém, a principal vantagem é que as células do tipo *cracker* podem ser equipadas com uma válvula agulha que permite o controle contínuo do fluxo de moléculas sem a necessidade de mudança de temperatura.⁴

A Figura 3 mostra um esquema da célula *cracker* instalada em nosso sistema. Este modelo consiste em duas zonas: a evaporadora (ou sublimadora), que é aquecida até 400°C para produzir o fluxo de moléculas de As_4 , e a zona de quebra (*cracking*) que pode ser aquecida até 1100°C para quebrar cada molécula de As_4 em duas moléculas de As_2 . Quando a zona de quebra é operada a baixas temperaturas (menores que 650°C), as moléculas de As_4 não recebem energia térmica suficiente para serem quebradas, produzindo portanto um feixe de As_4 como nas células convencionais. Neste caso, o aquecimento da zona de quebra serve apenas para evitar a condensação de moléculas nas paredes da célula e a obstrução do canal. Em ambos os modos de operação (As_2 e As_4), temos a vantagem de poder usar a válvula agulha da célula para o controle do

^{*} Anteriormente, feixes moleculares de As_2 eram obtidos através do aquecimento de um cristal de GaAs, mas este sistema apresentava um rendimento muito baixo.

fluxo que pode ser variado em até duas ordens de grandeza em questão de segundos. Outra vantagem é que a zona evaporadora pode receber uma carga de 2,5kg de As, capacidade muito maior que a das células convencionais (520g de material), aumentando assim o tempo entre aberturas do sistema para recarga das células. O uso deste equipamento foi importante no estudo da dopagem do tipo p sobre substratos de GaAs (311)A, como será descrito no capítulo 2.

Figura 3: Esquema da célula cracker de arsênio. O elemento As em estado sólido é carregado no cadinho (A) e aquecido até a sublimação. Em (B) se localiza a válvula agulha que regula o fluxo de As que será admitido na câmara de crescimento. O controle desta válvula é feito através de um parafuso micrométrico localizado em (C). A zona de quebra das moléculas é localizada em (D).

Em todos os crescimentos relatados nesta tese a célula *cracker* foi operada com uma temperatura de 550°C na zona de quebra (o que gera apenas moléculas de As₄) e 410°C na zona de sublimação, sendo que a válvula micrométrica foi utilizada para efetuar o controle rápido do fluxo.

1.1.3 – Célula de carbono

Nosso sistema MBE é munido de uma fonte de carbono sólido, cujo funcionamento é baseado na evaporação de átomos de C a partir de um filamento de grafite de alta pureza no qual circula uma corrente elétrica de dezenas de ampères. A célula possui dois filamentos de grafite dispostos lado a lado, de modo que quando um deles quebra (impossibilitando assim a passagem da corrente que deveria aquecê-lo) o outro filamento pode ser utilizado, adiando a necessidade de abertura da câmara de crescimento para a substituição. Os testes realizados logo após a sua instalação não mostraram a presença de efeito memória (existência de átomos na câmara de crescimento mesmo após o uso da célula), uma característica crucial para um elemento dopante. Um excelente desempenho também foi obtido em relação aos níveis de dopagem que a célula pode oferecer. Entretanto, os filamentos de grafite se mostraram muito frágeis com o tempo, rompendo

com facilidade provavelmente devido a problemas térmicos que ocorrem na sua conexão com os terminais elétricos. Isto faz com que cada filamento tenha uma vida útil muito inferior à carga das outras células. Mesmo assim, este tipo de fonte ainda é preferível em relação às fontes gasosas de C (que usam CBr_4 gasoso) por ser mais seguro e de mais fácil integração com um sistema MBE. Este problema de ordem técnica se mostrou como mais uma motivação para nosso estudo de uma nova técnica para dopagem do tipo p sobre substratos de GaAs(100).

1.2 – Caracterização pela técnica de fotoluminescência

A principal característica de materiais semicondutores é a presença de uma banda de valores proibidos de energia, chamada *gap* de energia. Considerando que o semicondutor esteja em baixas temperaturas (próximas ao zero absoluto), todos os elétrons se encontram na banda de valência (BV) e todos os estados disponíveis (vazios) estão na banda de condução (BC, ver Figura 4). Quando um feixe de luz com energia maior que a energia do *gap* do material atinge o cristal semicondutor, ocorre a promoção de elétrons da banda de valência para um estado disponível na banda de condução, criando buracos na banda de valência. Este processo gera portanto um par elétron-buraco através de transições verticais no espaço dos momentos. Uma vez que a energia dos fótons incidentes é maior que o *gap* de energia do material, estes elétrons e buracos terão um excesso de energia em relação ao estado fundamental de suas respectivas bandas. Estes portadores deverão sofrer relaxação intrabanda através de transições não-radiativas (como a emissão de fônons ópticos e acústicos) de modo que os elétrons atinjam o fundo da banda de condução e os buracos atinjam o topo da banda de valência. Finalmente, ocorre a recombinação radiativa dos elétrons com os buracos, novamente através de transições verticais no espaço dos momentos, durante a qual são gerados fótons de energia igual ao valor do *gap* do material. Colhendo e analisando este sinal, pode-se construir um gráfico do número de fótons emitidos em função de sua energia, que é chamado de espectro de emissão ou simplesmente espectro de fotoluminescência (PL, *photoluminescence*).

Figura 4: Representação esquemática dos processos de absorção, termalização e recombinação radiativa presentes em experimentos de PL. BC e BV representam as bandas de condução e valência, respectivamente. D e A representam os eventuais níveis de impurezas doadoras (D) e aceitadoras (A) presentes no material.

Um espectro de PL de uma amostra real, com impurezas, defeitos e heteroestruturas, pode conter uma série de emissões além da transição banda a banda exemplificada no parágrafo anterior. As principais emissões são devidas aos *éxcitons*, que podem ser definidos como um estado ligado gerado pela interação coulombiana entre os elétrons e buracos foto gerados. Os *éxcitons* são entidades físicas similares a um átomo de hidrogênio e são caracterizados pelo raio de Bohr e por uma energia de ligação. A interação dos *éxcitons* com impurezas, defeitos ou heteroestruturas origina uma série de emissões que trazem informações muito importantes sobre a amostra. Em muitos casos, é necessário o estudo do comportamento dos espectros em função de parâmetros externos tais como a temperatura da amostra e a potência da luz de excitação. Nestes casos, efeitos como o preenchimento de bandas de energia e a ionização das impurezas podem ser observados e analisados.

O LNMS possui um arranjo experimental para medidas de fotoluminescência conforme esquematizado na Figura 5. Usamos a linha com comprimento de onda de $5145\text{\AA}$ produzida por um laser de argônio com potência ajustável. O feixe é modulado mecanicamente através de um *chopper* e é refletido por um espelho de modo a incidir na amostra. A radiação emitida pela amostra é recolhida por um sistema de lentes e focalizada na entrada de um monocromador de um metro de comprimento. Uma fotomultiplicadora é utilizada para transformar em sinal elétrico a intensidade luminosa selecionada pela grade de difração do monocromador. Este sinal é encaminhado a um *lock-in* (que recebe também o sinal de referência da modulação realizada pelo *chopper*) e adquirido por um microcomputador. Variando sequencialmente o comprimento de onda selecionado pelo

monocromador e medindo a respectiva intensidade do sinal, obtém-se o espectro de PL. A amostra fica disposta em um criostato (com janelas ópticas) podendo operar em temperaturas que vão desde 1.4K (através da imersão em He superfluido) até 300K.

Figura 5: Ilustração do aparato experimental para medidas de PL em baixas temperaturas do laboratório de caracterização óptica do LNMS. S1 e S2 são espelhos, L1 e L2 são lentes biconvexas.

1.3 – Eletroluminescência

Uma parte importante na caracterização de um dispositivo optoeletrônico é a determinação de suas características espectrais, ou seja, o comprimento de onda da emissão e a largura de seu espectro. Isto é feito através de medidas de eletroluminescência (EL), utilizando um aparato experimental muito parecido com aquele usado na fotoluminescência (ver Figura 6). Na eletroluminescência, o dispositivo é colocado em operação através da injeção de uma corrente elétrica contínua através das camadas dopadas (do tipo p e n) do dispositivo, criando um excesso de portadores que recombinaem opticamente. A luz emitida é focalizada na entrada do monocromador através de duas lentes convergentes. A modulação do feixe é feita através de um *chopper* mecânico. A detecção é feita por uma fotomultiplicadora (para comprimentos de onda de até 9000Å) ou por um detector de Ge (para emissões acima deste valor até 1,7μm). Um programa de computador (o mesmo usado nas experiências de PL) faz a varredura dos comprimentos de onda selecionados pelo monocromador e adquire o sinal proveniente do *lock-in*.

Figura 6: Aparato experimental usado nas medidas de eletroluminescência.

1.4 – Efeito Hall

1.4.1 – Descrição da técnica

Medidas de efeito Hall são utilizadas para obter a concentração, o tipo e a mobilidade dos portadores majoritários em um semicondutor. Este efeito foi descoberto em 1879,⁵ quando E. H. Hall realizou experimentos envolvendo a condução elétrica de placas metálicas sujeitas a campos magnéticos. Seus resultados, apesar de não serem conclusivos na época, mostravam o surgimento de uma voltagem na direção perpendicular à corrente aplicada à placa, conhecida hoje como voltagem Hall. Quase vinte anos depois, com a descoberta do elétron por J. J. Thomson e o desenvolvimento da teoria de Drude sobre a condução elétrica,⁶ a experiência de Hall pôde ser completamente explicada e aplicada como uma ferramenta de caracterização.

O efeito Hall surge devido à força de Lorentz ($\mathbf{F} = q \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{B}$, onde as letras em **negrito** representam grandezas vetoriais) que age sobre partículas com carga elétrica q se movendo com uma velocidade $\mathbf{v}$ na presença de um campo magnético $\mathbf{B}$ (ver Figura 7). Na condição particular em que a corrente flui ao longo do eixo x e $\mathbf{B}$ aponta na direção z , a módulo da força resultante (F) será

$$F = F_y = q \cdot v_x \cdot B_z \quad (1)$$

Esta força tende a desviar a trajetória dos portadores (na direção indicada pela regra da mão direita), como indicado pela linha tracejada na Figura 7. Este fluxo na direção transversal à corrente acumula um excesso de carga na face lateral da barra, o que gera um campo elétrico E_y

(chamado de campo Hall).^{*} Para que haja equilíbrio no sistema, a força criada por este campo deve equilibrar a força de Lorentz:

$$q \cdot v_x \cdot B_z = E_y \cdot q$$

o que leva a

$$E_y = v_x \cdot B_z \quad (2)$$

Lembrando que a densidade de corrente na direção x (J_x) é dada por

$$J_x = q \cdot v_x \cdot n \quad (3)$$

Figura 7: (a) Esquema de uma amostra mostrando as principais grandezas envolvidas no efeito Hall. As letras a , b e c indicam os contatos laterais da amostra. Os dois tipos de portadores são denotados por $+$ e $-$. (b) Desenho de uma barra Hall real, mostrando suas dimensões principais e as áreas ocupadas pelos contatos elétricos. Neste caso, o campo magnético é aplicado na direção perpendicular à folha.

onde n é a concentração de portadores por unidade de volume, isolando v_x da equação (3) e substituindo em (2) vem:

$$n = \frac{J_x \cdot B_z}{q \cdot E_y} \quad (4)$$

ou seja, é possível conhecer a concentração de portadores n a partir de grandezas envolvidas no experimento (J_x , B_z e E_y) e que podem ser medidas diretamente. O coeficiente Hall (R_H) é definido através da seguinte relação entre estas três grandezas:

^{*} Tanto elétrons quanto buracos são acumulados na mesma face da amostra pois eles possuem carga e sentido de movimento contrários.

$$R_H = \frac{E_y}{J_x \cdot B_z} \quad R_H = \frac{1}{q \cdot n} \quad (5)$$

É interessante notar que o sinal da constante Hall traz a informação do tipo de portador majoritário no sistema. Se a condução for dominada por elétrons (camadas do tipo n), o campo E_y será negativo e, portanto, R_H será negativo. O contrário acontece para camadas do tipo p (ou seja, R_H positivo).

A mobilidade (μ) dos portadores pode ser obtida a partir da condutividade ($\sigma = J_x/E_x$) da amostra, usando a seguinte relação:

$$\mu = -R_H \cdot \sigma \quad (6)$$

Em resumo, o efeito Hall permite a obtenção dos valores da concentração de portadores, seu tipo (buracos ou elétrons) e sua mobilidade no material. Na configuração da barra Hall, basta medir a queda de tensão na direção transversal à corrente aplicada, a magnitude desta corrente e o campo magnético. Conhecendo as dimensões da barra (largura, comprimento e a área da seção transversal), é possível calcular E_y e J_x e obter o fator Hall R_H e a condutividade σ . Experimentalmente, a barra Hall pode ser definida na amostra usando técnicas de litografia e decapagem através das quais pode-se ter um controle preciso de suas dimensões. Uma descrição completa sobre a teoria e a técnica das medidas de efeito Hall pode ser encontrada no livro de D. C. Look.⁷

1.4.2 – Configuração de van der Pauw

Em 1958, L. J. van der Pauw propôs um novo método de medida da resistividade e do coeficiente Hall usando amostras com um formato arbitrário.⁸ Naquela época, as barras Hall eram obtidas através de cortes feitos mecanicamente nas amostras, uma vez que os recursos de litografia eram muito limitados. Isto trazia freqüentes problemas de ruptura das amostras que foram a motivação principal para van der Pauw desenvolver seu novo método. Supondo que a amostra (ver Figura 8a) tenha contatos M, N, O e P de tamanhos desprezíveis, definindo i_{MN} como a corrente aplicada aos terminais M e N e medindo a diferença de potencial $V_P - V_O$, a resistência $R_{MN, OP}$ é definida como

$$R_{MN, OP} = \frac{(V_P - V_O)}{i_{MN}} \quad (7)$$

Analogamente,

$$R_{NO, PM} = \frac{(V_M - V_P)}{i_{NO}} \quad (8)$$

Figura 8: (a) Esquema de uma amostra de formato arbitrário, com contatos dispostos simetricamente (ref. 8). (b) Formato mais indicado para uma amostra ser medida na configuração de van der Pauw. (c) Formato aceitável para medidas (usado neste trabalho). (d) Disposições não recomendáveis para os contatos (no ponto médio das arestas ou deslocados para o centro da amostra).

A medida de van der Pauw é baseada no teorema que define uma relação entre as resistências $R_{MN, OP}$ e $R_{NO, PM}$:

$$\exp[-\pi d \sigma R_{MN, OP}] + \exp[-\pi d \sigma R_{NO, PM}] = 1 \quad (9)$$

onde d é a espessura da amostra e σ sua condutividade. Portanto, se d e as resistências $R_{MN, OP}$ e $R_{NO, PM}$ forem conhecidas, a única incógnita na equação 9 será a condutividade. Uma situação particular ocorre quando os contatos são dispostos simetricamente (como na Figura 8a, onde M e O definem o eixo de simetria). Nesta condição, $R_{MN, OP}$ é igual a $R_{NO, PM}$ e a expressão da condutividade assume uma forma simples:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot R_{MN, OP} \quad (10)$$

O coeficiente Hall também pode ser obtido através da configuração da Figura 8a. Aplicando a corrente entre os contatos M e O e medindo a tensão entre N e P, define-se a resistência $R_{MO, NP}$. Quando um campo magnético $\mathbf{B}$ for aplicado na direção normal à amostra, esta resistência mudará de uma quantia $\Delta R_{MO, NP}$ (devido ao efeito Hall). O coeficiente Hall será então dado por:

$$R_H = \frac{d}{B} \cdot \Delta R_{MO, NP} \quad (11)$$

Como foi visto na seção anterior, conhecendo R_H e σ pode-se calcular o valor da concentração dos portadores e sua mobilidade através das equações (5 e 6) usadas na configuração da barra Hall.

Apesar do método de van der Pauw ter sido desenvolvido para amostras com forma arbitrária, existem algumas geometrias mais recomendadas para realizar a medida (ver Figura 8b, c e d). O formato em trevo é o mais indicado, porém requer o processamento da amostra. Semicondutores de estrutura cristalina cúbica apresentam a vantagem de poderem ser cortados facilmente na forma de um quadrado, devido à presença, em alguns casos específicos, de planos de clivagem perpendiculares. Assim, basta então dispor os contatos elétricos próximos aos vértices do quadrado obtido (como na Figura 8c).

1.4.3 – Arranjo experimental

As medidas de efeito Hall desta tese foram feitas na configuração de van der Pauw, usando amostras de geometria quadrada. Os materiais usados para fazer os contatos elétricos foram In ou uma liga de In-Zn para camadas do tipo n ou p, respectivamente. Os contatos foram difundidos termicamente em uma câmara (marca Bio-Rad, ver Figura 9) a uma temperatura de 400°C durante 3 minutos. Um fluxo de nitrogênio gasoso injetado na câmara impedia o contato da amostra com o ar ambiente, evitando a oxidação de sua superfície durante a difusão do material. Nosso laboratório possui um sistema comercial de medidas de efeito Hall (MMR Technologies Inc.) que opera à temperatura ambiente e com campos magnéticos de até 0,35T. Um microcomputador controla todos os passos da aquisição dos dados, desde a aplicação da corrente e medida das tensões até a aplicação do campo magnético (através de um eletro-ímã). O processo de aquisição adotado pelo fabricante do equipamento segue as indicações do NIST (*National Institute of Standards and Technology*) que recomenda a repetição das medidas de corrente e tensão nos diversos contatos da amostra para verificar a consistência dos dados quanto à qualidade dos contatos e sua simetria. Após a medida, o programa fornece os valores de resistividade, coeficiente Hall, concentração, mobilidade e tipo dos portadores.

Figura 9: Foto do sistema de difusão dos contatos metálicos. (1) Sistema eletrônico do controle da temperatura do forno e do fluxo do gás inerte (N_2). (2) Filamentos para aquecimento da amostra. (3) Microscópio que permite visualizar a amostra e a disposição dos contatos. (4) Tampa (em quartzo) do forno.

1.5 – Medidas de Shubnikov – de Haas e efeito Hall quântico

A caracterização elétrica de amostras semicondutoras pode ser realizada de uma maneira mais sensível através de medidas de magnetotransporte em baixa temperatura. Esta caracterização consiste em medir a resistividade elétrica da amostra em função do campo magnético aplicado, o que é feito usando uma bobina supercondutora resfriada com He líquido. Os efeitos envolvidos na variação da resistividade em função do campo são explicados por uma teoria complexa que está fora do escopo deste trabalho. Porém, para verificar a mobilidade e a concentração de portadores de uma amostra, podemos nos concentrar apenas em algumas características básicas dos resultados desta técnica de caracterização.

A Figura 10 traz um espectro típico de uma amostra de boa qualidade e um esquema dos contatos na amostra. A medida consiste em aplicar uma corrente elétrica I ao longo de uma barra Hall e medir as resistências R_{xx} e R_{xy} , respectivamente nas direções paralela e perpendicular ao comprimento da barra. Verifica-se que a resistência R_{xx} oscila com o aumento do campo magnético, o que é chamado de *efeito Shubnikov-de Haas*. O espectro de Fourier destas oscilações revela a presença de várias frequências características que são relacionadas com o número de bandas de energia populadas. Desta forma, a população de cada banda pode ser encontrada, fornecendo a densidade total de portadores. Medindo a resistência R_{xy} , pode-se observar platôs de condutividade devido ao *efeito Hall quântico*, descoberto por Klaus von Klitzing em 1985. Ambos os efeitos têm

uma relação entre si, fazendo com que no campo magnético correspondente a um ponto de mínimo em R_{xx} ocorra um platô em R_{xy} . Uma amostra de boa qualidade direcionada para estudos de transporte deve mostrar uma alta mobilidade de portadores, oscilações intensas e platôs bem definidos como mostrado na Figura 10.

As medidas de magnetotransporte deste trabalho foram realizadas e interpretadas pelo Prof. Guenadii Gusev, pertencente ao nosso grupo de pesquisa. A bobina supercondutora utilizada é resfriada com He líquido e pode gerar campos magnéticos de até 15T. A temperatura da amostra pode ser reduzida até valores da ordem de 300mK através de um sistema fechado contendo He_3 .

Figura 10: Gráfico mostrando as oscilações de Shubnikov- de Haas e os platôs da medida de efeito Hall de uma amostra de alta mobilidade (especificamente, uma heterojunção de AlGaAs/GaAs - D. R. Leadley, Warwick University, 1997). O desenho mostra a disposição dos contatos na barra Hall.

1.6 – RHEED

1.6.1 – Descrição geral do fenômeno

Desde o início da epitaxia por feixe molecular, a técnica RHEED (*reflection high-energy electron diffraction*) vem sendo utilizada como uma ferramenta de caracterização *in situ* do crescimento. Nesta técnica, um feixe colimado de elétrons incide com um ângulo rasante (entre 1 e

3° de inclinação) sobre a superfície da amostra (ver Figura 11). Este feixe interage com a superfície e atinge uma tela de fósforo colocada do lado oposto ao canhão de elétrons. Nesta tela se projeta o padrão de difração (chamado de padrão RHEED) que fornece informações importantes a respeito da superfície da amostra e das condições de crescimento.

Figura 11: Ilustração da geometria do sistema RHEED. O ângulo de incidência do feixe de elétrons sobre a amostra é representado por θ .

O padrão RHEED tem origem no fenômeno de difração do feixe de elétrons pelas primeiras camadas atômicas da amostra. Esta condição é garantida pela incidência rasante do feixe que limita sua penetração no cristal em apenas uma ou duas camadas atômicas. As condições para interferência construtiva dos elétrons espalhados podem ser compreendidas através da construção de Ewald no espaço recíproco.⁹ Como a interação do feixe de elétrons acontece em uma rede cristalina bidimensional, a rede recíproca será composta por linhas (ao invés de pontos como no caso tridimensional) perpendiculares à superfície da amostra. A Figura 12 mostra a esfera de Ewald (cujo raio é determinado pela energia do feixe de elétrons) e as linhas da rede recíproca para uma rede bidimensional quadrada. Cada intersecção entre as linhas e a esfera de Ewald gera um ponto no padrão de difração projetado na tela do RHEED. Todavia, em um experimento real, o meio espalhador não é perfeitamente cristalino e o feixe incidente não é monocromático. Isto faz com que tanto a esfera de Ewald quanto os bastões da rede recíproca tenham uma espessura, fazendo com que a intersecção entre os dois tenha um certo volume. Devido a este fato, um padrão típico de RHEED é constituído por uma série de linhas finas, como mostrado na Figura 12.

Figura 12: Representação esquemática mostrando a intersecção da esfera de Ewald com os bastões da rede recíproca na análise do padrão RHEED de uma rede bidimensional. A parte inferior da figura mostra um padrão RHEED real de uma amostra de GaAs(100) ao longo da direção [011]. O ponto brilhante é o feixe especular que é refletido pela superfície da amostra sem ser difratado.

1.6.2 – Estudo da rugosidade da superfície

O padrão RHEED foi usado pela primeira vez em epitaxia por feixe molecular para estudar as condições morfológicas da superfície da amostra nas diversas etapas do crescimento. A Figura 13 traz imagens de um trabalho de A. Y. Cho¹⁰ mostrando padrões RHEED de duas amostras em condições diferentes e as respectivas imagens da superfície obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 13a mostra uma superfície de GaAs(100) logo após a desadsorção térmica do óxido nativo dentro da câmara principal do sistema MBE. Uma vez que o óxido nativo penetra de modo não uniforme na amostra, sua desadsorção torna a superfície rugosa, como mostrado na micrografia. Nesta condição, o padrão do RHEED é formado por pontos, uma vez que os elétrons são difratados pela estrutura tridimensional formada pela rugosidade da superfície. Após o crescimento de 1µm de GaAs sobre a mesma superfície, observa-se o padrão RHEED típico de uma superfície atômica lisa (Figura 13b), constituído por linhas compridas e paralelas. A respectiva micrografia confirma a excelente qualidade da superfície desta amostra. Esta

caracterização rápida usando a técnica RHEED é um procedimento padrão no crescimento de qualquer amostra por MBE. Logo que a amostra é inserida na câmara, o padrão RHEED mostra um fundo contínuo, típico de uma superfície oxidada. O óxido nativo formado sobre a amostra durante o contato com o ar ambiente é amorfo e, portanto, não possui periodicidade cristalina para gerar um padrão de difração específico. Após a desadsorção térmica do óxido (feita através do aquecimento da amostra acima de 580°C), o padrão RHEED mostra uma formação de pontos semelhante à da Figura 13a. A observação deste tipo de padrão certifica que a superfície está livre da camada de óxido amorfo e, portanto, pronta para começar o crescimento. Com a deposição de algumas dezenas de camadas atômicas de material, o padrão RHEED já começa a exibir a configuração de linhas paralelas, mostrando o alisamento da superfície.

Figura 13: Padrões RHEED (esquerda) e imagens por microscopia eletrônica de varredura (direita) de amostras de GaAs(100). Em (a), a amostra foi submetida a um tratamento térmico para a desadsorção do óxido nativo. Em (b), a mesma amostra após o crescimento de 1 μm de GaAs por MBE. Figura extraída da referência 10.

1.6.3 – Determinação da reconstrução

Outra informação presente no padrão RHEED é a reconstrução da superfície. A superfície de qualquer semicondutor é caracterizada por uma “quebra” na periodicidade da estrutura cristalina do material. Esta quebra cria uma série de ligações pendentes (*dangling bonds*), forçando os átomos da superfície a procurarem novas coordenadas de modo a reduzir a energia total do sistema. A reconstrução pode ser definida como a mudança da periodicidade da superfície decorrente das novas posições ocupadas pelos átomos. Uma revisão completa sobre este assunto pode ser

encontrada na referência 11. No caso particular de amostras de GaAs com superfície paralela ao plano (100), existe uma série de reconstruções prováveis cuja ocorrência depende da população relativa das duas espécies (Ga ou As) na superfície. Uma vez que o padrão RHEED é sensível às primeiras camadas atômicas da superfície da amostra, é possível obter informações sobre a reconstrução e, portanto, sobre qual elemento é abundante na superfície da amostra em uma condição de crescimento particular. Diferentes reconstruções podem ser identificadas através da periodicidade das linhas de difração detectadas no padrão RHEED. Mais detalhes deste tópico serão abordados no capítulo 4 no qual é descrito o crescimento de camadas dopadas de GaAs a partir de uma superfície rica no elemento Ga.

1.6.4 – Oscilações da intensidade luminosa do feixe especular

Em 1981, onze anos após a introdução do primeiro sistema RHEED em um sistema MBE, J. J. Harris, B. A. Joyce e, paralelamente, C. Wood^{12,13} detectaram pela primeira vez a oscilação periódica da intensidade do feixe especular (a parte do feixe incidente que é diretamente refletida pela superfície da amostra sem sofrer difração) durante o crescimento. A frequência de oscilação era proporcional ao fluxo de elementos do grupo III, e medidas de espessura dos filmes crescidos confirmaram rapidamente que seu período coincidia exatamente com o tempo necessário para crescer uma monocamada material. Desde então, a observação da oscilação do ponto especular tem sido usada na calibração das taxas de deposição dos materiais, na determinação da composição das camadas e no controle da espessura de material crescido. Em adição, estas oscilações podem também fornecer informações a respeito dos mecanismos de crescimento, como por exemplo a segregação de átomos durante o crescimento, mostrada em trabalhos recentes de nosso grupo.¹⁴

O comportamento oscilatório do feixe especular pode ser compreendido através da Figura 14 que ilustra o modelo de espalhamento de borda (*edge-scattering model*) proposto por Joyce e colaboradores.¹⁵ Neste modelo, a variação de intensidade do feixe especular é atribuída ao espalhamento do feixe de elétrons pelas bordas das ilhas bidimensionais de material formadas sobre a superfície durante o crescimento. Numa condição inicial hipotética, a superfície é completamente lisa e a intensidade luminosa do feixe especular é máxima. Quando o crescimento começa, pequenas ilhas bidimensionais são nucleadas em posições aleatórias na superfície, conduzindo a um maior espalhamento do feixe incidente e a uma redução da intensidade do feixe refletido. Esta redução será máxima quando metade da superfície do cristal estiver coberta. O material adicionado em seguida tenderá a preencher os espaços vazios, tornando a superfície mais lisa e aumentando novamente a intensidade do feixe refletido. Este processo se repete para todas as camadas

Figura 14: Representação da formação das duas primeiras monocamadas de GaAs e a correspondente observação através do sistema RHEED, cujo feixe de elétrons incide na direção $[011]$; θ representa o número de monocamadas depositadas. Para os substratos de GaAs(100), as oscilações do RHEED são geralmente observadas com o feixe de elétrons incidindo paralelamente à direção $[011]$, pois as ilhas são mais alongadas na direção $[01-1]$, propiciando um espalhamento maior na direção perpendicular (figura extraída da referência 15).

posteriores, criando uma oscilação cujo período corresponde ao tempo de deposição de uma monocamada de material.

Através da calibração das taxas de crescimento, é possível determinar a concentração relativa dos elementos do grupo III em uma determinada liga. O crescimento de ligas ternárias do tipo $\text{III}_{(1)}\text{-III}_{(2)}\text{-V}$ (tais como AlGaAs ou InGaAs) pode ser considerado como sendo o crescimento simultâneo de duas ligas binárias $\text{III}_{(1)}\text{-V}$ e $\text{III}_{(2)}\text{-V}$, já que nas temperaturas usuais de crescimento, o coeficiente de incorporação dos átomos da família III é unitário. Portanto, para determinar a

concentração x de um elemento em uma liga ternária, pode-se utilizar o argumento de que a taxa de crescimento (t) da liga ternária é a soma das taxas das duas ligas binárias:

$$t_{\text{III}(1)\text{-III}(2)\text{-V}} = t_{\text{III}(1)\text{-V}} + t_{\text{III}(2)\text{-V}}$$

Desta forma, a concentração x do elemento $\text{III}_{(1)}$ na liga $\text{III}_{(1)\text{-III}(2)\text{-V}}$ pode ser calculada por

$$x = \frac{t_{\text{III}(1)\text{-V}}}{t_{\text{III}(1)\text{-III}(2)\text{-V}}}$$

Em termos práticos, quando queremos encontrar a concentração x de Al numa liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, realizamos a calibração das taxas de crescimento do GaAs ($t_{\text{III}(2)\text{-V}}$) e da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($t_{\text{III}(1)\text{-III}(2)\text{-V}}$). A subtração destas duas taxas resulta no valor da taxa de crescimento do AlAs ($t_{\text{III}(1)\text{-V}}$). Aplicando a fórmula acima é possível determinar a concentração x . Nestes cálculos, sempre se leva em conta que ambos os materiais (Ga e Al) possuem o mesmo coeficiente de incorporação no cristal, ou seja, que ambos são incorporados da mesma maneira.

1.6.5 – Arranjo experimental

O feixe eletrônico do sistema RHEED usado neste trabalho possui uma energia de 8keV. O padrão é formado em uma tela de fósforo e filmado por uma câmera CCD (*charge coupled device*). Um microcomputador adquire as imagens do padrão inteiro com uma frequência máxima de 25 quadros por segundo para imagens de 200 x 200 pontos. Um programa específico permite realizar todas as análises necessárias, tais como medidas da intensidade de pontos do padrão em função do tempo (para o cálculo automático da taxa de deposição) e o estudo do perfil de linhas de difração entre muitos outros recursos.

1.7 – Microscopia de força atômica

Todas as medidas morfológicas das amostras deste trabalho foram realizadas com um microscópio de força atômica (AFM, *atomic-force microscope*). O funcionamento de um AFM é

baseado em uma ponta afilada vinculada* a um sistema de movimentação eletro-mecânico constituído por uma cerâmica piezelétrica (ver Figura 15). Aplicando neste sistema tensões elétricas de forma conveniente, é possível efetuar o movimento preciso e controlado da ponta nas direções paralela (x e y) e perpendicular (z) à superfície da amostra. O relevo da amostra causa deflexões da alavanca na extremidade da qual se encontra a ponta que se move sobre a superfície da amostra estabelecendo um contato suave.[†] Estas deflexões são detectadas por um sistema óptico (baseado em um laser e detectores) que envia um sinal elétrico a um circuito de retroação. Este circuito aplica tensões na componente z da cerâmica piezelétrica, fazendo com que a ponta contorne o relevo da superfície da amostra durante toda a varredura com uma força constante (escolhida pelo usuário). A topografia da superfície é obtida gravando-se o sinal elétrico aplicado por este circuito no elemento piezelétrico z em cada posição (x, y) da área analisada. Um microcomputador realiza todo o controle da aquisição de dados e da construção da imagem. O conjunto mecânico que suporta a ponta, a amostra e o sistema de movimentação e detecção deve ser instalado sobre um sistema anti-vibratório de modo a isolar a medida da influência de ruídos do ambiente.

Figura 15: Esquema do funcionamento de um microscópio de força atômica (AFM). À esquerda da figura, encontram-se duas imagens de microscopia eletrônica de varredura da alavanca e um detalhe da ponta em formato piramidal.

* Dependendo da configuração experimental, a amostra é vinculada ao sistema de movimentação enquanto a ponta é fixa, fato que não influi no entendimento da operação do instrumento.

[†] O conceito de contato em microscopia de força atômica depende do tipo de interação atômica entre a ponta e a superfície. Esta interação governa os modos de operação de um AFM, como modo de contato intermitente ou modo de não-contato.

A principal vantagem desta técnica é a possibilidade de investigar qualquer tipo de amostra, seja ela condutora ou não, sem a necessidade da preparação prévia da superfície. Outra característica valiosa é a possibilidade de obter informações topográficas quantitativas nas três direções espaciais, com resolução suficiente para observar variações de altura de uma monocamada atômica (no caso do GaAs, este valor é de 2.83Å). Todavia, um cuidado especial deve ser tomado quanto a eventuais artefatos que podem surgir devido à interação entre a ponta e o relevo da amostra. Caso a ponta não se encontre com um formato adequado (devido a uma quebra ou desgaste), pode ocorrer a redução da resolução do instrumento, uma vez que a ponta não é mais afilada o bastante para acompanhar perfeitamente os relevos da superfície. Em situações limite, quando há alguma protuberância aguda na amostra, a imagem revelará apenas a topografia da ponta, ou seja, ponta e amostra trocam suas funções. Na maioria dos casos, os artefatos são facilmente detectados, bastando mudar as condições de varredura e notar o efeito na imagem. A solução mais direta para eliminá-los é efetuar a troca da ponta.

O microscópio de força atômica utilizado neste trabalho é do modelo Nanoscope IIIa (marca Digital) pertencente ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP. Este modelo permite efetuar varreduras de até 150µm de lado, sendo possível adquirir imagens de até 512 x 512 pontos. Foram utilizadas pontas comerciais feitas de nitreto de silício.

Referências

- ¹ A. L. Sperandio, *Crescimento Epitaxial por Feixe Molecular de Camadas para Aplicações em Dispositivos*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo (1997).
- ² R. N. Sacks, D. W. Eichler, R. A. Pastorello e P. Colombo, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 168 (1990).
- ³ H. Kunzel e K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 416 (1980).
- ⁴ D. L. Miller, S. S. Bose e G. J. Sullivan, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 311 (1990).
- ⁵ E. H. Hall, *Am. Jour. Math.* **2**, 287 (1879).
- ⁶ N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, “Solid state physics,” Saunders College Publishing, 1976, capítulo 1, pág. 11.
- ⁷ D. C. Look, “Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices”, John Wiley & Sons, New York (1989).
- ⁸ L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rept.* **13**, 1 (1958).
- ⁹ N.W. Ashcroft e N. D. Mermin, *ibid.*, capítulo 6, pág. 98.
- ¹⁰ A. Y. Cho, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, S31 (1971).
- ¹¹ G. P. Srivastava, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 561 (1997).
- ¹² J. J. Harris, B. A. Joyce, e P. J. Dobson, *Surf. Sci.* **103**, L90 (1981).
- ¹³ C. E. C. Wood, *Surf. Sci.* **108**, L441 (1981).

¹⁴ S. Martini, *Estudo da Segregação de Índio em Camadas Epitaxiais de InGaAs crescidas sobre substratos de GaAs(001)*, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo (2002).

¹⁵ B. A. Joyce, P. J. Dobson, J. H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen e B. Bölger, *Surf. Sci.* **168**, 423 (1986).

Capítulo 2

O silício como dopante com substratos de GaAs(311)A

2.1 – Introdução

O primeiro desafio no desenvolvimento da técnica MBE foi a otimização das condições de crescimento para a obtenção de camadas de boa qualidade cristalina em substratos de GaAs(100). Uma vez estabelecidos estes parâmetros básicos, a tarefa seguinte foi determinar a origem e encontrar métodos para minimizar a incorporação de impurezas (ou seja, átomos diferentes daqueles da matriz) não intencionais nas camadas crescidas. Paralelamente a isto, muito esforço foi direcionado no sentido de compreender também a incorporação intencional de impurezas com o objetivo de alterar de modo controlado as propriedades elétricas das camadas, o que é chamado de *dopagem*. A resolução deste problema era vital para provar a possibilidade real de aplicação da técnica MBE na fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, uma vez que camadas semicondutoras dopadas são fundamentais para o funcionamento destes dispositivos. A princípio, acreditava-se que qualquer espécie de átomos dopantes evaporados durante o crescimento seria devidamente incorporada na matriz, o que tornaria trivial a solução deste problema. Todavia, vários estudos determinaram que a incorporação do elemento dopante e, principalmente, a sua ativação elétrica dependiam fortemente das condições de crescimento.¹

A estratégia da dopagem é inserir no cristal uma impureza intencional (dopante) de modo que ela substitua* apenas um tipo de átomo da matriz (seja do grupo III ou V). O balanço eletrônico de cada uma destas ligações pode resultar em um elétron livre na banda de condução (condição na qual a impureza é chamada de *doadora*) ou na ausência de um elétron na banda de valência (impureza *aceitadora*). Na primeira destas condições, a condução elétrica é governada pelos elétrons livres, e a camada é denominada do tipo n. Por outro lado, quando as ligações geram a ausência de elétrons na banda de valência, criando portadores chamados de *buracos*, as camadas são

* Impurezas intersticiais também podem atuar como dopantes, mas a ocorrência destas é mais freqüente na dopagem por implantação iônica.

denominadas do tipo p. Algumas restrições tanto químicas quanto termodinâmicas limitam o número de elementos que podem ser usados como dopantes nos compostos dos grupos III-V.² Uma análise da tabela periódica permite verificar que os elementos das colunas II e VI são, a princípio, candidatos naturais para dopar as camadas do tipo p e n, respectivamente. Alguns elementos da coluna IV por sua vez podem ser usados tanto na dopagem do tipo p quanto na do tipo n, dependendo do sítio (do elemento V ou III) no qual o átomo for incorporado.* O conjunto destes requisitos trouxe sérios desafios para a pesquisa das técnicas de dopagem em MBE.

Em 1971, Cho e colaboradores³ demonstraram que o silício (Si) era um candidato excelente para a dopagem de camadas do tipo n em camadas crescidas sobre GaAs(100). Concentrações de elétrons até $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ puderam ser obtidas evaporando simultaneamente este elemento durante o crescimento sobre uma superfície rica em arsênio (a melhor condição de crescimento em MBE), uma vez que este dopante é incorporado preferencialmente nos sítios de Ga. Acima desta concentração de impurezas, existe uma acentuada compensação devido à incorporação de parte dos átomos de Si também nos sítios de As nos quais atuam como aceitadores e diminuem a carga total livre. Alguns fatores puramente técnicos, como a alta pureza com que este elemento pode ser produzido e a facilidade que ele apresenta para ser bombeado da câmara de crescimento, contribuíram no sentido de tornar o Si o elemento mais usado para a dopagem do tipo n ainda nos dias de hoje. Outros elementos foram pesquisados, mas sem o mesmo sucesso. O estanho (Sn) permite obter maiores concentrações, porém possui uma alta difusão que impede a obtenção de perfis abruptos de dopagem. O germânio (Ge) é altamente anfotérico e muda facilmente⁴ o tipo de dopagem de n para p quando sua concentração no material atinge 10^{18}cm^{-3} . Outros elementos, como o enxofre (S) e o selênio (Se) apresentam uma incorporação muito baixa no cristal nas temperaturas usuais de crescimento.

Se por um lado o problema da dopagem do tipo n foi adequadamente resolvido com o uso do Si, a dopagem do tipo p ainda se manteve como um desafio durante vários anos. O caráter anfotérico do germânio (Ge) só pode ser explorado quando o crescimento ocorre em uma condição rica em Ga, o que gera camadas com dopagem do tipo p com péssima qualidade cristalina e morfológica. O magnésio (Mg) tem uma incorporação muito baixa, sendo útil apenas para baixas temperaturas de crescimento (menores que 500°C), o que também prejudica a qualidade das camadas. Ilegems e colaboradores exploraram a possibilidade de uso do manganês (Mn)⁵ e do berílio (Be),⁶ e seus resultados permitiram concluir que este último era o melhor dopante para camadas do tipo p sobre substratos de GaAs(100). A incorporação do Be depende muito fracamente

* Devido a esta propriedade, estes elementos são chamados de *anfotéricos*.

das condições de crescimento, e a sua baixa compensação permite obter concentrações de buracos acima de 10^{19}cm^{-3} . Indiscutivelmente, este é o elemento mais usado atualmente na dopagem do tipo p em GaAs(100). Todavia, o Be é muito tóxico* e cancerígeno, exigindo precauções extremas durante sua manipulação. É dificilmente evacuado fora do sistema MBE pelos conjuntos convencionais de bombeamento, o que causa o *efeito memória*, contaminando as amostras nos crescimentos seguintes. Logo em seu estudo inicial, Ilegems mostrou que o Be difundia bastante no material hospedeiro, o que prejudicava a criação de perfis abruptos de dopagem. Além disso, o Be pode ser produzido com uma pureza de apenas 5N (ou seja, 99,999%), enquanto os demais elementos presentes em um sistema MBE possuem, no mínimo, 7N de pureza. Isto eleva o número de impurezas não intencionais incorporadas nas camadas do tipo p dopadas com este elemento. Esta série de inconvenientes vem incentivando a procura por novas técnicas de dopagem do tipo p que sejam capazes de substituir o uso do Be.

Os resultados relatados acima foram obtidos até o início da década de 80, época em que todos os esforços da pesquisa em MBE foram direcionados para o entendimento dos mecanismos de crescimento sobre substratos de GaAs(100). De fato, esta orientação em particular é (ainda nos dias de hoje) a mais utilizada na construção de dispositivos, devido principalmente aos seus eixos perpendiculares de clivagem que facilitam alguns processos de fabricação e à boa qualidade cristalina das camadas epitaxiais com uma ampla faixa de condições de crescimento. No entanto, naquela mesma época começou a surgir um interesse crescente pelo estudo de camadas sobre substratos com outras orientações cristalográficas. Primeiramente, iniciaram-se alguns estudos de crescimento sobre substratos pré-gravados (*pre patterned*) contendo facetas expostas diferentes da (100), o que exigia um conhecimento das condições de crescimento nestas facetas. Além disso, foram feitas algumas previsões teóricas muito interessantes acerca tanto das propriedades físicas quanto dos mecanismos de crescimento de camadas epitaxiais sobre substratos orientados nas direções (110) e (N11) (com $N < 9$). Muitos destes estudos visavam explorar o caráter anfotérico do Si, ou seja, verificar a possibilidade deste elemento ser incorporado no sítio do As e poder também atuar como um dopante do tipo p. Desta forma, seria possível substituir o Be e aproveitar todas as excelentes propriedades do Si como dopante. Isto foi obtido com grande sucesso em camadas crescidas sobre substratos de GaAs (110)⁷ e, posteriormente, em GaAs(N11)A com $N \leq 3$.⁸ A orientação (311)A, em particular, apresenta a vantagem de possuir uma incorporação reduzida de impurezas residuais, sendo o substrato mais utilizado na dopagem do tipo p com Si.

* O Be causa uma série de sintomas no organismo humano caracterizados genericamente como *Chronic Beryllium Disease*.

A incorporação do Si como dopante em camadas de GaAs crescidas sobre substratos de GaAs(311)A pode ser explicada através da distribuição dos sítios atômicos disponíveis nesta superfície. A Figura 1 traz um esquema da geometria de um cristal de GaAs com linhas mostrando o corte dos planos (100), (111)A, (211)A e (311)A. A superfície (100) exibe apenas ligações duplas pendentes que correspondem à sua terminação com átomos de As. Por sua vez, a superfície (111) pode ser terminada completamente por átomos de Ga (condição na qual recebe o nome **(111)A**) ou por átomos de As (**(111)B**). Por sua vez, o plano (211)A possui faces paralelas tanto à superfície (111)A quanto à (100), apresentando em sua superfície degraus cujos terraços contêm dois átomos de Ga e as bordas contêm um átomo de As. O plano (311)A também possui uma distribuição semelhante a esta, apresentando um número igual de sítios com ligações pendentes simples e duplas relacionados respectivamente com a terminação em átomos de Ga e As. Geometricamente, isto pode ser compreendido através da Figura 1, na qual pode-se observar que a superfície (311)A também possui faces paralelas tanto à superfície (100) quanto à (111)A, gerando da mesma forma uma seqüência de degraus cujos terraços contêm átomos de Ga e as bordas contêm átomos de As.

Figura 1: Esquema de um cristal de GaAs (projetado sobre o plano [0-11]) mostrando o corte dos planos (111)A, (100), (211)A e (311)A.

A distribuição dos átomos em uma superfície influi fortemente sobre o processo de crescimento MBE e, conseqüentemente, sobre a incorporação dos dopantes. No caso da superfície (100), para a obtenção de camadas cristalinas de boa qualidade, a razão de fluxos dos elementos V/III incidentes na amostra deve ser mantida entre 1 e 20, produzindo uma superfície rica em As e fazendo com que os átomos de Si ocupem preferencialmente os sítios dos átomos de Ga onde atuam como doadores. Todavia, para substratos (311)A os átomos dopantes têm a possibilidade de ocupar

tanto o sítio do Ga quanto o do As, dependendo das condições de crescimento. Utilizando altas temperaturas do substrato e baixos fluxos de As_4 , o Si tende a ser incorporado no sítio do As e atuar como um aceitador. Isto pode ser explicado pelo fato de altas temperaturas do substrato provocarem a evaporação do As da superfície, favorecendo a ligação química do Si com os átomos de Ga. Para baixas temperaturas do substrato ($<450^\circ\text{C}$) e altos valores do fluxo de As_4 , a população de átomos de As aumenta consideravelmente na superfície, favorecendo a incorporação do Si no sítio do Ga e proporcionando assim camadas do tipo n. Em substratos de GaAs (111)A e (211)A, a incorporação de Si ocorre da mesma forma, tendo como principal diferença o número de sítios de As e Ga disponíveis na superfície, o que influencia as condições de crescimento (valores da pressão de As_4 e temperatura do substrato) necessárias para inverter a dopagem do tipo p para o tipo n. Para superfícies de GaAs (N11)A com $N \geq 4$ não é possível observar a troca do sítio de incorporação do Si, fazendo com que as camadas dopadas com este elemento sejam exclusivamente do tipo n, independentemente das condições empregadas no crescimento.

Além da possibilidade de obter camadas do tipo p sem o uso do Be, o crescimento sobre substratos (311)A possui diversas outras vantagens. Variando as condições de crescimento (pressão e/ou temperatura do substrato), é possível obter ambas as dopagens (p e n) em uma mesma estrutura usando apenas o elemento Si como dopante. Esta propriedade já foi empregada no crescimento das camadas p e n em estruturas de lasers e LEDs.⁹ A incorporação de impurezas residuais (como o carbono e o enxofre) durante o crescimento é bastante reduzida em camadas crescidas sobre substratos (311)A, o que propicia estruturas com mobilidade de portadores mais altas que aquelas obtidas em substratos (100), uma vez que a densidade de centros espalhadores (causados pela presença de impurezas no cristal) é menor.¹⁰ Além disso, a presença da estrutura atômica de terraços nestas superfícies favorece o crescimento por propagação de degraus (*step flow*) que é considerada a condição ideal de crescimento para a obtenção de interfaces abruptas (principalmente GaAs/AlGaAs), assim como a redução da rugosidade do filme e do número de defeitos cristalinos.^{11,12}

No presente capítulo serão relatadas as propriedades elétricas e ópticas de camadas de GaAs dopadas com Si crescidas em substratos de GaAs(311)A, com ênfase na determinação das faixas de valores experimentais da pressão de As_4 nas quais se pode obter as dopagens do tipo n e p. Em seguida, apresentamos uma aplicação inédita desta técnica de dopagem no crescimento de estruturas contendo um gás tridimensional de buracos com alta mobilidade.

2.2 – Propriedades elétricas e ópticas de camadas dopadas com Si depositadas sobre substratos de GaAs(311)A

2.2.1- Descrição das amostras

A literatura possui vários estudos acerca da dopagem com Si em camadas de GaAs (311)A. Estes trabalhos relatam desde o diagrama de fase completo do tipo e da concentração de portadores em função do fluxo de As_4 e da temperatura do substrato ^{13,14} até aplicações desta técnica na construção de lasers e LEDs. Nesta parte da tese descrevemos a realização de um estudo sistemático da influência da pressão de As_4 sobre a incorporação do Si em camadas de GaAs(311)A com a finalidade de determinar em qual valor de pressão ocorreria a mudança da dopagem do tipo p para o tipo n. Escolhemos especificamente a pressão de As_4 como principal variável neste estudo por dispormos de uma célula *cracker* de As com microválvula em nosso sistema MBE. Esta célula, como já foi mostrado no capítulo 1, permite o controle preciso e a variação rápida do fluxo de As simplesmente ajustando a abertura da válvula que equipa a célula. Este mecanismo permite variar a pressão de um fator 10 (mais do que o suficiente para poder mudar o tipo de dopagem) em alguns segundos, o que é ideal para o crescimento de estruturas como as junções p-n que exigem a mudança abrupta do tipo de dopagem. Uma eventual demora na mudança das condições de crescimento exigiria interromper o crescimento por um tempo maior, o que aumenta a incorporação de impurezas indesejadas.

Para este estudo, crescemos uma série de amostras compostas por camadas de GaAs de 1µm de espessura dopadas com Si. As condições de crescimento foram as mesmas em todas as amostras, exceto pela pressão de As_4 que foi variada entre $7 \cdot 10^{-6}$ e $6 \cdot 10^{-5}$ Torr ao longo do conjunto. Utilizamos uma temperatura do substrato de 580°C com uma taxa de deposição de 1MC/s para o GaAs. A temperatura da célula de efusão de Si foi de 1180°C, o que é suficiente para obter concentrações de portadores superiores a $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ em camadas de GaAs(100). Cada crescimento foi realizado simultaneamente sobre substratos de GaAs(311)A e (100). É bem conhecido da literatura que a incorporação do Si em camadas de GaAs(100) não depende significativamente das condições de crescimento, e que cada átomo de Si é incorporado no sítio do Ga e gera um elétron livre (para concentrações de até $6 \cdot 10^{18}$ átomos por cm^3). Portanto, o crescimento simultâneo sobre um substrato de GaAs(100) fornece uma excelente amostra de referência, permitindo determinar a concentração de Si nominalmente depositada através da medida da concentração de portadores por

efeito Hall. A Tabela 1 traz um resumo dos parâmetros utilizados em cada amostra deste estudo, juntamente com os resultados das medidas elétricas que serão descritas na próxima seção.

Amostra (100)/(311)A	Pressão de As ₄ (Torr)	Caráter da camada	Concentração de portadores (10 ¹⁸ cm ⁻³)	Mobilidade (10 ² cm ² /V.s)
2274/2274A	7,14E-6	n/p	2,6/2,1	20/1,2
2278/2278A	1,00E-5	n/p	2,7/1,6	20/1,3
2275/2275A	1,40E-5	n/p	2,8/1,2	19/1,1
2276/2276A	3,60E-5	n/n	2,7/2,0	19/12
2277/2277A	5,97E-5	n/n	2,9/2,4	18/18

Tabela 1: Parâmetros usados no crescimento das amostras para o estudo da dopagem com Si sobre substratos de GaAs(311)A e GaAs(100), juntamente com os resultados da caracterização elétrica de cada amostra.

2.2.2 – Propriedades elétricas

Realizamos medidas de efeito Hall à temperatura ambiente com contatos feitos com In na configuração de van der Pauw. Os gráficos da Figura 2 e a Tabela 1 trazem os resultados obtidos para o tipo, concentração e mobilidade dos portadores. Todas as amostras de GaAs(100) apresentaram dopagem do tipo n, com uma concentração média de $2,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, confirmando que a incorporação dos átomos de Si nos sítios de Ga é independente da pressão de As₄ usada. A variação da concentração de portadores para diferentes pressões de As₄ nestas amostras está incluída na incerteza das medidas elétricas na configuração de van der Pauw, cujo valor é cerca de 10%.¹⁵ Já as amostras crescidas sobre GaAs(311)A apresentam uma acentuada variação na concentração de portadores. A concentração de buracos mais elevada do conjunto ($2,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) foi obtida para a amostra crescida com o menor valor de pressão de As₄. Este resultado confirma a explicação dada na introdução do capítulo: uma baixa pressão de As₄ favorece a incorporação dos átomos de Si nos sítios de As nos quais atuam como aceitadores. Esta concentração diminui nas duas amostras seguintes (crescidas com pressões crescentes de As₄), mostrando o efeito de compensação da carga total livre, ou seja, uma parcela considerável dos átomos de Si começa a ser incorporada também nos sítios de Ga, atuando como doadores e diminuindo a concentração de buracos. Para pressões acima de $1,4 \cdot 10^{-5}$ Torr ocorreu a inversão do caráter da dopagem do tipo p para o tipo n, indicando que, a partir deste valor, a maior parte dos átomos de Si ocupou os sítios de Ga, fazendo com que a concentração de doadores fosse maior que a de aceitadores. Nas duas últimas amostras, a concentração de elétrons aumenta até atingir o valor máximo de $2,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. É importante notar

que mesmo as maiores concentrações de buracos, que correspondem aos valores extremos de pressão, são cerca de 20% menores que a concentração das amostras de referência de GaAs(100), indicando que a faixa de pressões e temperaturas utilizadas não foi capaz de suprimir completamente a compensação dos átomos de Si. De fato, um trabalho mostrou que, aumentando ainda mais a temperatura de crescimento, uma maior concentração de buracos pode ser obtida.¹⁶ Não obstante, estes dados permitem observar corretamente a inversão do tipo de dopagem e determinar a pressão crítica na qual ela ocorre.

Figura 2: (a) Concentração de portadores em função da pressão de As_4 e (b) os respectivos valores de mobilidade em função da pressão de As_4 . As linhas interligando os pontos servem apenas como uma guia aos olhos para mostrar a tendência.

A mobilidade dos portadores à temperatura ambiente é fortemente limitada pelo espalhamento por fônons. A ação destes fônons não permite tirar nenhuma conclusão precisa sobre a qualidade das camadas ou sobre a influência do processo de dopagem sobre ela. De qualquer forma, podemos comparar os resultados obtidos no crescimento sobre os dois substratos. As amostras de referência de GaAs(100) exibiram um pequeno decréscimo de mobilidade ao longo do conjunto, o que pode ser justificado pela própria incerteza na medida. Todavia, é bem conhecido que o aumento da pressão de As_4 pode prejudicar a qualidade cristalina das amostras e, portanto, um decréscimo na mobilidade para maiores pressões de As seria até plausível. Quanto à orientação (311)A, as mobilidades das três amostras do tipo p são bastante próximas entre si e, por sua vez, são típicas de amostras contendo um gás de buracos, que possuem uma massa efetiva maior que a dos elétrons e portanto uma mobilidade inferior. A amostra crescida com a maior pressão de As_4 apresentou uma mobilidade de elétrons parecida com aquela obtida nas amostras sobre GaAs(100), confirmando a boa qualidade das camadas do tipo n obtidas sobre GaAs(311)A com alto fluxo de As_4 .

2.2.3 – Propriedades ópticas

Para confirmar os resultados obtidos através das medidas de efeito Hall, realizamos medidas de PL a 1,4K de todas as amostras usando uma potência de excitação de 7,8mW. Os espectros correspondentes às amostras crescidas sobre GaAs(100) (Figura 3a) são todos parecidos. Isto concorda com as informações já obtidas pelas medidas de efeito Hall que indicaram apenas uma pequena dispersão dos valores das concentrações de portadores. Observa-se um pico intenso associado à recombinação de elétrons da banda de condução com impurezas de carbono (e, C_{As}^0) em 1,493eV. Um breve estudo nos permitiu concluir que esta emissão é principalmente associada à contaminação de C presente no substrato utilizado, como foi observado em medidas de PL realizadas diretamente sobre vários substratos. Os espectros (Figura 3c) mostraram duas emissões intensas ligadas à recombinação entre a banda de condução e o C (e, C_{As}^0) localizada em 1.493 eV e à recombinação entre doadores e aceitadores (D, A) situada em 1.491 eV que dominavam a emissão excitônica ligada a um doador (D, X) observada em 1.513 eV. Esta última emissão foi também detectada nas camadas dopadas da Figura 3a, superposta a uma banda larga típica de amostras de GaAs contendo um gás tridimensional de elétrons. Quando um semiconductor é levemente dopado do tipo n, aparecem níveis discretos abaixo da banda de condução associados a cada átomo de dopante. À medida que a dopagem aumenta, estes estados ligados se alargam até formarem uma banda de impurezas devido à superposição das funções de onda dos portadores ligados aos

Figura 3: Espectros de PL (normalizados) a 1,4K das amostras de GaAs:Si crescidas simultaneamente sobre substratos de GaAs(100) (coluna esquerda) e (311)A (coluna central) sob diferentes pressões de As_4 . As linhas pontilhadas indicam as energias correspondentes às transições (e, C_{As}^0) e (D,X) presentes nos espectros das amostras do tipo n. O gráfico menor (à direita) mostra dois espectros de substratos de GaAs(100) e (311)A. A potência utilizada foi de 0,9mW em todas as amostras.

dopantes. Se a concentração continuar crescendo, esta banda de impurezas entra na banda de condução e dois efeitos físicos aparecem claramente nos espectros de PL: a renormalização do gap e o efeito Burstein-Moss. A alta dopagem intensifica as interações elétron-elétron e provoca uma aproximação das bandas de condução e valência, provocando um *redshift* (desvio para altos comprimentos de onda) da emissão banda a banda do GaAs. De outro lado, a alta concentração de átomos de dopante ionizados provoca uma flutuação de potencial que destrói a simetria translacional do cristal e deforma as funções de onda de tal maneira que não podem mais ser consideradas como ondas planas. Neste caso, transições ópticas não verticais são permitidas e

emissões com energia entre o valor do *gap* e o nível de Fermi podem ser detectadas (efeito Burstein-Moss). Como as medidas de efeito Hall mostraram valores de dopagem similares para todas estas amostras, a energia de corte desta banda larga é a mesma para todas nossas camadas dopadas crescidas sobre GaAs(100) e corresponde ao nível de Fermi. A aparência triangular desta banda larga para os altos valores de fluxo de As_4 se modifica à medida que a razão V/III vai diminuindo e acaba apresentando um máximo de emissão óptica no meio da banda (em torno de 1,53eV). Porém, o valor de energia deste máximo está acima do *gap* do GaAs o que faz com que ele não possa ser relacionado com algum tipo de defeito gerado pelo menor fornecimento de As_4 . Só pode então ser explicado por alguma preferência do sistema por recombinações não verticais específicas.

Os espectros das amostras crescidas sobre GaAs(311)A (Figura 3b) mostram várias diferenças entre si. As amostras 2277A e 2276A, crescidas com as maiores pressões de As_4 do conjunto, apresentaram espectros similares aos das respectivas amostras de referência (100), comprovando o caráter do tipo n da dopagem nestes dois casos. Observa-se novamente a emissão das impurezas de carbono juntamente com a banda larga que se estende acima da emissão (D,X) mas com uma energia de Fermi menor, conforme já observado nas medidas de efeito Hall que indicaram uma concentração de elétrons inferior à aquela detectada nas amostras (100) de referência. As três amostras crescidas com as menores pressões de As_4 (2275A, 2278A e 2274A) possuem espectros que apresentam somente uma única banda larga localizada em energias menores que a emissão (D,X). O máximo de intensidade destas bandas se desloca para os valores de mais baixa energia à medida que a concentração de buracos (obtida por efeito Hall) aumenta, o que é um comportamento já observado em amostras dopadas do tipo p tanto com Be quanto com C em substratos de GaAs(100).¹⁷ É interessante reparar que no caso da dopagem do tipo p, a banda é menos larga que para a dopagem do tipo n, o que vem do fato que a energia de Fermi varia como o inverso da massa efetiva dos portadores. Como o buraco é da ordem de 5 vezes mais pesado que o elétron, a energia de Fermi de um gás de buracos será sempre menor que para um gás de elétrons com a mesma concentração, diminuindo assim o efeito Burstein-Moss e a largura da banda.

2.3 – Crescimento de poços quânticos parabólicos com alta mobilidade de buracos

2.3.1- Dopagem modulada e formação de gases 2D e 3D

A epitaxia por feixe molecular permitiu pela primeira vez a construção de estruturas contendo um gás bidimensional (2D) de portadores com alta mobilidade, seja de elétrons (2DEG – *two-dimensional electron gas*) ou de buracos (2DHG – *two-dimensional hole gas*). A obtenção destas estruturas só foi possível devido ao desenvolvimento da *dopagem modulada*, criada por Dingle em 1978. Esta técnica consiste em depositar os átomos dopantes em uma camada de material com *gap* maior, separada fisicamente de uma camada de *gap* menor. Nesta condição, os portadores são transferidos da região dopada para a outra camada, permanecendo perto da interface entre os dois materiais onde ficam confinados por um potencial de formato triangular devido à interação coulombiana com os átomos de dopante ionizados. Desta forma, o gás 2D se localiza em uma região isenta de impurezas intencionais, fazendo com que a mobilidade a baixas temperaturas seja principalmente limitada pela concentração de impurezas residuais incorporadas no cristal durante o crescimento e pelo espalhamento coulombiano com os átomos de dopante ionizados localizados na camada vizinha de *gap* maior. Um exemplo de aplicação desta técnica de dopagem é o transistor de alta mobilidade eletrônica, HEMT (*high electron-mobility transistor*). Neste dispositivo (ver Figura 4), uma camada espessa de GaAs não dopada é crescida sobre o substrato de GaAs(100) para minimizar a migração de impurezas e melhorar a qualidade da superfície. Acima desta camada são crescidas uma camada não dopada de AlGaAs, denominada de camada espaçadora (*spacer layer*), uma camada de AlGaAs uniformemente dopada com Si e, finalmente, uma camada superior (*cap layer*) de GaAs também dopada, cuja função é proteger a estrutura da oxidação, neutralizar os estados de superfície e facilitar os contatos elétricos. Este modelo de dispositivo é utilizado em numerosas aplicações onde altas frequências de funcionamento são necessárias (como na telecomunicação sem fio), e é atualmente o componente mais produzido industrialmente por MBE devido à superioridade incontestável desta técnica no controle das interfaces e no crescimento de cristais com baixa concentração de impurezas residuais. Em particular, a característica de alta mobilidade de um HEMT pode ser usada como um teste da qualidade das amostras crescidas em um determinado sistema MBE. A obtenção de altas mobilidades será uma consequência da alta pureza das camadas produzidas (que envolve fatores como a pureza dos materiais depositados e a qualidade do vácuo da câmara de crescimento), da alta cristalinidade da amostra e da qualidade das interfaces, como será mostrado mais adiante.

Figura 4: O diagrama do topo da figura mostra a seqüência de camadas de uma estrutura simples do tipo HEMT. A parte inferior apresenta um diagrama de bandas de energia (sem escala) próximo à interface AlGaAs/GaAs. Neste tipo de estrutura, o gás de elétrons é bidimensional e confinado em um poço de potencial estreito criado na interface entre os dois materiais.

Se por um lado a dopagem modulada veio como uma solução para o crescimento de estruturas contendo um gás bidimensional de portadores de alta mobilidade, a obtenção de gases tridimensionais (3D) com alta mobilidade permaneceu como um desafio por mais tempo. Dopando uma camada de modo uniforme (ver Figura 5a) obtém-se um gás 3D, mas a mobilidade dos portadores é fortemente limitada pelo espalhamento coulombiano devido à presença dos átomos dopantes ionizados, uma vez que eles dividem a mesma região do espaço. A tentativa natural seria crescer uma camada espessa de *gap* menor (cuja espessura seja aquela desejada para o gás) e realizar a dopagem modulada de ambos os lados em duas camadas de *gap* maior. Porém, nesta condição seriam formadas apenas duas regiões contendo gases 2D (ver Figura 5b), uma vez que os portadores ficariam confinados apenas pelo potencial de forma triangular próximo às duas interfaces. A solução deste problema foi proposta por Miller e colaboradores¹⁸ que criaram a estrutura de poço quântico parabólico (PQW, *parabolic quantum well*) de AlGaAs. Esta estrutura (ver Figura 5c) é construída variando a concentração de Al seguindo um perfil parabólico ao longo da direção de crescimento. Quando elétrons (ou buracos) são adicionados ao poço através da dopagem modulada, a solução da equação de Poisson para este sistema mostra a formação de uma camada com densidade de carga constante ao longo de sua espessura. Do mesmo modo que na formação de um gás 2D, os portadores ficam espacialmente separados das camadas de dopante,

permitindo atingir mobilidades mais de mil vezes maiores que em camadas uniformemente dopadas.

Figura 5: Diagrama mostrando a distribuição de carga elétrica no interior de diversas estruturas. A figura (a) apresenta o esquema de uma camada de GaAs uniformemente dopada com Si. A distribuição de carga é uniforme mas a mobilidade é reduzida devido à presença dos átomos dopantes. Em (b) se encontra um poço quântico largo de GaAs, com barreiras de AlGaAs dopadas com Si. A carga fica localizada nas duas interfaces do poço, formando duas camadas com um gás bidimensional. Na figura (c) está um poço quântico parabólico com barreiras de AlGaAs dopadas. Desta forma, é possível formar uma camada com densidade de carga constante dentro do poço e com alta mobilidade, uma vez que o gás e os elementos dopantes não ocupam mais a mesma região do espaço.

Poços quânticos parabólicos com dopagem do tipo n estão sendo estudados desde a sua criação em 1984 e têm revelado propriedades até então desconhecidas de um gás de elétrons. É notável que este sistema ainda encontre aplicações atualmente, como na *spintrônica*¹⁹ e na geração de radiação eletromagnética de alta frequência (THz).²⁰ Apesar do número razoável de estudos acerca de PQWs dopados do tipo n, pouco esforço foi devotado à dopagem do tipo p desta estrutura. No que é de nosso conhecimento, apenas um trabalho relata o crescimento de um PQW do tipo p usando substratos de GaAs(100) e empregando o Be como dopante.²¹ As mobilidades atingidas nestas amostras chegam a um máximo de $2,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (para um poço de 700Å de largura) na temperatura de 0,1K. Este valor é considerado baixo para estudos específicos de transporte, o que justifica o fato dos trabalhos relacionados a esta amostra serem dedicados apenas às suas propriedades ópticas.^{22,23} No entanto, o estudo do transporte quântico de um gás tridimensional de buracos é muito interessante, uma vez que suas propriedades não são completamente análogas ao caso de um gás de elétrons, devido principalmente à degenerescência da banda de valência e à presença mais pronunciada de efeitos de muitos corpos. Todavia, um estudo específico relacionado às propriedades de transporte exige um poço quântico parabólico que possua uma mobilidade de

buracos alta o suficiente para que ocorram oscilações de boa qualidade nas medidas de Shubnikov-de Haas, que é a principal técnica de caracterização para este tipo de estudo.

Uma forma de obter PQWs com mobilidades superiores é realizando o crescimento sobre substratos de GaAs(311)A usando o Si como dopante do tipo p. De fato, para amostras contendo um 2DHG, os recordes de mobilidade foram obtidos exclusivamente em amostras crescidas com esta técnica de dopagem.^{24,25} A superfície (311)A apresenta uma baixa incorporação de impurezas residuais como o carbono e o enxofre devido à sua menor afinidade com estas impurezas, associada à baixa reatividade das ligações pendentes simples nos sítios dos átomos do grupo III.²⁶ Portanto, é possível crescer camadas com uma menor concentração de centros espalhadores gerados por impurezas residuais, o que é fundamental para aumentar a mobilidade dos portadores a baixas temperaturas. Em adição, a presença de uma alta densidade de degraus monoatômicos nesta superfície favorece o crescimento por avanço de degraus (*step flow*), contribuindo para a obtenção de interfaces abruptas e para a redução de defeitos cristalinos. Finalmente, o Si pode ser usado como dopante do tipo p, com todas as vantagens já citadas no início deste capítulo. Apenas um trabalho²⁴ cita o crescimento de um PQW dopado do tipo p com Si sobre GaAs(311)A, mas sem mostrar nenhum detalhe do crescimento e nenhuma análise sobre o desempenho da amostra.

A seguir, descrevemos o crescimento e a caracterização de dois tipos de estruturas de alta mobilidade. Primeiramente, a estrutura de um HEMT foi crescida para conhecermos o limite máximo de mobilidade que poderia ser obtido nas camadas produzidas em nosso sistema MBE. Em seguida, descrevemos o crescimento de amostras de PQWs sobre substratos de GaAs(311)A que mostraram excelentes resultados usando o Si como dopante do tipo p.

2.3.2- Crescimento de HEMTs como teste da qualidade do sistema MBE

Antes de crescermos amostras contendo PQWs, decidimos verificar as condições de nosso sistema MBE no que se refere ao crescimento de amostras de alta mobilidade. Durante alguns anos nosso sistema foi dedicado somente ao crescimento de amostras para medidas ópticas de fotoluminescência, de modo que não tínhamos real conhecimento de impurezas residuais que poderiam eventualmente estar sendo incorporadas em nossas camadas e que prejudicariam apenas a mobilidade dos portadores, sem serem detectadas pelas medidas ópticas. Um procedimento utilizado em laboratórios do mundo todo²⁷ é crescer periodicamente uma estrutura HEMT padrão, medir sua mobilidade e então comparar com os resultados de HEMTs crescidos anteriormente. A estrutura de um HEMT é geralmente escolhida por ser simples de crescer (envolvendo poucas

camadas) e por propiciar altas mobilidades, o que a torna sensível para detectar a presença de impurezas residuais (mesmo que em baixas concentrações) incorporadas no cristal durante o crescimento. Registrando os valores de mobilidade ao longo do tempo é possível estabelecer o comportamento do sistema e determinar se algum evento em particular (como a desgaseificação de algum componente, falha no sistema de bombeamento, etc.) prejudicou a sua qualidade. Em um trabalho de mestrado²⁸ de nosso grupo, realizado há cerca de seis anos, foi crescida a estrutura de um HEMT com excelentes resultados de mobilidade. Uma vez que, desde aquela época, nosso sistema MBE passou por um grande número de aberturas e trocas de cargas e de componentes, decidimos recrescer a mesma estrutura daquele trabalho e verificar se a sua mobilidade era alta o bastante para reproduzir ou mesmo superar o resultado anterior. A partir desta informação, seria possível determinar se nosso sistema se encontra em seu melhor estado, e poderíamos então dar prosseguimento ao nosso trabalho de crescer estruturas mais sofisticadas como os PQWs.

A estrutura HEMT utilizada está esquematizada na Figura 4. Após o crescimento de aproximadamente 2000Å de GaAs (necessários para tornar lisa a superfície do substrato de GaAs(100)), uma super-rede composta de 10 períodos de (AlAs)₅/(GaAs)₁₀ é depositada para limitar a difusão de impurezas que possam eventualmente migrar do substrato durante o crescimento. Em seguida, são crescidas uma camada *buffer* de GaAs de 1,5µm de espessura e uma camada espaçadora de Al_{0,3}Ga_{0,7}As de 150Å. Os portadores são fornecidos para a interface por uma camada de Al_{0,3}Ga_{0,7}As com 800Å de espessura dopada com Si (com uma concentração de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Uma camada superior de GaAs (de 200Å de espessura) também dopada (com aproximadamente $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) é crescida no final da estrutura para evitar a oxidação das camadas contendo Al, neutralizar os estados de superfície da amostra e melhorar a qualidade dos contatos elétricos. A temperatura de crescimento foi de 580°C para toda a estrutura e uma interrupção de crescimento de 40s foi realizada antes do crescimento da camada espaçadora de AlGaAs, com a finalidade de alisar a interface GaAs/AlGaAs onde o 2DEG seria formado. As interrupções de crescimento têm a propriedade de permitir o re-arranjo das ilhas de GaAs de modo a minimizar a energia total da superfície e torná-la mais lisa.²⁹ Após o crescimento, as amostras foram clivadas em pequenos quadrados de aproximadamente 5 x 5 mm² e receberam contatos de In na configuração de van der Pauw.

A Figura 6 mostra o resultado da medida de magnetotransporte desta amostra realizada a 4K. Observa-se a excelente qualidade das oscilações de Shubnikov-de Haas (R_{xx}) e a presença de platôs bem definidos na medida do efeito Hall (R_{xy}), caracterizando o efeito Hall quântico. A análise quantitativa destes dados conduziu a uma mobilidade de $7,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, com uma concentração de carga de $4,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Este é um resultado excelente se compararmos com o

HEMT crescido há seis anos atrás, que mostrou uma mobilidade de $6.10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ com a mesma concentração de elétrons. Este resultado comprova que nosso sistema não apresentou nenhum problema grave nos diversos períodos de manutenção decorridos entre o crescimento das duas amostras. Em termos de valor absoluto, esta mobilidade pode ser considerada boa para uma estrutura HEMT simples como esta,* cujas condições de crescimento (como temperatura do substrato, pressão de As_4 e taxa de crescimento) só foram grosseiramente otimizadas.

Figura 6: Medidas de efeito Shubnikov-de Haas (R_{xx}) e efeito Hall (R_{xy}) feitas sobre o HEMT.

Este estudo permitiu concluir que as camadas crescidas em nosso sistema MBE não apresentam uma incorporação de impurezas residuais significativa a ponto de prejudicar o desempenho de amostras de alta mobilidade. Vários grupos de pesquisa do mundo todo preferem possuir sistemas MBE completamente voltados para o crescimento de amostras de alta mobilidade. Nestes casos, os sistemas são equipados com células de efusão contendo apenas os materiais envolvidos nestas amostras (Ga, As, Al e Si) e ficam vários meses em *baking* para limpar o sistema da melhor forma possível. Por outro lado, nosso sistema possui células de In e C, e freqüentemente são crescidos diversos tipos de amostras envolvendo estes elementos para atender tanto as linhas de pesquisa de nosso grupo quanto a de grupos de outras universidades. Portanto, este resultado positivo dos HEMTs também provou que um sistema MBE pode ser bastante versátil, sendo capaz de produzir amostras de boa qualidade sem a presença de efeito memória dos crescimentos

* Seu desempenho poderia ser melhorado, por exemplo, depositando o dopante em um único plano (dopagem planar) ao invés de realizar a dopagem em uma camada espessa, ou ainda aumentando a espessura da camada espaçadora.

anteriores.³⁰ A seguir, será descrito o processo de crescimento das estruturas de PQWs, seguido dos resultados.

2.3.3- Descrição das amostras de PQWs

O esquema de nossas amostras de PQWs se encontra na Figura 7. Duas barreiras de AlGaAs com concentração de Al de 31% circundam a região do poço propriamente dita na qual a concentração de Al é variada parabolicamente ao longo da direção de crescimento. Esta região é caracterizada pelos parâmetros Δ_1 (a variação máxima de concentração de Al que caracteriza a profundidade do poço), Δ_2 (a altura do degrau de concentração de Al entre as barreiras e a borda do poço) e a largura W . Os portadores são fornecidos ao poço através de duas camadas de dopagem planar (também chamadas de dopagem delta, δ) de Si localizadas dentro das barreiras de AlGaAs de 400Å a uma distância d do poço que corresponde à largura das camadas espaçadoras – *spacer layers*. Uma vez que desejamos maximizar a mobilidade, uma camada *buffer* de GaAs de 2000Å é crescida sobre o substrato, seguida de uma super-rede de (AlAs)₅/(GaAs)₁₀ de 20 períodos e 8000Å de GaAs adicionais, de modo a evitar qualquer difusão de impurezas provenientes do substrato e melhorar a superfície do filme. No topo da amostra são depositados uma camada de AlGaAs de 200Å, contendo em seu centro um terceiro plano de dopagem ($\delta_{Si\sup}=2.10^{12}\text{cm}^{-2}$), e um *cap layer* final de GaAs de 200Å. Este último delta de dopagem é depositado para saturar os estados de superfície e facilitar o contato elétrico. Foram crescidos três conjuntos de amostras, com diferentes parâmetros, conforme a Tabela 2.

Figura 7: Perfil da concentração de Al nas amostras de PQWs crescidas neste trabalho.

Amostra	W(Å)	$\Delta 2$	$\Delta 1$	d(Å)	$n_8(\text{cm}^{-2})$
A	1000	0.11	0.20	200	5.10^{11}
B	2000	0.04	0.27	150	5.10^{11}
C	3000	0.04	0.27	150	1.10^{12}

Tabela 2: Parâmetros das três amostras de PQWs crescidas.

O primeiro ponto importante no crescimento destas amostras é a dopagem δ . A idéia desta técnica é interromper o crescimento da estrutura e depositar toda a quantidade necessária de dopantes em um único plano. Desta forma, tem-se a redução da espessura total da amostra (um requisito importante para aplicações em dispositivos), uma vez que os átomos dopantes não estão mais distribuídos no interior de uma camada espessa. Porém, a vantagem que interessa no caso de nossas amostras é a redução da *condutividade paralela*, um efeito que pode mascarar as propriedades reais do gás de portadores. Ao aplicar-se um campo elétrico entre dois contatos em uma amostra com dopagem modulada, tanto os portadores que foram eficientemente transferidos para a região de menor *gap*, formando o gás que se deseja estudar, quanto os portadores que eventualmente restaram na região dopada contribuirão para a condução. Assim, quanto menor a mobilidade dos portadores na região dopada, menor será a sua contribuição para a mobilidade total da amostra, fazendo com que os resultados das medidas tragam informações mais confiáveis sobre a camada que se deseja estudar. Como na dopagem delta os átomos dopantes são depositados com uma concentração muito mais alta que na dopagem convencional, já que todos os átomos que estariam distribuídos na camada espessa estão agora concentrados em um único plano, a interação coulombiana entre as impurezas ionizadas e os portadores é muito grande, reduzindo drasticamente a mobilidade desta região e, conseqüentemente, a condutividade paralela.

Experimentalmente, a dopagem delta é realizada interrompendo o crescimento da camada (ou seja, fechando os obturadores dos elementos III) e abrindo o obturador do dopante. O tempo de abertura do obturador dependerá da quantidade de átomos que se deseja depositar no plano. Este tempo pode ser calculado para uma célula de dopante a uma temperatura fixa (T) pela fórmula

$$t = \frac{N_{2D}}{N_{3D}} \cdot \frac{1}{V_{cresc}}$$

onde t é o tempo (em segundos) de abertura do obturador, N_{2D} (em cm^{-2}) é a concentração por unidade de área de portadores que se deseja depositar, N_{3D} é a concentração volumétrica (em cm^{-3}) de portadores que são depositados em uma camada uniforme crescida com uma taxa igual a V_{cresc} (cm/s). N_{3D} e V_{cresc} são conhecidos previamente através da calibração da célula de dopante à temperatura T, bastando crescer uma camada espessa (de espessura conhecida) uniformemente

dopada com uma taxa de deposição V_{res} e medir por efeito Hall a concentração N_{3D} correspondente.

Com a interrupção do crescimento durante a deposição da camada de dopagem delta, a razão dos elementos V/III assume, rigorosamente, um valor infinito. Isto não apresenta problemas para a incorporação do Si em camadas de GaAs(100), já que ela não depende significativamente das condições de crescimento. Porém, em uma primeira análise, isto inviabilizaria a dopagem delta do tipo p com Si nos substratos de GaAs(311)A, pois uma maior população de As na superfície favoreceria a incorporação do Si no sítio do Ga e geraria incondicionalmente uma camada delta do tipo n. Todavia, vários trabalhos experimentais já provaram que a dopagem delta do tipo p sobre estes substratos pode ser feita nas mesmas condições experimentais (pressão de As_4 e temperatura do substrato) utilizadas na dopagem de camadas espessas.^{31,32} Este é um resultado muito útil, uma vez que permite utilizarmos para a dopagem delta as mesmas condições de crescimento já otimizadas e conhecidas para a dopagem do tipo p com Si em camadas espessas.

Outro ponto fundamental no crescimento dos PQWs é a variação da concentração de Al no perfil parabólico. No crescimento MBE, existem duas formas de se realizar este perfil. A primeira delas, chamada de *liga analógica*,³³ consiste em variar de maneira contínua a taxa de deposição do Al em relação à taxa do Ga. Como foi visto no primeiro capítulo, a composição de um elemento em uma liga ternária de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ segue a fórmula

$$x = \frac{V_{\text{AlAs}}}{V_{\text{GaAs}} + V_{\text{AlAs}}}$$

onde V_{AlAs} e V_{GaAs} são as taxas de deposição do AlAs e do GaAs, respectivamente. Portanto, variando adequadamente V_{AlAs} em função do tempo, é possível formar o perfil desejado de composição ao longo da espessura da amostra. O problema desta técnica é que, para variar a taxa de deposição, é necessário variar a temperatura da célula de efusão do elemento. Isto exige um sofisticado sistema de controle de temperatura que leve em conta fatores como a inércia térmica da célula, o que muitas vezes produz perfis de concentração fora do projetado.

O segundo método para variar o perfil de composição é usando a *liga binária*, também chamado método da *liga digital*. Esta técnica consiste em depositar alternadamente (e na quantia exata para obter a composição desejada) camadas finas das ligas binárias que irão compor a liga ternária. Como exemplo prático, se desejarmos obter uma liga de AlGaAs com concentração de 20% de Al, basta depositar 2 monocamadas de AlAs seguidas de 8 monocamadas de GaAs. Desta forma, a quantidade total de AlAs depositada (2MC) corresponde a 20% do material presente nas duas camadas juntas (10MC). É possível crescer uma camada espessa de $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ por esta

técnica, bastando repetir este ciclo o número de vezes necessário para obter a espessura desejada. Para modelar o problema dos poços parabólicos, dividimos a largura do poço em camadas de 20Å e mudamos a concentração de Al em cada uma delas (mudando as espessuras relativas de AlAs e GaAs) de modo a formar um perfil parabólico. O valor de 20Å é considerado adequado pois produz camadas finas o bastante para permitir o tunelamento de elétrons e buracos, fazendo com que o conjunto destas diversas camadas simulem adequadamente a ação de um potencial parabólico para os portadores.^{18,21} A espessura de cada camada de Al no caso de um poço de largura L_z composto por N períodos será:

$$e_{Al(n)} = \frac{L_z}{N} \cdot \Delta l \cdot 4 \cdot \left(\frac{n-1}{N} - 0,5 \right)^2$$

onde n é o número da camada, variando de 1 (primeira camada) até N (última camada), e Δl é a concentração máxima de Al no poço. A Figura 8 ilustra o crescimento de um poço parabólico com a técnica da liga binária, mostrando a espessura das camadas de Al ao longo de 2000Å, juntamente com uma curva da concentração de Al ponto a ponto.

Cada um dos três crescimentos citados na Tabela 2 foi realizado simultaneamente sobre substratos semi-isolantes de GaAs(311)A e GaAs(100), dando origem portanto a uma amostra do tipo p e uma do tipo n, esta última servindo como referência. A pressão de As_4 usada no crescimento foi de $6,6 \cdot 10^{-6}$ Torr, um pouco inferior ao valor que foi otimizado na primeira parte deste capítulo para garantir que a dopagem delta com Si sobre o substrato de GaAs(311)A fosse do tipo p. Foram usadas uma temperatura do substrato de 580°C e taxas de deposição do GaAs, AlAs e $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ de 0,7, 0,32 e 1,02MC/s, respectivamente. Após o crescimento, foi feita a fotografação de barras Hall em todas as amostras. Nas amostras com orientação (311)A, as barras Hall foram alinhadas em direções perpendiculares entre si ([01-1] e [-233]) de modo a verificar se este sistema de gás tridimensional de buracos possui anisotropia nestas duas direções, como ocorre nos gases bidimensionais.

Figura 8: Gráfico ilustrando o crescimento de PQWs pelo método da liga binária. As linhas verticais pretas indicam a disposição e espessura das camadas de AlAs ao longo do poço. As regiões brancas do gráfico indicam a presença das camadas de GaAs. Nota-se que no centro do poço, onde existe a menor concentração de Al, as linhas são mais espaçadas. A curva contínua representa a composição média de Al que forma o perfil parabólico desejado.

2.3.4- Medidas de transporte nos PQWs

A Tabela 3 traz um resumo dos resultados obtidos nas amostras A, B e C por medidas de magnetotransporte realizadas pelo Prof. Guenadii Gusev (do LNMS) numa bobina supercondutora a uma temperatura de 4K. Apesar de se tratar de um gás tridimensional, a tabela abaixo apresenta a concentração de portadores por unidade de área, pois a exata determinação da espessura da camada efetivamente ocupada pelo gás é complicada e não traria nenhuma informação adicional ao nosso estudo.

Amostra	W(Å)	Substrato (100) gás elétrons		Substrato (311A) gás buracos // [-233]		Substrato (311A) gás buracos // [01-1]	
		μ ($10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$)	n (10^{11} cm^{-2})	μ ($10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$)	p (10^{11} cm^{-2})	μ ($10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$)	p (10^{11} cm^{-2})
A	1000	171	4,6	62	4,2	45	4,2
B	2000	151	2,9	42	3,2	37	3,1
C	3000	118	2,4	57	1,7	39	1,7

Tabela 3: Resultados da mobilidade (μ) e da concentração de portadores (n e p) obtidas a 4K para os PQWs. Nas amostras crescidas sobre GaAs(311)A, os resultados foram obtidos a partir das barras Hall alinhadas na direção [-233] e [01-1].

As amostras crescidas sobre GaAs(311)A mostraram anisotropia para os valores da mobilidade nas barras orientadas nas duas direções ortogonais $[-233]$ e $[01-1]$. As medidas realizadas nas barras alinhadas na direção $[-233]$ mostraram mobilidades cerca de 30% maiores em relação às barras na direção $[01-1]$. Isto pode ser explicado por uma rugosidade induzida no crescimento devido à presença de degraus orientados na direção $[-233]$.³⁴ Esta é uma propriedade já conhecida em amostras contendo 2DHG crescidas sobre estes substratos, nas quais a diferença entre mobilidades nas duas direções ortogonais chega a ultrapassar 50%.³⁵

A análise dos valores da mobilidade permite verificar o excelente desempenho das amostras. O único trabalho publicado apresenta um valor de $23.10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ na temperatura de 0,1K em uma amostra de PQW de 700Å de espessura dopada com Be e crescida em um substrato de GaAs(100). Nosso menor valor de mobilidade para o gás de buracos é de $42.10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ na temperatura de 4K (para o poço de 2000Å de largura), chegando a um máximo de $62.10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para o poço mais estreito (1000Å). As amostras dopadas do tipo n apresentam valores de mobilidade semelhantes aos reportados na literatura,³⁶ provando que as condições de crescimento que se mostraram ótimas para os substratos (311)A também produziram camadas de alta qualidade nos substratos (100).

Levando em consideração que a razão das massas efetivas dos elétrons e dos buracos é da ordem de 5, era de se esperar que o valor da mobilidade nos PQWs crescidos sobre GaAs(311)A fosse também da ordem de 5 vezes menor que para os PQWs crescidos simultaneamente sobre GaAs(100). No entanto, observa-se que a razão entre as mobilidades das amostras crescidas nos dois tipos de substratos assume valores entre 4 e 2, mostrando que a mobilidade do gás de buracos é superior ao esperado quando comparada à do gás de elétrons. Isto pode ser associado à melhor qualidade do crescimento sobre o substrato (311)A da super-rede que compõe o poço parabólico, uma vez que nestes substratos o crescimento ocorre por avanço de degraus. Outro fator importante é a menor incorporação de impurezas nas camadas crescidas nos substratos (311)A, reduzindo assim um dos mais importantes mecanismos que limitam a mobilidade a baixas temperaturas.

Medidas adicionais de magnetotransporte foram feitas pelo Prof. Gusev usando as instalações do Instituto Max-Planck em Grenoble (França). Os equipamentos colocados à disposição dos pesquisadores permitem atingir temperaturas de 50mK e campos magnéticos superiores a 15T. A Figura 9 traz um gráfico com as oscilações de Shubnikov-de Haas e os platôs do efeito Hall para a amostra B (2000Å de largura) crescida sobre GaAs(311)A com a barral Hall alinhada na direção $[-233]$. A 50mK, esta amostra atingiu uma mobilidade de $68.10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, exibindo um comportamento excelente das oscilações e platôs muito bem definidos na medida de

efeito Hall. Nos estudos do Prof. Gusev, que estão fora do escopo desta tese, esta amostra foi capaz de mostrar pela primeira vez experimentalmente a formação de ondas de densidade de carga (*charge-density wave*, CDW) previstas teoricamente por Brey.³⁷ Para detectar a presença destas ondas em um gás de buracos 3D, realizam-se medidas das oscilações de Shubnikov-de Haas inclinando a amostra em relação à direção do campo magnético. A partir de um ângulo crítico, a oscilação correspondente ao fator de preenchimento $\nu=1$ não é mais observada, indicando a presença de CDW.³⁸ Portanto, somente uma amostra contendo um gás de buracos com alta mobilidade, como aquela crescida neste trabalho, pode fornecer um sinal de qualidade excelente para que a ausência de uma oscilação específica do espectro possa ser detectada.

Figura 9: Medidas de Shubnikov-de Haas (SdH) e efeito Hall realizadas na temperatura de 50mK para a amostra de PQW de 2000Å de largura depositada sobre GaAs(311)A e com a barra Hall alinhada na direção [-233], com campo magnético perpendicular à superfície.

Referências

- ¹ A. Y. Cho e I. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **42**, 4422 (1971).
- ² M. A. Hermman e H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy-Fundamentals and Current Status*, pág. 277 (Springer, 1996).
- ³ A. Y. Cho e I. Hayashi, *Metall. Trans.* **2**, 777 (1971).
- ⁴ A. Y. Cho, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, S31 (1971).
- ⁵ M. Ilegems, R. Dingle e L. W. Rupp Jr, *J. Appl. Phys.* **46**, 3059 (1975).
- ⁶ M. Ilegems, *J. Appl. Phys.* **48**, 1278 (1977).
- ⁷ J.M. Ballingall e C. E. C. Wood, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 947 (1982).

- ⁸ W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan e L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 826 (1985).
- ⁹ M. Takahashi, M. Hirai, K. Fujita, N. Egami e K. Iga, *J. Appl. Phys.* **82**, 4551 (1997).
- ¹⁰ W. I. Wang, E. E. Mendez, Y. Iye, B. Lee, M. H. Kim e G. E. Stillman, *J. Appl. Phys.* **60**, 1834 (1986).
- ¹¹ Y. Hsu, W. I. Wang e T. S. Kuan, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2286 (1996).
- ¹² H. Shtrikman, Y. Hanein, A. Soibel e U. Meirav, *J. Crystal Growth* **201/202**, 221 (1999).
- ¹³ N. Sakamoto, K. Hirakawa e T. Ikoma, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1444 (1995).
- ¹⁴ M. Takahashi, M. Hirai, K. Fujita, N. Egami e K. Iga, *J. Appl. Phys.* **82**, 4551 (1997).
- ¹⁵ D. C. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices*, pág. 13 (John Wiley & Sons, 1989).
- ¹⁶ W. Q. Li, P. K. Bhattacharya, S. H. Kwok e R. Merlin, *J. Appl. Phys.* **72**, 3129 (1992).
- ¹⁷ J. Nagle, R. J. Malik e D. Gershoni, *J. Crystal Growth* **111**, 264 (1991).
- ¹⁸ R. C. Miller, A. C. Gossard, D. A. Kleinman e O. Munteanu, *Phys. Rev. B* **29**, 3740 (1984).
- ¹⁹ Y. Kato, R. C. Myers, D. C. Driscoll, A. C. Gossard, J. Levy e D. D. Awschalom, *Science* **299**, 1201 (2003).
- ²⁰ J. Darmo, R. Bratschitsch, T. Müller, R. Kersting, G. Strasser e K. Unterrainer, *Phys. Med. Biol.* **47**, 3691 (2002).
- ²¹ P. F. Hopkins, K. L. Campman e A. C. Gossard, *J. Crystal Growth* **127**, 798 (1993).
- ²² J. H. Burnett, H. M. Cheong, W. Paul, P. F. Hopkins e A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* **48**, 7940 (1993).
- ²³ M. Sundaram, S. J. Allen, Jr., M. R. Geller, P.F. Hopkins, K.L. Campman e A. C. Gossard, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2226 (1994).
- ²⁴ M. B. Santos, J. Jo, Y. W. Suen, L. W. Engel e M. Shayegan, *Phys. Rev. B* **46**, 13639 (1992).
- ²⁵ M. Y. Simmons, D. A. Ritchie, I. Zaller, A. C. Churchill e G. A. C. Jones, P. T. Coleridge, Z. Wasilewski e P. Zawadzki, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1296 (1994).
- ²⁶ B. Lee, S. S. Bose, M. H. Kim, A. D. Reed, G. E. Stillman, W. I. Wang, L. Vina e P. C. Colter, *J. Crystal Growth* **96**, 27 (1989).
- ²⁷ V. Umansky, R. de-Picciotto e M. Heiblum, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 683 (1997).
- ²⁸ A. L. Sperandio, *Crescimento Epitaxial por Feixe Molecular de Camadas para Aplicações em Dispositivos*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo (1997).
- ²⁹ F. Voillot, A. Madhukar, W. C. Tang, M. Thomsen, J. Y. Kim e P. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 194 (1987).
- ³⁰ Um resultado semelhante foi reportado no seguinte artigo: P. T. Coleridge, Z. Wasilewski e P. Zawadzki, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2290 (1996).
- ³¹ K. Agawa, K. Hirakawa, N. Sakamoto, Y. Hashimoto e T. Ikoma, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1171 (1994).
- ³² A. A. Quivy, M. Frizzarini, E. C. F. da Silva, A. L. Sperandio e J. R. Leite, *Brazilian Journal of Physics* **27A**, 125 (1997).
- ³³ S. Bargstädt-Franke, Ch. Heyn, W. Hansen e D. Heitmann, *J. Crystal Growth* **201/202**, 790 (1999).
- ³⁴ R. K. Hayden, E. C. Valadares, M. Henini, L. Eaves, D. K. Maude e J. C. Portal, *Phys. Rev. B* **46**, 15586 (1992).
- ³⁵ M. Henini, P.J. Rodgers, P. A. Crump, B. L. Gallagher e G. Hill, *J. Crystal Growth* **150**, 451 (1995).
- ³⁶ C. S. Sergio, G. M. Gusev, J. R. Leite, E. B. Olshanetskii, A. A. Bykov, N. T. Moshegov, A. K. Bakarov, A. I. Toropov, D. K. Maude, O. Estibals e J. C. Portal, *Phys. Rev. B* **64**, 115314 (2001).
- ³⁷ L. Brey, *Phys. Rev. B* **44**, 3772 (1991).
- ³⁸ G.M. Gusev, C.S.Sergio, A.A.Quivy, T.E.Lamas, J.R. Leite, O. Estibals e J.C. Portal, *a ser publicado*.

Capítulo 3

O carbono como dopante no crescimento MBE

3.1 – Introdução

O carbono é conhecido há muito tempo como um aceitador em GaAs, sendo freqüentemente encontrado como impureza residual em camadas obtidas por inúmeras técnicas de crescimento. Seu emprego como dopante em camadas de GaAs ocorreu pela primeira vez na técnica *metalorganic molecular-beam epitaxy* (MOMBE).¹ Este primeiro trabalho demonstrou o ótimo desempenho do C como dopante, permitindo atingir concentrações de buracos acima de 10^{20}cm^{-3} com uma difusão desprezível dos átomos de C na matriz de GaAs. Na técnica MOMBE em particular, os átomos de C são incorporados no cristal através da quebra incompleta das moléculas orgânicas de trimetilgálio ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) e trimetilalumínio ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) usadas como fonte dos elementos Ga e Al, respectivamente. Tendo em vista estes resultados positivos, era de grande interesse para a técnica MBE dispor deste elemento como uma alternativa ao Be como dopante do tipo p para camadas crescidas sobre GaAs(100), o que exigia a criação de uma fonte de C confiável. Em 1988, Malik e colaboradores propuseram uma fonte de C baseada na evaporação destes átomos através do aquecimento de um filamento de grafite (HOPG, *highly-oriented pyrolytic graphite*) por uma corrente elétrica.² Após o desenvolvimento desta nova célula, vários trabalhos foram dedicados ao estudo das propriedades deste dopante em MBE. Nagle e colaboradores³ verificaram que a operação deste tipo de célula não apresentava efeito memória sobre as camadas crescidas posteriormente, ao contrário do que é verificado quando o Be é usado como dopante. Hoke e colaboradores⁴ mostraram que a incorporação do C não dependia da pressão de As utilizada no crescimento de GaAs (ou seja, não possuía um comportamento anfotérico), mostrando mais uma vantagem do uso deste elemento. Do ponto de vista do crescimento, esta é uma propriedade notável uma vez que o C ocupa os sítios do As e, portanto, sua incorporação poderia ser fortemente influenciada pela disponibilidade do As na superfície. Em outro trabalho,⁵ estes mesmos autores estudaram a contração da rede cristalina do GaAs devido à incorporação do C, cujo raio atômico ($\approx 0,774\text{\AA}$) é bem menor que o do Ga e do As (próximo de $1,225\text{\AA}$). Isto pode ser um problema quando uma camada altamente dopada for crescida sobre uma camada não dopada, pois a diferença de parâmetros de rede pode gerar deslocamentos na interface entre as duas camadas. Todavia, um

trabalho similar ao de Hoke ⁶ mostrou que a espessura crítica ^{*} para uma camada de GaAs:C dopada com uma alta concentração de portadores ($3 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$) é maior que $1 \mu\text{m}$. Uma vez que a maioria das aplicações não envolve camadas dopadas tão espessas e tão dopadas, este problema pode ser desconsiderado. A baixa difusão do C no GaAs quando incorporado em altas concentrações e sob efeito de recozimento foi demonstrada na referência 7 através de medidas de difração de raios X e SIMS (*secondary-ion mass spectroscopy*). Apesar de todas estas excelentes qualidades deste elemento como dopante, existem poucos relatos de sua aplicação na construção de dispositivos ⁸ e sua incorporação em substratos fora da orientação (100) foi muito pouco estudada. ^{9,10}

O objetivo deste capítulo é primeiramente apresentar os resultados da caracterização inicial de uma célula de C recém-instalada em nosso sistema MBE. Camadas espessas de GaAs foram crescidas com diferentes concentrações de C e caracterizadas usando medidas de efeito Hall e fotoluminescência. Este trabalho permitiu verificar o excelente desempenho desta nova célula em nosso sistema MBE. Em adição, realizamos um estudo inédito sobre a incorporação deste dopante em camadas de GaAs crescidas sobre substratos na orientação (311)A, comparando seu desempenho com as camadas crescidas na orientação (100).

3.2 – Crescimento e caracterização de camadas de GaAs:C sobre substratos de GaAs(100)

3.2.1- Descrição das amostras

Para realizar a caracterização inicial da célula de C, crescemos várias camadas de GaAs com $1 \mu\text{m}$ de espessura sobre substratos de GaAs(100) usando diferentes correntes aplicadas ao filamento da célula, como mostra a Tabela 1. Antes do crescimento da camada dopada, foram crescidas uma camada *buffer* de GaAs não dopada de $2000 \text{\AA}$ de espessura, seguida de uma super-rede de $(\text{AlAs})_5/(\text{GaAs})_{10}$ e mais $1000 \text{\AA}$ de GaAs não dopado, com a finalidade de alisar a superfície e conter a migração de impurezas do substrato. A taxa de deposição do GaAs foi de 1MC/s , com uma pressão de As_4 de $9 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$. A temperatura do substrato foi de 580°C em toda a estrutura.

^{*} A espessura crítica é a espessura limite até a qual um material pode ser crescido sobre outro material com parâmetro de rede diferente sem a criação de deslocamentos na interface.

3.2.2- Características elétricas

A Tabela 1 e os gráficos da Figura 1 mostram os resultados obtidos através da caracterização por efeito Hall em temperatura ambiente deste conjunto. As amostras com as menores correntes (23 e 25A) apresentaram uma concentração de portadores inferior ao limite de detecção de nosso sistema de medidas, e apenas suas características ópticas serão analisadas na próxima seção.

Amostra	$I_{\text{filamento}}$ (A)	p (10^{17} cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
2405	23	-	-
2406	25	-	-
2407	27	1,3	179
2415	28	2,5	172
2416	29	7,9	146
2417	30	20	105

Tabela 1: Corrente aplicada ao filamento da célula de C para cada uma das amostras crescidas nesta etapa, juntamente com os valores da concentração de buracos (p) e mobilidade (μ) medidos através de efeito Hall à temperatura ambiente. Os valores ausentes na tabela (-) indicam que a concentração de portadores da respectiva amostra foi muito baixa para ser medida em nosso sistema de efeito Hall.

A Figura 1 mostra o gráfico da concentração dos portadores em função da corrente aplicada ao filamento. Na faixa de valores estudados, pode-se notar que a concentração de portadores aumenta exponencialmente com a corrente. Uma forma de analisar o conjunto dos dados de medidas de efeito Hall é fazendo um gráfico da mobilidade em função da concentração de portadores. Este gráfico mostra a influência do aumento da concentração de portadores sobre a mobilidade e permite verificar o desempenho de um dopante em uma determinada camada. A Figura 1b mostra o gráfico da mobilidade à temperatura ambiente em função da concentração de portadores nas nossas amostras. Podemos observar o comportamento esperado, ou seja, uma redução na mobilidade conforme a concentração de buracos vai aumentando. Esta redução é devida à forte interação coulombiana entre os buracos e os átomos dopantes ionizados que limita fortemente a mobilidade. Não é prudente realizar qualquer análise mais detalhada sobre os valores da mobilidade, uma vez que na temperatura ambiente o transporte dos portadores é fortemente

limitado também pelo espalhamento por fônons, impedindo qualquer conclusão mais apurada sobre a qualidade da própria camada ou da influência dos processos de dopagem sobre ela.

Figura 1: (a) Concentração de buracos medida a 300K nas amostras de GaAs(100):C em função da corrente circulando no filamento da célula. (b) Gráfico da mobilidade em função da concentração de buracos para as mesmas amostras.

3.2.3- Características ópticas

Para compreender melhor a incorporação do elemento C como dopante nas camadas de GaAs, realizamos medidas de PL em todas as amostras deste conjunto na temperatura de 1,4K

usando uma densidade de potência de $1\text{W}/\text{cm}^2$. Os espectros se encontram na Figura 2, juntamente com o espectro de uma amostra de GaAs não dopada que servirá como referência em nossa análise.

Figura 2: Espectros (normalizados) de PL de camadas de GaAs:C depositadas sobre GaAs(100) com diferentes concentrações de C. O espectro inferior do gráfico é de uma camada de GaAs não dopada. As concentrações ao lado de cada espectro foram obtidas através de medidas de efeito Hall à temperatura ambiente (como descrito no item anterior), sendo que os dois espectros #2405 e 2406 correspondem às amostras com concentrações de portadores abaixo do nível de detecção de nosso equipamento.

O espectro da amostra não dopada é típico de uma amostra de alta qualidade produzida por MBE,¹¹ e é a partir dele que podemos interpretar a influência da incorporação do C sobre os espectros de PL. O pico de mais alta energia (1,515eV) é devido à emissão do éxciton livre (X). A recombinação do éxciton ligado a uma impureza doadora é responsável pelo pico mais intenso (D,X) em 1,514eV. Pouco abaixo deste valor de energia (em 1,512eV) se localiza uma emissão

mais fraca correspondente ao éxciton ligado a um aceitador (A,X). O espectro apresenta ainda um pico de baixa intensidade em torno de 1,505 eV que é geralmente associado a defeitos (d,X) e dois picos adicionais parcialmente sobrepostos entre 1,49 e 1,50 eV. O primeiro deles, localizado em 1,493 eV, é devido à transição entre a banda de condução e o nível de energia das impurezas residuais de C (e, C_{As}). Sua baixa intensidade em relação aos demais picos é uma prova da baixa concentração de impurezas não intencionais na camada de GaAs e, portanto, da alta qualidade desta amostra (assim como a emissão extremamente estreita dos éxcitons). O segundo pico, em 1,491 eV, pode ser atribuído à transição entre o nível de impurezas doadoras e o nível de C (D, C_{As}). A partir deste espectro é possível compreender a influência da incorporação do C como dopante sobre o espectro de PL das camadas de GaAs:C. Com o aumento da concentração de C, os picos (e, C_{As}) e (D, C_{As}) aumentam de intensidade em relação aos demais. Este aumento é sensível mesmo nas amostras com as duas menores concentrações nominais de buracos (#2405 e 2406), cujo valor estava abaixo do limite de detecção de nosso equipamento de efeito Hall. A partir da concentração de $1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a transição (e, C_{As}) se torna dominante e a banda de impureza começa a se formar como pode ser observado pelo aumento da largura à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) da emissão. À medida que a concentração de C continua crescendo, esta banda se alarga até que apareça (um pouco abaixo de $7,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) uma segunda emissão em mais alta energia que corresponde à formação do gás de buracos, possibilitando assim a recombinação banda a banda (e, hh)¹², como já foi observado em amostras dopadas com Be.¹³ Esta segunda emissão já foi interpretada de várias maneiras diferentes em trabalhos dedicados à dopagem com C. Olego e Cardona¹⁴ a relacionaram com a emissão proveniente de recombinações ópticas não verticais até o nível de Fermi. Todavia, no caso deles, este pico costuma aparecer para valores de concentração acima de 10^{19} cm^{-3} e desaparece à temperatura ambiente. Os espectros de PL em função da temperatura adquiridos na amostra com mais alta concentração de buracos (Figura 3) mostram que, no nosso caso, o pico de mais alta energia se torna dominante em alta temperatura devido à ionização parcial dos átomos de dopante que diminui a emissão (e, C_{As}). Um segundo modelo freqüentemente invocado é o de Kim e colaboradores¹⁵ que calcularam que aquela emissão podia ser proveniente da recombinação com os buracos leves. Porém, mais uma vez, o pico deveria sumir com o aumento de temperatura ao contrário do que acontece com nossos dados. Portanto, a recombinação banda a banda (entre elétrons e buracos pesados) é a mais plausível aqui. O fato de os espectros de amostras dopadas do tipo p apresentarem uma banda mais estreita e definida possibilita, por exemplo, a determinação do valor da renormalização do *gap* para a amostra mais dopada na qual o gás de buracos está claramente formado. Costuma-se estimar o novo valor do *gap* da amostra dopada como o valor de energia na interseção entre o nível zero do sinal óptico do

espectro e a tangente ao pico do lado de menor energia ($E_g(p)$), conforme mostrado na Figura 2.¹⁴ Jain e colaboradores¹⁶ propuseram um método semi-empírico no qual a renormalização do gap ΔE_g pode ser aproximada pela relação:

$$\Delta E_g = E_g(p) - E_g(0) = -A p^{1/3}$$

onde $E_g(p)$ é o novo valor do *gap* da amostra com dopagem p determinado graficamente como indicado acima, $E_g(0)$ é o valor do *gap* do GaAs não dopado (1,5192 eV a 2K) e A é o parâmetro a ser ajustado com os dados experimentais. Quando p é expresso em cm^{-3} e E_g em eV, então A vale entre $1,6$ e $2,5 \cdot 10^{-8}$ eV.cm. Para nossos valores de dopagem, tanto no caso do Si sobre (311)A quanto C sobre (100) e (311)A, a renormalização do gap é da ordem de 32 meV e corresponde muito bem aos dados da literatura para $A = 2,17 \cdot 10^{-8}$ eV cm.¹⁷

Figura 3: Espectros (normalizados) de PL em função da temperatura para a camada de GaAs:C com $p = 2.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ depositada sobre GaAs(100). O pico de mais alta energia torna a dominar o espectro à medida que a temperatura vai aumentando.

3.3 – Crescimento e caracterização de camadas de GaAs:C em substratos de GaAs(311)A

3.3.1- Motivação

Como já foi descrito no capítulo anterior, o crescimento epitaxial sobre substratos (311)A recebe muita atenção devido às suas diversas propriedades interessantes, como transições ópticas mais intensas e baixa incorporação de impurezas residuais. Em adição, substratos na orientação (311)A permitem o uso do elemento Si como dopante do tipo p ou n (dependendo das condições de crescimento), o que abre a possibilidade de crescer dispositivos bipolares usando um único dopante. Apesar de vários trabalhos relatarem excelentes resultados com o uso do Si como dopante do tipo p, a rugosidade desses filmes é geralmente grande (ver Figura 4a) se comparada com uma camada do tipo n (Figura 4b) crescida no mesmo substrato. Isto ocorre pois, para conseguir uma dopagem do tipo p, a razão de fluxo dos elementos V/III deve ser mantida a mais baixa possível para permitir a incorporação dos átomos de Si nos sítios de As, o que pode eventualmente acabar prejudicando a morfologia da camada. Por outro lado, na dopagem do tipo n deve-se manter a razão V/III alta, o que aumenta a oferta de átomos de As na superfície (para forçar os átomos de Si a incorporarem nos sítios de Ga) e diminui a rugosidade da camada. Diversos trabalhos relatados na literatura descrevem o mesmo tipo de resultado, com as camadas do tipo p apresentando uma rugosidade muito superior à das camadas do tipo n.^{18, 19} Se em uma determinada estrutura (como uma junção p-i-n por exemplo) for necessário realizar o crescimento sobre uma camada do tipo p dopada com Si, esta acentuada rugosidade poderá constituir um sério problema, uma vez que ela influenciará a qualidade morfológica das camadas subseqüentes. Outro ponto negativo na dopagem do tipo p usando Si em GaAs(311)A reside no próprio caráter anfotérico deste dopante. Alguns trabalhos²⁰ relatam a mudança do caráter de camadas do tipo p para o tipo n quando submetidas a tratamentos térmicos (*annealing*) devido à mudança dos átomos de Si dos sítios de As para os sítios de Ga. Esta instabilidade pode causar limitações na construção de dispositivos que exijam altas temperaturas durante o processamento. Estes fatores levam a concluir que, em algumas aplicações, pode ser vantajoso explorar o uso de um dopante alternativo como o C em camadas crescidas sobre substratos de GaAs(311)A.

Figura 4: Imagens de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de duas camadas de GaAs:Si crescidas sobre substratos de GaAs(311)A sob diferentes razões de fluxo V/III. A razão foi de 1.2 em (a) e 11 em (b), dando origem à dopagem do tipo p e n, respectivamente. A escala de cinza e a rugosidade são, respectivamente, 100Å e 9Å em (a) e 5Å e 2Å em (b).

Nesta etapa, descrevemos um estudo completo sobre a incorporação do elemento carbono em camadas de GaAs crescidas sobre substratos (311)A. Os objetivos foram:

- a) determinar as eventuais diferenças nas propriedades ópticas e elétricas das camadas de GaAs:C crescidas sobre GaAs(100) e (311)A;
- b) explorar as qualidades do crescimento sobre substratos (311)A, porém usando o C como dopante e uma pressão de As_4 adequada para obter uma boa morfologia.

Crescemos dois conjuntos de amostras, variando em um deles a concentração de C e no outro a pressão de As_4 , como descrito a seguir.

3.3.2- Descrição das amostras

As amostras consistiam em camadas de GaAs de $1 \mu\text{m}$ de espessura dopadas com C e crescidas simultaneamente sobre substratos de GaAs(311)A e (100). Sempre antes do crescimento das camadas dopadas, uma super-rede de AlAs/GaAs e uma camada *buffer* não dopada de GaAs de 2000Å de espessura foram crescidas para conter a migração de impurezas do substrato. No primeiro conjunto, variamos em cada amostra a corrente aplicada ao filamento da célula de C (nos valores de 27, 28, 29 e 30A, como na etapa anterior) usando uma pressão de As_4 de $9 \cdot 10^{-6}$ Torr. No segundo conjunto, foram crescidas três amostras com diferentes pressões de As_4 ($0,8$, 2 e $5,4 \times 10^{-5}$ Torr) e

mesma concentração nominal de C (corrente no filamento igual a 29,5A). Em ambos os conjuntos, a taxa de crescimento do GaAs foi de 1MC/s.

3.3.3- Comparação da incorporação do C em camadas de GaAs(100) e (311)A

A Figura 5 mostra os resultados obtidos através de medidas de efeito Hall à temperatura ambiente para o primeiro conjunto de amostras. No gráfico **a** nota-se que as concentrações de buracos para as camadas crescidas sobre ambos os substratos são bem próximas, com valores levemente maiores para as camadas na orientação (311)A. À primeira vista, este resultado discorda do fato amplamente aceito de que as camadas crescidas sobre substratos de GaAs(311)A apresentam uma menor incorporação de impurezas, entre elas o C, em comparação com as camadas crescidas sobre substratos de GaAs(100). Todavia, esta propriedade se aplica exclusivamente quando a fonte dos átomos de C é composta por hidrocarbonetos presentes no gás residual da câmara de crescimento. Para que ocorra a incorporação do C por intermédio dos hidrocarbonetos, é necessário que haja uma reação dissociativa sobre a superfície da camada em crescimento de modo que os átomos ou moléculas ligados ao C sejam removidos. A estrutura de degraus da superfície (311)A torna esta reação mais lenta que na superfície (100), diminuindo a incorporação de C neste caso.²¹ Como a célula de dopante fornece predominantemente C na forma atômica,* estes átomos podem ser prontamente incorporados nos sítios de As disponíveis na superfície (311)A sem a necessidade de qualquer reação, como ocorre para os outros dopantes.

Para baixas concentrações de portadores, as amostras crescidas sobre (311)A mostraram valores levemente maiores que as amostras na orientação (100). Apesar da diferença não ser tão significativa (se considerarmos a incerteza da medida por efeito Hall), este comportamento poderia ser justificado por uma influência maior (em relação às camadas crescidas sobre GaAs(100)) da oferta de As sobre a incorporação de dopantes nas camadas crescidas sobre GaAs(311)A. A pressão de As₄ utilizada no crescimento foi baixa o bastante para fazer com que a superfície tivesse uma maior disponibilidade de átomos de Ga para efetuarem ligações com o C. Por outro lado, a superfície (100) é sempre terminada com átomos de As e, portanto, deve haver primeiro a incorporação de átomos de Ga para que os sítios disponíveis para a incorporação do C sejam criados, o que explica a menor incorporação (em comparação ao substrato (311)A) quando existe uma menor oferta do elemento dopante. A Figura 5b traz o gráfico da mobilidade em função da

* Moléculas de C₂ e C₃ podem ser geradas quando a célula opera em altíssimas temperaturas (>2400K), condição usada somente quando se necessita de concentrações acima de 10²⁰cm⁻³ (ver, por exemplo, a referência 3).

concentração de portadores para as amostras crescidas sobre os dois substratos. Nota-se que a tendência dos pontos é a mesma em ambos os casos, o que permite concluir que a dopagem com o elemento C proporciona as mesmas características elétricas para as camadas crescidas tanto sobre o substrato (311)A quanto no (100).

Figura 5: (a) Gráfico da concentração de buracos em função da corrente no filamento de grafite para camadas de GaAs:C crescidas simultaneamente sobre substratos de GaAs(311)A e (100). (b) Gráfico da mobilidade em função da concentração de buracos para as mesmas amostras.

3.3.4- Propriedades ópticas de camadas de GaAs(311)A dopadas com carbono

Como pode ser visto na Figura 6, as propriedades ópticas das camadas de GaAs:C crescidas sobre substratos de GaAs(311)A são muito parecidas com aquelas das amostras de referência crescidas simultaneamente sobre GaAs(100). A única diferença relevante é a presença mais marcante nas amostras menos dopadas da emissão na faixa de 1,50 a 1,51 eV que é relacionada com defeitos desconhecidos e geralmente chamada de emissões de Künzle-Ploog.²² Elas estão muito intensas no espectro de PL da camada não dopada e vão diminuindo à medida que a concentração de buracos vai aumentando.

Figura 6: Espectros de fotoluminescência de camadas de GaAs:C crescidas simultaneamente sobre substratos de GaAs(100) (à esquerda) e GaAs(311)A (à direita).

3.3.5- Características morfológicas e elétricas das camadas de GaAs:C crescidas com diferentes pressões de As₄

Nesta etapa discutiremos os resultados obtidos com o segundo conjunto de amostras, que consistiram em camadas de GaAs:C crescidas simultaneamente sobre substratos de GaAs(100) e (311)A usando valores diferentes da pressão de As₄. O objetivo deste estudo foi determinar a influência da pressão de As₄ sobre a incorporação do C nestas camadas e, posteriormente, verificar em qual valor de pressão obteríamos camadas com rugosidade reduzida e adequadamente dopadas. Primeiramente, verificamos a influência da pressão de As₄ sobre a incorporação do dopante através de medidas elétricas de efeito Hall à temperatura ambiente. A Figura 7 traz os gráficos mostrando os resultados das medidas.

Figura 7: Parte superior: gráfico da concentração de buracos em função da pressão de As₄ usada no crescimento de camadas de GaAs:C sobre substratos de GaAs(311)A e (100). Parte inferior: gráfico da razão entre as concentrações de buracos das camadas crescidas sobre os dois tipos de substratos.

O gráfico mostra que a concentração de buracos nas amostras crescidas sobre GaAs(100) não sofre uma influência significativa da pressão de As₄ empregada no crescimento, o que concorda com o que foi relatado na referência 4. Este é um resultado surpreendente pois os átomos de C são incorporados nos sítios de As e, portanto, a oferta destes átomos deveria desempenhar um papel fundamental na incorporação do dopante. A referência 4 sugere que esta propriedade esteja relacionada com a diferença entre as energias de ligação entre os átomos de Ga e C em relação aos átomos de As e C, favorecendo sempre a ligação Ga-C independentemente da disponibilidade do elemento As na superfície.

Por sua vez, as amostras crescidas sobre GaAs(311)A mostraram um decréscimo da concentração de buracos com o aumento da pressão de As₄. A diferença entre as concentrações para as amostras crescidas com as duas pressões mais altas do conjunto foi muito pequena, podendo ser associada à incerteza envolvida nas medidas de efeito Hall. Todavia, a amostra com a menor pressão de As₄ ($8 \cdot 10^{-6}$ Torr) apresentou uma concentração de buracos mais de 30% superior à da amostra crescida simultaneamente sobre o substrato (100). Esta maior concentração pode ser explicada novamente pela oferta de átomos de As na superfície do substrato de GaAs(311)A, que são átomos que competem com os de C para efetuarem a ligação com os átomos de Ga. A pressão utilizada nesta amostra foi baixa o bastante para que um grande número de átomos de C fossem incorporados na camada. Com o aumento da pressão de As₄, uma maior quantidade de átomos de As ficou disponível na superfície, ocupando parte dos sítios antes disponíveis para o C e reduzindo conseqüentemente a incorporação deste elemento e a concentração de buracos da camada. De fato, no capítulo 2 observamos a incorporação do Si no sítio do Ga para pressões maiores que $2 \cdot 10^{-5}$ Torr, indicando que nestas condições os átomos de As são numerosos na superfície. Portanto, para altas pressões de As a superfície (311)A se comporta de modo similar à (100) no que se refere à incorporação do C como dopante.

Para estudarmos as características morfológicas dessas camadas e verificarmos qual é a pressão de As₄ ideal de crescimento sobre substratos de GaAs(311)A, realizamos medidas de AFM nestas amostras, cujas imagens se encontram na Figura 8. A imagem **a** corresponde à amostra crescida com a mais baixa pressão do conjunto ($8 \cdot 10^{-6}$ Torr), que é um valor que poderia ser utilizado para obter a dopagem do tipo p com Si com substratos (311)A. De fato, esta imagem é semelhante à apresentada na Figura 4a, com uma acentuada rugosidade ($5,8 \text{ \AA}$) que mostra que a pressão de As₄ utilizada não foi alta o bastante para produzir uma condição de crescimento adequada. Na segunda imagem (Figura 8b) é possível verificar uma melhora significativa da morfologia, que apresenta uma rugosidade de apenas $1,9 \text{ \AA}$. Esta camada foi crescida com pressão de $2 \cdot 10^{-5}$ Torr, um valor no qual já haveria forte compensação caso o dopante utilizado fosse o Si ao invés do C. A última imagem (Figura 8c) corresponde à maior pressão de As₄ do conjunto e apresenta uma rugosidade levemente superior ($2,5 \text{ \AA}$) à da amostra anterior. É conhecido que o uso de uma alta pressão de As₄ prejudica a morfologia das camadas de GaAs, uma vez que o excesso de moléculas de As₄ adsorvidas na superfície diminui a migração dos átomos de Ga, reduzindo sua capacidade de encontrar os sítios mais adequados para minimizar a energia livre do sistema, aumentando portanto a rugosidade da superfície. Mesmo assim, estas imagens mostram que em termos morfológicos, é preferível optar pelo crescimento com excesso de As, já que a condição contrária causa uma rugosidade muito superior como mostram as Figuras 4a e 8a.

Figura 8: Imagens de AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) das três amostras de GaAs:C crescidas sobre substratos de GaAs(311)A. As pressões de As_4 utilizadas foram $0,8 \cdot 10^{-5}$ Torr em (a), $2 \cdot 10^{-5}$ Torr em (b) e $5,4 \cdot 10^{-5}$ Torr em (c). Na parte inferior de cada imagem se encontra um perfil da rugosidade de cada imagem. A rugosidade quadrática média é de $5,8\text{\AA}$ para (a), $1,9\text{\AA}$ para (b) e $2,5\text{\AA}$ para (c). A escala de cinza é de $25\text{\AA}$ para as três imagens.

Com as informações obtidas pelas imagens de AFM, concluímos que a faixa ideal de pressões de As_4 para o crescimento de camadas lisas de GaAs sobre substratos (311)A se encontra em torno de $2 \cdot 10^{-5}$ Torr, que corresponde à faixa de pressões na qual as camadas de GaAs:Si começam a ser compensadas (ou seja, o Si incorpora parte nos sítios de Ga e parte nos sítios de As) como já foi mostrado no capítulo anterior. O uso do elemento C como dopante permitiu a obtenção de uma alta concentração de buracos em toda a faixa de valores estudados, como mostraram as medidas de efeito Hall. Portanto, o carbono é um excelente candidato como dopante para aplicações específicas que demandam camadas do tipo p com baixa rugosidade crescidas em substratos na orientação (311)A.

Referências

- ¹ K. Saito, E. Tokumitsu, T. Akatsuka, M. Miyaychi, T. Yamada, M. Konagai e K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **64**, 3975 (1988).
- ² R. J. Malik, R. N. Nottenberg, E. F. Schubert, J. F. Walker e R. W. Ryan, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2661 (1988).
- ³ J. Nagle, R. J. Malik e D. Gershoni, *J. Crystal Growth* **111**, 264 (1991).

- ⁴ W. E. Hoke, P. J. Lemonias, P. S. Lyman, H. T. Hendriks, D. Weir and P. Colombo, *J. Crystal Growth* **111**, 269 (1991).
- ⁵ W. E. Hoke, P. J. Lemonias, D. Weir, H. T. Hendriks e G. S. Jackson, *J. Appl. Phys.* **69**, 511 (1991).
- ⁶ H. Wu and Z. Li, *J. Crystal Growth* **167**, 429 (1996).
- ⁷ R. J. Malik, J. Nagle, M. Micovic, R. W. Ryan, T. Harris, M. Geva, L. C. Hopkins, J. Vanderberg, R. Hull, R. F. Kopf, Y. Anand e W. D. Braddock, *J. Crystal Growth* **127**, 686 (1993).
- ⁸ “Quantum well lasers with carbon doped cladding layers grown by solid source molecular beam epitaxy”, Application note da EPI MBE products group, Maio (1994).
- ⁹ D. W. Schulte, S. Subramanian, L. Ungier, H. M. Yoo, U. Venkateswaran e J. R. Arthur, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1356 (1998).
- ¹⁰ S. Cho e E. K. Kim, *J. Crystal Growth* **226**, 240 (2001).
- ¹¹ M. Heiblum, E. E. Mendez e L. Osterling, *J. Appl. Phys.* **54**, 6982 (1983).
- ¹² H. D. Chen, M. S. Feng, P. A. Chen, K. C. Lin and J. W. Wu, *Jap. Journal of Applied Physics Part I* **33**, 1920 (1994).
- ¹³ J. Nagle, R. J. Malik e D. Gershoni, *J. Crystal Growth* **111**, 264 (1991).
- ¹⁴ D. Olego and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **22**, 886 (1980).
- ¹⁵ S. I. Kim, M. S. Kim, S. K. Min e C. Lee, *J. Appl. Phys.* **74**, 6128 (1993).
- ¹⁶ S. C. Jain, J. M. McGregor e D. J. Roulston, *J. Appl. Phys.* **68**, 3747 (1990).
- ¹⁷ S. Cho e E. K. Kim, *J. Crys. Growth* **226**, 240 (2001).
- ¹⁸ G. B. Galiev, V. E. Kaminskii, V. G. Mokerov e L. E. Velikhovskii, *Semiconductors* **35**, 415 (2001).
- ¹⁹ T. Ohachi, J.M. Feng, K. Asai, M. Uwani, M. Tateuchi, P.O. Vaccaro, K. Fujita, *Microelectronics Journal* **30**, 471 (1999).
- ²⁰ L. Pavesi, M. Henini, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 652 (1996).
- ²¹ B. Lee, S. S. Bose, M. H. Kim, A. D. Reed, G. E. Stillman, W. I. Wang, L. Vina and P. C. Colter, *J. Crystal Growth* **96**, 27 (1989).
- ²² H. Kunzel and K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 416 (1980).

Capítulo 4

Epitaxia por *droplets* de Ga

4.1 – Introdução

No capítulo 2 mostramos um estudo completo sobre o uso do Si como dopante em camadas de GaAs crescidas sobre substratos de GaAs(311)A. Nossos resultados confirmaram que, através da escolha adequada das condições de crescimento, é possível obter tanto a dopagem do tipo n quanto a do tipo p usando o Si. De fato, a principal vantagem desta técnica reside na possibilidade de construir dispositivos bipolares empregando apenas o elemento Si como dopante. Entretanto, camadas semicondutoras na orientação (311)A não possuem planos atômicos ortogonais de clivagem, o que constitui um problema para aplicações como lasers de emissão lateral, conforme será explicado no capítulo 5. Portanto, seria muito interessante o desenvolvimento de uma técnica de crescimento que permitisse o uso do Si também como dopante do tipo p em camadas na direção (100) que é a orientação mais utilizada na construção de dispositivos.

Partindo dos resultados obtidos na superfície (311)A, sabemos que uma superfície com uma alta população de átomos de Ga localizados nos degraus torna possível a incorporação do Si no sítio do As, produzindo camadas de GaAs do tipo p. Porém, como foi explicado no capítulo 2, as superfícies na orientação (100) são sempre terminadas com o elemento As em condições normais de crescimento, o que justifica o fato do Si ser exclusivamente um dopante do tipo n em camadas crescidas neste substrato. Se alterássemos radicalmente as condições de crescimento de modo que a superfície (100) fosse sempre rica em Ga, poderia eventualmente ser possível fazer com que os átomos de Si fossem incorporados nos sítios de As, gerando assim camadas do tipo p. Do ponto de vista termodinâmico isto não é impossível, visto que na técnica de crescimento LPE (*liquid-phase epitaxy*) realiza-se a dopagem do tipo p ou n usando apenas o Si em camadas crescidas sobre substratos (100).¹ A dificuldade de realizar o mesmo procedimento no crescimento MBE está em modificar corretamente a cinética do crescimento para manter a superfície rica em Ga e, mesmo assim, obter camadas com uma boa morfologia e ausentes de defeitos. Em 1971, A.Y. Cho abordou este problema² crescendo camadas de GaAs dopadas com Si em substratos (100) com uma condição de crescimento sempre rica em Ga (razão V/III menor que 1). As camadas crescidas desta forma mostraram um caráter tipo n com uma rugosidade muito elevada (devido ao acúmulo de átomos de

Ga), demonstrando que esta técnica era inviável. Há alguns anos, um trabalho pioneiro³ de nosso grupo de pesquisa teve sucesso na produção de camadas de GaAs do tipo p usando o Si em substratos de GaAs(100) através de um modo peculiar de crescimento. O processo consistiu na deposição de 10 camadas de Ga (juntamente com o Si) e na posterior exposição desta superfície rica em Ga ao fluxo de As, de forma a constituir 10 monocamadas de GaAs:Si. Este ciclo foi repetido centenas de vezes até que a espessura de 0,5µm fosse obtida. A amostra crescida desta forma apresentou um caráter do tipo p com uma concentração de buracos de $1,2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ mas com uma concentração nominal de átomos de Si de $4 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (conforme medido por efeito Hall em uma amostra de referência crescida em condições normais), apontando uma acentuada compensação. Porém, a mobilidade à temperatura ambiente foi de apenas 2,6 cm²/V.s, muito inferior à mobilidade típica de camadas do tipo p com esta faixa de concentração (entre 100 e 150 cm²/V.s). Este baixo valor de mobilidade pode ser associado aos defeitos estruturais presentes na amostra, como mostra a imagem de AFM da Figura 1a. Este modo de crescimento é regido pela criação e extinção de gotas de Ga metálico (chamadas pela literatura de *droplets*^{*}) formadas com a deposição deste elemento na ausência de As₄ que são as grandes responsáveis pela criação dos defeitos. O principal objetivo desta etapa da tese foi otimizar as condições desta modalidade de crescimento para obter camadas do tipo p com qualidades elétricas e morfológicas comparáveis às das amostras crescidas de forma convencional (ver Figura 1b), além de estudar a incorporação do Si nestas camadas. Para isto, realizamos primeiramente um estudo morfológico aprofundado sobre a formação e extinção dos *droplets*. Uma vez encontradas as condições de crescimento que conduziram a camadas com rugosidade reduzida, realizamos medidas elétricas e ópticas destas camadas e comparamos estes resultados com os das duas outras técnicas de dopagem já apresentadas nos capítulos anteriores.

^{*} Nesta tese, usaremos a palavra *droplets* (usual na literatura internacional) sempre que nos referirmos às gotas de Ga metálico.

Figura 1: Imagens ($2\mu\text{m}$ de lado) de AFM de amostras de GaAs:Si. Em (a) foi empregada a técnica de droplets de Ga (os parâmetros de crescimento estão descritos no texto). A escala de cinza da imagem abrange 80nm. A figura (b) traz uma imagem mostrando a superfície de uma amostra obtida com condições normais de crescimento. A escala de cinza neste caso é de apenas 15nm. As imagens estão orientadas de modo que a direção [01-1] esteja na horizontal.

4.2 – Descrição da técnica de crescimento

O crescimento MBE assistido por *droplets* de Ga foi estudado pela primeira vez por J. H. Neave e colaboradores⁴ através das oscilações do ponto especular do padrão do RHEED. A Figura 2 resume os resultados de sua experiência original, realizada através da deposição alternada de Ga e As sobre uma camada de GaAs(100) a uma temperatura de 530°C. O crescimento começa em condições normais, com o padrão RHEED mostrando uma reconstrução (2x4) típica de uma superfície rica em As. Quando o obturador do elemento Ga foi aberto, iniciaram-se as oscilações do padrão, caracterizando o crescimento bidimensional de camadas de GaAs. Quando o tempo atingiu 10s, o obturador da célula de As foi fechado, fazendo com que apenas os átomos de Ga incidissem na superfície. Neste momento, a intensidade do feixe caiu abruptamente e a reconstrução da superfície mudou para (4x2). No tempo de 15s, o obturador de As foi reaberto e o de Ga foi fechado, provocando oscilações no padrão RHEED que indicam novamente o crescimento de camadas bidimensionais de GaAs. O número destas oscilações foi proporcional à quantidade de Ga depositada no intervalo de tempo em que o obturador de As esteve fechado, mostrando que todo o Ga depositado foi de alguma forma acumulado sobre a superfície e posteriormente contribuiu para o crescimento das camadas de GaAs. Neave concluiu que este acúmulo se dava na forma de *droplets* tridimensionais que cobriam uma área pequena da superfície e serviam como reservatório de Ga. Baseado nesta hipótese e, principalmente, nas oscilações do RHEED induzidas pelo fluxo de As, Neave sugeriu que seria possível repetir este ciclo várias vezes e assim crescer camadas de GaAs de

Figura 2: Gráfico da intensidade do feixe especular do RHEED em função do tempo para o crescimento de GaAs, seguido da deposição de Ga na ausência de As, As na ausência de Ga e finalmente de GaAs em condições normais novamente. Figura extraída da referência 4.

boa qualidade através dos *droplets*. Alguns anos mais tarde,^{5,6} estudos avançados utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM, *scanning electron microscopy*) *in situ* e RHEED elucidaram o processo de formação dos *droplets*. Nestes trabalhos, descobriu-se que a primeira monocamada de Ga depositada na ausência de As cobre uniformemente a superfície, formando a reconstrução (4x2) típica de uma superfície rica em Ga (como já havia sido observado na experiência de Neave). As imagens de SEM mostraram que os átomos de Ga depositados sobre esta superfície não são capazes de formar outra camada contínua (devido à tensão superficial) e se agregam para formar os *droplets*, seguindo o modo de crescimento de Stranski-Krastanov. Quando as moléculas de As₄ incidem sobre a superfície rica em Ga, seu coeficiente de colagem é máximo (0,5 para as moléculas de As₄) e portanto ilhas de GaAs são nucleadas até formarem uma camada uniforme de GaAs. A partir deste ponto, os *droplets* de Ga agem como um reservatório, fornecendo uma nova camada uniforme de átomos de Ga que reagirão com as moléculas de As₄ e formarão novas camadas de GaAs. Este processo continua até que todo o material presente nos *droplets* seja consumido, o que é indicado pela supressão das oscilações do padrão RHEED. Repetindo várias vezes esta sequência de deposição, ou seja, interrupção do fluxo de As₄, deposição dos *droplets* de Ga e posterior deposição do As₄, é possível crescer camadas espessas de GaAs. A grande inovação da técnica de crescimento que propomos neste trabalho reside na dopagem destas camadas através da deposição do elemento Si juntamente com o Ga. Nesta condição, os átomos de Si sempre encontrarão uma superfície rica em Ga e terão uma maior probabilidade de serem incorporados no

sítio de As, produzindo camadas dopadas do tipo p.

Apesar de ser uma técnica promissora, o estudo da dopagem em epitaxia por *droplets* é extremamente complexo. Várias técnicas usualmente empregadas na caracterização de camadas dopadas (como o efeito Raman e a LVM – *infrared local vibration mode*) usadas para identificar os sítios de incorporação do átomo dopante exigem uma alta concentração de portadores, o que é difícil de ser obtido usando nossa modalidade de crescimento devido à acentuada compensação do dopante. Outro problema intrínseco deste tipo de crescimento é de ordem técnica e reside na necessidade de realizar centenas (ou até milhares) de acionamentos dos obturadores mecânicos das células de Ga, As e Si para cada amostra. Isto causa um grande desgaste destes componentes do sistema MBE, podendo causar a sua quebra precoce e demandar uma abertura não programada da câmara de crescimento para a devida manutenção. Assim, decidimos realizar um estudo sistemático desde os primeiros momentos do crescimento dos *droplets*, de modo a entendermos o processo e identificarmos os parâmetros que mais influenciam tanto na qualidade morfológica quanto elétrica das camadas.

4.3 – Características morfológicas das camadas crescidas por droplets

O primeiro passo para a otimização das condições de crescimento é compreender como ocorre a formação dos *droplets* pela deposição de uma certa quantidade de Ga na ausência de As. Para isso, crescemos uma sequência de 3 amostras constituídas de uma camada *buffer* de GaAs com espessura de 0,25 μ m (depositada a 570°C, para tornar lisa a superfície do substrato), seguida por uma camada de Ga metálico cuja espessura nominal depositada foi variada em cada amostra (10, 5 e 2 MC), com uma taxa de deposição de 0,6 MC/s numa temperatura de 520°C. As temperaturas empregadas no crescimento por *droplets* são geralmente mais baixas que as convencionais de maneira a reduzir a reevaporação do As, uma vez que não há um fluxo incidente para repor os átomos de As que são evaporados. A temperatura específica de 520°C foi escolhida por ser a mesma utilizada em nossa amostra pioneira crescida por *droplets* relatada na referência 3. Antes da deposição do Ga, o obturador da célula de As era fechado por 2s para reduzir a pressão residual deste elemento na câmara. As imagens obtidas por AFM se encontram na Figura 3. Pode-se observar que o material se acumula em grandes *droplets* distribuídos pela superfície, cujos tamanhos e formatos dependem claramente da quantidade de Ga depositada. Para a amostra com 10MLs de Ga (Figura 3c), os *droplets* são levemente ovais e orientados na direção [01-1]. Nas outras duas amostras com menores quantidades de Ga (Figura 3a e b) observa-se uma morfologia diferente e um buraco no centro de cada droplet. A origem da formação destes buracos está

relacionada com dois mecanismos: a reação dos átomos de Ga com as moléculas residuais de As₄ presentes na câmara de crescimento e a decapagem por fusão reversa⁷ (*melt-back etching*) da camada de GaAs. A fusão reversa ocorre devido a um desequilíbrio entre a composição do *droplet* depositado na fase líquida (Ga metálico, em nosso caso) e a composição da camada na fase sólida (GaAs). Este desequilíbrio faz com que a camada sólida perca átomos de As, resultando em uma decapagem desta camada na região coberta pelo *droplet*. Esta hipótese foi comprovada mergulhando as três amostras em ácido clorídrico (HCl), que tem a propriedade de remover da superfície apenas a fase metálica (Ga), deixando a matriz de GaAs intocada. Após este tratamento, as amostras com 2 e 5 MC de Ga não mostraram uma mudança significativa, enquanto a amostra com 10MC mudou drasticamente, como apresentado na Figura 3d que mostra buracos com uma profundidade média de 27Å cercados por anéis de 30Å de altura. Uma vez que os anéis não foram retirados pelo ácido, podemos concluir que eles são constituídos por GaAs formado pela reação dos *droplets* de Ga com o As₄ residual da câmara. A formação dos buracos debaixo dos *droplets* torna patente a ocorrência da decapagem da camada *buffer* de GaAs pelo Ga metálico depositado. O As residual da câmara reage primeiro nas bordas de cada *droplet*, formando os anéis de GaAs e deixando o Ga líquido no centro dos *droplets*, o que aumenta a decapagem do GaAs nesta região. Quando os *droplets* são grandes, este efeito não é visível pois os buracos são encobertos pelos próprios *droplets* de Ga líquido. Todavia, quando os *droplets* são pequenos (como nas Figuras 3 a e b) o As residual consegue transformar uma fração grande de seu volume em GaAs, fazendo com que a pequena quantidade de Ga líquido remanescente em seu centro seja rebaixada conforme ocorre a fusão reversa.

Podemos tirar duas conclusões desta etapa. Depositando poucas monocamadas de Ga, obtém-se *droplets* menores que talvez possam ser extintos de forma mais eficiente na presença de As. Este é um ponto chave neste estudo, pois qualquer acumulação de Ga que não reaja com o As trará defeitos que poderão prejudicar a qualidade das camadas. Também conclui-se que, quanto maior o número de camadas de Ga depositadas sem fluxo de As, maiores podem ser os efeitos da fusão reversa na superfície, podendo esta ser uma outra origem de defeitos. Quando a Figura 1a é comparada com as Figuras 3a-c, fica evidente que a rugosidade final da amostra dopada está relacionada com o surgimento dos *droplets* de Ga metálico. Portanto, o conhecimento da formação e evolução destes *droplets* em função dos principais parâmetros de crescimento torna-se fundamental para podermos minimizar a rugosidade final das camadas dopadas de maneira que elas possam ter alguma aplicação.

a

b

c

d

Figura 3: Imagens de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de uma superfície de GaAs(100) sobre a qual foram depositadas (a) 2 MC, (b) 5MC, (c) 10 MC de Ga a 520°C sem a incidência de fluxo de As_4 . Em (d) encontra-se a imagem da mesma amostra mostrada em (c) após a imersão em HCl. A escala de cinza abrange 120nm, 30nm, 15nm e 50nm em (a), (b), (c) e (d), respectivamente. A direção [01-1] é da esquerda para a direita em todas as imagens.

O estudo seguinte teve como objetivo entender o comportamento dos *droplets* de Ga quando expostos ao fluxo de As_4 , que é a etapa que os extingue e efetivamente forma as camadas de GaAs. Para todas as amostras, após o crescimento de uma camada *buffer* de $0,25 \mu\text{m}$ de espessura, depositamos uma quantidade de 10MC de Ga e expusemos cada amostra ao fluxo de As durante tempos diferentes (equivalente à deposição de 2,5, 5, 7,5 e 50MC de arsênio) para investigar a influência da quantidade deste elemento sobre o formato dos *droplets*. A Figura 4 apresenta as

Figura 4: Imagens de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de uma superfície de GaAs(100) sobre a qual foram depositadas 10MC de Ga com a posterior deposição de As₄ correspondente a: (a) 2,5MC, (b) 5MC, (c) 7,5MC e (d) 50MC de arsênio. A escala de cinza é de 100nm em (a) e 50nm em (b), (c) e (d). A direção [01-1] corresponde à horizontal das imagens. Em (e) e (f) estão os gráficos da intensidade do ponto especular do RHEED em função do tempo adquiridos durante o crescimento das amostras das imagens (a) e (d), respectivamente. Na parte inferior dos gráficos encontra-se um diagrama da seqüência de abertura dos obturadores de Ga e As₄.

imagens de AFM destas amostras juntamente com as curvas de oscilação do padrão RHEED adquiridas durante o crescimento para os dois casos extremos. Para a primeira das amostras apresentadas (deposição de 2,5MC de As), a imagem de AFM não mostrou diferenças significativas em relação às amostras anteriores sem exposição alguma ao As (como a da Figura 3c). No entanto, a oscilação do padrão RHEED no intervalo de tempo durante o qual a célula de As ficou aberta acusou claramente a formação de, pelo menos, 2MC de GaAs. Esta quantidade de As não foi suficiente para alterar significativamente o aspecto dos *droplets*, mas permitiu formar camadas de GaAs uniformemente distribuídas pela superfície. A mudança do formato dos *droplets* fica clara a partir da deposição de 5MC de As (Figura 4b) que leva a um formato dos *droplets* similar àquele registrado na Figura 3b, na qual houve um consumo parcial dos *droplets* pelo As residual da câmara. Quando a superfície de Ga foi exposta ao fluxo de As₄ por tempos mais longos, seu aspecto não mudou substancialmente, como ilustram as Figuras 4 c e d. A Figura 4d mostra a imagem da amostra que recebeu cinco vezes mais moléculas de As₄ que o necessário para converter todo o Ga em GaAs. Apesar da maior oferta de As, as oscilações do RHEED acusaram a formação de apenas 8MC de GaAs, o que permite concluir que possivelmente o equivalente a 2MC de GaAs foi utilizada para formar as estruturas tridimensionais (que, portanto, não contribuem para a oscilação do padrão RHEED) de GaAs observadas nas imagens por AFM. A formação destas estruturas pode ser associada à reação direta do As (seja ele proveniente do fluxo ou do gás residual da câmara) com as bordas dos *droplets* de Ga, como ilustra a Figura 5. No centro dos *droplets*, o crescimento de GaAs fica limitado pela difusão do As através de toda a gota de Ga. Nas bordas, no entanto, a taxa de crescimento é mais alta, o que justifica o formato aproximadamente circular destas estruturas. Uma explicação diferente (porém complementar) para a formação destes anéis foi proposta por Blossley e Lorke⁸ e está relacionada à uma instabilidade da forma do *droplet* (governada pela energia livre interfacial entre sistemas com diferentes fases), que assume um formato de anel durante a formação das camadas bidimensionais e, portanto, gera defeitos com o mesmo formato.

Nossos resultados indicam que a rugosidade da superfície de camadas crescidas por *droplets* é causada pela decapagem local das camadas de GaAs inferiores e pela formação de estruturas tridimensionais de GaAs nas bordas dos *droplets*. Quando centenas de ciclos são repetidos, cada novo ciclo alisa parcialmente a superfície anterior e também introduz novos defeitos estruturais, conduzindo a uma superfície final com os defeitos e buracos ilustrados na Figura 1a. Portanto, podemos esperar que a redução do tamanho dos *droplets* formados em cada

Figura 5: Ilustração esquemática da cristalização do droplet de Ga. Em (a) está ilustrada a dinâmica do processo, mostrando as regiões de crescimento preferencial do GaAs (que formam as estruturas em forma de anel) e a ocorrência da fusão reversa. Em (b), encontra-se um esquema após todo o droplet de Ga ter sido consumido, deixando para trás as ilhas 3D em forma de anel e a cratera causada pelo processo de fusão reversa.

ciclo contribuiria para a obtenção de uma superfície mais lisa. Uma vez que este parâmetro depende fortemente da quantidade de material depositado e de sua capacidade de difundir sobre a superfície, este objetivo pode ser alcançado depositando uma menor quantidade de camadas de Ga em cada ciclo (o que já foi estudado na etapa anterior) ou então diminuindo a temperatura do substrato. A redução da temperatura de crescimento pode apresentar algumas vantagens no estágio da formação dos *droplets*: eles devem ser menores, mais numerosos e com uma distribuição espacial mais homogênea na superfície. Estas características são decorrentes do menor comprimento de difusão dos átomos de Ga em baixas temperaturas que privilegia a formação de *droplets* menores e mais numerosos, uma vez que os átomos não possuem mobilidade suficiente para atingir um droplet específico e aumentar seu tamanho. Além disso, a decapagem decorrente da fusão reversa é menos eficiente em baixas temperaturas, o que deve diminuir consideravelmente a profundidade dos defeitos. Estas características foram confirmadas através de um conjunto de amostras no qual depositamos 10 MC de Ga na ausência de fluxo de As_4 com diferentes temperaturas do substrato (515, 400 e 300°C). Os histogramas do raio e da altura dos *droplets* em cada amostra foram construídos através da análise de imagens de AFM e estão representados na Figura 6. Observa-se uma redução do tamanho dos *droplets* acompanhada de um aumento na sua densidade conforme a temperatura do substrato é reduzida. As imagens por AFM em destaque na Figura 6a mostram que

Figura 6: Histogramas de (a) altura e (b) raio dos droplets depositados com diferentes temperaturas do substrato (300, 400 e 515°C). Em (a), encontram-se destacadas as imagens de AFM (5 μm de lado) de cada uma das amostras a partir das quais os histogramas foram construídos. A escala de cinzas corresponde a 50, 100 e 150 nm para as imagens da esquerda para a direita.

na temperatura de 300°C os *droplets* são bem pequenos, inferiores mesmo àqueles obtidos com a deposição de 2MC de Ga na Figura 3a. Mesmo assim, não é possível observar a presença de qualquer estrutura circular de GaAs ou mesmo um buraco no centro dos *droplets*, confirmando que o uso de uma menor temperatura do substrato reduz de modo eficiente a decapagem por fusão reversa.

Até agora tentamos compreender os mecanismos da formação dos defeitos criados pela presença dos *droplets* apenas em um ciclo de deposição. Como já foi explicado anteriormente, este modo de crescimento exige que centenas de ciclos sejam repetidos para que uma camada de espessura razoável seja obtida. Para verificar a morfologia final da superfície após a repetição de um grande número de ciclos de Ga e As, um último conjunto de camadas de GaAs com 0,5µm de espessura foi crescido combinando as melhores condições de crescimento estudadas até agora. Neste conjunto realizamos a dopagem das camadas depositando o Si sempre no mesmo ciclo do Ga, com uma concentração nominal de $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, para podermos também investigar (na próxima etapa, através de medidas ópticas e elétricas) o comportamento da incorporação do Si em função de cada uma das condições de crescimento. Analisando os resultados da etapa anterior, verificamos que o emprego de um número reduzido de camadas de Ga por ciclo deve produzir camadas com rugosidade menor. Em adição, o uso de uma temperatura baixa do substrato deve produzir *droplets* pequenos e sem o efeito da fusão reversa, o que também deve contribuir para a melhoria da morfologia das camadas. A primeira amostra foi crescida repetindo 900 vezes o ciclo de 2MC de Ga (depositado juntamente com o Si) e 4s de exposição ao As₄ a uma temperatura de 300°C. O obturador da célula de As₄ ficou fechado por 2s antes de cada ciclo de modo a reduzir a pressão de As₄ residual na câmara. A Figura 7a mostra que a superfície desta amostra ficou bastante rugosa. De fato, o uso de uma baixa temperatura do substrato limita a mobilidade dos átomos na superfície, o que é benéfico na fase de criação dos *droplets*, pois estes assumem um tamanho reduzido e ficam distribuídos na superfície de modo uniforme. Por outro lado, a mobilidade reduzida dos átomos favorece o crescimento tridimensional do GaAs, uma vez que os átomos de Ga não são capazes de migrar por distâncias longas o bastante para suavizar a superfície. Como consequência, ilhas tridimensionais de GaAs são formadas preferencialmente nas locações dos *droplets* de Ga, conduzindo a uma elevada rugosidade. Portanto, a melhor maneira de reduzir a formação de defeitos é aumentando a temperatura do substrato, de modo a reestabelecer a mobilidade dos átomos de Ga, e formar *droplets* pequenos de Ga em cada ciclo de forma a diminuir a formação de defeitos por fusão reversa e tornar eficiente a sua extinção. Para verificar esta possibilidade, crescemos mais duas amostras usando 520°C para a temperatura do substrato. A primeira amostra teve os mesmos parâmetros de crescimento que a amostra analisada acima (2MC de Ga+Si com 4s de exposição ao As₄). A segunda amostra foi crescida através da modalidade MEE (*migration-enhanced epitaxy*) na qual deposita-se uma única monocamada de Ga seguida de uma monocamada de As. Na verdade, este é um caso limite de nossa técnica de crescimento, na qual a quantidade de Ga é reduzida ao mínimo com o objetivo de não formar os *droplets*. Esta técnica já é conhecida por produzir camadas de excelente qualidade cristalina e morfológica mesmo com o

crescimento ocorrendo em baixas temperaturas. O diferencial de nossa amostra em particular foi o fato de depositarmos o Si juntamente com o Ga. Esta possibilidade nunca havia sido antes explorada, sendo que apenas a referência 9 traz uma citação (não publicada) de que isto já foi tentado, mas sem explicitar resultados ou condições de crescimento. Para crescer uma camada de 0,5 μm de GaAs por MEE, repetimos 1800 vezes o ciclo de 1MC de Ga (+silício) alternado com 1MC de arsênio. As imagens de AFM destas duas amostras se encontram na Figura 7. A amostra crescida com 2MC de Ga mostra uma superfície com alguns defeitos e pequenos buracos, mas com uma rugosidade muito inferior àquela das camadas espessas anteriores. Isto prova que o uso de uma menor quantidade de Ga é uma estratégia efetiva que torna a extinção dos *droplets* muito eficiente e reduz o efeito da fusão reversa. Por sua vez, a amostra crescida por MEE, mostrada na Figura 7c, apresenta uma superfície lisa a nível atômico sem a presença de qualquer defeito, confirmando que este modo de crescimento é o ideal para obter camadas lisas. No estudo que será descrito a seguir, verificamos o caráter da dopagem nestas camadas através de medidas elétricas e ópticas.

Figura 7: Imagens por AFM ($2\mu\text{m}$ de lado) das camadas de GaAs(100):Si de $0,5\mu\text{m}$ de espessura crescidas sob diferentes condições. Em (a), foi repetido 900 vezes o ciclo de deposição de 2MC de Ga (e silício) seguidas de 4s de exposição ao fluxo de As_4 , com o substrato a 300°C . Em (b), foram utilizadas as mesmas condições de (a), exceto pela temperatura do substrato que foi de 520°C . Em (c), foi empregada a técnica MEE, na qual foi repetido 1800 vezes o ciclo de 1MC de Ga (e Si) seguido de 1MC de As_4 . Em todas as amostras, a quantidade de Si depositada nominalmente foi de $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A escala de cinza é de 70nm em (a) e 20nm em (b) e (c). Abaixo de cada imagem se encontra o perfil de alturas ao longo da linha branca desenhada nas imagens.

4.4 – Propriedades elétricas e ópticas das camadas de GaAs:Si obtidas via droplets de Ga

O estudo realizado até agora a respeito da morfologia das camadas obtidas por *droplets* de Ga otimizou as condições deste tipo de crescimento de tal maneira que as amostras apresentassem um número mínimo de defeitos estruturais com o menor tamanho possível. O trabalho que será descrito a seguir teve como objetivo investigar a incorporação do dopante (Si) durante o crescimento de camadas de GaAs pela técnica de *droplets* e conferir para quais das condições analisadas anteriormente as camadas possuem as melhores propriedades elétricas e ópticas. Todavia, antes de começar com a fase de dopagem destas camadas, é importante ter certeza da boa qualidade, tanto óptica quanto elétrica, das camadas maciças obtidas por esta técnica na ausência de qualquer dopante intencional. Para isso realizamos medidas de PL de uma camada epitaxial de GaAs de 0,5 μ m obtida em condições normais e de uma camada da mesma espessura crescida pela técnica de *droplets* (similar à amostra da Figura 1a, com 180 ciclos constituídos por 10 MC de Ga e 15 segundos de exposição ao fluxo de As₄). Pudemos constatar que os dois espectros eram muito parecidos, tanto ao nível da energia das emissões detectadas, quanto de suas intensidades e FWHM, confirmando que, de fato, a técnica de *droplets* fornece camadas de GaAs com boa atividade óptica. A nível elétrico, medidas de efeito Hall realizadas nestas duas amostras indicaram uma concentração de portadores abaixo do limite de detecção do sistema, demonstrando que os eventuais defeitos pontuais ou macroscópicos introduzidos pela técnica de *droplets* não levam a camadas eletricamente ativas.

Para iniciar o estudo das camadas de GaAs obtidas por *droplets* e dopadas com Si, crescemos um conjunto de amostras no qual depositamos uma mesma quantidade de dopante durante o ciclo do Ga usando várias condições de crescimento analisadas na fase de otimização morfológica das camadas, conforme indicado na Tabela 1. Todas estas amostras foram crescidas sobre um substrato de GaAs(100) *epi ready* semi-isolante que recebeu uma camada *buffer* de GaAs de 2000Å de espessura crescida em condições normais. Em cada ciclo, após a exposição da amostra ao fluxo de As₄, uma interrupção de 2s era efetuada (todos os obturadores ficavam fechados) a fim de reduzir a pressão residual de As₄ na câmara de crescimento. O número de ciclos repetidos em cada amostra foi calculado para que todas as camadas tivessem 3000Å de espessura. As amostras 2300 e 2301 foram crescidas com ciclos contendo 2 e 1 MC de Ga e uma exposição ao As₄ durante 8 e 2s, respectivamente. A fim de determinar a concentração nominal de Si, crescemos uma amostra de referência (2302) por MBE nas condições usuais, nas quais cada átomo de Si incorporado na amostra dá origem a um elétron livre. Isto permite a determinação da concentração dos portadores

livres (e, portanto, uma boa aproximação do número de átomos de Si depositados em cada amostra) apenas com uma medida de efeito Hall. A amostra 2303 tentou reproduzir as condições usadas no crescimento da amostra descrita no artigo publicado³ por nosso grupo alguns anos atrás usando ciclos de 10MC de Ga alternados com uma exposição ao fluxo de As₄ durante 15s. A amostra 2304 foi crescida por MEE, com o dopante Si sendo depositado no mesmo ciclo que o Ga. Em todos os casos, a temperatura do substrato foi de 520°C durante a deposição das camadas obtidas por *droplets* e a pressão de As₄ foi mantida em 6×10^{-6} Torr, que corresponde a um fluxo de átomos de aproximadamente 2MC/s. A taxa de deposição do Ga foi de 1MC/s.

Amostra	Quantidade de Ga/ciclo (MC)	Quantidade de As/ciclo (s) e [MC]	Seqüência dos obturadores
2300	2	8s [16 MC]	
2301	1	2s [4 MC]	
2302 (referência)	-	-	
2303	10	15s [30 MC]	
2304 (MEE)	1	0,5s [1 MC]	

Tabela 1: Resumo dos parâmetros de crescimento usados nas amostras 2300 a 2304.

A Tabela 2 traz um resumo dos resultados obtidos através de medidas de efeito Hall à temperatura ambiente. Todas as amostras crescidas apresentaram diferentes níveis de dopagem do tipo n (ao contrário do que era esperado). A amostra de referência 2302 revelou a presença de uma densidade de elétrons da ordem de $5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ que significa que aproximadamente $5,5 \times 10^{18}$ átomos de Si são nominalmente depositados por cm^3 em todas as camadas das amostras 2300-2304. O valor da mobilidade obtido para a amostra 2302 indica que a amostra é de boa qualidade, como era de se esperar com as condições normais de crescimento utilizadas. A amostra 2303, crescida com ciclos de 10 MC de Ga, apresentou uma concentração de elétrons mais de duas vezes menor que a amostra de referência, sendo que a mobilidade seguiu a mesma tendência. Vale lembrar que esta amostra é nominalmente idêntica à amostra crescida alguns anos atrás e que havia apresentado uma dopagem do tipo p. À medida que o número de monocamadas de Ga depositadas por ciclo vai diminuindo, a concentração de elétrons também diminui, apontando para uma compensação cada vez maior das camadas. Para a amostra de MEE, obtemos o menor valor de portadores e mobilidade. Esta compensação significa que cada vez menos átomos de Si são incorporados no sítio do Ga (deixando de fornecer um elétron ao cristal), como desejado, mas mesmo assim não foi possível inverter o caráter elétrico da camada. Em nosso modelo inicial³ usado para interpretar o caráter p da amostra obtida pelo crescimento via *droplets*, a presença de defeitos pontuais era necessária para justificar a formação do complexo Si-X (constituído por um átomo de Si no sítio do As e uma vacância de Ga, $\text{Si}_{\text{As}}\text{-V}_{\text{Ga}}$) responsável pela dopagem do tipo p medida naquela época. Porém, é a camada crescida por MEE que apresenta a maior compensação, o que parece contradizer este modelo, uma vez que a técnica MEE é conhecida por providenciar camadas de alta qualidade cristalina.

Amostra	Tipo de portadores	Concentração de portadores (cm^{-3})	Mobilidade (cm^2/Vs)
2300	elétrons	8,86E17	582
2301	elétrons	1,58E18	834
2302 (ref.)	elétrons	5,50E18	1232
2303	elétrons	2,32E18	542
2304	elétrons	2,47E17	97

Tabela 2: Concentração, mobilidade e tipo de portadores obtidos através de medidas de efeito Hall à temperatura ambiente.

Para analisarmos as propriedades ópticas destas camadas e verificarmos a consistência dos resultados das medidas elétricas, realizamos medidas de fotoluminescência a 1,4K. Todos os

espectros apresentados na Figura 8 possuem emissões em 1,514 e 1,493 eV que estão relacionadas com as transições excitônicas associadas a um doador e ao carbono, respectivamente. A amostra de referência 2302 apresenta um espectro típico de uma camada dopada do tipo n, com uma banda larga acima do *gap* do GaAs e uma energia de Fermi da ordem de 1,58 eV. Todos os outros espectros possuem uma banda larga abaixo da energia do *gap* do GaAs, típica de uma banda de impurezas ou de um gás de buracos. Podemos constatar que a energia do máximo desta banda varia de amostra para amostra e vai se deslocando para os valores de mais baixa energia à medida que a concentração de elétrons nas camadas vai diminuindo (a compensação vai aumentando). Este sinal não pode vir de um gás de buracos, uma vez que todas as amostras possuem um caráter n

Figura 8: Espectros de PL das amostras 2300-2304. As medidas foram feitas a 1,4K com potência de excitação de 15mW.

predominante. Por outro lado, recombinações ópticas assistidas por impurezas ou complexos costumam possuir uma energia bem específica e não podem ser a origem do sinal detectado, que varia consideravelmente (mais de 50 meV) em função das condições de crescimento. Uma banda de impureza, por sua vez, pode ter um sinal de PL mais largo mas também não costuma se deslocar muito em energia. Portanto, os espectros de PL confirmam a complexidade do processo de dopagem no caso do crescimento por *droplets* e parecem ressaltar o fato de que a dopagem não pode ser reproduzida de maneira consistente. De fato, usando duas vezes as mesmas condições de crescimento (da amostra 2300), obtivemos resultados de medidas de efeito Hall e de PL bem diferentes (a primeira amostra possuía 1.10^{18} buracos por cm^3 e um pico de PL centrado em 1,42eV, enquanto a segunda apresentou $8,8.10^{17}$ elétrons por cm^3 e um pico de PL em 1,47eV), indicando que a dopagem parece depender criticamente de alguns fatores que não são completamente controláveis.

Para tentarmos melhorar as propriedades elétricas deste tipo de camada, investigamos a possibilidade de depositar o dopante em momentos diferentes do ciclo básico (não sempre junto com o Ga) para eventualmente aumentar sua incorporação no sítio do As (i.e. para que ele se ligue ao Ga). Porém, como o crescimento de um grande número de camadas espessas poderia provocar a quebra de um obturador (dois já quebraram nos últimos dois anos), optamos por crescer camadas com dopagem planar (delta) obtida pela técnica dos *droplets*. Crescemos um conjunto de sete amostras, variando a condição de deposição das camadas delta de Si para analisar e melhor entender a incorporação do dopante no cristal de GaAs. As cinco primeiras amostras eram constituídas por cinco camadas delta contendo cada uma nominalmente $3,0 \times 10^{12}$ átomos de Si por cm^2 separadas por 500Å de GaAs não dopado crescido em condições normais. Duas outras amostras foram também crescidas para atuarem como referências do tipo n e p, sendo crescidas em condições normais com 5 camadas delta de Si e C (5×10^{11} átomos de C por cm^2 em cada delta) respectivamente. A Figura 9 apresenta um esquema genérico do crescimento de cada uma destas amostras. Para a realização das camadas delta, o crescimento do GaAs era interrompido e a sequência de obturadores executada conforme indicado na Tabela 3. A quantidade de Ga usada em cada ciclo foi 1 MC, uma vez que nosso estudo anterior a respeito das propriedades morfológicas e elétricas de amostras crescidas por esta técnica mostrou que este valor gerava o menor número de defeitos estruturais e a maior compensação elétrica da amostra. Antes da deposição de cada camada delta, o fluxo de As_4 era cortado durante 2s de modo a reduzir a pressão de As_4 residual na câmara de crescimento. Uma camada de GaAs não dopado de 500Å de espessura foi crescida acima do último delta de cada amostra. Todos os crescimentos foram realizados com uma temperatura do substrato de 520°C. Em três das amostras crescidas por *droplets*, variamos o momento da

deposição do Si (antes, durante e depois da camada de Ga). Nas duas outras amostras variamos o tempo de exposição desta superfície rica em Ga ao fluxo de As_4 . Fizemos os contatos elétricos nas amostras usando a configuração de van der Pauw e realizamos medidas de efeito Hall à temperatura ambiente que forneceram a concentração bidimensional de portadores correspondente à soma dos

Figura 9: Esquema geral das amostras crescidas nesta etapa. As linhas pontilhadas indicam as camadas de dopagem delta.

cinco planos de dopagem delta presentes em cada amostra. Como pode ser visto na Tabela 4, todas as amostras apresentaram um caráter do tipo n, contrariando mais uma vez nossas expectativas. Duas delas exibiram percentuais de compensação significativos: a amostra 2501 (Si depositado antes do Ga) e a 2504 (Si depositado junto com o Ga, sem exposição ao As_4). Estes dois resultados indicam que o grau de compensação está relacionado com a exposição da camada de Ga ao fluxo de As_4 . Na amostra 2501, os átomos de Si foram depositados diretamente sobre a superfície de GaAs sem a presença de um fluxo de As_4 . Esta é uma condição que dá mais chance ao dopante de ser incorporado em um sítio de As no qual ele atua como um aceitador e aumenta portanto a compensação. A deposição de IMC de Ga sobre esta superfície fez com que todo o As depositado na fase seguinte reagisse quase que imediatamente, minimizando sua reação com o Si (o que poderia fazer com que alguns destes átomos mudassem dos sítios de As para os sítios de Ga). Já na amostra 2504, a camada de GaAs foi imediatamente depositada sobre a superfície rica em Ga, resultando em um efeito parecido, ou seja, não havia átomos de As suficientes para realizar ligações com os de Si. As outras amostras apresentaram compensações em torno de 7%, um valor abaixo do erro experimental envolvido em medidas de efeito Hall na configuração de van der Pauw (estimado em aproximadamente 10%).

Amostra	Seqüência dos obturadores durante o delta de Si	Observação
2501	<p>Ga As Si </p>	Deposição do Ga após o Si
2502	<p>Ga As Si </p>	Deposição do Ga e Si simultaneamente
2503	<p>Ga As Si </p>	Deposição do Si após o Ga
2504	<p>Ga As Si </p>	Deposição do Si junto com o Ga, sem exposição ao As ₄
2305	<p>Ga As Si </p>	Deposição do Si junto com o Ga, com 5MC de exposição ao As ₄
2506	Crescimento convencional com dopagem delta de Si	Referência tipo n
2507	Crescimento convencional com dopagem delta de C	Referência tipo p

Tabela 3: Seqüência (ao longo do tempo) da abertura e do fechamento dos obturadores durante o crescimento das camadas delta de Si usando a técnica de droplets.

Amostra	Concentração (10^{13} cm^{-2})	Δ_{ref} (%)	tipo de portador
2501	1,1	-21	elétrons
2502	1,3	-7	elétrons
2503	1,3	-7	elétrons
2504	0,9	-35	elétrons
2505	1,5	+7	elétrons
2506	1,4	0	elétrons
2507	0,22	-	buracos

Tabela 4: Concentração e tipo de portadores obtidos através de medidas de efeito Hall à temperatura ambiente. Δ_{ref} é a variação percentual da concentração de elétrons de cada amostra em relação à amostra de referência 2506 ($\Delta_{\text{ref}} = [n_{\text{amostra}} - n_{\text{ref}}]/n_{\text{ref}}$).

A caracterização óptica das amostras foi feita através de medidas de fotoluminescência e é resumida na Figura 10. Todos os espectros possuem emissões em torno de 1,516 e 1,493 eV que estão relacionadas com as transições associadas ao éxciton livre do GaAs e ao éxciton ligado ao carbono. A amostra de referência 2506 apresenta um espectro típico de uma série de camadas delta do tipo n,¹⁰ com uma banda acima do *gap* do GaAs e uma energia de Fermi da ordem de 1,52eV. Isto indica que os átomos de Si foram incorporados no sítio de Ga, como esperado para as condições normais de crescimento adotadas neste caso. As amostras 2501 a 2505 mostram espectros com forma similar ao da amostra de referência, com diferentes energias de Fermi decorrentes das diferentes concentrações de portadores detectadas nas medidas de efeito Hall. Porém o resultado mais significativo é que nenhuma das amostras apresentou uma banda similar à presente na amostra 2507 (referência do tipo p), comprovando que não há nenhum indício de dopagem do tipo p nestas amostras.

Figura 10: Espectros de PL das amostras 2501-2507. As medidas foram feitas a 1,4K com potência de excitação de 0,12 mW.

Todas as medidas elétricas e ópticas apresentadas neste capítulo levam à conclusão de que, apesar de termos camadas crescidas por *droplets* com morfologia otimizada, suas propriedades elétricas não são boas para aplicações em dispositivos. Além de não ter sido possível produzir camadas do tipo p como esperado, também não fomos capazes de reproduzir resultados anteriores, o que demonstra a falta de confiabilidade da técnica. A compensação detectada parece estar ligada a vários fatores como o tempo de exposição ao fluxo de As_4 , o número de monocamadas de Ga depositadas por ciclo e a presença de defeitos macroscópicos ou pontuais gerados pela técnica em si. Todavia, o estudo detalhado apresentado aqui revela que é a técnica MEE que leva à maior compensação, sendo que ela é conhecida por fornecer camadas com excelente qualidade cristalina.

Além disso um recozimento posterior, durante uma hora a 580°C no sistema MBE, de todas as amostras crescidas por *droplets* não modificou as propriedades elétricas ou ópticas das camadas, apontando para uma estranha estabilidade térmica dos defeitos presentes nas amostras. Por ser muito complexo e não reprodutível, o processo de dopagem por esta técnica não será usado no resto desta tese para o estudo de alguns dispositivos. De qualquer forma, acreditamos que todo este estudo possa ser válido na compreensão de mecanismos como a incorporação de dopantes ou a criação de defeitos em MBE. Algumas publicações acerca deste nosso trabalho foram realizadas,^{11,12,13} o que demonstra o interesse da comunidade na abordagem de novas técnicas de crescimento e dopagem por MBE. Além disso, a literatura recente está repleta de aplicações diversas dos mecanismos de formação e extinção de *droplets*, como pode ser verificado nas referências 8, 14, 15 e 16. Outro resultado muito interessante deste trabalho foi a obtenção de buracos com distribuição homogênea e em grande densidade pela superfície. A criação de buracos similares a estes foi relatada nas referências 17 e 18, nas quais foi usado um complexo procedimento envolvendo AsBr₃ para realizar a decapagem. Os buracos criados desta forma serviram como centros para a criação de conjuntos de pontos quânticos, que têm a vantagem de apresentar transições mais estreitas em relação aos pontos quânticos isolados. Estes são alguns dos exemplos de como parte dos resultados deste capítulo pode ser aplicada em futuras pesquisas.

Referências

- ¹ Y. K. Ha, C. Lee, J. E. Kim, H. Y. Park, S. B. Kim, H. Lim, B. C. Kim e H. C. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **36**, 42 (2000).
- ² A. Y. Cho e I. Hayashi, *Met. Trans.* **2**, 777 (1971).
- ³ A.A. Quivy, A. L. Sperandio, E. C. F. da Silva e J. R. Leite, *J. Crystal Growth* **206**, 171 (1999).
- ⁴ J. H. Neave, B. A. Joyce e P. J. Dobson, *Appl. Phys. A* **34**, 179 (1984).
- ⁵ T. Suzuki e T. Nishinaga, *J. Crystal Growth* **142**, 61 (1994).
- ⁶ T. Suzuki e T. Nishinaga, *J. Crystal Growth* **142**, 49 (1994).
- ⁷ Ver, por exemplo, C. Chatillon e D. Chatain, *J. Crystal Growth* **151**, 91 (1995).
- ⁸ R. Blossey e A. Lorke, *Phys. Rev. E* **65**, 021603 (2002).
- ⁹ K. Winer, M. Kawashima e Y. Horikoshi, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2818 (1991).
- ¹⁰ A. Levine, E. C. F. da Silva, L. M. R. Scolfaro, D. Beliaev, A. A. Quivy, R. Enderlein, J. R. Leite, *Superlattices and Microstructures* **23**, 301 (1998).
- ¹¹ T. E. Lamas and A. A. Quivy, *Braz. J. Phys.* **32**, 399 (2002).
- ¹² T. E. Lamas, S. Martini, M. J. da Silva, A. A. Quivy e J.R. Leite, *Microelectronics Journal* **34**, 701 (2003).
- ¹³ T. E. Lamas, A. A. Quivy, S. Martini, M. J. da Silva e J. R. Leite, "Smooth p-type GaAs(001) films grown by molecular-beam epitaxy using silicon as the dopant", aceito para a publicação na revista "Thin Solid Films" (2004).
- ¹⁴ J. R. Ro, S. B. Kim, K. Park, E. H. Lee e J. Lee, *J. Crystal Growth* **201/202**, 1198 (1999).

- ¹⁵ K. Watanabe, N. Koguchi and Y. Gotoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L79 (2000).
- ¹⁶ T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H. Fujioka, M. Oshima e N. Koguchi, *J. Crys. Growth* **209**, 504 (2000).
- ¹⁷ S. Kiravittaya, R. Songmuang, N.Y. Jin-Phillipp, S. Panyakeow e O.G. Schmidt, *J. Crys. Growth* **251**, 258 (2003).
- ¹⁸ R. Songmuang, S. Kiravittaya e O. G. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2892 (2003).

Capítulo 5

Aplicações em dispositivos

5.1 – Introdução

Nos capítulos anteriores desta tese descrevemos o estudo das propriedades ópticas e elétricas de camadas semicondutoras do tipo p dopadas através de três diferentes técnicas. Dentre estas técnicas, obtivemos resultados excelentes usando o elemento Si em camadas crescidas sobre GaAs(311)A e o elemento C tanto em substratos (311)A quanto em (100). Neste capítulo, detalhamos o crescimento de estruturas completas de LEDs e lasers de emissão lateral usando estas duas técnicas para a dopagem das camadas do tipo p. O objetivo principal foi aplicar as técnicas de dopagem e caracterizar os dispositivos obtidos através de medidas elétricas e ópticas. Além disso, tivemos também como objetivo explorar todo o conhecimento já acumulado pelo nosso grupo de pesquisa no crescimento de poços e pontos quânticos (a serem usados como meio ativo) para a construção do primeiro dispositivo optoeletrônico completo oriundo de nosso sistema MBE. Na primeira parte deste capítulo, descrevemos os princípios gerais que regem o funcionamento de LEDs e lasers semicondutores. Em seguida, abordamos o crescimento e caracterização de LEDs contendo poços e pontos quânticos como meio ativo. Desenvolvemos em nosso laboratório um método simples de processamento e caracterização dos LEDs que mostraram resultados excelentes. Na última parte deste capítulo relatamos o processamento e a caracterização de lasers de área larga (*broad-area laser*) e emissão lateral. Como será explicado adiante, a estrutura de camadas que usamos em nossos LEDs é a mesma estrutura de um laser de emissão lateral. A grande diferença é que este tipo de laser exige um processamento especial para formar uma cavidade óptica dentro da qual ocorrerá a emissão estimulada. Motivados pelos excelentes resultados obtidos em nossos LEDs, realizamos este processamento de modo a construirmos lasers e testarmos a qualidade de nossas estruturas ao máximo. Todo o processamento e a caracterização dos lasers foram realizados em colaboração com o Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) da UNICAMP.

5.2 – Princípios de funcionamento de LEDs e Laseres

Desde o início da telecomunicação por fibras ópticas, os LEDs e laseres semicondutores emitindo na região do infravermelho foram adotados como sendo a melhor fonte para a conversão de sinais elétricos em ópticos. Além da compatibilidade de tamanho com as fibras ópticas, uma série de outros fatores como a potência luminosa, facilidade de modulação, longa vida útil e baixo custo contribuíram para o sucesso destes dispositivos.

Tanto os laseres de emissão lateral quanto os LEDs possuem a mesma estrutura epitaxial, constituída basicamente por uma junção p-n, que pode ser definida da maneira mais simples como uma camada do tipo p em contato com uma camada do tipo n de um mesmo material (como em um diodo) formando o que é chamado de *homoestrutura*. Quando estas duas camadas são colocadas em contato, os buracos presentes na camada do tipo p tendem a difundir na camada do tipo n, enquanto os elétrons livres da camada do tipo n difundem na camada do tipo p (ver Figura 1). Esta difusão de portadores ocorre em uma região muito próxima à junção e deixa íons aceitadores N_A^- no lado p e íons doadores N_D^+ no lado n. A interação destes íons cria um campo elétrico interno que define uma *região de depleção* de cargas que representa uma barreira à passagem dos portadores. Com a aplicação de uma voltagem externa positiva neste diodo (ou seja, o terminal positivo do lado p) este campo elétrico interno é reduzido, tornando possível a passagem de elétrons e buracos através da junção. Estes elétrons e buracos, para um material de *gap* direto, recombina-se radiativamente gerando fótons com energia próxima à do *gap* do material usado na junção. A emissão obtida desta forma é denominada *espontânea*, e os fótons gerados são emitidos em direções aleatórias e sem nenhuma relação de fase entre si. A emissão espontânea é a característica principal dos LEDs, que são os dispositivos optoeletrônicos mais simples. Em termos técnicos, seu processamento não requer cuidados especiais, bastando realizar contatos elétricos nas camadas p e n para a injeção de corrente. A emissão da luz pode ocorrer pelas bordas ou pela superfície do dispositivo, conforme o tipo de estrutura e processamento usados. Sua aplicação principal se dá na construção de *displays* e iluminação (no caso de LEDs emitindo no espectro visível) e na transmissão de dados por fibras ópticas em curtas distâncias.

Diferentemente de um LED, um laser tem como características principais a emissão de um feixe de luz monocromático (um único comprimento de onda) e coerente (todos os fótons em fase), o que pode ser obtido através da emissão *estimulada*. A Figura 2 ajuda a entender a diferença entre as emissões espontânea e estimulada. A emissão espontânea ocorre devido à simples recombinação de um elétron no nível de energia E_1 com um buraco no nível $E_2 > E_1$, emitindo um fóton com energia $E_2 - E_1 = h\nu_{12}$ (Figura 2b). Cada um dos fótons emitidos pela recombinação de diferentes

Figura 1: Diagrama mostrando uma junção p-n não polarizada. A figura superior mostra uma situação em que as camadas p e n estão em contato mas ainda não atingiram o equilíbrio. Em baixo, a junção já no equilíbrio com a formação dos íons N_A^- e N_D^+ .

Figura 2: Os três processos básicos de transição entre dois níveis de energia. O ponto preto indica o nível de energia no qual se encontra o elétron. A condição inicial e final se encontram na coluna da esquerda e direita, respectivamente. Em (a) está a representação da absorção, em (b) a emissão espontânea e (c) a emissão estimulada. Figura extraída da referência 1.

pares elétron-buraco não terá nenhuma relação de fase com os outros. Este pode ser considerado um caso oposto da *absorção* (Figura 2a), na qual um fóton promove um elétron do estado fundamental ao estado excitado. Porém, a incidência de um fóton de energia $h\nu_{12}$ pode *estimular* a transição do elétron do estado excitado para seu estado fundamental, emitindo outro fóton com a mesma energia $h\nu_{12}$, mesma fase e direção de propagação do fóton incidente (Figura 2c). Este é o processo chamado de emissão *estimulada*. Esta emissão é monocromática, uma vez que cada fóton emitido tem precisamente a energia $h\nu_{12}$ do fóton original, e é coerente, pois todos os fótons são emitidos em fase. Para que a emissão estimulada domine os demais processos de transição, é necessário uma alta densidade de fótons (uma vez que estes são os precursores da emissão) e a uma elevada população de elétrons no estado excitado (caso contrário, qualquer fóton incidente sofreria absorção).¹ O fenômeno que dá origem a esta segunda condição é chamado de *inversão de população* e é um termo que tem origem no fato da população de elétrons ser,

Figura 3: (a) Esquema de uma homojunção, seguida do respectivo diagrama de bandas de energia em três situações distintas: (b) em equilíbrio, (c) com uma pequena tensão direta V_f e (d) com uma tensão direta alta o bastante para ocasionar a inversão de população. Em (e) se encontra um esquema de um laser de emissão lateral baseado em uma homojunção com duas faces clivadas atuando como espelhos. O gráfico em (f) mostra a distribuição de potência luminosa em função do comprimento de onda para três condições de corrente. Quando a corrente I injetada é menor que a corrente de limiar (I_{th}), o dispositivo dá origem à emissão espontânea e funciona como um LED. Quando $I = I_{th}$, ocorre um estreitamento do pico e um aumento de sua amplitude. Para $I > I_{th}$, tem-se um pico extremamente estreito, característico da emissão de um laser.

em condições normais, sempre mais elevada no estado fundamental que no estado excitado, já que é dada pela expressão:

$$N_2 = N_1 \cdot \exp(-(E_2 - E_1)/kT)$$

onde N_1 e N_2 é a população de átomos nos estados de energia E_1 e E_2 , respectivamente, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Considerando $E_2 > E_1$, a população N_2 presente no estado de mais alta energia será sempre inferior àquela presente em E_1 . Em uma homojunção como a da Figura 3a, a emissão de luz laser pode ser obtida com o aumento da tensão aplicada à junção, o que ocasiona uma maior injeção de portadores e a inversão de população (ver Figura 3d). No entanto, além do aumento da injeção de portadores, um outro fator extremamente importante para o funcionamento de um laser é a realimentação óptica através da qual pode-se efetivamente aumentar a densidade de fótons. Em lasers de emissão lateral isto é realizado através de espelhos perpendiculares à junção, como mostra a Figura 3e. A forma mais simples de obtenção destes espelhos é através da clivagem do cristal semiconductor, gerando uma refletividade R de aproximadamente 30%, como mostra a fórmula:

$$R = \left(\frac{n_{\text{semiconductor}} - n_{\text{ar}}}{n_{\text{semiconductor}} + n_{\text{ar}}} \right)^2 \approx 0,3$$

onde n_{ar} e $n_{\text{semiconductor}}$ são os índices de refração do ar ($=1$) e do semiconductor ($\text{GaAs} \approx 3,5$), respectivamente. Apenas os fótons com incidência perpendicular a estes espelhos serão refletidos na mesma direção e participarão novamente do processo de emissão estimulada, dando origem a uma direção de propagação característica que contribui para a colimação do feixe. As faces laterais do dispositivo devem ser processadas de forma a impedir qualquer reflexão na direção perpendicular à emissão do feixe. Esta é a estrutura usualmente chamada de *cavidade de Fabry-Perot*, e os lasers processados desta forma são chamados de *lasers de emissão lateral*.

O desempenho de um laser como um todo pode ser quantificado através de sua corrente de limiar (*threshold*) que é definida como a mínima corrente necessária para que ocorra a emissão da luz laser. Para baixas correntes, a emissão é espontânea e o laser se comporta como um LED. Isto pode ser explicado pelo reduzido número de fótons presentes na cavidade, sem os quais a emissão estimulada não ocorre. Conforme a corrente aumenta, maior é o número de recombinações e maior a concentração de fótons que são em parte confinados na cavidade pela ação dos espelhos. A partir do valor de corrente de limiar, o aumento da concentração de fótons é maior que as perdas ocorrendo na cavidade (seja por absorção no material ou por ineficiência dos espelhos), fazendo

com que a emissão estimulada se torne mais favorável que os outros processos de recombinação e gerando a luz laser (ver Figura 3f). Os primeiros lasers de emissão lateral remontam ao início da década de 60 e eram feitos a partir de uma simples junção p-n de GaAs.² Estes lasers possuíam uma corrente de limiar muito elevada (da ordem de 50kA/cm^2), gerando um acentuado aquecimento que impedia sua operação na temperatura ambiente. Poucos anos depois, Alferov e colaboradores sugeriram^{3,4} que o desempenho destes lasers poderia ser melhorado se uma fina camada de menor *gap* (chamada *camada ativa*) fosse inserida entre uma junção p-n constituída por duas camadas com maior *gap* de energia (*camadas confinantes*), formando o que se chama de *heteroestrutura dupla*, como ilustrado na Figura 4. Com este tipo de laser foi possível baixar a corrente de limiar até $0,5\text{kA/cm}^2$, ou seja, duas ordens de magnitude em relação ao dispositivo original. Existem duas razões físicas para o melhor desempenho dos lasers de heteroestrutura. As camadas com maior *gap* de energia possuem um menor índice de refração, fazendo com que a camada ativa atue como um guia de ondas. O confinamento proporcionado por este guia reduz as perdas internas que ocorreriam devido ao espalhamento da luz. Em adição, o menor *gap* de energia da camada ativa favorece a transferência de elétrons e buracos, tornando maior o número de recombinações especificamente nesta região. Os lasers de heteroestrutura representaram uma revolução na área, sendo os primeiros a saírem dos laboratórios e serem efetivamente usados em diversas aplicações.

Figura 4: Esquema das estruturas de um laser de heteroestrutura (à esquerda) e de poço ou pontos quânticos (à direita).

O desenvolvimento de técnicas avançadas de epitaxia (como MBE e MOCVD – *metalorganic chemical vapor deposition*) permitiu o crescimento de heteroestruturas com dimensões próximas à do comprimento de onda de de Broglie dos portadores, dando origem a

efeitos de confinamento muito interessantes. A mais simples destas estruturas é o poço quântico, formado ao crescermos uma fina camada (com espessura da ordem de dezenas de ângstrons) de um material semiconductor entre duas camadas mais espessas de um segundo material com *gap* de energia maior, causando um confinamento de portadores na direção do crescimento. A solução da equação de Schrödinger mostra que o comprimento de onda de emissão pode ser controlado (enquanto houver o efeito de confinamento) pela espessura do poço quântico, não sendo mais limitado exclusivamente pelo material usado na camada ativa. O primeiro laser de poço quântico foi construído no final da década de 70 e apresentou uma enorme evolução em relação ao laser de heteroestrutura.⁵ No início da década de 90, Leonard e colaboradores⁶ relataram em um trabalho pioneiro a formação de pontos quânticos de $\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}$ crescidos sobre GaAs através do processo de auto-organização (*self assembling*) em um sistema MBE. Estas entidades confinam os portadores nas três dimensões espaciais (mais detalhes deste tipo de estrutura serão discutidos adiante). A descoberta de Leonard foi motivada pelos estudos anteriores de Arakawa e Sakaki⁷ que sugeriram que estruturas com confinamento tridimensional poderiam melhorar ainda mais o desempenho dos lasers. A melhor performance destas estruturas em relação aos poços quânticos pode ser explicada principalmente pelo fato de que o aumento do número de direções de confinamento torna a densidade de estados discreta, o que tem como principal consequência uma corrente de limiar menor.

Um exemplo da estrutura de um laser com poço ou ponto quântico é esquematizado na Figura 4. Ele possui as camadas dopadas p e n formando o diodo e uma camada mais fina não dopada com *gap* menor (o guia de ondas). No centro deste guia de ondas se encontra a camada de poço ou pontos quânticos. Deste modo, a recombinação dos portadores ocorre preferencialmente nesta camada de menor *gap* e a emissão corresponde portanto às transições entre níveis de energia do poço ou ponto quântico. No caso particular das amostras desta tese, as camadas confinantes dopadas foram sempre feitas com a liga AlGaAs e o guia de ondas era composto de GaAs. Nesta condição, a camada de poço ou pontos quânticos a ser inserida deve ter um *gap* inferior ao do GaAs, o que é realizado usando ligas de InGaAs (no caso dos poços) ou InAs (para os pontos quânticos).

5.3 – Descrição do crescimento e processamento das amostras

5.3.1-Motivação do uso de poços e pontos quânticos como meio ativo em lasers e LEDs

O objetivo principal desta etapa foi crescer estruturas completas de lasers e LEDs, utilizando para isso a experiência adquirida nesta tese com as diversas técnicas de dopagem e o conhecimento agregado pelo nosso grupo no crescimento de poços e pontos quânticos. A aplicação destas estruturas em dispositivos optoeletrônicos para uso em telecomunicações exige a sintonia de seu comprimento de onda de emissão em alguns valores característicos das fibras ópticas de sílica utilizadas atualmente. Estes valores são situados em $0,98\mu\text{m}$, $1,3\mu\text{m}$ e $1,55\mu\text{m}$ e correspondem a mínimos do espectro de absorção das fibras ópticas, permitindo a transmissão de sinal por mais longas distâncias e minimizando assim o uso de repetidores (amplificadores). O primeiro mínimo ($0,98\mu\text{m}$) é facilmente obtido com o crescimento de poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e representa uma tecnologia já dominada há várias décadas. Nosso grupo de pesquisa possui uma extensa experiência neste assunto que já foi alvo de várias teses e dissertações.

Por outro lado, as janelas ópticas de maior comprimento de onda ($1,3$ e $1,55\mu\text{m}$) apresentam atenuações ainda menores. Dispositivos emitindo nestes comprimentos de onda eram obtidos exclusivamente com o uso dos fosfetos, especificamente os poços quânticos da liga InGaAsP crescidos sobre substratos de InP . Todavia, estes substratos são mais caros que os de GaAs , mais quebradiços (ruim para a fase de processamento), possuem uma baixa condutividade térmica (prejudicial para os dispositivos que operam com alta potência) e não podem ser produzidos em grande tamanho (máximo 4 polegadas atualmente, contra 7 polegadas para o GaAs). Esses pontos fracos impulsionaram uma intensa pesquisa nos últimos anos na tentativa de estender o comprimento de onda de emissão de dispositivos baseados nos arsenetos dos grupos III-V. A alternativa natural foi explorar o uso de pontos quânticos (QDs, *quantum dots*) auto-organizados de InAs . O processo de formação dos pontos quânticos por auto-organização consiste basicamente numa redistribuição espontânea do material da camada epitaxial durante o crescimento. No caso do InAs depositado sobre um substrato de GaAs , existe uma diferença de parâmetro de rede de 7.2% que faz com que o crescimento seja realizado sob tensão. No início, a deposição ocorre de maneira bidimensional, camada atômica por camada atômica, e o filme de InAs adota o parâmetro de rede lateral do GaAs . Todavia, em razão da grande energia elástica armazenada na camada epitaxial, este tipo de crescimento só é possível até uma certa espessura de InAs além da qual o sistema

possui energia suficiente para introduzir uma rede de deslocamentos e relaxar o parâmetro de rede do filme de InAs para seu valor natural. Contudo, antes de relaxar totalmente, o sistema encontra uma outra via para relaxar parcialmente a tensão: trata-se da formação de pequenas ilhas na superfície (modo de crescimento de *Stranski-Krastanov*). Isto acontece para uma espessura crítica (em torno de 1,6 monocamadas no caso InAs/GaAs) levemente menor que o valor para a deformação plástica (cerca de 3 monocamadas, a partir de onde surgem defeitos na estrutura). Estas ilhas são coerentes (com o mesmo parâmetro de rede lateral que o GaAs) e propiciam um estado de energia total mais baixo ao sistema. De fato, apesar delas fornecerem uma superfície maior que no caso de uma camada bidimensional, o que deveria aumentar a energia total do sistema, elas propiciam uma diminuição da energia elástica armazenada na camada, uma vez que em suas bordas o parâmetro de rede pode ser parcialmente relaxado. Como estas ilhas são pequenas (com base da ordem de 100 a 300 Å de diâmetro e altura de 20 a 60 Å), elas providenciam um confinamento em três dimensões que lhes dá o nome de pontos quânticos.

Tipicamente, a luminescência de QDs de InAs/GaAs crescidos por MBE através do modo Stranski-Krastanov pode ser sintonizada entre 1,0 e 1,2μm a 300K através da variação do tamanho e da concentração de In na liga de InGaAs que forma os QDs. No início da técnica, acreditava-se que a sintonia obtida desta maneira era bastante restrita, uma vez que o tamanho dos pontos só poderia evoluir de maneira limitada antes que uma série de defeitos estruturais (deslocamentos) fosse criada em alta densidade. Tais defeitos são reconhecidamente centros de recombinação não radiativa e, portanto, impedem qualquer aplicação óptica. Nakata⁸ demonstrou que QDs de InAs/GaAs opticamente ativos com dimensões maiores que os convencionais podem ser obtidos empregando baixíssimas taxas de deposição (cerca de 0,002MC/s, enquanto as condições normais de crescimento usam taxas próximas de 0,1MC/s). Com baixas taxas de deposição, os átomos de In incidentes possuem um comprimento de difusão superficial maior, o que favorece o aumento do tamanho dos QDs gerando um deslocamento da emissão para maiores comprimentos de onda. Outros autores, como Joyce e colaboradores,⁹ obtiveram resultados semelhantes, comprovando que a técnica de baixas taxas de deposição é uma alternativa viável para a obtenção de emissões próximas de 1,3μm. Nosso grupo de pesquisa tem realizado uma série de estudos envolvendo o crescimento de pontos quânticos com baixas taxas de deposição. Estes trabalhos otimizaram as condições de crescimento de pontos quânticos para emitir na faixa de 1,3μm¹⁰ e ainda mostraram a possibilidade de estender a emissão até a faixa de 1,55μm.¹¹

Nesta etapa do trabalho, descrevemos os resultados obtidos com lasers e LEDs contendo tanto poços quanto pontos quânticos. O primeiro passo foi estudar a qualidade da junção p-n com

um guia de ondas de GaAs sem nenhuma estrutura inserida. Em seguida, crescemos as estruturas com poços e pontos quânticos inseridos nas condições explicadas na próxima seção.

5.3.2-Descrição das amostras

A estrutura básica de nossos lasers e LEDs se encontra na Figura 5. Esta estrutura é depositada sobre um substrato de GaAs dopado do tipo n e consiste numa camada de $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}$ dopada do tipo n (concentração de $5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$), com $1 \mu\text{m}$ de espessura, numa camada ativa de GaAs não dopado com $2000 \text{\AA}$ de espessura, e terminando com outra camada confinante de $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}$ do tipo p ($5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) de $1 \mu\text{m}$ de espessura. Esta estrutura é cercada por duas camadas de $0,2 \mu\text{m}$ de $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}$ com uma maior concentração ($2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$) de portadores (n+ e p+ na figura). Finalmente, um *cap layer* de GaAs com alta concentração de buracos ($9 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ indicado como p++) impede a oxidação da camada de AlGaAs e facilita o contato elétrico.

Algumas condições de crescimento foram idênticas para todas as amostras. As taxas de crescimento do GaAs e do AlGaAs foram de $0,44 \text{MC/s}$ e $0,88 \text{MC/s}$, respectivamente. A temperatura do substrato foi de 580°C para o crescimento de GaAs e AlGaAs, e era reduzida (durante uma interrupção do crescimento de 3 minutos) antes do crescimento de poços de InGaAs ou pontos quânticos de InAs para 520°C e 490°C , respectivamente, de modo a minimizar a reevaporação dos átomos de In. Sobre estas estruturas, uma parte do guia de ondas correspondente a $100 \text{\AA}$ de espessura era crescida na mesma temperatura para reduzir os efeitos da segregação dos átomos de In. A ação da segregação faz com que o perfil de concentração tanto de poços quanto de pontos quânticos seja significativamente alterado, o que tem efeitos prejudiciais na sintonia de emissão de um dispositivo e, por isso, deve ser limitada através da redução da temperatura de crescimento. Após uma certa espessura de cobrimento, a temperatura pode ser aumentada novamente para que o crescimento das camadas subseqüentes seja de boa qualidade. Utilizamos a célula *cracker* produzindo As_4 , de modo a podermos mudar rapidamente a pressão de As_4 para mudar o tipo de dopagem na amostras dopadas com Si em substratos de GaAs(311)A. Neste caso, a pressão de As_4 utilizada foi de $8 \cdot 10^{-6}$ e $6 \cdot 10^{-5}$ Torr para as camadas com dopagem p e n, respectivamente. Nas demais amostras, nas quais usamos o C como dopante do tipo p, a pressão utilizada foi de $9 \cdot 10^{-6}$ Torr em toda estrutura.

Figura 5: Diagrama mostrando a estrutura básica das camadas epitaxiais usadas nesta etapa. As concentrações p+ e n+ correspondem a $2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, p e n correspondem a $5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ e p++ a $9 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

Conjunto de amostras #1 – heteroestrutura de GaAs/AlGaAs

Neste conjunto de amostras crescemos a estrutura esquematizada na Figura 5 (sem poço quântico no guia de ondas) utilizando as diferentes técnicas de dopagem estudadas até aqui e que proporcionaram bons resultados. A Tabela 1 resume os parâmetros de cada amostra. Os substratos utilizados eram dopados do tipo n de forma a facilitar o processamento dos LEDs.* A dopagem do tipo n foi realizada com o elemento Si em todas as amostras. Para a dopagem das camadas do tipo p, utilizamos o C sobre GaAs(100) (amostra #2449), Si sobre (311)A usando uma baixa pressão de As_4 (# 2497) e C sobre GaAs(311)A (#2498). Nesta última amostra, o uso do C permitiu crescer a camada do tipo p com uma pressão de As convencional ($9 \cdot 10^{-6} \text{Torr}$) correspondente a uma razão de fluxo V/III de 1,8.

* O processamento de LEDs crescidos sobre substratos semi-isolantes exige a decapagem de parte da camada superficial do tipo p para que a camada do tipo n seja atingida pelo contato.

Amostra	Substrato	Elemento da dopagem n	Elemento da dopagem p
2449	GaAs(100) dopado n	Si	C
2497	GaAs(311)A dopado n	Si, com alta pressão de As	Si, com baixa pressão de As
2498	GaAs(311)A dopado n	Si	C

Tabela 1: Descrição dos parâmetros das amostras estudadas nesta etapa. O esquema geral das amostras é o mesmo que foi ilustrado na Figura 5.

Conjunto de amostras #2 – poços e pontos quânticos

Neste segundo conjunto de amostras crescemos vários tipos de estruturas no centro do guia de ondas de GaAs. Como já foi explicado na parte inicial deste capítulo, a inserção destas estruturas tem o efeito de mudar o comprimento de onda da emissão dos dispositivos conforme o tipo de estrutura inserida. Como este conjunto visava a confecção de lasers de emissão lateral, crescemos todas as amostras sobre substratos de GaAs(100) dopados do tipo n, que possuem planos perpendiculares de clivagem que viabilizam a obtenção de uma cavidade de Fabry-Perot. A Tabela 2 resume as amostras desta etapa.

Amostra	Meio ativo	λ de emissão esperado (μm)
2451	Poço quântico $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}$, largura 80Å	0,98
2452	Pontos quânticos InAs	1,0
2467	Pontos quânticos InAs/GaAs, baixa taxa de crescimento	1,3
2469	2 camadas de pontos quânticos de InAs/GaAs, baixa taxa de crescimento	1,3

Tabela 2: Resumo das amostras do conjunto 2, mostrando o tipo de estrutura empregada como meio ativo e o comprimento de onda de emissão esperado em cada caso. O esquema geral das amostras é o mesmo que foi ilustrado na Figura 5.

A amostra 2451 foi crescida com um poço quântico de InGaAs com 20% de In e 80Å de largura que deve gerar nominalmente uma emissão com comprimento de onda em torno de 0,98µm. A camada de pontos quânticos presente na amostra 2452 foi crescida com uma taxa de deposição de InAs de 0,1MC/s e com uma espessura correspondente a 1,9MC. Medidas de PL de amostras contendo apenas pontos quânticos crescidos nas mesmas condições em uma matriz de GaAs mostraram uma emissão em torno de 1,0µm. Taxas de deposição desta ordem são conhecidas por proporcionarem uma alta densidade de pontos quânticos (na faixa de 10^{11}cm^{-2}), como mostrado na imagem de AFM de uma camada de pontos quânticos sem recobrimento algum crescida com a mesma taxa de InAs de 0,1MC/s (ver Figura 6a). As dimensões médias dos pontos nesta condição de crescimento são de 4,4nm de altura e 30nm de diâmetro. Nas amostras 2467 e 2469 foram crescidos pontos quânticos com uma taxa de deposição do InAs de 0,01MC/s (10 vezes menor que a anterior). Esta taxa lenta de crescimento dá geralmente origem a pontos quânticos muito maiores, como ilustrado na imagem de AFM da Figura 6b, com altura média de 9nm e diâmetro de 50nm. Espectros de PL mostraram a emissão próxima de 1,3µm na temperatura ambiente para amostras crescidas em condições semelhantes às utilizadas nesta amostra mas cobertas com GaAs. Todavia, a densidade de pontos é bastante reduzida, da ordem de $2 \cdot 10^{10}\text{cm}^{-2}$, podendo gerar problemas para o funcionamento de um laser, uma vez que um menor número de pontos quânticos pode não ser suficiente para gerar um número mínimo de fótons para a ocorrência da emissão estimulada. Por isso, crescemos duas amostras com esta configuração de pontos quânticos: a de número 2467 continha apenas uma camada e a 2469 continha duas camadas de pontos quânticos separadas por 500Å de GaAs, com o objetivo de aumentar a densidade total de pontos quânticos presentes no dispositivo.

a

b

Figura 6: Imagens de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) mostrando amostras contendo QDs de InAs crescidos nas mesmas condições mas com diferentes taxas de deposição: 0,1MC/s em (a), formando QDs pequenos e em alta densidade; 0,01MC/s em (b), favorecendo a formação de QDs maiores e em baixa densidade. A escala de cinzas é de 10nm em (a) e 25nm em (b).

5.3.3-Processamento e caracterização

LEDs

O processamento dos LEDs que será relatado nesta etapa foi desenvolvido inteiramente em nosso laboratório. Além do objetivo de estudar as características destes dispositivos, o processamento dos LEDs tinha também a finalidade de nos fornecer uma caracterização preliminar da estrutura das camadas epitaxiais antes do processamento dos lasers. Esta caracterização inicial permitia conhecer o caráter retificador da junção e a determinação do sucesso ou não do crescimento de poços ou pontos quânticos na camada ativa (através da emissão espontânea no comprimento de onda esperado). Caso alguma anomalia nestas características fosse detectada, poderíamos evitar o processamento da estrutura em forma de laser, resultando em uma economia de recursos e de tempo do laboratório.

Decidimos conceber um método de processamento simples e sem a necessidade de uso de máscaras, alinhadoras ou deposição de filmes finos metálicos que exigem equipamento dos quais não dispomos em nosso laboratório. A primeira etapa consiste no desbaste mecânico (com uma lixa d'água número 400) do substrato de GaAs até que a amostra fique com uma espessura de 100 μ m. Isto contribui para a facilidade na clivagem e redução da corrente reversa na curva de retificação do dispositivo.¹ Em seguida, realiza-se a clivagem da amostra em pedaços de 4x4mm². Para a difusão dos contatos de In nas camadas n e p usamos o mesmo forno de difusão (ver Capítulo 1) usado para confeccionar os contatos de In nas medidas de efeito Hall. A amostra é virada com a camada n para cima e 4 pedaços de In são dispostos formando um quadrado. Devido ao desbaste mecânico grosseiro que produz uma superfície muito rugosa, a difusão na camada n é feita durante 5 minutos a 400°C para garantir a aderência mecânica dos contatos. Após o resfriamento do sistema, a amostra é virada e mais 4 contatos são feitos no lado p da junção em cima dos contatos realizados anteriormente. Como nesta camada a espessura do material dopado é de apenas 1,4 μ m, o tempo de difusão é limitado a 1 minuto a 400°C de modo a evitar a possibilidade do In difundir até atingir a camada inferior do tipo n e provocar um curto-circuito. Com os 4 contatos realizados em cada face da amostra, a clivagem dos dispositivos pode ser feita, gerando 4 dispositivos de 2x2mm² a cada processamento. A principal desvantagem deste método é a falta de controle sobre a dimensão dos dispositivos, uma vez que seu tamanho é definido manualmente através da clivagem da amostra.

A caracterização dos LEDs também foi realizada inteiramente em nosso laboratório. Curvas I-V foram adquiridas manualmente usando uma fonte de corrente e um multímetro. A

caracterização óptica por eletroluminescência foi realizada usando os mesmos equipamentos usados para as medidas de PL, como descrito no Capítulo 1.

Lasers

O processamento e a caracterização dos lasers foram realizados nas instalações do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas (LPD-UNICAMP). As diversas etapas do processamento podem ser visualizadas na Figura 7.

a) Aplicação do fotorresiste

O fotorresiste que utilizamos é um composto sensível à radiação ultra-violeta (UV) e consistia de três componentes: uma base de resina, um componente fotossensível e um solvente orgânico. Antes da exposição, o componente fotossensível é insolúvel na solução reveladora. Depois da exposição, a absorção da radiação muda sua estrutura química e o torna solúvel no revelador. O fotorresiste utilizado, AZ5214, é espalhado uniformemente sobre a amostra com a ajuda de um rotor (*spinner*), em uma sala limpa com iluminação amarela, já que este não é sensível a comprimentos de onda maiores que $0,5\mu\text{m}$.

b) Fotogravação das faixas

Após o espalhamento do fotorresiste sobre a amostra, esta é aquecida até 105°C com a finalidade de remover o solvente do fotorresiste e promover sua maior adesão à superfície. Como o objetivo é gravar estruturas geométricas simples e relativamente grandes, utilizamos o sistema de fotolitografia. A amostra é alinhada (com o auxílio de um microscópio) com uma máscara que já contém o padrão desejado de gravação e é então exposta à radiação UV. No caso do laser de área larga, a máscara contém linhas de $50\mu\text{m}$ de largura (espaçadas de $200\mu\text{m}$) que são alinhadas paralelamente à direção [01-1] da amostra.* As regiões do fotorresiste que são expostas à radiação UV se tornam solúveis, e um simples mergulho da amostra na solução reveladora retira da superfície as partes não desejadas, formando um padrão de linhas sobre a amostra idêntico ao da máscara.

c) Decapagem

* Para este processamento deve-se utilizar substratos de GaAs(100), uma vez que estes possuem planos ortogonais de clivagem que tornam viável a obtenção de uma cavidade de Fabri-Perot.

As partes da estrutura não protegidas pelo fotorresiste são decapadas até restar pouco mais de 1000Å de AlGaAs do tipo p acima do guia de ondas de GaAs. Para isto usamos uma solução de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, na proporção de 1:8:40, que gera uma taxa de decapagem de aproximadamente 1µm/minuto no caso de camadas de AlGaAs com 50% de concentração de Al. Em seguida, a amostra é enxaguada em água de-ionizada (DI) e seca com N_2 gasoso.

d) Retirada do fotorresiste não-sensibilizado

Após a corrosão, a amostra é imersa em acetona para a retirada das faixas de fotorresiste que não foram sensibilizadas pela radiação ultra-violeta e que serviram para proteger a amostra.

e) Re-alinhamento das faixas de resiste

A amostra vai novamente para a fotoalinhadora, antes passando pelo processo de aplicação do fotoresiste. Desta vez, é empregada uma máscara inversa à aquela usada anteriormente, ou seja, ela é constituída por faixas de 200µm de largura espaçadas por 50µm entre si. Após a nova irradiação com a luz ultra-violeta e a revelação, este processo forma uma camada de fotorresiste entre as faixas originais já definidas pela corrosão, encobrindo as partes nas quais não desejamos depositar o metal para realizar os contatos. Este fotorresiste servirá como substrato para a técnica de *lift-off* que será aplicada adiante.

f) Limpeza com plasma de O_2

A amostra é submetida a um tratamento com plasma de oxigênio, cuja propriedade é extrair qualquer resíduo de fotorresiste da superfície das faixas em que o metal será depositado.

g) Deposição do contato – lado p

Nesta etapa, utilizamos a evaporação por feixe de elétrons (*electron beam*) que permite o controle preciso da espessura e a deposição alternada de metais. Para o contato do tipo p, depositamos camadas consecutivas de Ti/Pt/Au com espessuras de 300/1000/2000Å, respectivamente.

h) *Lift-off* da camada metalizada

Uma vez que desejamos metalizar apenas as faixas do laser (nas quais a corrente será injetada), a técnica *lift-off* é aplicada para remover o filme metálico das regiões entre as faixas. Esta técnica consiste em mergulhar a amostra em acetona de modo a dissolver e remover todo o fotorresiste e, desta forma, remover também o filme metálico que estava sobre ele, deixando as regiões entre as faixas isentas de metal.

i) Desbaste

Após o processamento do lado p, o substrato (lado n) é desbastado mecanicamente através da utilização de água e pó de carvão de silício, com grãos de aproximadamente $5\mu\text{m}$ de diâmetro, até apresentar uma espessura de aproximadamente $100\mu\text{m}$. A principal finalidade do desbaste neste caso é permitir a clivagem de pedaços pequenos do cristal já processado.

j) Metalização do lado n e *alloying*

A metalização para o contato n é feita na parte de trás da amostra, ou seja, sobre a parte que sofreu o desbaste. Em nossas amostras, utilizamos a evaporação térmica, através do aquecimento de um filamento de tungstênio. Os metais a serem evaporados (Au, Ni e Ge) são pesados nas proporções adequadas e dispostos no cadinho formado pelo filamento de tungstênio. Com o aquecimento do filamento, os metais são depositados formando um filme de aproximadamente $3000\text{\AA}$ de espessura. Em seguida, a amostra sofre um tratamento térmico para que ocorra a difusão do Ge na amostra, reduzindo a resistência do contato. Isto é realizado aquecendo a amostra rapidamente, até aproximadamente 420°C , em ambiente de “mistura verde” (88% de gás N_2 e 12% de gás H_2).

k) Clivagem

Como a amostra possui uma espessura de apenas $100\mu\text{m}$, é possível, através de uma pequena pressão mecânica, quebrá-la em um dos planos do cristal (processo conhecido como clivagem), tornando possível a formação de espelhos de aproximadamente 30% de refletividade. O crescimento sobre substratos de GaAs(311)A não permitiria o uso desta técnica para obter a cavidade de Fabry-Perot, uma vez que eles possuem planos não ortogonais de clivagem que conduziriam a espelhos que não seriam paralelos entre si. Com substratos de GaAs(100), podemos definir o comprimento da cavidade do laser clivando a amostra em planos perpendiculares ao guia de onda. Este processo é feito marcando-se o local a ser clivado com uma ponta de diamante e, em seguida, aplicando-se uma pequena pressão sobre a amostra. O resultado final é um pedaço muito pequeno de amostra com alguns milímetros de comprimento e centenas de micrometros de largura contendo dezenas de lasers em sua superfície, como mostra a foto na Figura 7. É possível medir o comprimento da cavidade (o que será muito importante para determinar os principais parâmetros do laser, como será mostrado adiante) através de um microscópio óptico com uma graduação.

Figura 7: Esquema mostrando o processamento de um laser de área larga. Cada um dos passos indicados no texto está diferenciado na imagem através da letra da respectiva legenda. A foto na parte inferior mostra um pedaço de amostra com os dispositivos após todas as etapas do processamento. Cada faixa clara representa um laser com 50µm de largura e 670µm de comprimento.

A caracterização óptica dos lasers foi realizada através de um analisador de espectros (HP 70950B). Uma fibra óptica, posicionada na frente do dispositivo através de um sistema de ajuste fino, conduzia a luz do laser até a entrada do equipamento. O dispositivo era colocado sobre uma placa de cobre que servia ao mesmo tempo como difusora de calor e como aterramento elétrico. A corrente (gerada por uma fonte em modo pulsado) era aplicada no lado p do dispositivo através de uma ponta de prova fina de metal (de espessura da ordem da largura da faixa do laser) posicionada com o auxílio de um microscópio.

5.4-Resultados – LEDs de heteroestrutura de GaAs/AlGaAs

A Figura 8 mostra a curva I-V obtida para a amostra 2449 (crescida sobre GaAs(100)). A qualidade de um diodo pode ser avaliada de acordo com as resistências (inclinações) obtidas da curva I-V. É possível modelar o dispositivo como sendo não ideal, possuindo uma resistência em série (R_s) e outra em paralelo (R_p) com o próprio diodo, como mostra o destaque na figura. Com a aplicação da tensão reversa, o diodo se comporta como um circuito aberto e a resistência medida é igual a R_p . Para a corrente direta, o diodo pode ser considerado um curto-circuito, e a resistência R medida é a associação em paralelo das resistências R_s e R_p . Uma vez que $R_p \gg R_s$, podemos fazer a aproximação de que a resistência medida para corrente direta é igual a R_s . Para a amostra 2449, as resistências R_s e R_p são da ordem de 5Ω e $130k\Omega$, resultando em uma razão R_p/R_s da ordem de 10^4 . De fato, a resistência em série para LEDs comerciais têm a mesma ordem de grandeza (cerca de 3Ω)¹² mostrando que nossos LEDs, apesar do processamento simples, têm uma qualidade elétrica excelente.

Figura 8: Curva I-V do LED 2449. O destaque da figura mostra o modelo utilizado na interpretação das resistências R_s e R_p .

A luz proveniente do LED pôde ser vista com o uso de uma câmara CCD (*charged-coupled device*) comum, graças à sua capacidade de detectar parte do espectro infra-vermelho. Algumas imagens de nosso LED funcionando com diversas correntes estão na Figura 9. Com uma corrente a partir de 8mA já é possível verificar uma emissão do dispositivo.

Figura 9: Algumas imagens do LED 2449 obtidas com uma câmera CCD. Sob cada imagem se encontra a corrente aplicada no dispositivo naquele momento.

Para verificar as características espectrais do LED, realizamos medidas de eletroluminescência (EL) à temperatura ambiente. A Figura 10 mostra alguns espectros obtidos com diversas correntes.

Figura 10: Espectros de EL do LED crescido sobre GaAs(100) tomados à temperatura ambiente. Os valores de corrente indicados ao lado de cada espectro corresponde à corrente injetada no LED.

É nítido o aumento da intensidade da emissão conforme o aumento da corrente injetada no dispositivo, o que é esperado devido ao maior número de recombinações entre elétrons e buracos. Outro ponto importante é o deslocamento do pico de EL para mais altos comprimentos de onda (mais baixas energias) com o aumento da corrente. Para o valor mais baixo da corrente (8mA) o espectro está centrado em 1,424eV, que concorda com o valor do *gap* de energia do GaAs na temperatura ambiente (298K).¹⁵ Para a corrente de 42mA, o pico está centrado na energia de 1,414eV. Esta variação pode ser associada ao estreitamento do *gap* de energia devido ao aumento de temperatura do dispositivo causado pelo maior fluxo de corrente injetada. Para provar isto, pode-se utilizar a expressão de Pässler¹⁶ para a variação do *gap* de um material semiconductor com a temperatura:

$$Eg(T) = Eg(0) - \frac{\alpha \cdot \theta}{2} \cdot \left(\sqrt[2]{1 + \left(\frac{2 \cdot T}{\theta} \right)^p} - 1 \right)$$

onde $Eg(0)$ é o *gap* de energia na temperatura de 0K, α é a derivada dEg/dT quando $T \rightarrow \infty$, θ representa aproximadamente $2/3$ da temperatura de Debye do material e p é um termo que leva em conta o espalhamento por fônons no material. Os valores usados para cada um dos parâmetros estão descritos na referência 14, que estuda particularmente o GaAs: $Eg(0)=1519,9\text{meV}$, $\alpha=0,4730$, $\theta=223,6$ e $p=2,513$. Substituindo os valores de energia da emissão obtida com os extremos de corrente (8 e 42mA), a fórmula indica que, para ocorrer a variação do *gap* que justificasse o

deslocamento observado, bastaria um aquecimento de cerca de 20°C no dispositivo. Uma vez que nosso aparato não possuía nenhum mecanismo de dissipação de calor, associado ao fato de utilizarmos uma corrente contínua nas medidas, é provável a ocorrência de um aquecimento significativo. Portanto, podemos concluir que o aumento da temperatura é o mecanismo responsável pela mudança observada do comprimento de onda da emissão.

Tendo como referência os resultados obtidos com o LED 2449 crescido sobre GaAs(100), será apresentada agora a análise dos LEDs 2497 e 2498, ambos crescidos sobre GaAs(311)A porém com a camada p dopada com Si (2497) e com C (2498). A Figura 12 mostra a curva I-V destes dois LEDs em comparação com o 2449. O caráter retificador dos LEDs crescidos sobre GaAs(311)A não foi tão bom quanto o obtido na amostra 2449. Embora a resistência em série R_s tenha sido da mesma ordem de grandeza (8Ω para os dois dispositivos), a resistência em paralelo foi muito menor (da ordem de 500Ω), como indica a alta corrente reversa no ramo negativo de tensões. Para aplicações específicas em LEDs (que é o nosso caso), a informação mais importante na curva I-V está relacionada ao comportamento do dispositivo no ramo de tensões positivas onde o dispositivo efetivamente opera. Neste aspecto, os três LEDs crescidos podem ser considerados de qualidade semelhante entre si. Acreditamos que a menor resistência reversa no caso dos dispositivos crescidos em GaAs(311)A pode ser devida a alguma diferença entre as propriedades deste substrato em relação ao substrato de GaAs(100). Para correntes reversas, o terminal positivo é conectado ao substrato, o que tem o efeito de aumentar a camada de depleção e também extrair os portadores majoritários desta camada. Uma vez que, em nosso processamento, o substrato fica com uma espessura da ordem de $100\mu\text{m}$, podemos concluir que é esta camada que mais contribui para o surgimento da corrente reversa. Por isso, qualquer diferença de propriedades elétricas (como anisotropia do transporte, presença de impurezas residuais, etc.) entre os substratos de GaAs(311)A e (100) será prontamente detectada no ramo da corrente reversa.

Figura 12: Curvas I-V dos LEDs 2449, 2497 e 2498.

Os espectros de eletroluminescência dos LEDs crescidos sobre GaAs(311)A estão na Figura 13. Podemos observar em ambos um comportamento muito parecido com o do LED 2449: maiores correntes provocam o aumento da intensidade e o deslocamento do pico da emissão para menores energias. Uma vez que as medidas foram realizadas da mesma maneira em todas as amostras, o aquecimento do dispositivo deve ser novamente o fator responsável pelo deslocamento do pico de energia. Não foi possível observar uma diferença significativa entre os espectros das três amostras, comprovando que, em termos ópticos, as estruturas crescidas têm características semelhantes.

O objetivo desta etapa foi verificar a possibilidade de construir LEDs usando as técnicas de dopagem abordadas nesta tese. Acreditamos que, com este conhecimento inicial acumulado, nosso grupo poderá, no futuro, estudar em mais detalhes as eventuais diferenças entre dispositivos crescidos em diferentes substratos e com diferentes técnicas de dopagem. O uso da litografia e decapagem seriam necessários de modo a gerar dispositivos padronizados com as mesmas dimensões e mesmas geometrias de contato que permitiriam então comparar características como a intensidade da emissão obtidas em diferentes dispositivos.

Figura 13: Espectros de EL para os dois LEDs crescidos sobre substratos de GaAs(311)A. LED 2497 à esquerda e LED 2498 à direita.

5.5-Resultados – LEDs com poços e pontos quânticos

Com os resultados anteriores verificamos que nossas junções p-n têm uma qualidade excelente tanto em termos elétricos quanto em termos ópticos. O próximo passo para a obtenção de um laser com emissão em um dos comprimentos de onda desejados é a inserção de uma estrutura (poços ou pontos quânticos) no centro da camada ativa, o que foi realizado com o crescimento das amostras da Tabela 2. Antes do processamento dos lasers, processamos este conjunto de amostras em forma de LEDs para uma caracterização prévia. Para verificar se não haveria influência da inserção de uma estrutura sobre a retificação da junção, realizamos medidas de curvas I-V sobre os dispositivos, cujos resultados estão na Figura 14. Novamente observamos um excelente caráter retificador, com resistências R_s variando de 9Ω a 3Ω . A resistência paralela R_p é alta (acima de $2k\Omega$) para todos os dispositivos, permitindo observar uma corrente reversa significativa apenas para valores acima de $-4V$.

Os resultados da caracterização por EL se encontram na Figura 15. O espectro correspondente à amostra 2451 (poço quântico) mostrou uma emissão muito próxima ao valor esperado (aproximadamente $0,973\mu m$), com um pico estreito característico da emissão de um poço quântico de InGaAs. A amostra 2452 (QDs na condição padrão) apresentou um espectro no qual podemos distinguir claramente três picos. O mais intenso (em torno de $1,076\mu m$) é devido à emissão dos pontos quânticos, e se encontra em um comprimento de onda já conhecido através de medidas de fotoluminescência realizadas em outras amostras contendo este tipo de estrutura. O pico

Figura 14: Curvas I-V para os LEDs crescidos com estruturas de poços e pontos quânticos, juntamente com uma curva de referência do LED 2449 (sem estrutura alguma na guia de onda).

Figura 15: Espectros de eletroluminescência para os LEDs estudados nesta etapa. A corrente usada para todos os dispositivos foi de 50mA.

localizado em $0,95\mu\text{m}$ (parcialmente sobreposto à emissão dos QDs) é gerado pela *wetting layer* (uma camada de InAs com aproximadamente 1MC de espessura semelhante a um poço quântico

que se estende por toda a superfície das amostras de QDs auto-organizados). O terceiro pico (o menos intenso de todos) é referente à recombinação de portadores através da camada ativa de GaAs, dando origem à emissão em $0,88\mu\text{m}$, mesmo comprimento de onda da amostra de referência (2449). É possível observar também um sutil ombro no espectro (no comprimento de onda em torno de $1\mu\text{m}$), que pode estar associado a um estado excitado de mais alta energia dos QDs. Os espectros das amostras 2467 e 2469 (QDs crescidos com baixa taxa) foram muito semelhantes entre si, exceto que esta última gerou uma emissão significativamente mais intensa devido à presença de duas camadas de pontos quânticos. Na figura vemos o espectro referente a amostra 2467 com uma forte emissão localizada em torno de $1,18\mu\text{m}$, um tanto deslocado em relação ao esperado para este tipo de estrutura ($1,3\mu\text{m}$). Podemos atribuir este desvio a alguma falha ocorrida no processo de crescimento (erro na calibração, variação da taxa de deposição, temperatura de crescimento ou fluxo de As_4), o que é justificável pela baixa taxa de deposição empregada neste caso. A principal diferença entre os espectros das amostras de QDs é a presença das emissões adicionais em $0,88$ e $0,93\mu\text{m}$ para a amostra 2452, o que pode ser associado ao preenchimento de todos os níveis de energia dos QDs. Uma vez que os QDs da amostra 2452 são menores que os das duas outras amostras ele apresenta um número menor de estados ligados, que são facilmente preenchidos mesmo com correntes não muito altas. Quando todos os níveis dos QDs são saturados, os portadores recombinam através de transições de energia mais alta pela *wetting layer* ou pela camada de GaAs, dando origem aos picos em $0,93$ e $0,88\mu\text{m}$, respectivamente. Como os QDs das amostras 2467 e 2469 crescidos com baixas taxas de deposição são maiores, eles possuem mais níveis de energia disponíveis e, portanto, são mais difíceis de serem saturados, impedindo o aparecimento das outras transições.

A principal conclusão desta etapa é que as estruturas produzidas em nosso laboratório têm qualidade suficiente para serem empregadas na construção de LEDs. Uma das grandes preocupações na otimização do crescimento de pontos quânticos é em relação à sua densidade. Os resultados aqui apresentados mostraram que as condições de crescimento empregadas dão origem a uma densidade de estruturas suficiente para gerar uma emissão espontânea com uma intensidade significativa e, portanto, garantir o bom funcionamento de um LED. Não demos muita atenção à sintonia exata da emissão dos QDs em $1,3\mu\text{m}$, uma vez que a emissão nesta faixa é obtida de forma bem reproduzível em nosso laboratório. Acreditamos que esta sintonia seja apenas uma questão de refazer o crescimento com um cuidado especial com a calibração da taxa de deposição do InAs. A principal intenção no crescimento desta amostra em particular foi verificar a possibilidade de obtenção de um laser contendo como meio ativo uma camada com baixa densidade de pontos

quânticos e determinar, desta forma, a necessidade ou não de otimizar este parâmetro em crescimentos futuros.

5.6-Resultados – lasers

Os resultados preliminares realizados com os LEDs mostraram a boa qualidade de nossas amostras e, portanto, partimos para seu processamento em forma de lasers seguindo o procedimento descrito anteriormente. O passo inicial da caracterização foi verificar se os dispositivos realmente eram capazes de emitir luz laser. O primeiro dispositivo testado foi o laser com poço quântico (2451), cujo espectro de emissão está na Figura 16. Podemos perceber a emissão estreita, típica da luz laser, centrada no comprimento de onda de $0,97\mu\text{m}$. A foto ao lado do espectro ilustra a emissão de luz da estrutura, juntamente com a posição da fibra óptica utilizada para coletar a luz e a ponta metálica usada na aplicação da corrente. Com o sucesso da emissão neste dispositivo, dois parâmetros muito importantes na caracterização de um laser podem ser extraídos: a densidade de corrente de limiar (J_{th}) e a eficiência quântica externa (η_i).¹⁷ A densidade de corrente de limiar é estimada através da curva da densidade de corrente injetada (J) no laser *versus* a potência luminosa emitida (P). O ponto da curva $P \times J$ no qual o laser começa a emitir indica a corrente de limiar J_{th} para um laser com o comprimento específico da cavidade em questão (L).

a

b

Figura 16: (a) Espectro de emissão do laser 2451, mostrando a emissão centrada em 970,7nm. (b) Foto do dispositivo durante a emissão, vista com uma câmara CCD.

Realizando a mesma medida em diversos dispositivos clivados com diferentes comprimentos, constrói-se um gráfico $J_{th} \times (1/L)$. O valor de J_{th} no qual a reta cruza o eixo das ordenadas (que corresponde a um laser de comprimento infinito) é considerada a densidade de corrente de limiar do laser. A eficiência quântica externa por sua vez é a razão entre o número de fótons contribuindo para a potência luminosa de saída do laser e o número de elétrons injetados através da aplicação da corrente. O valor da eficiência quântica externa n_d pode ser calculado através da equação:

$$n_d = 2 \cdot \frac{e \cdot \lambda}{h \cdot c} \cdot \frac{dP}{dJ}$$

onde λ é o comprimento de onda da emissão, e é a carga elementar do elétron, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. É interessante notar que a eficiência é proporcional à inclinação da curva $P \times J$, ou seja, o dispositivo será mais eficiente quanto maior for a potência emitida com a menor injeção de corrente. O procedimento para seu cálculo é similar ao utilizado para a obtenção da corrente de limiar. A eficiência é calculada (a partir da inclinação da curva $P \times J$) com a fórmula acima para lasers com diversos comprimentos de cavidade, e então uma curva $(1/n_d) \times L$ é construída. O valor do inverso da eficiência quântica externa é obtido no ponto onde a reta ajustada cruza o eixo das ordenadas (correspondendo a uma cavidade com comprimento zero). Os gráficos da eficiência e corrente de limiar para nosso laser se encontram na Figura 17. Foi obtida uma densidade de corrente de limiar de 650 A/cm^2 , que pode ser considerada baixa se levarmos em consideração a estrutura simples de um laser de área larga. A eficiência quântica obtida para esta estrutura foi de 56%, sendo que os melhores resultados da literatura para este tipo simples de estrutura relatam valores na faixa de 76%.¹⁸ Com estes resultados podemos considerar que o nosso crescimento epitaxial de um laser de poço quântico foi um sucesso. As etapas seguintes foram dedicadas a verificar se a mudança do meio ativo para pontos quânticos traria dispositivos com desempenho tão bom quanto este.

Figura 17: Gráficos construídos para extrair os valores da corrente de limiar (à esquerda) e da eficiência quântica externa (à direita).

Os espectros de emissão do laser 2452 (QDs com alta densidade) são mostrados na Figura 18. Utilizamos diversos valores crescentes de corrente (em modo pulsado) variando desde 40mA até 300mA. Para o menor valor da corrente podemos observar um espectro largo, característico da emissão espontânea da estrutura contendo QDs. A emissão encontra-se centrada em 1,00 μ m, valor parecido com aquele obtido durante a caracterização prévia do LED. No entanto, com esta corrente não foi possível observar a definição dos picos correspondentes à *wetting layer* (WL) e à transição do GaAs como no caso dos LEDs. Com uma maior corrente aplicada, o pico da emissão se deslocou para 0,94 μ m, se aproximando do valor da emissão associada à *wetting layer* de InAs, indicando que o aumento da corrente injetada privilegia a recombinação de portadores através desta camada. Isto pode ser novamente uma consequência do preenchimento dos níveis dos QDs, como ocorreu no caso dos LEDs. Desta forma, o aumento da corrente teve o efeito de preencher todos os níveis existentes nos QDs, e os portadores excedentes começaram a recombinar através da *wetting layer*. Finalmente a emissão estimulada foi obtida com aproximadamente 250mA de corrente, com um pico centrado em 0,93 μ m. O fato de não obtermos a emissão na faixa dos pontos quânticos pode ser associado a uma densidade de estruturas baixa demais para gerar o número de fótons necessários para induzir a emissão estimulada aliada à baixa refletividade dos espelhos obtidos por clivagem.

Figura 18: Espectros do laser 2452 obtidos com corrente pulsada com duração de pulso de 0,1 s e ciclos (duty cycles) de 0,61%. A intensidade da corrente em cada caso (de cima para baixo) foi de 42mA, 90mA e 250mA.

Diversos trabalhos ¹⁹ argumentam que a presença de estados de energia mais altos, seja dentro dos QDs ou na WL, influencia o desempenho dos lasers, aumentando a corrente de limiar e prejudicando a sua resposta em frequência. Os resultados que apresentaremos agora de nossos lasers processados na amostra 2467 mostram o efeito que a presença de múltiplos estados exerce sobre o aumento da corrente de limiar do dispositivo. A Figura 19 traz os espectros obtidos com lasers de 500 μm de comprimento de cavidade operando em modo de corrente pulsada. Para baixas correntes observamos o espectro largo típico de uma emissão espontânea, centrado em 1,16 μm . O aumento da corrente para 100mA não foi suficiente para gerar a emissão laser, provocando apenas o surgimento de um ombro localizado em 1,09 μm (B, na figura). A partir deste valor de corrente, a intensidade relativa dos picos vai mudando, com um gradual aumento do pico B. No maior valor de corrente testado (200mA) forma-se novamente um ombro na região do pico B, sugerindo a possibilidade da convolução de um novo pico próximo a este. Esta característica de surgimento de picos no espectro com o aumento da corrente é uma indicação do efeito de preenchimento de estados de mais alta energia presentes nos pontos quânticos. De fato, medidas de PL de amostras contendo um camada de pontos quânticos crescida em condições de baixa taxa de deposição idênticas a esta amostra já detectaram a ocorrência de múltiplos picos que surgem com o aumento da potência de excitação. O espectro de energia de natureza discreta de cada ponto quântico tende a conduzir, primeiramente, ao preenchimento de estados de mais baixa energia, aumentando em seguida a probabilidade de recombinações de estados de mais alta energia. Espera-se que tal efeito seja particularmente presente em amostras crescidas em baixas taxas, uma vez que pontos quânticos maiores podem acomodar um maior número de estados ligados. No caso particular de nosso dispositivo, o aumento da injeção de corrente teve o efeito de começar a popular os estados de mais alta energia antes mesmo de haver a emissão de luz laser correspondente ao estado de mais baixa energia. Se observarmos com cuidado o espectro com a corrente mais baixa, notamos a presença também de um ombro no comprimento de onda de 1,17 μm , que poderia ser um estado de energia ainda mais baixa que os observados e que foi completamente preenchido com a corrente de 10mA aplicada ao dispositivo. No caso particular destas estruturas, a baixa densidade de pontos quânticos é o fator mais preponderante para explicar a causa da não emissão de luz laser. Como já foi explicado anteriormente, a densidade de estruturas nesta amostra é cerca de cinco vezes menor que a de uma camada de pontos quânticos crescidos em condições normais. Tentamos contornar este problema empregando duas camadas sobrepostas de QDs (na amostra 2469), mas obtivemos um resultado semelhante, ou seja, maiores correntes tinham o efeito de popular mais níveis dos pontos quânticos sem nenhuma emissão laser.

Figura 19: Espectros do laser 2467 obtidos com corrente pulsada com duração de pulso de $0,1\mu s$ e duty cycle de 0,61%. A intensidade da corrente em cada caso foi de 10mA, 35mA, 100mA, 150mA e 200mA na seqüência alfabética da figura.

Estes resultados mostram que nossas condições de crescimento de pontos quânticos, apesar de produzirem estruturas de excelente qualidade cristalina e óptica para a pesquisa básica, ainda não estão suficientemente otimizadas para a construção de um laser completo. Acreditamos, todavia,

que este trabalho deu um passo inicial muito importante para nosso grupo de pesquisa no sentido de entender a complexidade da construção de um laser de pontos quânticos, principalmente por ser um sistema relativamente novo, cujas aplicações comerciais estão apenas começando.* Através da adoção de uma estrutura mais complexa para a cavidade do laser (como o VCSEL ou o recobrimento das faces clivadas com filmes de alta refletividade) poderíamos eventualmente conseguir a emissão da luz laser, uma vez que a cavidade seria mais eficiente (com refletividades próximas a 100%) e poderíamos desta forma reduzir de modo significativo a corrente de limiar. Porém estes casos demandam uma tecnologia de processamento muito mais sofisticada e que não está no escopo desta tese.

Referências

- ¹ *Semiconductor Devices – Physics and Technology*, S. M. Sze, John Wiley & Sons, New York (1985).
- ² Um histórico completo sobre lasers semicondutores pode ser encontrado no livro *Semiconductor Lasers-Second Edition*, G. P. Agrawal e N. K. Dutta, Editora Van Nostrand Reinhold, New York (1993).
- ³ Ver, por exemplo, Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, E. L. Portnoi e M. K. Trukan, *Sov. Phys. Semicond.* **3**, 1107 (1970).
- ⁴ Zh. I. Alferov, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 767 (2001).
- ⁵ R. D. Dupuis, P. D. Dapkus, N. Holonyak, Jr., E. A. Rezek e R. Chin, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 295 (1978).
- ⁶ D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars e P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203 (1993).
- ⁷ Y. Arakawa e H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).
- ⁸ Y. Nakata, *J. Crystal Growth* **208**, 93 (2000).
- ⁹ P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, T. S. Jones, S. D. Malik, D. Childs e R. Murray, *Phys. Rev. B* **62**, 10891 (2000).
- ¹⁰ M. J. da Silva, S. Martini, T. E. Lamas, A. A. Quivy, E. C. F. da Silva e J. R. Leite, *Microelectronics Journal* **34**, 631 (2003).
- ¹¹ M. J. da Silva, A. A. Quivy, S. Martini, T. E. Lamas, E. C. F. da Silva e J. R. Leite, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2646 (2003).
- ¹² Manual HE8807SG/FL – GaAlAs infrared emitting diodes – Hitachi Semiconductor
- ¹³ Marcos Eisencraft, “*Propriedades dos diodos eletroluminescentes de Arseneto de Gálio contaminado com Silício*”, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, 1968.
- ¹⁴ Ver, por exemplo, H. C. Casey, Jr., J. Muth, S. Krishnakutty e J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2867 (1996).
- ¹⁵ D. D. Sell e H. C. Casey Jr., *J. Appl. Phys.* **45**, 800 (1974).
- ¹⁶ R. Pässler, *Phys. Stat. Sol. B* **200**, 155 (1997).

* Foi apenas recentemente que uma empresa americana (Zia Laser) e um consórcio europeu anunciaram ter dominado o know-how necessário para a produção de lasers de pontos quânticos usando o sistema In(Ga)As/GaAs.

¹⁷ Lisandra L. Pataro, “*Confinamento lateral de portadores e fótons e o comportamento espectral de laser de três terminais*”, dissertação de mestrado, Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas (2001).

¹⁸ “*Quantum well lasers with Carbon doped cladding layers by solid source Molecular Beam Epitaxy*”, Application Note da EPI MBE Products Group, Maio (1994).

¹⁹ D. R. Matthews, H. D. Summers, P. M. Smowton e M. Hopkinson, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4904 (2002).

Conclusão

Esta tese teve como objetivo principal estudar diferentes técnicas de dopagem do tipo p em camadas de GaAs crescidas por epitaxia por feixe molecular para eventuais aplicações em dispositivos. A principal motivação foi a falta de um dopante de excelência (como é o Si para as camadas do tipo n) para a obtenção de camadas do tipo p. Três diferentes técnicas foram alvo de nossos estudos: o uso do Si em substratos de GaAs(311)A, o uso do C e a técnica de epitaxia por *droplets* de Ga, cujos resultados principais serão revisados a seguir.

A primeira técnica abordada foi o uso do Si como dopante em camadas crescidas sobre substratos de GaAs(311)A. Este estudo teve na verdade um caráter prático, uma vez que desejávamos determinar para quais valores da pressão de As_4 obteríamos a dopagem do tipo n ou p. Os resultados das técnicas de efeito Hall e fotoluminescência foram coerentes e mostraram a mudança do caráter da dopagem para valores de pressões de As_4 acima de $2,6 \cdot 10^{-5}$ Torr nas condições de crescimento utilizadas (taxa de deposição do GaAs de 1MC/s e temperatura do substrato igual a 580°C). Uma vez determinadas as condições ideais para o emprego desta técnica de dopagem, crescemos poços quânticos parabólicos de AlGaAs/GaAs dopados do tipo p usando o Si em substratos de GaAs(311)A. A principal propriedade destas estruturas é criar um gás de buracos tridimensional com alta mobilidade. As amostras até então relatadas na literatura eram crescidas em substratos de GaAs(100) usando o Be como dopante e não proporcionavam mobilidades altas o suficiente para a realização de estudos envolvendo o transporte de buracos. Medidas de magnetotransporte realizadas em nossas amostras mostraram mobilidades muito superiores à aquelas relatadas na literatura. Este sucesso pode ser atribuído à menor incorporação de impurezas que ocorre nas camadas crescidas sobre os substratos de GaAs(311)A, reduzindo assim o espalhamento dos portadores.

Realizamos um estudo completo sobre a incorporação do elemento C como dopante em camadas de GaAs crescidas sobre substratos de GaAs(100) e (311)A. Medidas de fotoluminescência das amostras crescidas sobre GaAs(100) permitiram observar a evolução nas transições associadas à formação do gás tridimensional de buracos. Comparando a incorporação deste dopante sobre substratos de GaAs(100) e (311)A, medidas de efeito Hall e fotoluminescência mostraram que o C age de forma bem semelhante em ambos os substratos. A maior vantagem que encontramos no uso do elemento C em relação ao Si como dopante tipo p em substratos de GaAs(311)A é que o primeiro é eficiente em todas as faixas de pressão de As_4 , o que permite uma

maior liberdade na escolha das condições de crescimento e, conseqüentemente, a obtenção de camadas com melhor morfologia.

Através de um trabalho pioneiro, tentamos realizar a dopagem do tipo p usando o Si sobre substratos de GaAs(100). O domínio deste tipo de dopagem seria muito interessante pois permitiria o crescimento de dispositivos bipolares com um único dopante em substratos de GaAs(100), o mais utilizado na construção de dispositivos. Para isso, concebemos um modo de crescimento que pode ser considerado uma variante da técnica MEE e consistia em alternar ciclos de deposição de algumas monocamadas de Ga (juntamente com Si) e As, fazendo com que o Si encontrasse uma superfície sempre rica em Ga favorecendo assim sua incorporação no sítio de As e levando a camadas do tipo p. Medidas de AFM indicaram que os ciclos alternados de fluxo de Ga e As₄ podem gerar camadas lisas se a quantidade do elemento Ga for limitada a poucas (1 ou 2) monocamadas por vez. No entanto, a caracterização através de medidas elétricas por efeito Hall indicou a obtenção de camadas do tipo n fortemente compensadas, ao contrário do que esperávamos. Nossa conclusão é que a modificação da cinética do crescimento (depositando Ga sobre a superfície) não foi suficiente para influenciar a termodinâmica da formação das camadas dopadas, ou seja, a maior parte dos átomos de Si ainda prefere ocupar os sítios de Ga do cristal, mesmo com uma maior oferta deste átomo. Desta forma, encerramos nosso estudo acerca desta nova técnica de dopagem, cujos resultados não foram bons o bastante para podermos construir um dispositivo optoeletrônico.

Na etapa final deste trabalho, crescemos estruturas completas de LEDs e lasers de emissão lateral. O objetivo principal foi aplicar as técnicas de dopagem estudadas e caracterizar os dispositivos obtidos através de medidas elétricas e ópticas. Num ponto de vista mais global, tivemos o objetivo adicional de explorar todo o conhecimento já acumulado pelo nosso grupo de pesquisa no crescimento de poços e pontos quânticos (que foram usados como meio ativo) para a construção do primeiro dispositivo optoeletrônico completo em nosso sistema MBE. Primeiramente, crescemos, processamos e caracterizamos estruturas simples (em termos de processamento e caracterização) de LEDs, que mostraram resultados muito bons tanto na intensidade de emissão quanto nas características elétricas (retificação da curva I-V). O crescimento desta mesma estrutura básica com poços e pontos quânticos como meio ativo também mostrou resultados positivos, com o deslocamento esperado da emissão para mais altos comprimentos de onda. O próximo passo foi o processamento destas mesmas estruturas em forma de lasers de emissão lateral. O dispositivo que usava um poço quântico como meio ativo mostrou resultados excelentes, com alta eficiência e baixa corrente de limiar (considerando a concepção simples da estrutura utilizada). Já os lasers contendo

pontos quânticos como meio ativo não mostraram nenhuma emissão estimulada. O desenvolvimento de um laser baseado em pontos quânticos exige o uso de uma estrutura mais complexa que aquela utilizada neste trabalho, como por exemplo um VCSEL ou a aplicação de camadas (*coating*) refletoras nos espelhos.

Lista de artigos publicados

Relacionados ao trabalho desta tese:

1. T. E. Lamas, A. A. Quivy, S. Martini, M. J. da Silva, J. R. Leite, "*Smooth p-type GaAs(001) films grown by molecular-beam epitaxy using silicon as the dopant*", aceito para a publicação na revista "Thin Solid Films" (2004).
2. G. M. Gusev, A. A. Quivy, T. E. Lamas, J. R. Leite, O. Estibals, J.C. Portal, "*Transport properties of a quantum Hall ferromagnet in parabolic wells*", Physica E **22**, 336 (2004).
3. G. M. Gusev, C. S. Sergio, A. A. Quivy, T. E. Lamas, J.R. Leite, O. Estibals, J.C. Portal, "*Charge density wave instability in a parabolic well in perpendicular magnetic field*", Physica E **22**, 115 (2004).
4. G. M. Gusev, A. A. Quivy, T. E. Lamas, J. R. Leite, O. Estibals, J.C. Portal, "*Transport of the quasi-three-dimensional hole gas in a magnetic field in the ultra-quantum limit*", Physica E **22**, 336 (2004).
5. T. E. Lamas, S. Martini, M. J. da Silva, A. A. Quivy, J. R. Leite, "*Morphological and optical properties of p-type GaAs(001) layers doped with silicon*", Microelectr. J. **34**, 701 (2003).
6. C. S. Sergio, G. M. Gusev, A. A. Quivy, T. E. Lamas, J. R. Leite, O. Estibals, J. C. Portal, "*Evolution of the two-dimensional towards three-dimensional Landau states in wide parabolic quantum well*", Microelectr. J. **34**, 763 (2003).
7. G. M. Gusev, A. A. Quivy, T. E. Lamas, J. R. Leite, O. Estibals, J. C. Portal, "*Quantum Hall ferromagnet in a parabolic well*", Phys. Rev. B **67**, 155313 (2003).
8. A. Tabata, J. B. B. Oliveira, T. E. Lamas, C. S. Sergio, A. A. Quivy, G. M. Gusev, J. R. Leite, "*Optical properties of remotely doped parabolic quantum wells*", Physica E **17**, 262 (2003).
9. T. E. Lamas, A. A. Quivy, "*On the morphology of films grown by droplet-assisted molecular-beam epitaxy*", Braz. J. Phys. **32**, 399 (2002).
10. G. M. Gusev, A. A. Quivy, T. E. Lamas, J. R. Leite, A. K. Bakarov, A. I. Toropov, O. Estibals, J. C. Portal, "*Magnetotransport of a quasi-three-dimensional electron gas in the lowest Landau level*", Phys. Rev. B **65**, 205316 (2002).

Outras colaborações:

11. S. Martini, A. A. Quivy, M. J. da Silva, T. E. Lamas, E. C. F. da Silva, J. R. Leite e E. Abramof, "*Ex-situ investigation of indium segregation in InGaAs/GaAs quantum wells using high-resolution x-ray diffraction*", J. Appl. Phys. **94**, 7050 (2003).
12. M. J. da Silva, S. Martini, T. E. Lamas, A. A. Quivy, E. C. F. da Silva, J. R. Leite, "*Low growth rate InAs/GaAs quantum dots for room-temperature luminescence over 1.3 μ m*", Microelectr. J. **34**, 631 (2003).

-
13. S. Martini, A. A. Quivy, T. E. Lamas, M. J. da Silva, E. C. F. da Silva, J. R. Leite, “*Influence of indium segregation on the RHEED oscillations during the growth of InGaAs layers on a GaAs(001) surface*” J. Cryst. Growth **251**, 101 (2003).
 14. M. J. da Silva, A. A. Quivy, S. Martini, T. E. Lamas, E. C. F. da Silva, J. R. Leite, “*Optical response at 1.3 μ m and 1.5 μ m with InAs quantum dots embedded in a pure GaAs matrix*” J. Cryst. Growth. **251**, 181 (2003).
 15. M. J. da Silva, A. A. Quivy, S. Martini, T. E. Lamas, E. C. F. da Silva, J. R. Leite,, “*InAs/GaAs quantum dots optically active at 1.5 μ m*” Appl. Phys. Lett. **82**, 2646 (2003).
 16. P. F. Gomes, M. P. F. Godoy, M. K. K. Nakaema, F. Iikawa, T. E. Lamas, A. A. Quivy, and J. A. Brum, “*Valence band anti-crossing in GaAs/AlGaAs quantum wells under tensile biaxial strain*”, Phys. Stat. Sol. C **1**, 547 (2004).