UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIA DOS MATERIAIS

Estudo de Incorporações de Impurezas Doadoras em Estruturas Semicondutoras III-V crescidas por Epitaxia por Feixes Moleculares

Airton Carlos Notari

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Aplicada".

Orientador: Prof.Dr.Pierre Basmaji

[redacted]

São Carlos - São Paulo

1993

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE AIRTON CARLOS NOTARI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 29/04/1993

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.Pierre Basmaji

Prof.Dr.Jarbas Caiado de Castro Neto

Prof.Dr.Valmir Antonio Chitta

Prof.Dr.Paulo Motsuke

Prof.Dr.Fernando Iikawa

Á minha vida: **Marli**

Agradecimentos

Ao Professor Pierre Basmaji por sua valiosa orientação, dedicação e acompanhamento no decorrer do trabalho.

Aos Amigos Haroldo, Ayrton, Bruno, Carlos, Newton, Rossi e Vicente, pelo apoio e incentivo recebido.

A todos os professores que participaram direta e indiretamente em minha formação no decorrer desse periodo, em especial ao Professor Paulo Motsuke.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

E, finalmente um agradecimento todo especial pelo amor recebido de minha mãe Durvalina Notari, e de meu pai Antônio Notari, que infelizmente não pode acompanhar a conclusão final deste trabalho.

Resumo

Amostras de Semicondutores III-V foram crescidas usando a técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares. As propriedades elétricas das estruturas de GaAs com dopagem planar com Silício foram investigadas, e também a saturação e a difusão do Silício nestas amostras. As propriedades ópticas e elétricas das estruturas dopadas planarmente com Selênio foram analisadas, usando as técnicas de Capacitância-Voltagem e a de Tunelamento Resonante.

As propriedades elétricas dos poços quânticos a base de InGaAs/GaAs foram investigadas, em funcão da posicão da impuresa planarmente dopada com Silício.

Abstract

III-V semiconductor samples were grown using the Molecular Beam Epitaxy technique, The electrical properties of the GaAs structures planar - doped with silicon were investigated as well as the Silicon saturation and diffusion in these samples. The optical and electrical properties of structures planar - doped with Selenium were analysed using the Capacitance - Voltage and Resonant Tunneling techniques.

The electrical properties of InGaAs/GaAs based quantum wells were investigated as a function of the planar - doped with Silicon impurity position.

ÍNDICE

Introdução 1

Capítulo 1:

1. Epitaxia por Feixes Moleculares 4

1.1 Introdução 4

1.2 Preparação do equipamento de EFM 5

1.3 Preparação do substrato 9

Capítulo 2:

2. Crescimento e Dopagem de Semicondutores III-V 17

2.1 Crescimento de Semicondutores III-V (GaAs) 17

2.2 Incorporação de dopantes 26

2.3 Dopagem planar 28

2.4 Saturação do Si 35

2.5 Difusão do Si 37

Capítulo 3:

3. Dopagem de Semicondutores III-V com Selênio 41

3.1 Intodução 41

3.2 Técnica de Capacitância-Voltagem 43

3.2.1 Teoria de C-V 43

3.2.2 Principio do perfil de C-V 51

3.3 Dopagem planar do GaAs com Selênio 55

3.4 Tunelamento Resonante 58

3.5 Difusão do Selênio 72

Capítulo 4:

4. Crescimento de filmes semicondutores de InGaAs/GaAs e suas propriedades ópticas 75

4.1 Crescimento das ligas de InGaAs/GaAs 75

4.2 Dopagem planar em InGaAs 83

Conclusão 89

Referências Bibliográficas 90

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Introdução

Os semicondurores III-V tem sido ultimamente muito usados devido as boas propriedades ópticas e eletrônicas, que dão a possibilidade de serem utilizados em dispositivos optoeletrônicos e dispositivos de alta velocidade. Como esses dispositivos necessitam de interfaces abruptas e estruturas bem definidas (superredes, poços quânticos, etc), a técnica de epitaxia por feixes moleculares (EFM) é uma das técnicas de crescimento epitaxial capaz de produzir tais estruturas.

A técnica de EFM permite a utilização de vários equipamentos, tais como : RHEED(reflection high energy electron diffraction), espectroscopia de massa e outras, para análise in-situ que fornecem informações importantes sobre a estrutura atômica da superfície do filme em crescimento,tais como a taxa de crescimento, composição da liga, etc.

No capítulo 1 será feita uma breve explanação sobre a técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares e os cuidados que se deve tomar na preparação do substrato, sobre o qual será crescida a camada.

No capítulo 2 explicaremos o modêlo mais aceito do mecânismo do crescimento epitaxial envolvido na técnica de EFM. Também abordaremos a incorporação de dopantes nos filmes em crescimento, para as amostras com dopagem uniforme e com dopagem planar. Exporemos sobre a saturação e a difusão do Silício em semicondutores III-V. A estrutura com dopagem planar apresenta um pontencial de confinamento resultante de algumas monocamadas atômicas estarem dopadas. As caracterizações ópticas e elétricas destas estruturas abrirão novos espaços para melhorar a performance dos dispositivos.

No Capítulo 3 apresentamos o crescimento de várias amostras usando Selênio (Se) como dopante n. Faremos um resumo sobre a técnica de Capacitância-Voltagem para a determinação de dopagem tanto uniforme quanto a planar do GaAs com Se. Será ainda exposto neste capítulo a técnica da espectroscopia de tunelamento e a da difusão do Selênio, mostrando a influência das impurezas profundas devido ao Selênio.

No capítulo 4 será comentado o crescimento de ligas ternárias de InGaAs sobre GaAs tanto em forma de camada espessa quanto em forma de poços quânticos. Esse tipo de crescimento apresenta problemas extras por causa da tensão e da deformação, devido a diferência de parâmetro de rede entre o GaAs e o InGaAs. Para estudar essas tensões foram crescidas amostras de InGaAs/GaAs com diferentes composições de InGaAs , e também poços quânticos de diferentes espessura, que serão analisados neste capítulo. Será exposto ainda um resumo da técnica de espectroscopia de fotomodulação no que concerne as oscilações de Franz-Keldysh. Finalizando, será feito uma analise da influência da posição da camada dopada planarmente no poço quântico.

CAPÍTULO 1

1) Epitaxia por Feixes Moleculares(EFM):

1.1) Introdução :

Esta técnica pode ser definida como um processo de crescimento epitaxial que envolve reações de um ou mais feixes térmicos de átomos ou moléculas com uma superficie cristalina aquecida sob condições de ultra-alto vácuo[1].

O equipamento para EFM, é composto de uma câmara de crescimento de aço inoxidavel (304L), um sistema de bombeamento para ultra-alto vácuo ($\cong 10^{-11}$ mbar), composto de uma Bomba Iônica e uma de sublimação, uma câmara de introdução e de seis fornos para a evaporação dos elementos químicos (Ga, Al, In, As, Si e Se), conforme está esquematizado na figura (1.1). O grau de pureza desses elementos químicos devem ser maior ou igual a 6N, ou seja 99.9999%, para não contaminarem a câmara de crescimento quando evaporados pelas células. A figura (1.2) mostra a fotografia do equipamento de EFM, MECA 2000, instalado no grupo de semicondutores no IFQSC. No sistema, o aquecedor do substrato deve provê-lo de um aquecimento uniforme em toda área e reprodutível com precisão de $\pm$ 5°C. O substrato é aquecido em ultra-alto vácuo a uma temperatura na faixa de 500 até 700°C (o nosso sistema não possui o equipamento de rotação do substrato, esse equipamento ajuda a homogeneizar a temperatura em todo o substrato), e exposto aos feixes atômicos de Ga, Al, In e molecular de As (principalmente na forma de As_4) que são evaporados dos cadinhos feitos de PBN (Nitreto de Boro Pirolítico), tipo célula de Knudsen[2] que são aquecidos pelos fornos elétricos, ver figura 1.3.

No interior da câmara de crescimento existe um painel criogênico que, quando resfriado com nitrogênio líquido, ajuda a adsorver as moléculas gasosas que estão presentes no interior da câmara, principalmente CO_2. Durante o crescimento de filmes e importante que o painel fique refrigerado, para diminuir a incorporação das impurezas residuais no filme em crescimento[3]. As composições e as taxas de crescimento das camadas são controladas pelas temperaturas das células de Ga, Al e In, enquanto que a temperatura da célula de As e mantida suficientemente alta ($\cong$ 300°C), para manter a sobre-pressão de

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

As ($\cong 10^{-7}$ mbar) sobre a superficie do substrato, e evitar a evaporação deste elemento no substrato. Níveis de dopagem nas camadas em crescimento, são controlados pelas temperaturas das células de evaporação Be (tipo p) e Si ou Se (tipo n). Os obturadores (shutters) na frente das diferentes células são usados para estabelecer ou cortar os feixes instantaneamente, dessa maneira é possivel crescer interfaces extremamente abruptas de heteroestrutura e de dopagem.

1.2)Preparação do equipamento de EFM:

Quando a câmara de crescimento volta a pressão atmosferica, para a troca de fontes dos elementos químicos e/ou para trocar de filamentos da bomba de sublimação (tempo de vida dos filamentos é de $\pm$ 6 meses), é necessário, fazer um aquecimento do sistema (degasagem) para a diminuição dos gases residuais presentes na câmara de crescimento.

Uma maneira para monitorar os gases residuais do ambiente interno da câmara de crescimento, é o uso do espectrômetro de massa. A Tabela 1.1 mostra, os vários tipos de impurezas presentes na câmara, em função do tempo de aquecimento do sistema. A concentração dessas impurezas diminuiem em função do tempo de aquecimento. E após 72 horas de aquecimento a concentração de algumas impurezas ficaram inferiores ao limite de detecção[4,6].

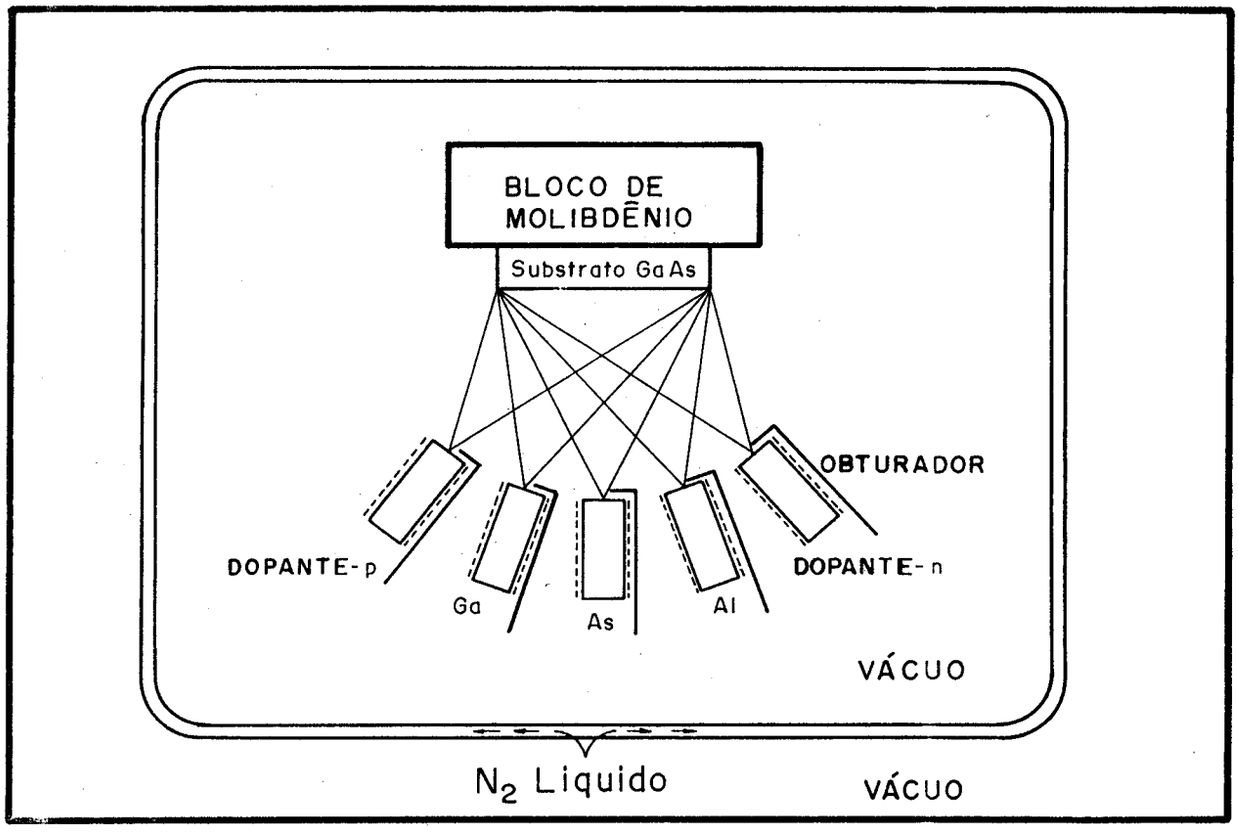


Figura (1.1): Diagrama esquemático de um equipamento de EFM.

Tabela 1.1: Pressões parciais e total (mbar) dos principais gases residuais presentes na câmara de crescimento após está ter ficado exposta ao ar atmosférica e ter sido submetida a degasagem de 72 horas (onde : Hrs = horas de degasagem, C = Carbono, O = Oxigênio, N_2 = Molécula de Nitrogênio, H_2O = Água e As = Arsênio).

Hrs	C	O	N_2	H_2O	As	$Total$
12	$3.x10^{-9}$	$2.x10^{-8}$	$7.4x10^{-8}$	$9.x10^{-7}$	$2.x10^{-8}$	$3.2x10^{-6}$
32	$8.x10^{-10}$	$8.x10^{-9}$	$2.0x10^{-8}$	$3.x10^{-7}$	$1.x10^{-8}$	$1.2x10^{-6}$
72	–	–	–	$2.x10^{-10}$	$7.x10^{-10}$	$0.9x10^{-9}$

Ao alcançar a pressão de $\simeq 1 \times 10^{-10}$ mbar, o equipamento está pronto para o crescimento, pois nesta pressão a quantidade de impurezas não intensionais incorporadas no filme é baixa ($\cong 1 \times 10^{14}$ cm^{-3})[5].

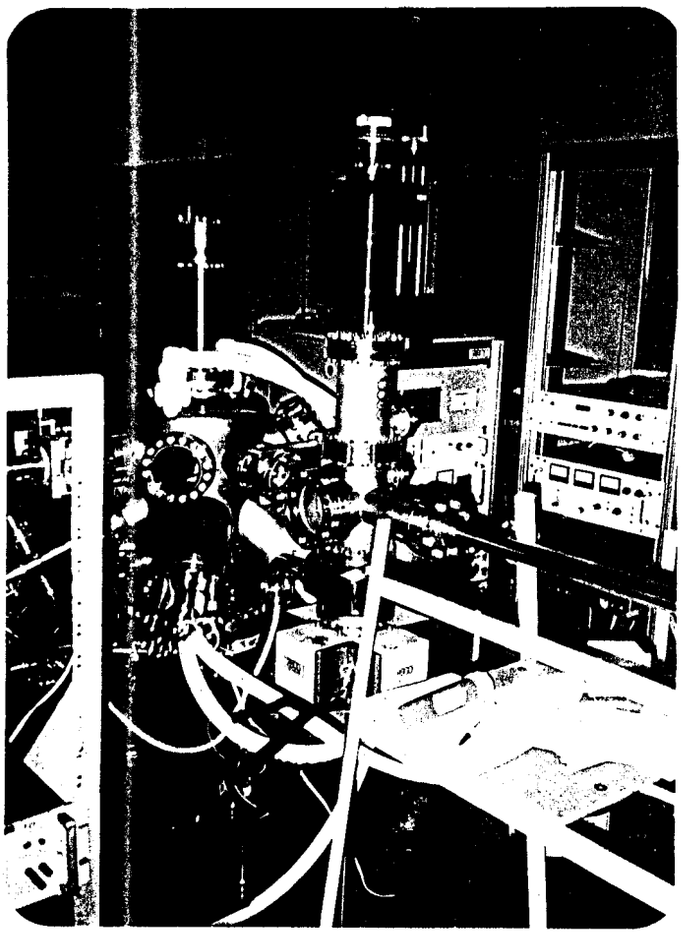


Figura (1.2): Foto do equipamento de EFM instalado no laboratorio do MBE.

1.3) Preparação do substrato :

Todas nossas amostras foram crescidas sobre substrato de GaAs orientado na direção (100) com espessuras de 300 e 400 μm. Em muitos casos foi depositado filmes epitaxiais simultaneamente em diferentes substratos, tipo n^+ (dopagem com Si) e do tipo semi-isolante (SI). O procedimento adotado para a preparação dos substratos de GaAs (100) envolve as seguintes etapas :

A) Desgraxamento: Esta etapa consiste na

1ª) Lavagem em Tricloroetileno em ebulição;

2ª) Lavagem em Metanol em ebulição;

3ª) Lavagem em água destilada e deionizada (DI) ($\cong$ 18 MΩ).

B) Ataque químico : Que consiste em

1ª) Ataque químico com a solução : H_2SO_4:H_2O:H_2O_2 (8:2:1)

2ª) Lavagem com água DI

3ª) Secagem com jato de gás filtrado de Nitrogênio.

Em seguida, o substrato é fixado no bloco de Molibdênio por In, no interior de uma câmara com fluxo de Nitrogênio. O Índio na temperatura de crescimento, é líquido, fixa o substrato ao bloco pela tensão superficial e provem um exelente contato térmico entre o bloco e o substrato. Após a colagem, o bloco com o substrato é levado ao interior da câmara de introdução. Após ter baixado a pressão na câmara de introdução até aproximadamente a pressão da câmara de crescimento, faz-se uma pré degasagem do bloco a uma temperatura de aproximadamente 280°C por 5 minutos. Em sequida faz-se a transferência do bloco para a câmara de crescimento, e fecha-se a válvula gaveta, que interliga as duas câmaras. Antes de crescer a camada tampão sobre o substrato, é feito uma desoxidação q $\simeq$ 600°C durante $\simeq$ 30 minutos, sob fluxo de As, para retirar o óxido da superfície do substrato. Após esta etapa o substrato está pronto para o crescimento das camadas.

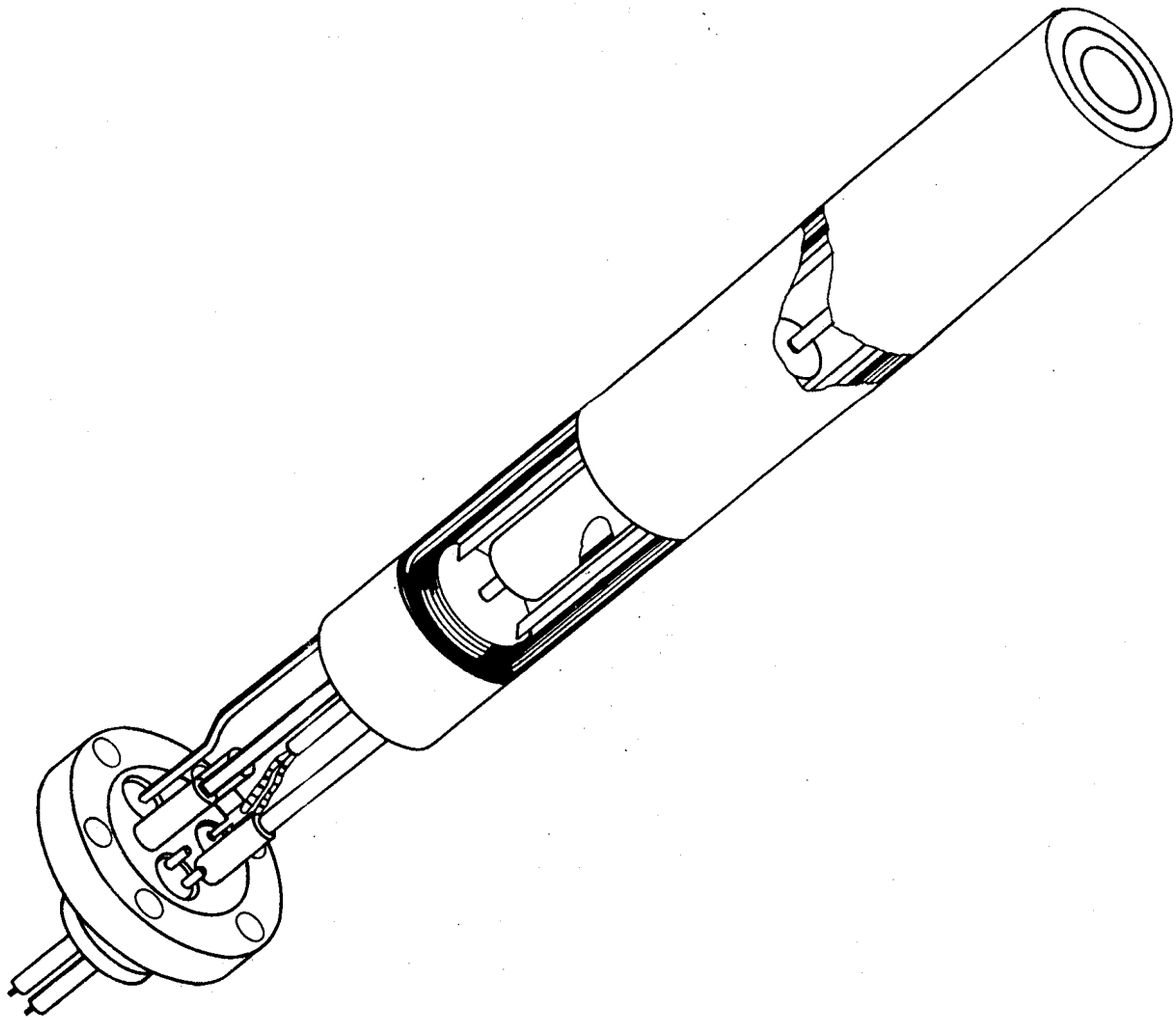


Figura (1.3):Forno de aquecimento e cadinho (célula de Knudsen), para a evaporação dos elementos químicos no equipamento de EFM.

A tabela abaixo contém todos os crescimentos que serão mencionados neste trabalho, as figuras mostram as estruturas das amostras (Obs: NID = amostra não intensionalmente dopada).

Número da amostra	*Tipo*	*Concentração de Impurezas*	*Número da Figura*
#1	$\delta - GaAs : Se$	$2.5x10^{12}\,cm^{-2}$	1.4
#2	$\delta - GaAs : Se$	$1.0x10^{13}\,cm^{-2}$	1.4
#3	$GaAs : Se$	$1.5x10^{19}\,cm^{-3}$	1.5
#4	$GaAs : Se$	$4.5x10^{18}\,cm^{-3}$	1.5
#5	$Al_{0.1}Ga_{0.9}As : Se$	$2.5x10^{17}\,cm^{-3}$	1.6
#6	$Al_{0.1}Ga_{0.9}As : Se$	$9.0x10^{18}\,cm^{-3}$	1.7
#7	$Al_{0.1}Ga_{0.9}As : Se$	$2.5x10^{17}\,cm^{-3}$	1.7
#8	$In_{0.09}Ga_{0.91}As$	NID	1.8
#9	$In_{0.07}Ga_{0.93}As$	NID	1.9
#10	$\delta - PQ\,(x = 7\%\,In)$	NID	1.10
#11	$\delta - PQ\,(x = 7\%\,In)$	NID	1.11

Faremos a sequir um resumo dos principais pontos da técnica de EFM:

Os pontos fortes dessa técnica podem ser resumidos:

- A velocidade de crescimento é muito baixa, em geral ao redor de 1 μm/hora ou aproximadamente uma monocamada por segundo. Isso permite o controle preciso das espessuras das monocamadas, tão bem quanto o controle da composição ou dopagem dessas monocamadas.

- A temperatura de crescimento é baixa (500 à 650 oC para GaAs), quando comparada com outras técnicas de crescimento.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

- Variação abrupta de composição ou dopagem pode ser conseguida, através do abrir e fechar dos obturadores, exceto para alguns dopantes que exibem o efeito da acumulação na superfície.

- Deposição sequêncial de diferentes materiais produzindo, por exemplo, poços quânticos de algumas monocamadas.

- O uso de vários equipamentos de análise in-situ.

Os principais problemas nesta técnica são:

- A introdução de vários defeitos superficiais durante o crescimento, por exemplo: o chamado defeito oval.

- A ocorrência, para certas condições de crescimento, de superfície áspera durante a deposição de camadas ternárias ou quaternárias.

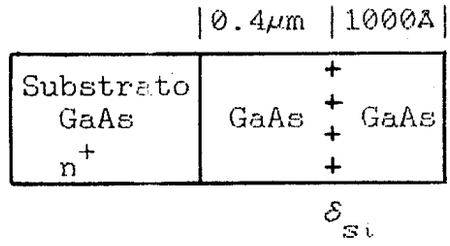


Figura (1.4): Diagrama esquemático da amostra numero 1 e 2 (#1 e #2)

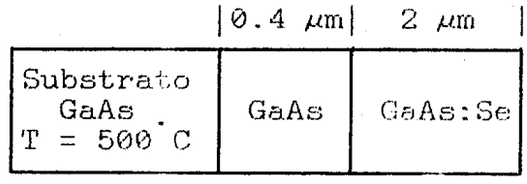


Figura (1.5): Diagrama esquemático da amostra numero 3 e 4 (#3 e #4)

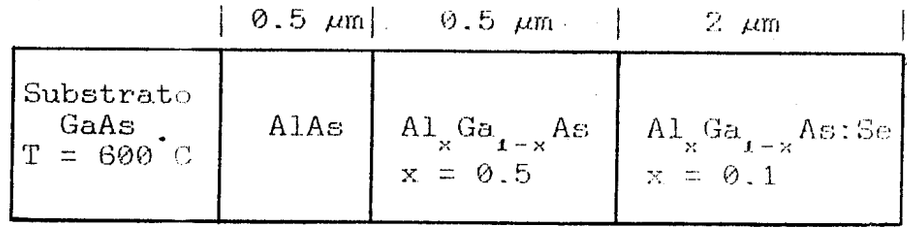


Figura (1.6): Diagrama esquemático da amostra numero 5 (#5)

	0.4 μm	0.5 μm	1 μm
Substrato GaAs	GaAs	$Al_xGa_{1-x}As$ x = 0.1	$Al_xGa_{1-x}As$:Se x = 0.1

Figura (1.7): Diagrama esquemático da amostra numero 6 e 7 (#6 e #7)

	0.4 μm	0.2 μm
Substrato GaAs	GaAs	$In_xGa_{1-x}As$ x = .09

Figura (1.8): Diagrama esquemático da amostra numero 8 (#8)

	0.4 μm	0.2 μm
Substrato GaAs	GaAs	$In_xGa_{1-x}As$ x = .07

Figura (1.9): Diagrama esquemático da amostra numero 9 (#9)

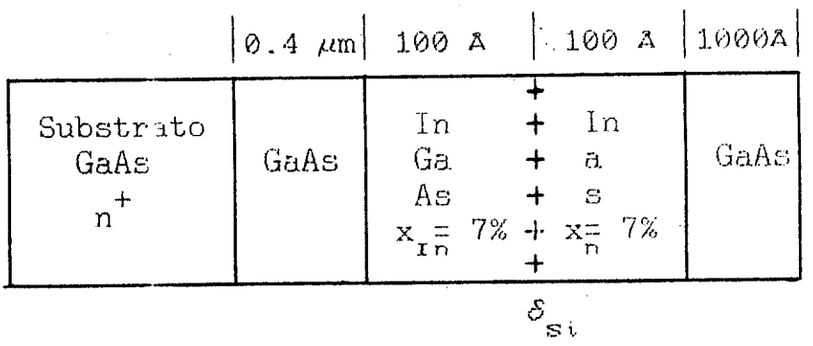


Figura (1.10): Diagrama esquemático da amostra numero 10 (#10)

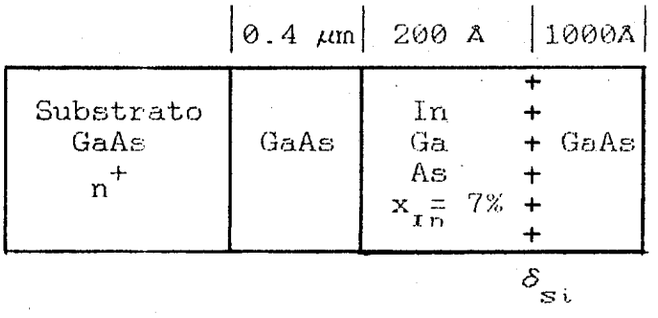


Figura (1.11): Diagrama esquemático da amostra numero 11 (#11)

CAPÍTULO 2

2.)Crescimento e dopagem de Semicondutores III-V

2.1) Crescimento de Semicondutores III-V (GaAs):

Até hoje não existe um modelo definitivo para explicar exatamente o mecânismo do crescimento por EFM, entretanto, o modelo mais aceito é aquele baseado nos trabalhos de Foxon e Joyce[7,8].

Nos equipamentos de EFM, a sublimação do elemento Arsênio pode ser em forma de Dímeros (As_2) ou na forma de Tetraméricos (As_4). Quando o Arsênio é evaporado na forma de Dímeros, a reação da molécula de As_2 na superfície da amostra, que está a temperatura acima de 300°C, é essencialmente de quimisorção dissociativa[7], ver figura 2.1(a). Parte do fluxo de Arsênio incidente é desabsorvido da superfície da amostra na forma de As (o tempo de vida na superfície é $\simeq 10^{-5}$ segundos), outra parte do fluxo associa-se e é desabsorvido em forma de As_4 (o tempo de vida na superfície é da ordem de 1 segundo), mas a maior parte do fluxo sofre uma "quebra" e é quimisorvida na superfície do substrato. Quando há excesso de Arsênio na superfície do substrato, crescimento estabilizado em Arsênio, haverá um crescimento de GaAs estequiométrico[7].

Quando o Arsênio é sublimado na forma de As_4, forma mais comum, a reação na superfície do substrato é mais complexa, ver figura 2.1.(b). Ao chegarem na superfície do substrato, que está aquecida a uma temperatura acima de 300°C, parte das moléculas de As_4 são desabsorvidas (o tempo de vida é da ordem de 10^{-5} seg.), outra parte do fluxo sofre uma "quebra" produzindo As_2, onde a metade dessas moléculas são desabsorvidas e a outra metade é quimisorvida na superfície do substrato[8]

O coeficiente de fixação (sticking coefficient) S, pode ser definido como sendo a razão entre a densidade de fixação F_s (número de átomos por cm^2 por segundo que se fixa na superfície da amostra durante o crescimento) e a densidade do fluxo incidente F_i (número de átomos por cm^2 por segundo chegando na superfície da amostra) :

$$S = \frac{F_s}{F_i}$$

Este coeficiente de fixação depende da temperatura do substrato e da interação dos feixes moleculares. No caso do Arsênio tetramérico é no máximo 0.5, enquato no caso do Arsênio evaporado na forma de dímeros pode ser igual a unidade.

Gálio é evaporado em feixe atômico pela célula de Knudsen quando aquecido acima de 900°C. O átomo de Ga chega na superfície do substrato e não pode ser reevaporado nas condições normais de crescimento, e tem um coeficiente de fixação igual a unidade. Entretanto, quando estes átomos de Ga chegam na superfície do substrato são quimisorvidos fracamente e podem se mover, de um sítio para outro, de maneira aleatória. O Ga é mais fortemente ligado quando está em uma borda da camada em crescimento, ver figura 2.2. Os cantos ou frente da camada em crescimento são poços profundos de energia potencial para o Ga, e ele não se moverá mais quando ai chegar. Observa-se que a temperatura de crescimento, na qual o substrato está submetido, é um parâmetro importante, pois essa determina a mobilidade do Ga na superfície do substrato e a "habilidade" do Gálio de encontrar um sítio na rede que permite a formação da estrutura cristalina, em crescimento. Todo Ga é usado para construir a rede mas nem todo As é usado, então é necessário, para se obter um crescimento de GaAs estequiométrico, que a razão dos fluxos As/Ga seja maior que a unidade. Normalmente essa razão é de 4:1 (ref. 3 pg. 3).

As intensidades dos feixes incidentes na superfície do substrato são controladas pelas temperaturas das células de efussão. Desde que a abertura da célula é menor que o caminho livre médio das moléculas do vapor dentro da célula (i.é, célula de efussão de Knudsen), o fluxo F_i da espécie i por unidade de área na superfície do substrato é dado por[3,9].

$$F_i = \frac{Ap_i}{\pi d^2 \sqrt{2\pi m_i KT}} cos\phi \quad (molécula cm^{-2} sec^{-1}) \tag{1}$$

sendo :

$$p = (2\pi mRT/N^{-2})^{1/2} F_i \quad (por Knudsen - Langmuir) \tag{1'}$$

onde A é a área da abertura da célula (cm^2), p é a pressão de vapor de equilíbrio (Torr), T a temperatura da célula (K), d a distância do orifício ao substrato (cm), m_i a massa da espécie e ϕ o ângulo entre o feixe e a normal ao substrato, R constante do gás e N número de Avogadro.

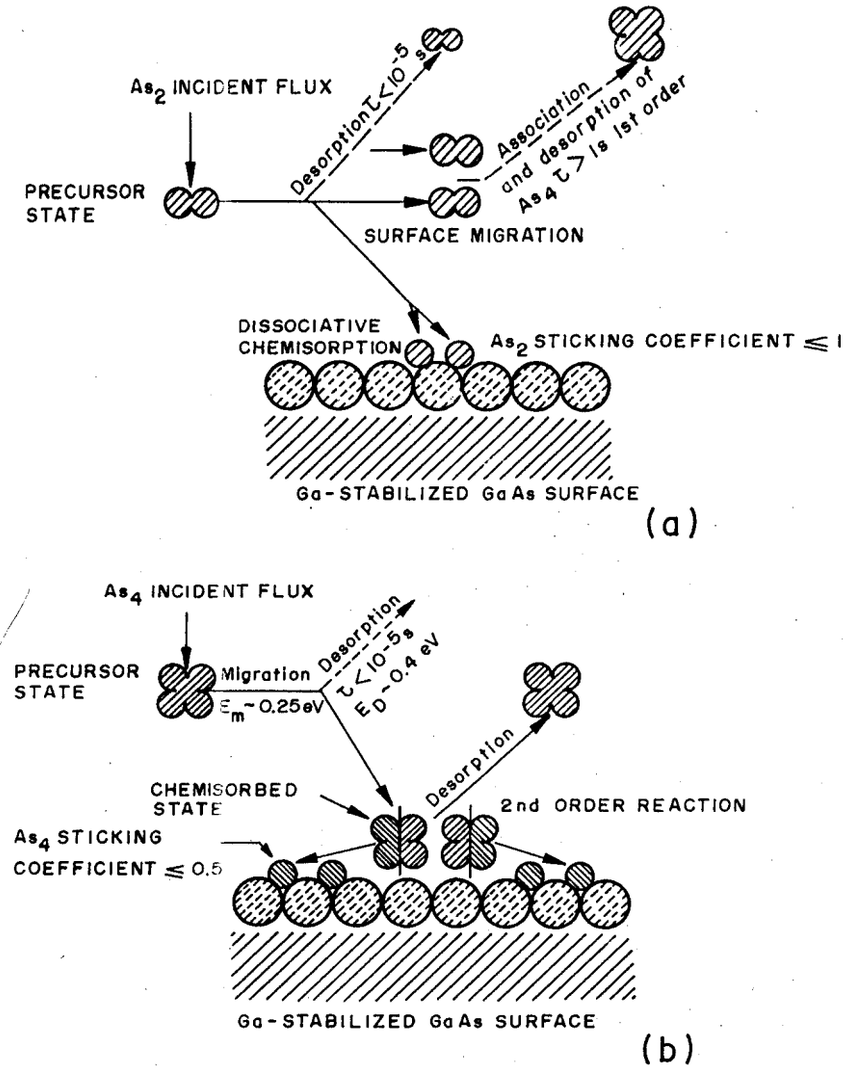


Figura 2.1 :Reação do Arsênio na superfície do GaAs em crescimento, (a) na forma de Dímeros e (b) na forma de Tetraméricos.

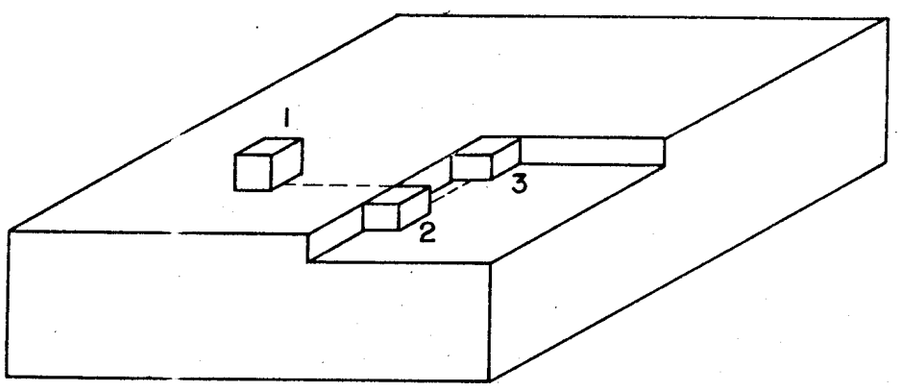


Figura 2.2: Rea ção do átomo de Gálio com o GaAs em crescimento, onde:1) Gálio quimisorvido (ligação fr ca); 2) Gálio fracamente ligado; 3) Gálio fortemente ligado.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Um exemplo : Para ilustrar o uso das equações 1 e 1' vamos usá-las no caso do crescimento de GaAs[10]. Como m_{Ga} = 70 u.m.a., a área A = 5 cm^2, a distância d = 12 cm , T_{Ga} = 1243 K, P_{Ga} = 2.2 x10^{-3} Torr, o fluxo de Gálio chegando ao substrato é :

$$F = 2.94 \times 10^{15} \quad (\text{átomos/cm}^2\ \text{s}).$$

a velocidade de crescimento v é dada por :

$$v = \alpha\ S\ F_{Ga}$$

onde S é o coeficiente de fixação do Gálio, no caso igual a 1, a constante α = 1.62 x10^{-15} para o crescimento de GaAs no plano (100). Então :

v = 4.76 μm/hora.

Foram feitas calibrações da célula do Gálio, usando as oscilações do RHEED, ver figura 2.3 (essa técnica de análise fornece a velocidade do crescimento da liga, informações

sobre a morfologia da superfície do filme em crescimento, tão bem quanto o tipo de reconstrução da superfície do filme, ver referência 3 pagina 555). Para uma temperatura de 980 °C, do Gálio, foi obtida uma taxa de crescimento de 0,49 μm/h, e para 1060 °C a taxa foi de 2,05 μm/h, graficando esses dados obtivemos a curva de calibração da célula do Gálio. Desta maneira foram calibradas as outras células de In e Al (ver figuras 2.4. a, b e c).

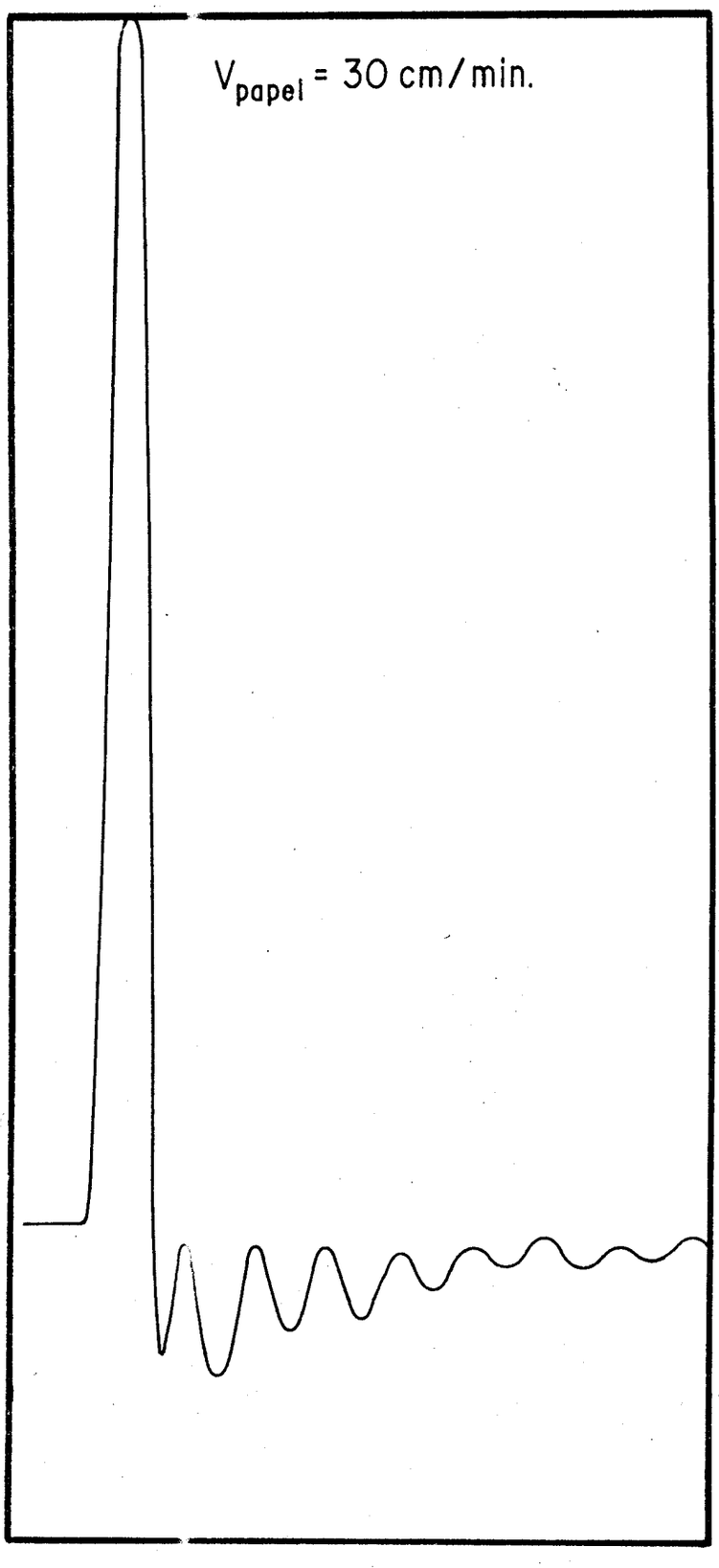


Figura 2.3: Oscilação do RHEED para a temperatura da célula do Gálio de 980°C, a taxa de crescimento é de 0,49 μm/h.

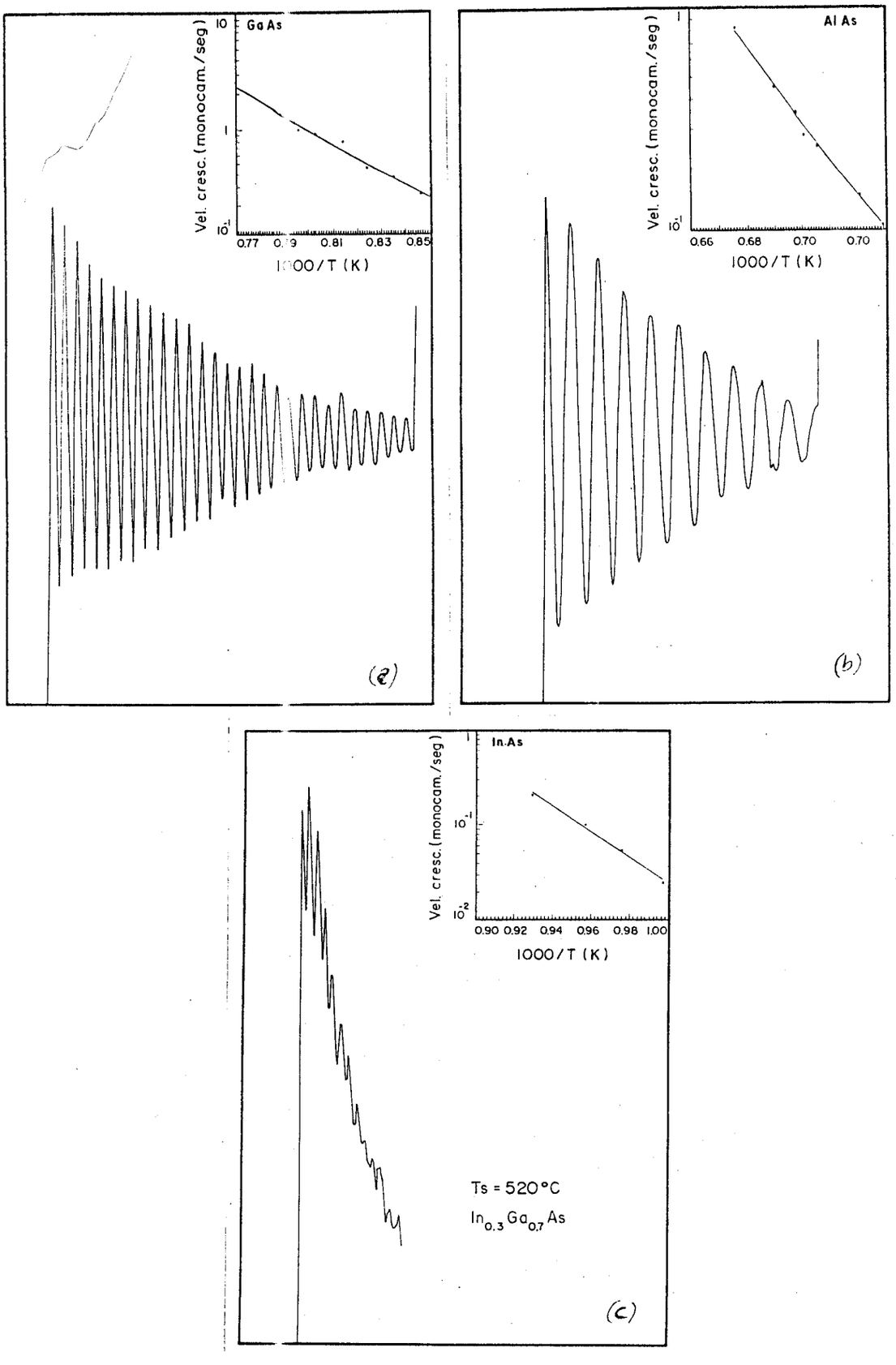


Figura 2.4: Curvas de calibrações das células de Gálio (a), Alumínio (b) e Índio (c), utilizando os dados das oscilações do RHEED (v_{papel} = 30cm/min. para todos).

2.2) Incorporação de Dopantes:

Nos crescimentos por EFM a incorporação de quantidades controladas de impurezas, eletricamente ativas, no filme em crescimento é conseguida pelo uso de células de efussão adicionais contendo o elemento dopante propriado. Para compostos III-V, os dopantes tipo n mais comuns são o Silício, Estanho, Telúrio e Selênio e outros[10]-[14]. Nem todos esses dopantes são igualmente adeguados para o uso na EFM, ver tabela 2.1. O Selênio pode ser usado como dopante pelo uso do mecânismo "surface exchange" usando a fonte calcogênica de PbSe[14].

Silício é o dopante tipo n mais usado em GaAs e materiais relacionados. O Silício incorpora predominantemente na rede como um doador substitucional em sítios de Gálio, em crescimento estabilizado em As[15,16]; seu coeficiente de incorporação é próximo da unidade e possui uma difusividade muito baixa. O nivel máximo de dopagem que se pode alcançar com o Si é da ordem de $5x10^{18}$ cm^{-3}, nas temperaturas normais de crescimento ($T_{subst.}$ = 550 - 500 °C) e é determinado pelo limite da solubilidade do Si em GaAs[17].

Para calibrarmos a célula de efussão do Silício, foram crescidas amostras de GaAs dopadas uniformemente com Si. Nestas amostras só a temperatura da célula do Si foi alterada, as demais permaneceram constantes (T = 950°C, T = 300°C e T =600°C). Foi usado o efeito Hall pelo método de Van der Pauw, onde leva-se em consideração o fator de forma da amostra[18,19], para a medida da concentração de portadores livres nas amostras crescidas, os resultados estão na figura 2.5, onde é apresentado o gráfico da concentração de portadores livres versus a temperatura da célula de Si.

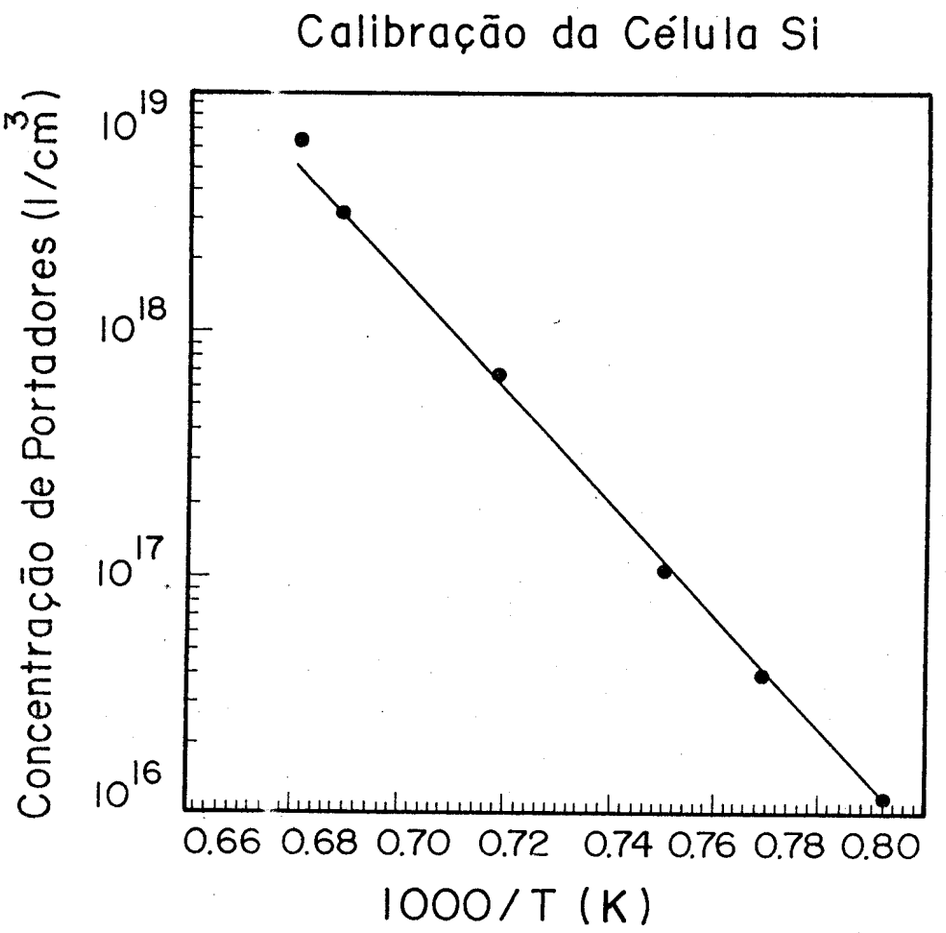


Figura 2.5: Curva de calibração da concentração de portadores livres versus a temperatura da célula de Silício.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Tabela 2.1: Dopantes usado em GaAs crescidos por EFM

Dopante	*Limites de dopagem*(cm^{-3})	*Temperatura da célula* (°*C*)	*Caracteristicas*
tipo n			
Si	$10^{14} - 6x10^{18}$	810 – 1140	*ideal fracamente anfotérico*
Ge	$10^{15} - 3x10^{18}$	690 – 940	*muito anfotérico passa para tipo p acima de* $10^{18} cm^{-3}$
Sn	$10^{14} - 3x10^{19}$	525 – 825	*acumula na superf.*
S	$10^{15} - 6x10^{18}$	*PbS, PbSe ou*	*fontes muito*
Se	$10^{15} - 6x10^{18}$	*PbTe* 200 – 400	*volateis*
Te	*não conhecido*		
tipo p			
Si	*só em superf.*(110)	810 – 1140	
Ge	$3x10^{18} - 2x10^{20}$	940 – 1125	*para alta dopagem*
Be	$10^{14} - 6x10^{19}$	550 – 895	*ideal*
Mg	$10^{15} - 10^{19}$	125 – 235	*muito volátil*
Mn	$10^{14} - 10^{18}$	435 – 590	*accitodor profundo*

2.3) Dopagem planar:

A concentração tridimensional de impurezas em um semicondutor crescido por epitaxia por feixes moleculares (EFM) é dada por[20]:

$$N_D^{3D} = Fi/Vc \quad (cm^{-3}) \tag{2}$$

onde Fi é o fluxo atômico incidente da espécie i por unidade de área por unidade de tempo e Vc é a velocidade de crescimento. Fi é função da temperatura T da célula de efussão da espécie i, e é dada pela equação (1).

A equação (2) mostra que para obter uma alta concentração de dopagem, é necessário um fluxo intenso de átomos da impureza i ou, uma velocidade de crescimento muito baixa.

A técnica da dopagem planar, ou seja uma única camada atômica altamente dopada, consiste em reduzir a zero a velocidade de crescimento (Vc = 0) e então dopar o semicondutor. Isso é conseguido fechando o obturador da célula de Ga, para cessar o crescimento, e após abrir o do Si por um determinado tempo. Para obter a concentração de Si desejada a célula de efussão do Si foi mantida a uma temperatura T conhecida e o obturador aberto por um determinado tempo, ao fim desse tempo o obturador do Si foi fechado e aberto o do Ga, para continuar o crescimento, ver figura 2.6. Essa técnica de crescimento interrompido foi usada primeiramente por Bass[21]. O autor mostrou que o Si tem um coeficiente de fixação grande na superfície do GaAs quando não está em crescimento.

A dopagem conseguida com esse método pode ser descrita matematicamente pela função delta de Dirac, a chamada dopagem delta ou "δ-doping", ver figura 2.7. A atração eletrostática mantém os elétrons muitos próximos das impurezas ionizadas de origem, e formam um gás de elétrons quase bidimensional (2DEG) no campo criado pela placa carregada. Schubert[22] mostrou que a origem da alta mobilidade, quando comparada com a dopagem uniforme, em temperatura ambiente dos elétrons no GaAs delta dopado é devido a (i) alta degenerecência do gás de elétrons bidimensional, (ii) separação espacial entre o ion doador e o elétron em n=1,3,... subbandas, tão bem quanto (iii) pela blindagem.

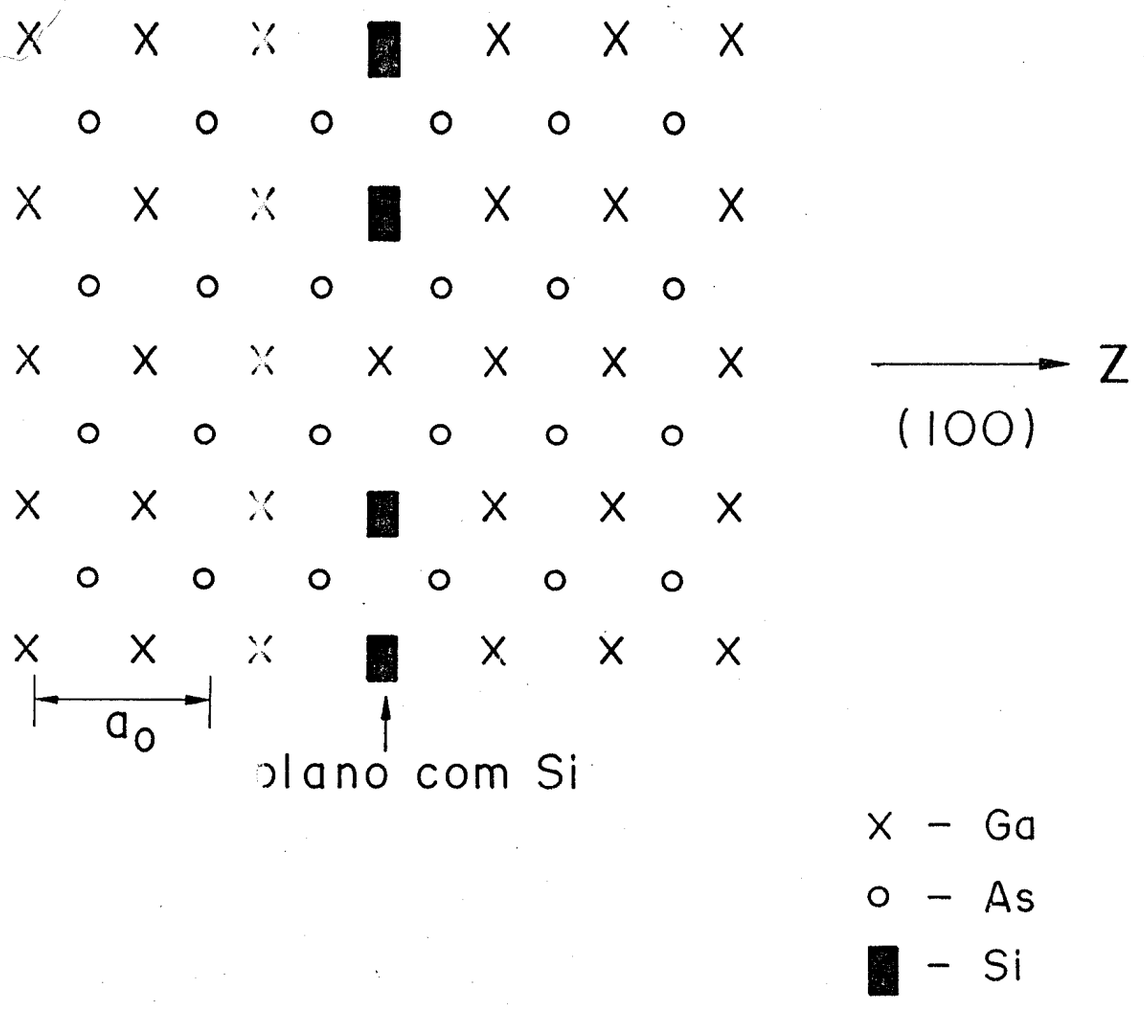


Figura 2.6: Desenho esquemático da estrutura do semicondutor GaAs dopado planarmente com Silício.

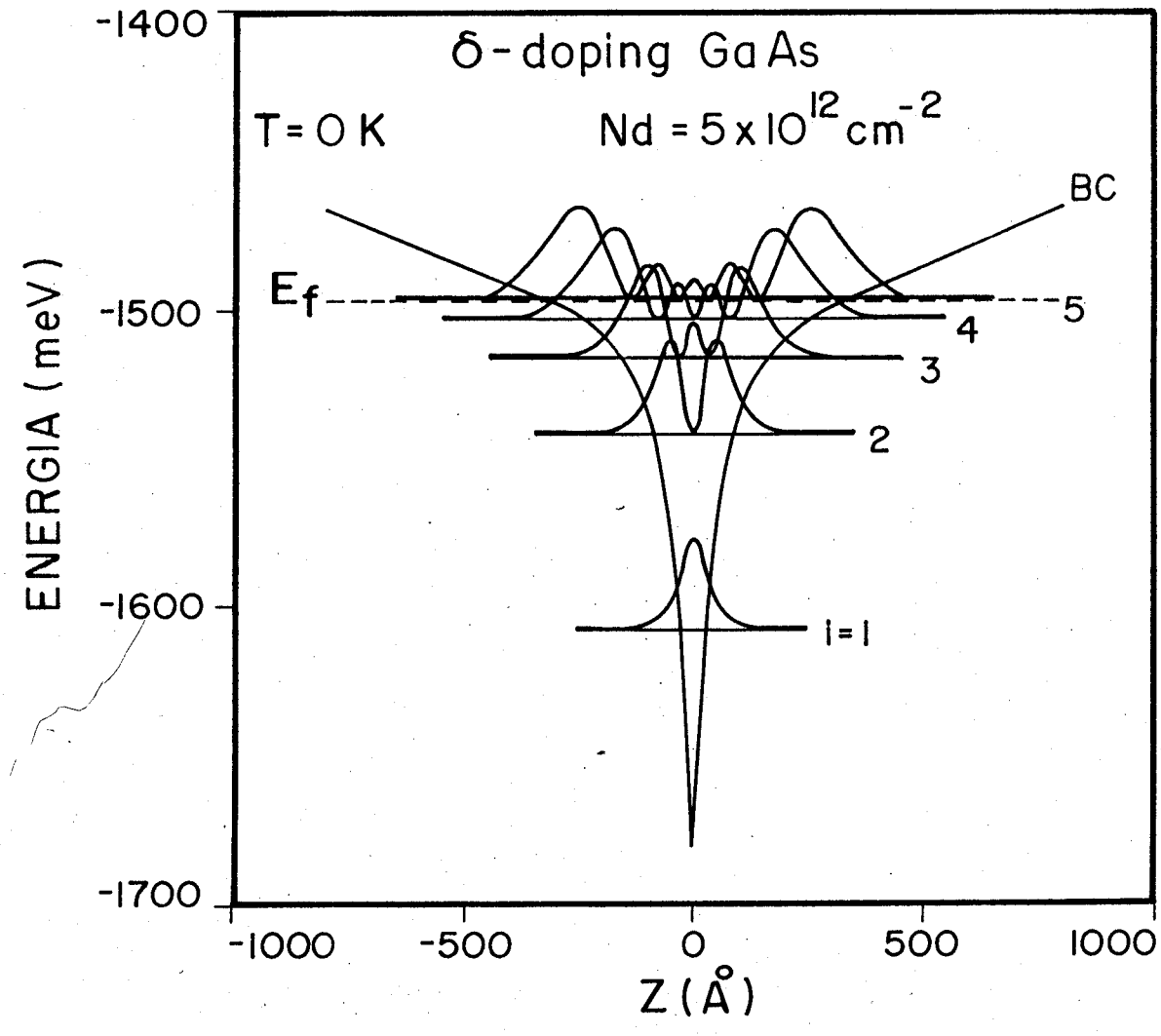


Figura 2.7: Estrutura das bandas de condução (BC) e valência (BV)do GaAs dopado planarmente com Si, onde Ei são as energias das subbandas.

Para calcular as energias das subbandas E0, E1,..., ver tabela 2.2, foram feitos cálculos auto consistentes usando a aproximação de Hartree com a função envelope[23,24]. Os cálculos auto consistentes além de permitir a determinação das posições energéticas das subbandas nas estruturas de GaAs com dopagem planar, oferece também as variações das concentrações de elétrons e das suas energias (Ei-Ef) nas varias subbandas em função da largura da placa de ions (L) (ver figura 2.8), da concentração de doadores ionizados (NSi) (ver figura 2.9) e da temperatura (ver figura 2.10)[25].

Como foi visto, pela técnica da dopagem planar em GaAs pode-se obter uma alta concentração de portadores livres confinados em um gás quase bidimensional. As aplicações das estruturas δ-doping são muitas, tais como: (i) Transistor bipolar com heterojunção[26], (ii) Transistor de efeito de campo elétrico(δ-FET)[22], (iii) Transistores de alta mobilidade (HEMTs)[27] e muitas outras.

Tabela 2.2: Calculos auto consistentes onde foi usado os sequintes valores : $N_A = 1x10^{14}$ cm^{-3}, $N^{2D}{}_{Si} = 5x10^{12}$ cm^{-2}, T = 0 K e L = 5 Å (Largura da placa de ions). (Conforme referência 25)

Índice subbanda	$E_f - E_i$ (meV)	n $(x10^{12}cm^{-2})$
1	109.1	3.05
2	42.8	1.198
3	18.4	0.514
4	5.5	0.156

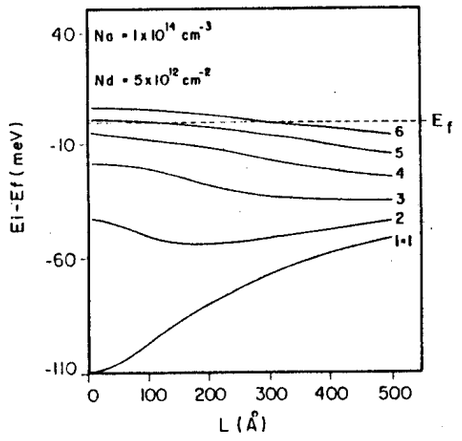


Figura 2.8: Energias (Ei-Ef) das subbandas, geradas pela dopagem planar no GaAs, em função da largura da placa de ions (L).

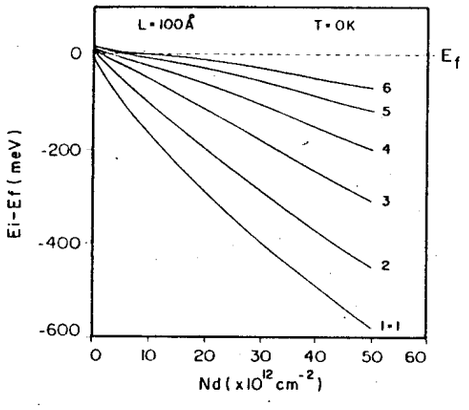


Figura 2.9: Energias (Ei-Ef) das subbandas em função da concentração de doadores ionizados (NSi).

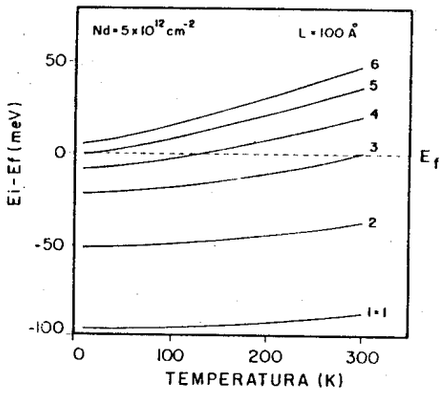


Figura 2.10: Energias (Ei-Ef) das subbandas em função da temperatura.

No intuito de testar e melhorar a técnica da dopagem delta e a sua simulação teórica, foram feitas várias amostras de GaAs contendo cinco (5) dopagens planares, onde $N_{Si} = 3x10^{12}$ cm^{-2}, apos uma camada tampso de 0.4fm, espaçadas por uma camada de GaAs não dopada de 500 Å,inclusive a camada de topo, constituindo uma super-rede de dopagens planares.

Os calculos teoricos mostraram bom acordo com as medidas das concentrações de portadores livres em cada subbanda, determinadas pelas medidas de magneto-transporte usando as oscilações de Shubnikov-de-Haas (S.d.H)[28] a temperatura de 4.2K, ver tabela (2.3). Essa técnica de medida de magneto-transporte fornece evidencias direta da formação de gás bidimensional, pelas oscilações de S.d.H. na presença de um campo magnético B perpendicular a superficie das camadas. Os periodos da oscilação fornecem, através da transformada de Fourier, a concentração de elétrons em cada subbanda ocupada, ver figuras (2.11)(a e b).

Tabela 2.3 : Comparação entre a medida de Magneto-transporte e o modelo de Thomas-Fermi, onde a largura da placa de ions foi de 50Å, a concentração de Si: $N_{Si} = 3x10^{12}cm^{-3}$ e a concentração residual tipo p: $N_p = 1x10^{15}$, ni = numero de ocupação das minibandas por unidade de área efetiva de Bohr (conforme ref. 30).

Subbanda	*Experimemtal*	*Teórico*
$n0$	2.05	1.90
$n1$	0.70	0.73
$n2$	–	0.31
$n3$	–	0.06

2.4) Saturação do Silício:

Uma pergunta se faz, qual é o limite máximo da concentração de elétrons livres que se pode obter na dopagem tipo delta? Para responder essa pergunta é interessante ver como o Silício se incorpora na rede do GaAs. Uematsu[29] mostrou que a temperatura do substrato é uma variavel importante, quando se dopa GaAs com Si. Para um substrato aquecido a uma temperatura de 650°C, o mecânismo de compensação predominante é Si_{Ga}-V_{Ga} , e a compensação devido aos Si_{As} e Si_{Ga}-Si_{As} pode ser excluida. Ainda os autores citam Mooney [30], onde ela conclui que os elétrons são presos em armadilhas, estados profundos, quando a concentração de portadores livres é aproximadamente $2x10^{19}$ cm^{-3}, em $Al_xGa_{1-x}As$ ($0 \leq x \leq .2$) tipo n, pois para essas concentrações o nivel de Fermi aproxima-se do nivel da armadilha, que pode ser estados profundos tipo DX, que extende-se acima do fundo da banda de condução. São os centros DX responsaveis pela fotocondutividade persistente (PPC)[30]. Este efeito consiste em um aumento da concentração de portadores a temperaturas baixas e na presença de luz. No momento em que se interrompe a iluminação a concentração decai em um tempo muito longo, que pode durar horas ou até dias, enquanto que uma elevação da temperatura, acima de 150K, é suficiente para destruir rapidamente o efeito.

A presença de tal efeito limita a performance dos dispositivos eletrônicos a base de ligas de AlGaAs.

Zrenner e outros[31], concluem que "a saturação da concentração de portadores livres com o aumento da dopagem, no caso da dopagem tipo delta, observada nas amostras crescidas a temperatura de 600°C não é causada pela população dos centros DX". Eles concluem que " a concentração de elétrons livres é limitada nesse caso pela autocompensação", chamada por eles de " saturação estrutural. Isto ocorre quando átomos de Silício são incorporados tambem em sitios de Arsênio, e formam pares de Si-Si ou mesmo grandes ilhas, tipo'clusters', de Si.

Conclui-se experimentalmente que, na dopagem tipo delta, a máxima concentração de portadores livres é da ordem de $7x10^{12}$ cm^{-2} para temperatura de crescimento de 500°C.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

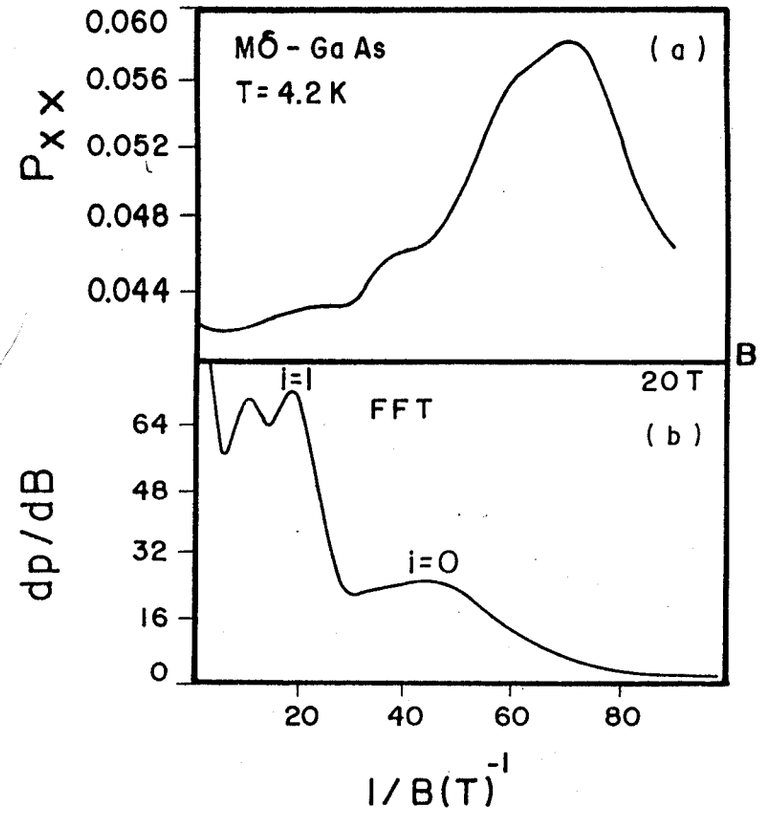


Figura 2.11: a) Oscilação de Shubnikov-de-Haas do GaAs dopado planarmente com Si; b) Transformada de Fourier da oscilação de S.d.H, onde i é o indice da subbanda ocupada.

2.5) Difusão do Sili'icio:

Inicialmente a dopagem tipo função delta foi descrita como uma dopagem uniplanar, ou seja as impurezas doadoras, no caso o Silício, se localizariam em uma única camada atômica do material hospedeiro, no caso GaAs. Varios autores estudaram a difusão do Silício no Arseneto de Gálio, por varias técnicas de medidas, tais como : Capacitância-Voltagem[20,32,33], espectroscopia de massa de ions secundarios[20] e Oscilações de Shubnikov-de-Haas[24].

Assumido que o coeficiente de difusão D0 do Silício em GaAs, é da ordem de 4 $x10^{-4}(cm^2/s)$, e a sua energia de ativação da ordem de Ea = 2.45 (eV), no caso da dopagem planar. Assumindo que a depedência do coeficiente de difusão D com a temperatura é dada por :

$$D = Doexp(-Ea/KT) \tag{3}$$

onde T é a temperatura de crescimento e K a constante de Boltzmann, então o " comprimento " da difusão L_d durante o tempo t (tempo de aquecimento da amostra) é dada por:

$$Ld = 2Dt \tag{4}$$

Para estimar a difusão do Silício como função da temperatura de crescimento T, vários pedaços de uma amostra foram aquecidas (Rapid Thermal Annealing) a diferentes temperaturas (600 - 900 °C) por 15 segundos (apos ref. 20 e 32). A figura 2.12 mostra a variação da largura da difussão Ld em função de T usando as equações 3 e 4.

Dessa curva observamos que o Silício na temperatura de crescimento, de 500 até 550°C, praticamente não difunde no GaAs, pois o parâmetro de rede do GaAs é de = 5.6 Å e o Si só difunde = 3 Å. Mas para temperaturas maiores que 600°C a difusão do Si é maior que 5 Å, provocando o aumento na largura das camadas dopadas planarmente com Silício.

Podemos concluir que, para se obter uma amostra com qualidade cristalina dopada planarmente com Silício, são necessários alguns requisitos :

- A razão dos fluxos de As/Ga seja maior que 4:1 (ver referência 3 pagina 3);
- A temperatura de crescimento não pode ser maior que 550 °C;
- Deve ser usada a técnica do crescimento interrompido;
- A concentração de portadores livres não será maior que $7x10^{12}$ cm^{-2}.

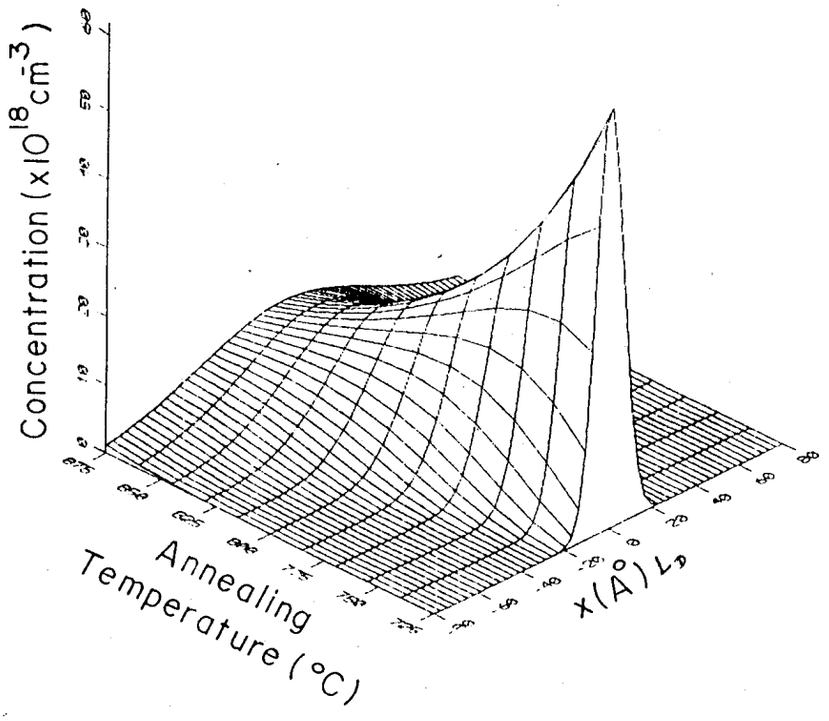


Figura 2.12: Largura da difussão do Silício L_D com a temperatura T.

CAPÍTULO 3

3) Dopagem de Semicondutores III-V com Selênio :

3.1) Introdução :

É interessante e importante o estudo de novos tipos de materiais semicondutores e também os novos tipos de elementos dopantes para esses materiais. Nesse intuito, nós começamos um trabalho com o novo elemento dopante, já conhecido como um bom dopante tipo n para a EFM, o Selênio[34-36]. O uso do Se como dopante em EFM so é possível se usarmos as chamadas "fontes capacitivas", PbSe. Pois nesse caso quando a molécula de PbSe chega na superficie da amostra, que está aquecida a acima de 500°C, sofre uma "quebra", e o átomo de Se é incorporado a rede e o átomo de Pb é re-evaporado, esse mecânismo é conhecido como "surface exchange"[14].

Foram crescidas varias amostras de GaAs dopadas planarmente com Selênio (Se), no equipamento de EFM instalado no nosso Laboratório. Como o Se é um elemento do grupo VI da tabela periódica, ele se incorpora preferencialmente no sítio do As, então para podermos fazer uma dopagem planar com Se em GaAs usamos o método do crescimento interrompido, mas com uma modificação : antes de abrir o obturador do Se, após ter decorrido 2 minutos foram fechados os do Ga e do As, e após ter fechado o obturador do Se foi aberto primeiro o obturador do As e após o do Gálio, dessa maneira garantimos que o Se foi incorporado no sítio do As, dopando negativamente o GaAs.

Foram feitas várias medidas de Fotorefletância (PR) nas amostras dopadas planarmente com Se, mas não foi possível obter informações novas, pois os espectros de PR eram de difícil interpretação (ver figura 3.1). Neste caso optamos pelas medidas elétricas de Capacitância-Voltagem (C-V), como nos varios outros grupos de pesquisa que usaram essa técnica elétrica com sucesso. [37-39].

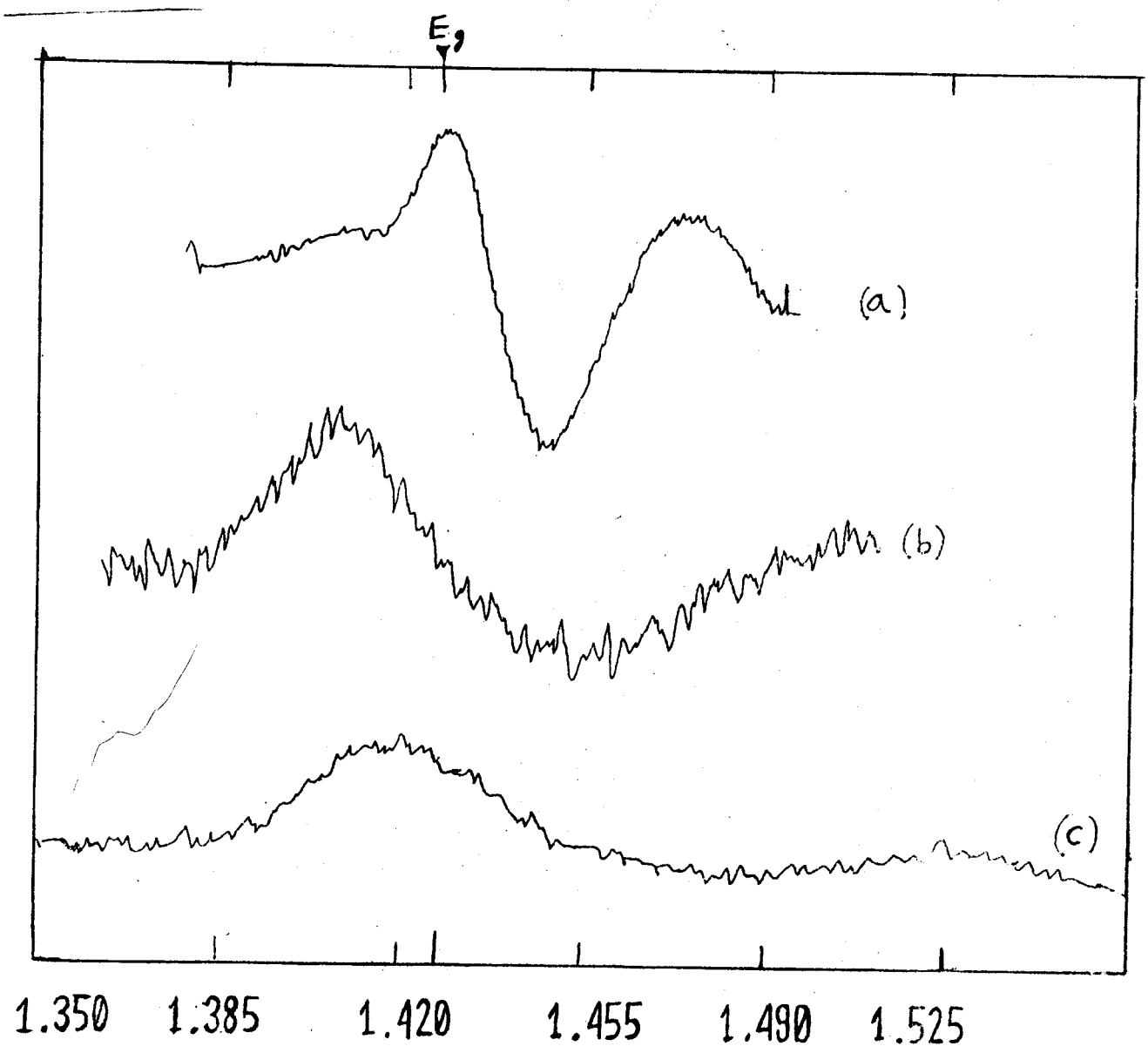


Figura 3.1 : Espectros de Fotorefletância de amostras dopadas planarmente com Selênio

3.2) Técnica de Capacitância-Voltagem :

A análise do comportamento da Capacitância-Voltagem (C-V) da região de depleção de uma barreira Schottky, com tensão reversa, é um metodo não destrutivo conveniente para a determinação do "perfil de dopagem" de um semicondutor. Essa técnica é muito usada para a determinação precisa da localização e da concentração da dopagem planar, em semicondutores III-V e outros semicondutores[40-43].

3.2.1) Teoria de C-V :

A figura 3.2 mostra o diagrama de banda de energia de uma barreira Schottky em um semicondutor tipo n, contendo as densidades Nd e Nt de doadores e "armadilhas" (traps) respectivamente. A região de depleção é estabelecida pelo efeito combinado da voltagem induzida Vb e pela tensão reversa aplicada Va. A distribuição da densidade eletrônica n(x) na borda da região de depleção, bem como a distribuição de cargas ρ(x), devido aos ions positivos no semicondutor e a acumulação de elétrons no metal estão ilustradas na figura (3.2). O potencial eletrostático Ψ(x) em algum ponto x na região de depleção é dado pela equação de Poisson, onde ε e $\varepsilon 0$ são as constantes dielétricas do material e do vacuo:

$$d^2\psi/dx^2 = -\rho(x)/\epsilon\epsilon_0 \qquad (1)$$

que fornece :

$$\psi(x) - \psi(-\infty) = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\int_{-\infty}^{x}\left(\int_{-\infty}^{x}\rho(y)dy\right)dx$$

A integral por partes nos fornece o potencial eletrostático através do contato :

$$\psi(\infty) - \psi(-\infty) = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\left[x\int_{-\infty}^{x}\rho(y)dy - \int_{-\infty}^{x}x\rho(x)dx\right]_{-\infty}^{\infty}$$

Como a carga espacial positiva total no semicondutor é de igual magnitude da carga eletrônica total em excesso acumulada no metal, nós teremos que :

$$\int_{-\infty}^{\infty}\rho(y)dy = 0 \qquad (2)$$

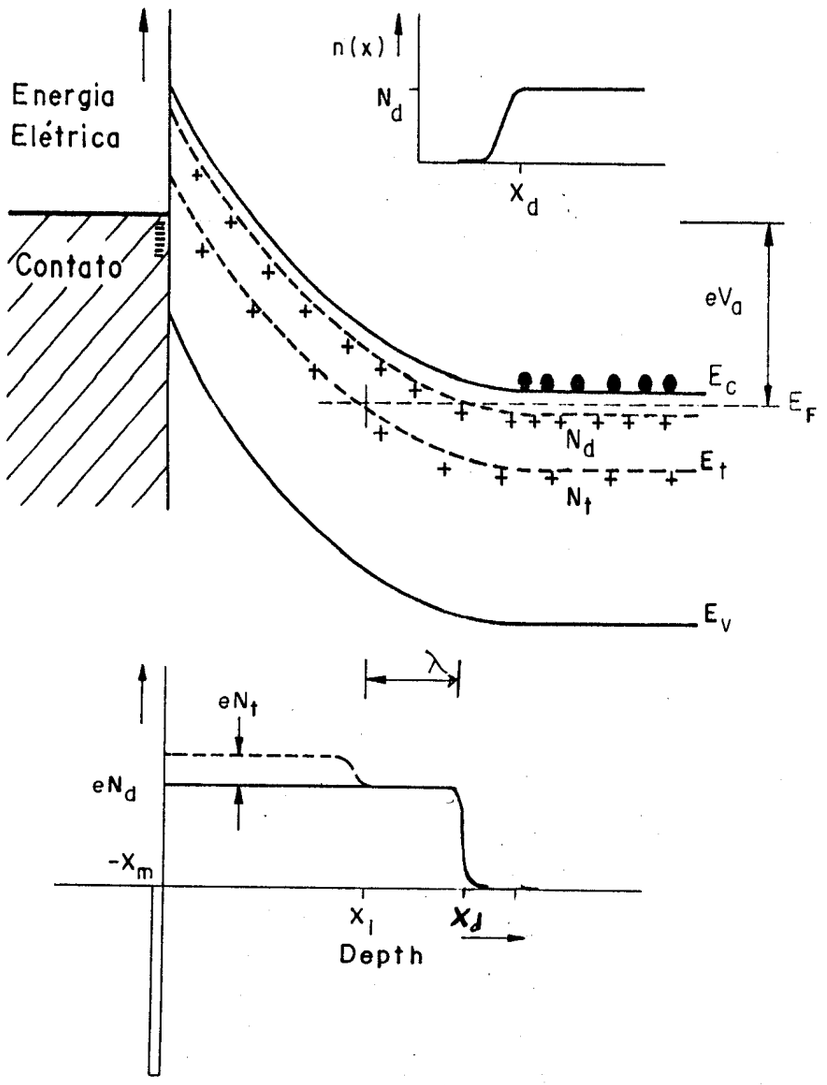


Figura 3.2: Diagrama de banda de uma barreira Schottky em um semicondutor tipo n.

Se nos assumirmos que a largura da região de acumulação é muito pequena, tal que o potencial no metal pode ser desprezado, então o potencial eletrostático através da barreira é :

$$\psi = \psi(-\infty) - \psi(\infty) = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\int_0^{x_d} x\rho(x)dx \qquad (3)$$

com ρ(x) = e $[N_d(x) - n(x)]$ e sendo dΨ/dx = 0 para x $\geq x_d$.

Para um material uniformemente dopado e um corte abrupto de n(x) em x_d, ρ(x) = eN_d, o deslocamento da banda pela tensão reversa, V = -Ψ, é

$$V = V_a - V_b = eN_d x_d^2/2\epsilon\epsilon_0 \qquad (4)$$

Se x_d for bem definido, a integração do campo elétrico de x_d até o contato fornece :

$$\psi(x) = -eN_d(x_d - x)^2/\epsilon\epsilon_0 \qquad (5)$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA
FISICA

e desde que $\Psi(x) = E_c(x) - E_c(x_d)$ é a variação na energia da banda de condução (Ec) que aumenta quadraticamente com a distância, na região de depleção. Próximo de x_d essa analise negligencia o efeito da distribuição dos elétrons, mas se nós aceitarmos que a equação (5) é boa aproximação para a forma da $E_c(x)$, então n(E) será descrita por um fator de Boltzmann e podemos mostrar que[40]:

$$n(x) = N_d exp\left[-\left(x_d - x\right)^2 / 2L_D\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

com o final da queda (fall-off) de n(x) sendo caracterizado pela largura de Debye

$$L_D = \int_0^\infty d\rho(x)dx \tag{7}$$

Onde ε, ε_0 e "e" são, respectivamente, a constante dielétrica do material, do vácuo e a carga do elétron.

A capacitância devido a depleção é dada por C = AdQ/dV, onde dQ é a variação da carga por unidade de área provocada pela modulação, dV, na voltagem,e A a área do contato Schottky.

Se o perfil da carga espacial varia de $d\rho(x)$ em resposta ao incremento da voltagem dV, então :

$$dQ = \int_0^\infty d\rho(x)dx \tag{8}$$

e da equação (3)

$$dV = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\int_0^\infty x d\rho(x)dx \tag{9}$$

tal que o pequeno sinal na capacitância é

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A \int_0^\infty d\rho(x)dx}{\int_0^\infty x d\rho(x)dx} \tag{10}$$

Na ausência dos estados profundos é possível derivar um resultado para C como uma função de V, para material dopado uniformemente onde n(x) é dado pela equação (6)[40], mas para uma distribuição não uniforme de $N_d(x)$ é necessario fazer três simplificações, conhecidas coletivamente como a aproximação de depleção, para obter um resultado analítico. E assumido que o semicondutor pode ser dividido em duas regiões distintas, (i) uma região de carga espacial imediatamente abaixo da barreira que foi inteiramente depletada de portadores livres e (ii) uma região no interior que é totalmente neutra, e que (iii) o contorno entre essas duas regiões é abrupto. E assumido que L_D ¡¡

x_d, tal que x_d define precisamente a borda da camada de depleção; Isso é equivalente a V $\gg$ KT/e[40]. Se nós assumirmos que a variação na ocupação dos estados profundos em x1 é abrupta, então as equacões (8) e (9) ficam :

$$dQ = u(en)eN_t(x1)dx1 + eN_d(x_d)dx_d \tag{11}$$

$$\epsilon\epsilon_0 dV = u(en)ex1N_t(x1)dx1 + ex_dN_d(x_d)dx_d \tag{12}$$

onde dx_d e dx1 são os incrementos em x_d e x1 resultantes do incremento dV na voltagem, e u(en) descreve a resposta das armadilhas ao incremento da voltagem. O primeiro termo da equação (11) surge por causa dos estados profundos, na vizinhança de x1, emitirem seus elétrons presos para a banda de condução com uma taxa en quando eles são removidos pelo campo elétrico, e desde que dV é usualmente um sinal de teste oscilatório, essa contribuição somente estara presente quando a frequência ângular ω, do sinal de teste, for menor que en, para as armadilhas poderem responder. Disso nós escrevemos :

$$\begin{aligned} u(en) &= 1 \qquad \text{quando } \omega < en \\ u(en) &= 0 \qquad \text{quando } \omega > en \end{aligned} \tag{13}$$

Se considerarmos o caso em que a concentração de estados profundos é desprezivel (N_t ¡¡ N_d), então das equações (11), (12) e (10) temos que

$$C = \epsilon\epsilon_0 A/x_d \tag{14}$$

Esse resultado é usado em instrumentos de medidas de C-V para determinação da região de depleção.

Quando estados profundos estão presentes, da equação (5) observamos que x_d - x1 é dado por

$$\lambda = x_d - x1 = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0}{e^2 N_d}(E_F - E_c)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{15}$$

para um material uniformemente dopado, e λ é independente de x_d. De fato, para pequenos aumentos em x_d, λ devera permanecer constante no material não uniforme, embora λ varie quando a tensão DC é aumentada. Então desde que dx1 = dx_d, da equação (10) temos

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A\,(u(en)N_t(x1) + N_d(x_d))}{(u(en)x1N_t(x1) + x_d N_d(x_d))} \tag{16}$$

O efeito dos estados profundos é por essa razão duplo. Primeiramente, C é dependente da frequência, através do parametro u(en), tal que em altas frequências, ω ¿¿ en, quando u(en) = 0, a equação (16) fica :

$$C_\infty = \epsilon\epsilon_0 A/x_d \tag{17}$$

identica a equação (14), porque as armadilhas não respondem, e em baixas frequências, ω ¡¡ en quando u(en) = 1, havera um aumento na capacitância, ΔC, para um valor C_0 onde :

$$\Delta C = C_\infty \frac{N_t}{N_d}\left[\frac{1-(x1/x_d)}{1+(x1N_t/x_dN_d)}\right] \tag{18}$$

sendo $C_0 = C_\infty + \Delta C$, como ilustrado na figura 3.3.

3.2.2) Princípio do perfil de C-V :

Na aproximação de depleção x_d é bem definido, e é suposto não haver influência dos estados profundos, e que o diodo teste é uma boa aproximação de um capacitor ideal, x_d pode ser determinado pela medida da capacitância do diodo (equação (14)). Com essas suposições a largura de depleção é aumenta de Δx_d quando a tensão aplicada é aumentada de ΔV, da equação (9) :

$$\Delta V = e x_d N(x_d) \Delta x_d / \epsilon\epsilon_0 \tag{19}$$

e o acrescimo da carga (equação (8)) é

$$\Delta Q = e N(x_d) \Delta x_d \tag{20}$$

se

$$\frac{\Delta C}{\Delta V} = \left(\frac{\Delta C}{\Delta x_d}\right)\left(\frac{\Delta x_d}{\Delta V}\right)$$

usando as equações (14) e (19)

$$\frac{\Delta C}{\Delta V} = -C^3 / \epsilon\epsilon_0 e A^2 N(x_d)$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

ou

$$N(x_d) = -\frac{C^3}{e\epsilon\epsilon_0 A^2}\left(\frac{\Delta C}{\Delta V}\right)^{-1} \tag{21}$$

tal que a medida de C e $\Delta C/\Delta V$ como funções de V, dão $N(x_d)$ como uma função de x_d.

As equações (21) e (14) são usadas para a medida do perfil de C-V de amostras de semicondutores dopados planarmente. Fazendo uma varredura na tensão aplicada V, em passos ΔV, e medindo a variação da capacitância ΔC, podemos traçar um perfil de dopagem do semicondutor em teste como uma função da profundidade x_d.

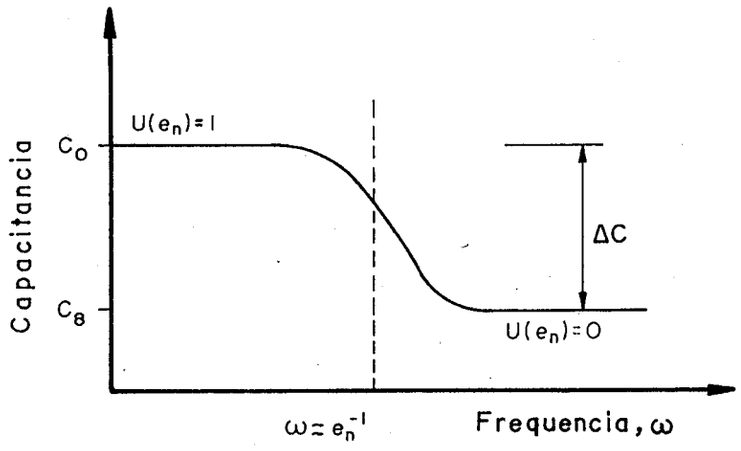


Figura 3.3: Variação da Capacitância em função da frequência.

3.3) Dopagem planar do GaAs com Selênio :

Para darmos proseguimento ao estudo da dopagem planar em Arsenete de Gálio[25], foram feitos varios crescimentos de amostras de GaAs dopadas planarmente com Se, como mencionado no item 3.1 sobre substratos de GaAs tipo n, dopados com Si, a uma temperatura de 500°C. Estas amostras consistem de uma camada tampão de espessura de = 0,4μm, sequida por um plano δ-dopado simples, introduzido pela interrupção do crescimento, com concentração de Se na faixa de 2,5x10^{12} cm^{-2} (amostra #1) e 1x10^{13} cm^{-2} (amostra #2), e uma camada de topo de = 1000 Åde espessura de GaAs (ver tabela 1.2).

As medidas de Capacitacia-Voltagem (C-V) foram feitas em contato Schottky de Alumínio com diâmetro de 800μm usando um analizador de impedância/ganho/fase (Schlumberger SI 1260). A frequência típica das medidas foi de 2MHz.

O perfil de C-V obtido em GaAs δ-dopado com Se, amostra #1, está mostrado na figura 3.4). O perfil tem uma concentração máxima de C-V de 4x10^{18} cm^{-3} e uma largura máxima a meia altura (FWHM) de 16Å. Esse perfil não mostra variação significativa com a temperatura da medida. A figura 3.4) indica claramente que foi consequido um alto grau de localização das impurezas[44].

Medidas de Capacitância-Voltagem para amostra #2 baixa frequência, 2KHz, na qual foi usado um amplificador sensivel a fase (Lock-in), nos forneceu um perfil de C-V de 4Åde FWHM, o que a teoria de C-V não pode explicar, e uma concentração máxima de 1,5x10^{19} cm^{-3} na temperatura ambiente e é praticamente a mesma na temperatura de 77K. Ainda mais, nas medidas de fotocondutividade com iluminação por luz proveniente de um diodo emissor de luz (LED) não forneceu evidências da fotocondutividade persistente (PPC), que é uma das propriedades específica dos centros DX[45].

Foram feitas medidas elétricas usando a técnica de Van der Pauw. A densidade de portadores (n_H) da amostra #2, dopada planarmente com Se, foi de 1,4x10^{19} cm^{-3} e 1,32x10^{19} cm^{-3} a 300 e 77K, respectivamente. Esses resultados estão em boa concordância com aqueles obtidos pela técnica de C-V. Para comparação, nós preparamos amostras de GaAs uniformemente dopadas com Se (amostra #3, ver tabela 1.2), e obtivemos n

= $9x10^{18}$ cm^{-3} a 77K. Nestas amostras, quando expostas a luz, não foram detectados nenhum indício de PPC, apesar de que é bem conhecido que GaAs tipo n altamente dopado.

(Si, Sn - grupo IV) produz um estado resonante com a banda de condução Γ[46]. Medidas recentes de fotoluminescência de GaAs dopado com Se[47] indicaram que o estado resonante para Se está muito acima do minimo na banda de condução no mínimo Γ, e o mesmo permenece vazio para as densidades de portadores aqui estudadas.

Recentemente, tem sido publicado[48-50] que o estado profundo A1 é resonante com a banda de condução em GaAs e $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ nos quais não exibem PPC, para o GaAs: (E_{A1}-E_{gap}) = 165 meV e para $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$: (E_{A1}-E_{gap}) = 100 meV. Se Selênio forma centro profundo e centros rasos no GaAs, a baixa frequência (2KHz) é provavelmente a possível fonte das complicação das medidas de C-V. Frequência de 1MHz foi usada e não confirmou a forma estreita obtida em 2KHz na amostra #2. Logo, o perfil extremamente estreito do C-V (4 Å) observado para baixa frequência é devido a presença do estado profundo do Se. A ausência da PPC nessas amostras está em acordo com o que tem sido publicado[48-51].

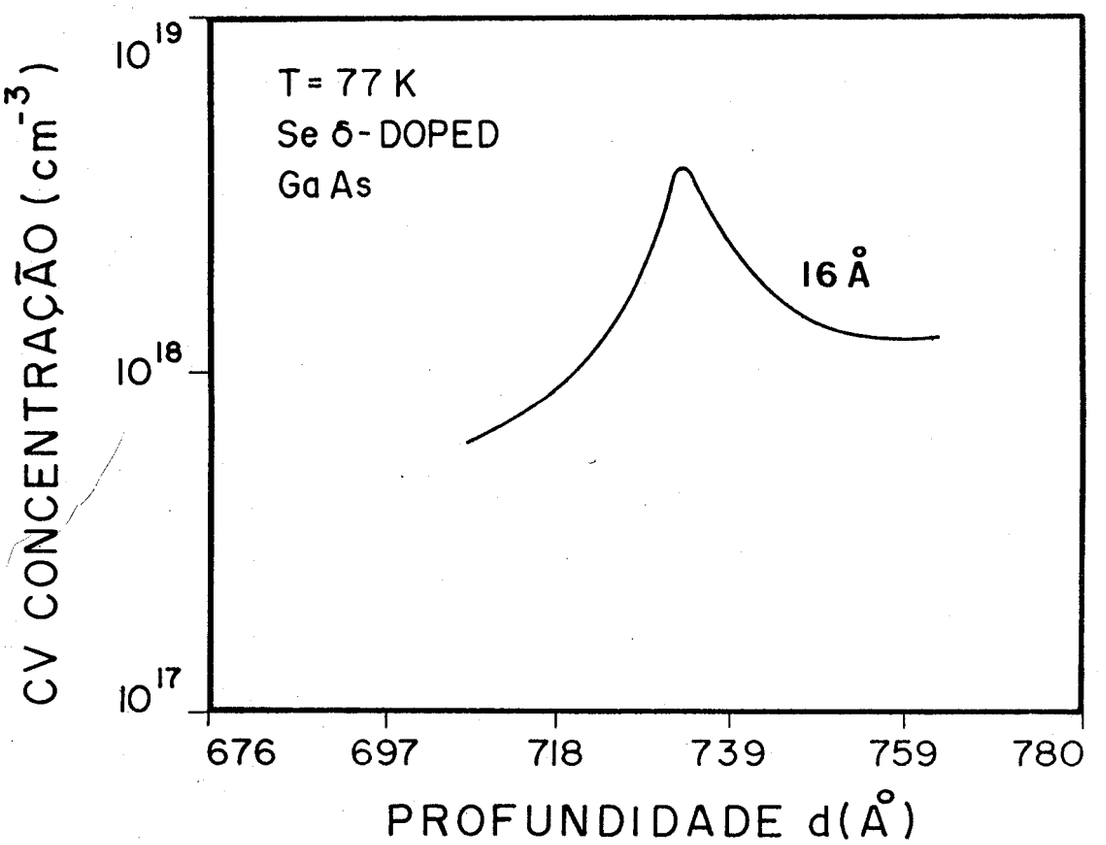


Figura 3.4: Curva de C-V do GaAs dopado planarmente com Se (amostra #1).

3.4) Tunelamento Resonante em δ-GaAs:Se:

Uma técnica muito usada para determinar as energias das subbandas de um gás de elétrons bi-dimensional (2DEG) é a espectroscopia de tunelamento. Tsui[52] investigou os estados ligados de uma camada de acumulação estreita na interface InAs/InAs-oxido. Kunze[53] examinou a influência da concentração de elétrons na ocupação das subbandas na interface Si-SiO_2. Hickmott[54] usou a heteroestrutura AlGaAs/GaAs para estudos de tunelamento, enquanto que Smoliner[55] observou as posições das subbandas na estrutura do transistor de alta mobilidade eletrônica de GaAs/AlGaAs (HEMT), onde elétrons tunelam da camada de acumulação ou contato Schottky para o 2DEG. Recentemente Zachau[56] demonstrou que há também tunelamento quântico dos elétrons das subbandas de uma estrutura δ-dopada através de uma região de depleção da barreira Schottky.

Complementando o estudo das amostras dopadas planarmente com Se (#1 e #2), fizemos um estudo para determinar as energias dos niveis observando a primeira derivada da corrente de tunelamento. Para estudar este processo de tunelamento foi feito um ataque químico, na amostra #1, para obter uma camada de topo de = 200 Å. O contato ôhmico de Índio foi difundido até alcançar a camada delta, e o Alumínio foi evaporado através de uma máscara para produzir a barreira Schottky. A corrente de tunelamento foi medida usando um Lock-in assistido por computador. A frequência foi de 51Hz e a voltagem de modulação de 5mV, com a amostra resfriada até 20K.

Na figura 3.5 são mostrados a corrente de tunelamento e suas derivadas. Nesta figura as estruturas rotuladas com 0 e 1 correspondem as subbandas ocupadas. As setas rotuladas com 2, 3 e 4 observadas com a voltagem de "gate" negativa correspondem as subbandas não ocupadas.

Cálculos auto consistentes foram feitos para determinar a estrutura das subbandas eletrônica em δ-doping. Efeitos de muitos corpos foram introduzidos pelo uso da aproximação da densidade local. Efeito da difusão dos átomos de Se ao longo da direção de crescimento foi aproximado por uma distribuição Gaussiana, esses cálculos foram feitos pelo Prof. M. H. Degani os mesmos não serão incluidos neste trabalho.

Os dados teoricos que mais se aproximaram dos experimentais, ver tabela (3.1),

foi usando os sequintes parametros : largura da placa de ions = 20 Åe concentração de doadores da placa, $N^{2D}{}_D = 7.2x10^{12}$ cm^{-2}.

A comparação entre os dados teóricos e experimentais revela que os dois picos rotulados como A e B, na figura 3.5, observado no espectro dI/dV não podem ser atribuidos a depopulação de subbandas pela aplicação da voltagem de gate (de 137 mV (A) e 175 mV (B)), mas provavelmente devido a ionização dos niveis das "armadilhas (trap level)" por um campo elétrico estimado de $1x10^5$V/cm. Isso confirma o que foi mensionado no item 3.3, ou seja esses niveis profundos são provavelmente os estados profundos Al[57].

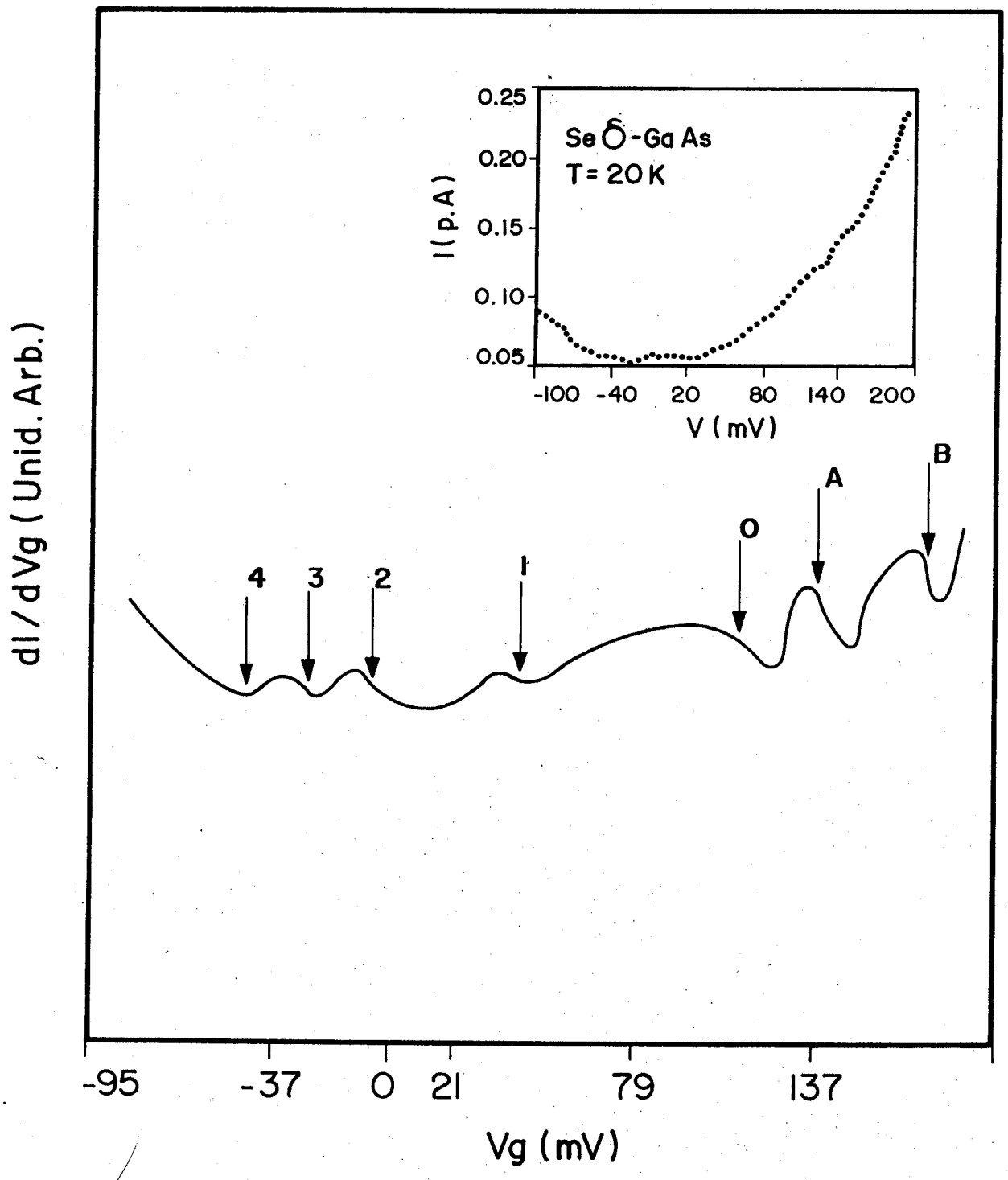


Figura 3.5: Curva da derivada da corrente de tunelamento vérsus a voltagem no gate.

Tabela 3.1: Energias das subbandas ocupadas e não ocupadas no gás bidimensional produzido pela dopagem planar.

Índice da subbanda i	*Experim. Ei (meV)*	*Teórico Ei (meV)*
0	114.	117.
1	41.	33.
2	−8.	−1.
3	−28.	−22.6
4	−43.	−40.2

Para investigar melhor a origem desses estados profundos, crescemos amostras de $Al_xGa_{1-x}As$ dopadas uniformemente com Selênio, escolhendo a fração molar de Alumínio para manter os niveis das impurezas resonantes na banda de condução. Estas estruturas de $Al_xGa_{1-x}As$ dopadas com Se foram crescidas á 600 °C para x = 0.1 e 500 °C para x = 0.0. Elas consistem de uma camada tampão de AlAs de 0.5 μm de espessura, sequida por 0.5 μm de $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ não dopado e uma camada de 2 μm de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ dopado com Se (amostra #5). Quando x = 0 as amostras consistem de 0.4 μm de GaAs não dopado e 2 μm de GaAs dopado com Se (amostras #3 e #4).

As propriedades elétricas destas amostras foram analisadas por medidas de efeito Hall e da Capacitância-Voltagem, ver tabela 3.2. No efeito Hall foi feito usando o método de Van der Pauw. As medidas de C-V foram feitas com contatos Schottky de 800 μm de diâmetro de Aluminio, usando um analizador de impedância/ganho/fase (Schlumberger SI 1260), onde a frequência típica foi de 1MHZ.

A temperatura de 77K, e após a exposição da amostra á luz de energia menor que a do gap do $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$, nenhum indício de PPC foi observado. Também fizemos

medidas de condutividade nas amostras de GaAs altamente dopadas com Se (amostra #3) ($1.5x10^{19}$ cm^{-3}) e a alteração na variação da concentração de portadores, a baixa temperatura, não persistiu quando foi desligado a iluminação sobre a amostra. Isso indica que o centro DX nessas amostras está muito acima do nivel de Fermi e completamente vazio na pressão atmosférica (p = 0 Kbar).

Para obter mais informações foram feitas medidas de magneto-transporte a 4.2K, em colaboração com o Prof. J. C. Portal (CNRS-INSA-Toulouse). É bem comhecido que as oscilações de Shubnikov-de-Haas (S.d.H.) em GaAs e AlGaAs correspondem sómente a elétrons no vale Γ. Uma representação da oscilação de S.d.H obtida a 4.2K, em $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ dopado com Se (amostra #5), está mostrada na figura 3.6.

A concentração de portadores obtida a 4.2K pelas medidas de S.d.H. é aproximadamente $2X10^{17}$ cm^{-3}. A excitação óptica a baixa temperatura da amostra não provocou nenhum aumento na concentração de portadores.

Tabela 3.2: Concentração de portadores livres das amostras de $Al_xGa_{1-x}As$:Se, medidas por efeito Hall e C-V.

Amostra	*Hall*	*Hall*	*C − V*
numero	$300K$ $(x10^{18})cm^{-3}$	$77K$ $(x10^{18}cm^{-3}$	$300K$ $x10^{18}cm^{-3}$
#3	15	9	20 ± 10%
#4	4.53	2.7	4.7 ± 10%
#5	0.25	0.20	0.26 ± 10%

A concentração total de portadores foi deduzida a partir das oscilações de S.d.H a 4.2 K na amostra #5, $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$:Se, o valor dessa concentração é da ordem de 80% daquela obtida pelo efeito Hall a 300 K. Se essa diferença de 20% foram capturados por

estados profundos, tais como centros DX, o efeito da iluminação a baixa temperatura deveria produzir o fenômeno da PPC. Como em baixa temperatura não foi observada a PPC, isto elimina a possibilidade que essa diferença de 20 % tenha sido capturada pelos centros DX. Recentemente foi publicado que estados profundos A1, que são resonantes na banda de condução do GaAs e $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$, são responsaveis pelo desaparecimento da PPC. Se os 20 % foram capturados por esses estados profundos, o desaparecimento da PPC está em acordo com o que foi publicado [51].

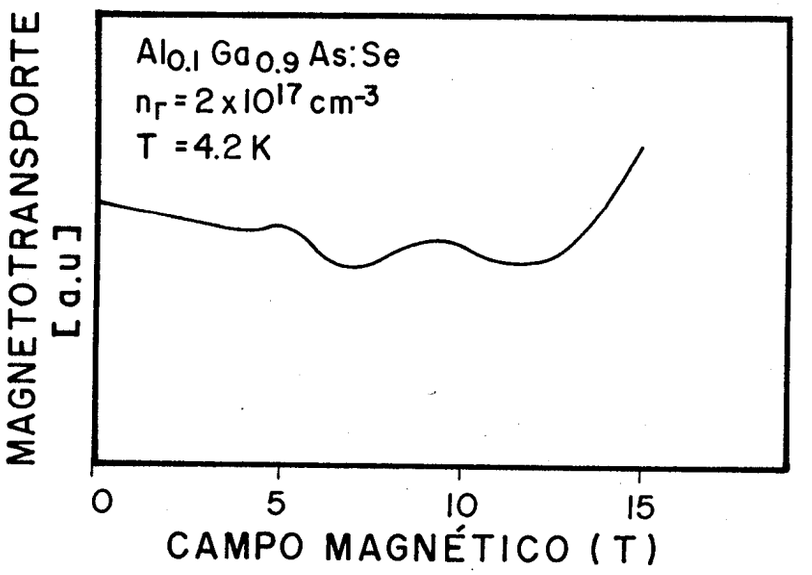


Figura 3.6: Oscilações de S.d.H em amostra de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$:Se (amostra #5).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Para obtermos mais informações foram crescidas outras amostras da liga AlGaAs dopadas uniformemente com Se. A estrutura dessas amostras consistem de uma camada tampão de GaAs de 0.4μm sequida por uma camada de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ não dopada, de 0.5μm de espessura e uma camada de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ dopada com Selênio de 1μm de espessura. A concentração da Selênio foi de 9x10^{18} cm^{-3} (amostra #6) e de 2.5x10^{17} cm^{-3} (amostra #7) (E_F = 240 meV para amostra #6 e E_F = 20 meV para amostra #7).

Fizemos medidas de C-V a 300K e a 77K nas amostras dopadas com Se, para ter uma conclusão sobre esses niveis profundos. Na figura 3.7 é mostrado um grafico de C-V típico de uma amostra (#6) com alta dopagem, no caso $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$:Se, a 300K. A essa temperatura os centros DX na região de depleção estão termicamente ionizados, com isso podemos determinar a concentração total de portadores pela medida de C-V.

Na figura 3.8 é mostrado a medida de C-V da amostra (#6) de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ altamente dopada com Se, a 77K. Observamos que existem duas singularidades (descontinuidades) no gráfico de C-V quando as medidas são feitas no escuro, uma a V_{gate}= -0.78V e a outra em V_{gate}= -1.13V, indicando que as energias do nivel profundo foram alcançadas. Iluminando a amostra, ioniza-se os centros DX, a curva de C-V se comporta similarmente como a obtida a 300K, veja figura 3.8. A diferença dos valores das concentrações de portadores medida a 77K antes e após a iluminação, nos dará a concentração de elétrons presos pelos centros DX. No nosso caso o resultado obtido foi de 1x10^{19} cm^{-3}. A explicação das singularidades na curva de Capacitância da figura 3.8 é a possível presença de mais de um nivel com transição de cargas fotoinduzida na liga $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$[58-60].

Medidas de Capacitância versus Temperatura, ver figura 3.9, pode nos fornecer informações adicionais sobre os estados profundos dessas amostras. A amostra #6 é resfriada até 4K no escuro, com isso a capacitância baixou de 2.2nF, em 77K, para 1.3nF em 4K. Isso indica que portadores foram aprisionados. Iluminando-se a amostra a 4K houve um pequeno aumento na capacitância, que persistiu após ter terminado a iluminação.

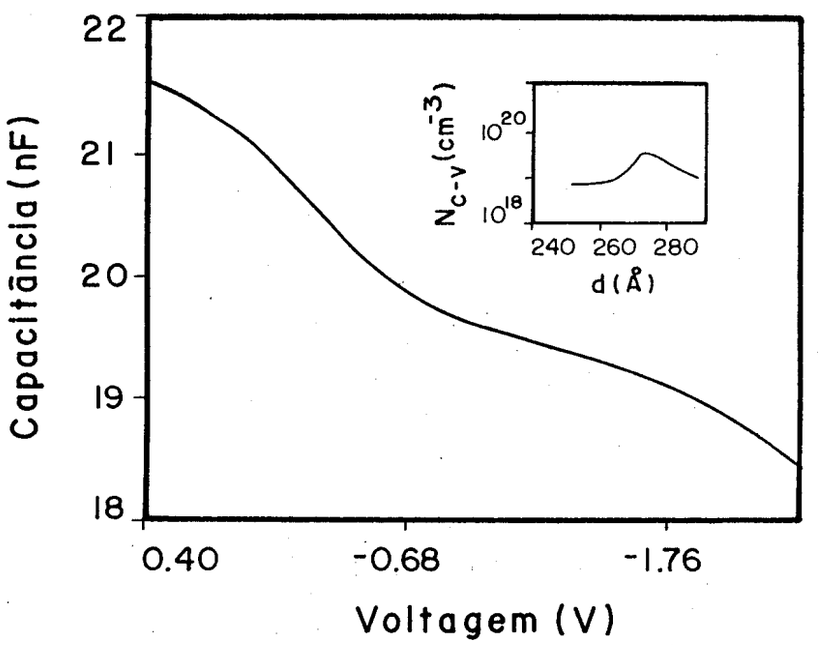


Figura 3.7: Medida de C-V da amostra #6 de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ a 300 K. Inset mostra a presença da dopagem tipo "spike".

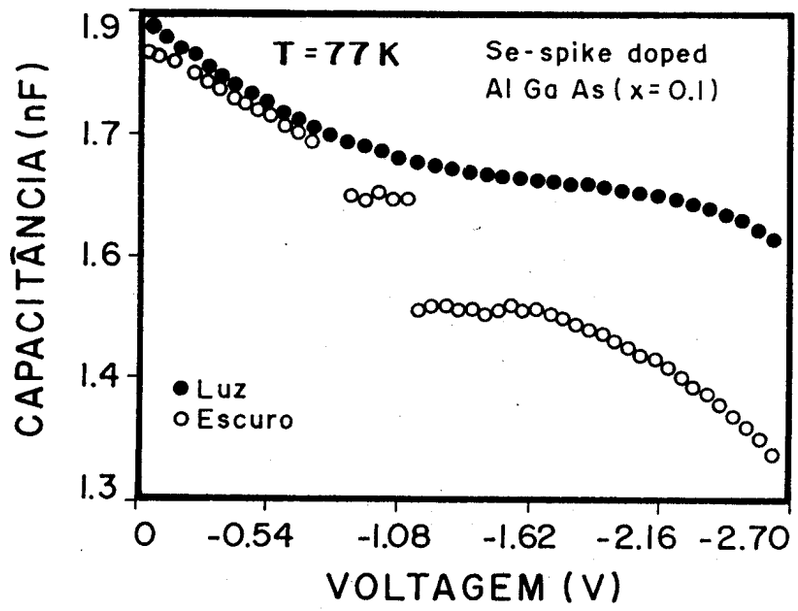


Figura 3.8: Medida de C-V da amostra #6 de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ a 77 K. Circulos aberto representa a medida no escura. Circulo fechado representa a medida na luz.

Nós supomos que a explicação desse comportamento é divido a presença de um nivel razo, responsavel pela pequena PPC, pois os portadores são transferidos dos centros DX profundos para os niveis razos, quando os centros DX são fotoionizados a 4K[61]. Aquecendo a amostra no escuro, após a iluminação, a capacitância permanece constante até 60K. A partir dessa temperatura a capacitância aumenta e seque a mesma curva que a do resfriamento. Isso é devido a energia de ionização dos estados razos ser menor que KT, para T = 60 K. Para confirmar a presença de niveis DX foram feitas medidas de capacitância versus frequência, como mostrado na figura 3.10 onde a capacitância diminui quando a frequência aumenta de 100Hz até 1MHz em 300K.

Recentemente, foi publicado[62] que a capacitância dos diodos Schottky na temperatura ambiente.formado em AlGaAs dopado com Si diminui quando a frequência da medida aumenta de 1KHz até 1MHz Isso é atribuido a carga e descarga dos centros DX dentro da região de depleção que não alcançam frequência altas, ou seja os centros DX não respondem a altas frequências.

Para completar, fizemos medidas de C-V a baixa temperatura em amostras de GaAs altamente dopadas com Se, com concentração de Se ¿ $1x10^{19}$ cm^{-3} (amostra #3), e observamos que a variação da concentração de portadores, sob iluminação, não persistiu após ter retirado a iluminação. Isso mostra que o nivel DX está acima do nivel de Fermi, que está aproximadamente a 230 meV acima da banda de condução para essa concentração de portadores. Com o aumento da fração molar de Aluminio (x=0.1), o minimo Γ aumenta em energia mais que 100meV. Isso indica que os centros DX nessa amostra (#6) estão muitos próximos do nivel de Fermi, que justifica a observação do PPC quando é resfriada a baixas temperaturas.

Em conclusão, a ausência da PPC em $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ dopado levemente com Se (N_{Se} = $2.0x10^{17}$ cm^{-3} a 77K) (amostras #5 e #7) foi investigada e sugere que estados profundos A1 são responsaveis pela extinção da PPC, pois quando os elétrons, que estavam presos nos centros DX, são fotoexitados são capturados pelos estados A1, o nível de Fermi está nesta amostra á 20 meV acima da Banda de Condução (BC), enquanto o estado profundo de simetria A1 está resonante á 100 meV acima da BC. Mas na amostra #6

de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ dopada fortemente com Sc (N_{Se} = 9x10^{18} cm^{-3}) foi observada a PPC, o motivo é que os estados profundos A1 estão resonantes na BC mas a 140 meV abaixo do nível de Fermi e ocupados, não podemdo capturar os elétrons provenientes da ionização do DX.

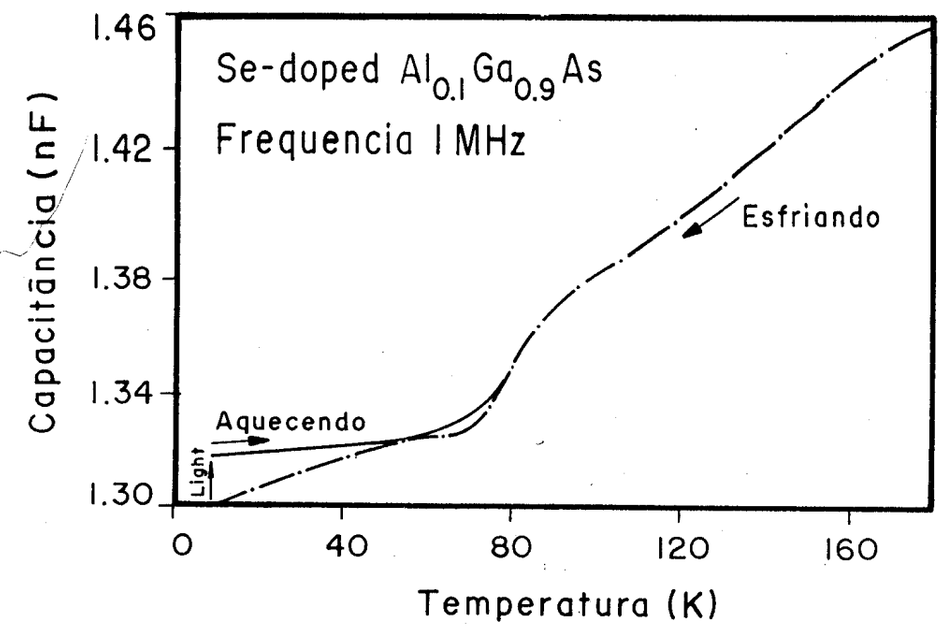


Figura 3.9: Medida da capacitância versus temperatura para a amostra de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ dopada com Se.

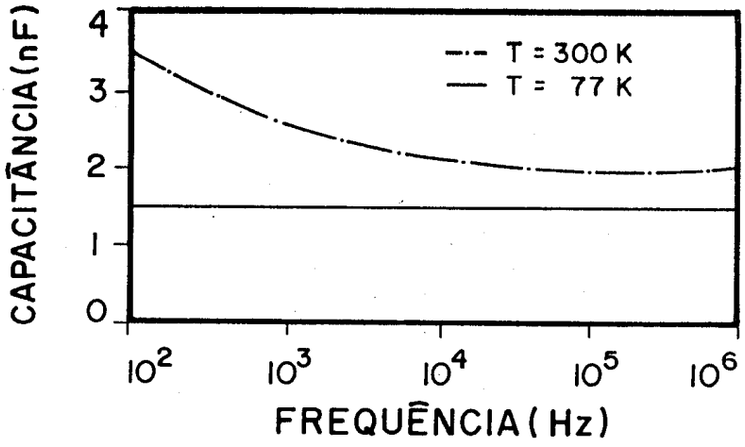


Figura 3.10: Medida da capacitância versus frequência.

3.5) Difusão do Selênio :

Para complementação dos estudos sobre amostras dopadas planarmente com Se, fizemos um estudo da difusão do Se nessas amostras (#1 e #2). Usamos a técnica do aquecimento térmico rápido (RTA), onde o tempo do aquecimento foi de 15 segundos e a temperatura foi de 600°C até 900°C.

Para uma descrição da difusão do Se, em uma primeira aproximação, a função distribuição Gaussiana pode ser usada :

$$N_D(x,t) = \frac{N_D^{2D}}{\sqrt{4\pi Dt}} exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{22}$$

onde $N^{2D}{}_D$ é a densidade da placa de dopante, N a concentração de dopante, D a constante de difusão, t o tempo de aquecimento e x a coordenada da profundidade. O valor de FWHM de um delta alargado pela difusão é :

$$2.5cmFWHM = 4\,(Dtln2)^{\frac{1}{2}} \tag{23}$$

A difusão do δ-doping de Se com a temperatura de aquecimento com um perfil Gaussiano (baseado nos dados experimentais obtidos por C-V) é mostrado na figura 3.11. A difusão do Se é maior que a do Si em temperaturas maiores que 700°C. Entretanto, nenhuma difusão foi observada, no caso do Se, a temperatura de 600°C, temperatura de crescimento em EFM convencional.

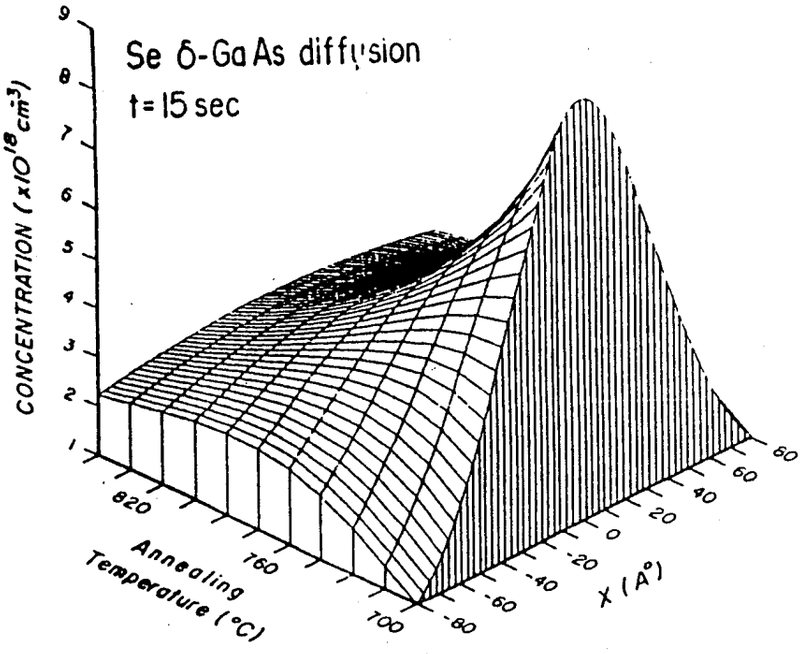


Figura 3.11: Perfil Gaussiano da difusão do Se na amostra dopada planarmente (#1 e #2).

CAPÍTULO 4

4.Crescimento de filmes Semicondutores de InGaAs/GaAs e suas propriedades ópticas:

4.1) Crescimento das ligas de InGaAs/GaAs:

Os poços quânticos e as super-redes baseados na liga semicondutora Índio Gálio Arsênio (InGaAs), tem sido utilizada recentemente na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. As perfórmances desses dispositivos são superiores daqueles a base da estrutura GaAs/AlGaAs, pois (i) o GaAs é geralmente mais fácil de ser manipulado, durante o processamento dos dispositivos, do que o AlGaAs e (ii) o InGaAs possui mobilidade eletrônica maior que o GaAs, porque o átomo de In ao se incorporar na rede do GaAs reduz as deslocações, aumentando dessa maneira a mobilidade eletrônica. Por exemplo: um transistor a efeito de tunelamento resonante, a frequência chega a 600GHz enquanto no caso do transistor a base de AlGaAs/GaAs (HEMT) não chega mais que 200GHZ.

Recentemente muitos trabalhos[63–67] foram centrados sobre as propriedades ópticas e elétricas de estruturas tais como: InGaAs/GaAs, InAlGaAs/GaAs, e outras, usando as técnicas de Fotoluminescência[69] e Fotorefletância[69,70] e outras técnicas.

Para este trabalho foram crescidas várias amostras decamada de InGaAs, com espessura de $\simeq 0.2\ \mu$m, sobre o substrato de GaAs (100) com uma camada tampão (buffer) de GaAs não dopado, de $\simeq 0.2\ \mu$m de espessura (amostras #8 e #9).

As técnicas de Fotoluminescência (PL), Fotorefletência (PR) e Fototransmissão (PT) foram usadas para a caracterização óptica das amostras de InGaAs/GaAs. A técnica de espectroscopia de modulação do Campo elétrico, Fotorefletância, Fototransmissão e outras, é muita empregada em estudos de estruturas semicondutoras. O mecanismo físico responsável pela modulação do Campo elétrico é o acoplamento do Campo com os elétrons, causando a aceleração destes através da rede[71]. Fotorefletância (PR) e Fototransmisão (PT) são atualmente duas das técnicas de modulação mais utilizadas no estudo das estruturas de bandas em semicondutores. Em ambos os casos, o parâmetro

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO DA FÍSICA

físico modulado periodicamente é o Campo elérico superficial, pela foto-injeção de pares elétrons-buracos. Os portadores minoritários fotogerados se recombinam com as cargas superficiais, diminuindo o campo elétrico, ver figura 4.1.

Um efeito bem conhecido, devido ao Campo elétrico interno nas estruturas semicondutoras, são as chamadas oscilações de Franz-Keldysh (OFK), que são resultante da penetração das funções de onda dos elétrons e dos buracos na região do "gap" de energia do material. Este efeito faz com que exista a probabilidade de transição para energias menores do que o "gap", que é nula na ausência de campo elétrico. As oscilações para energias maiores do que a do ponto crítico, "gap", representam a interferência construtiva das funções de onda dos elétrons e dos buracos. As estruturas observadas na região dos pontos críticos possibilitam a determinação das energias de transição interbandas, mostrando a importância do efeito do campo elétrico no estudo da estrutura de bandas em materiais semicondutores.

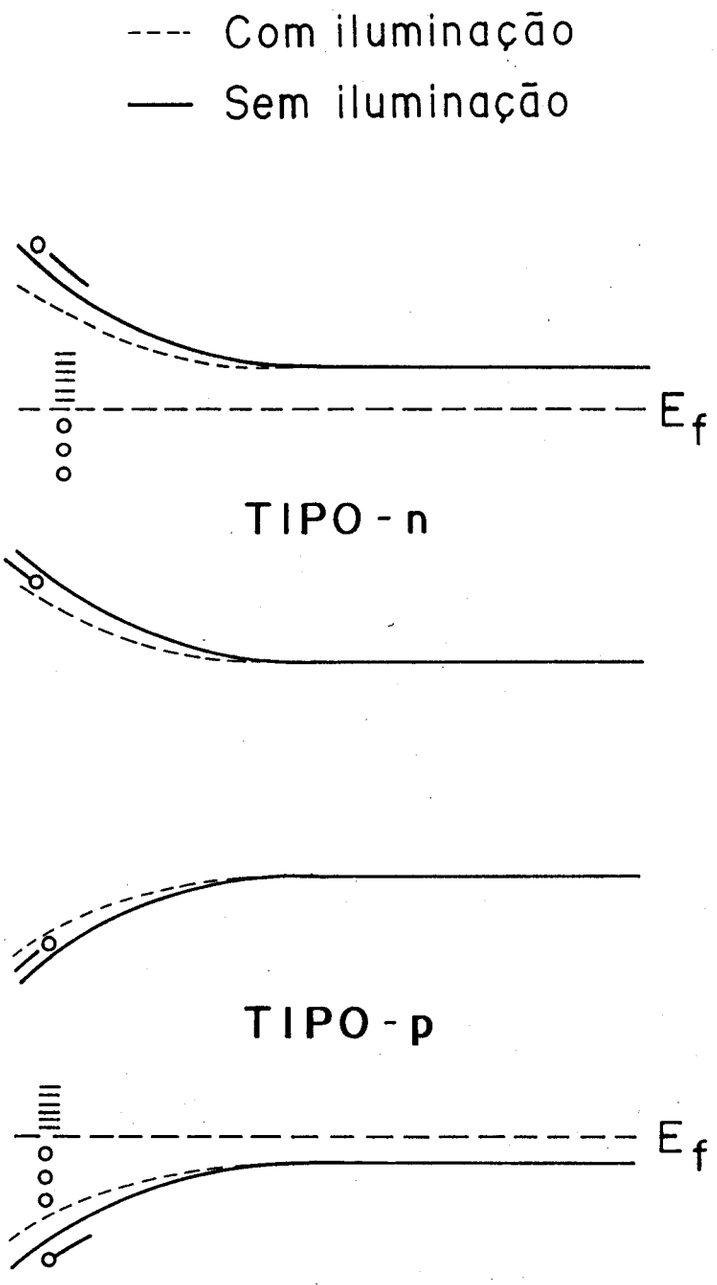


Figura 4.1: Esquema da estrutura de bandas de um semicondutor quando está ou não está iluminado.

Os máximos sucessivos das OFK podem ser representados por uma equação[72]:

$$n\Pi = \phi + \frac{3}{4}\left[(E_n - E_g)/h\theta\right]^{\frac{3}{2}} \qquad n = 1, 2, 3, ... \tag{1}$$

onde n é o índice do n-ésimo máximo, ϕ é um fator de fase arbitrário, E_n é a energia do fóton do n-ésimo máximo e E_g é a energia do "gap". A energia eletro-óptica, $h\theta$, é :

$$(h\theta)^3 = e^2 h^2 F^2 / 2\mu \tag{2}$$

μ é a massa efetiva reduzida interbanda para o elétron e burraco pesado na direção do campo elétrico F. Da equação (1) tiramos, para $\phi = \frac{\pi}{2}$:

$$En = Eg + \left[\frac{3\pi}{4}\left(n - \frac{1}{2}\right)\right]^{\frac{2}{3}} h\theta \qquad n = 1, 2, 3, ... \tag{3}$$

Se traçarmos a quantidade En versus $\left[\frac{3\pi}{4}\left(n - \frac{1}{2}\right)\right]^{\frac{2}{3}}$, obteremos Eg (coeficiente linear) e $h\theta$ (coeficiente ângular). Pela equação (2), podemos estimar o valor do campo

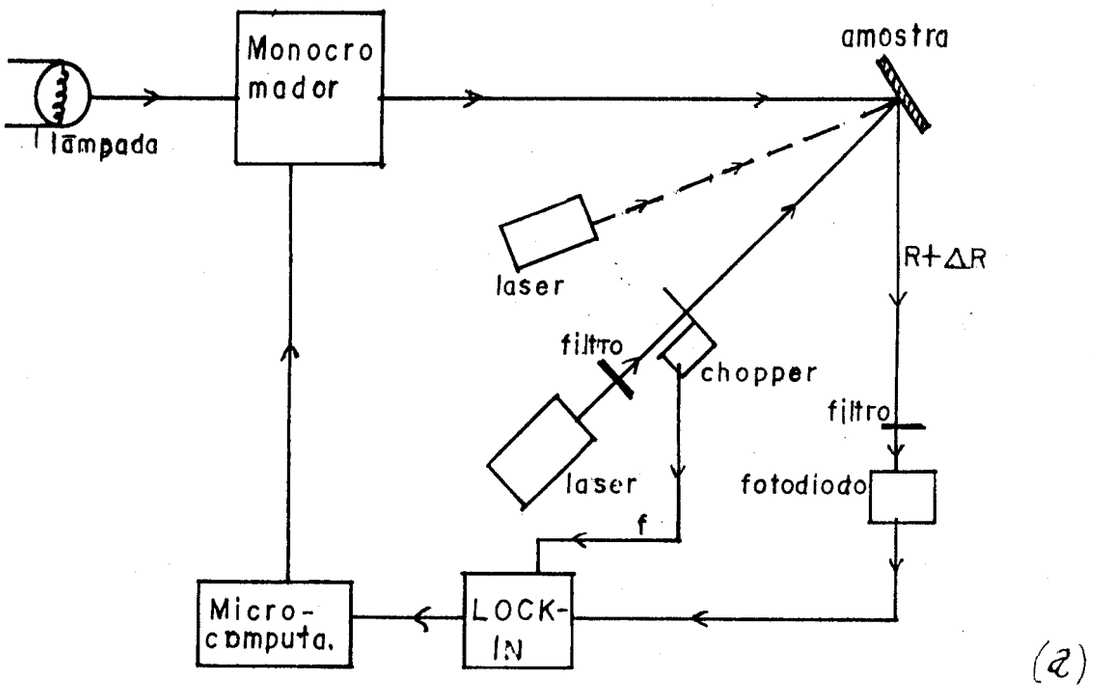
elétrico na estrutura semicondutora.

A figura 4.2 (a e b) ilustra o aparato experimental utilizado nas medidas de Fotorefletância (a) e Fototransmissão (b). A luz de uma lâmpada de Tungstênio (55 W) é filtrada por um monocromador de 0.5 m (500M SPEX), cujo fluxo de saida de intensidade I_0 é focalizado na amostra. A amostra é modulada, externamente por um laser com intensidade modulada com uma dada frequência f. A luz refletida (PR), ou a transmitida (PT) pela amostra, é focalizada sobre um fotodiodo de Silício, cuja saida conterá uma componente de sinal DC médio proporcional a I_0R, ou I_0T, e uma componente de sinal AC proporcional a $I_0\Delta R$, ou $I_0\Delta T$, que varia em fase com f. A saida AC é detectada com um amplificador síncrono LOCK-IN (EG&G). Os dois sinais são divididos, eliminando assim o fator comum I_0, resultando em um espectro de refletância modulada $\Delta R/R$, ou $\Delta T/T$, em função da energia do fóton. A modulação do laser de He-Ne (1 mW Opto) foi feita utilizando um modulador de intensidade (chopper) (EG&G mod. 192) sintonizado na frequência de 266 Hz.

A figura 4.3 mostra os espectros de PL (fotoluminescência) e PR da amostra #8 de $In_{0.09}Ga_{0.91}As$, e a figura 4.4 mostra o espectro de PT da amostra #9 de $In_{0.07}Ga_{0.93}As$.

Na figura 4.3 o espectro de Fotorefletância mostra que a camada de InGaAs possui qualidade cristalina, pois sabe-se que as oscilações de Franz-Keldysh (FKO) não ocorrem em amostras com qualidade cristalina insuficiente, ou seja com muitos defeitos. No insiteda figura 4.3, está mostrado o gráfico da posição dos máximos das FKO versus o parâmetro Cn $\left(Cn = \left[\frac{3\pi}{4}\left(n - \frac{1}{2}\right)\right]^{\frac{2}{3}}\right)$, esse gráfico mostra que a estrutura do espectro é oscilação de Franz-Keldysh, e nos fornece a energia do "gap" da camada de InGaAs[71] (E_{gap} = 1.37 eV).

As propriedades ópticas e elétricas destes poços quânticos, InGaAs, estão atualmente sendo estudadas por outro estudante do grupo.



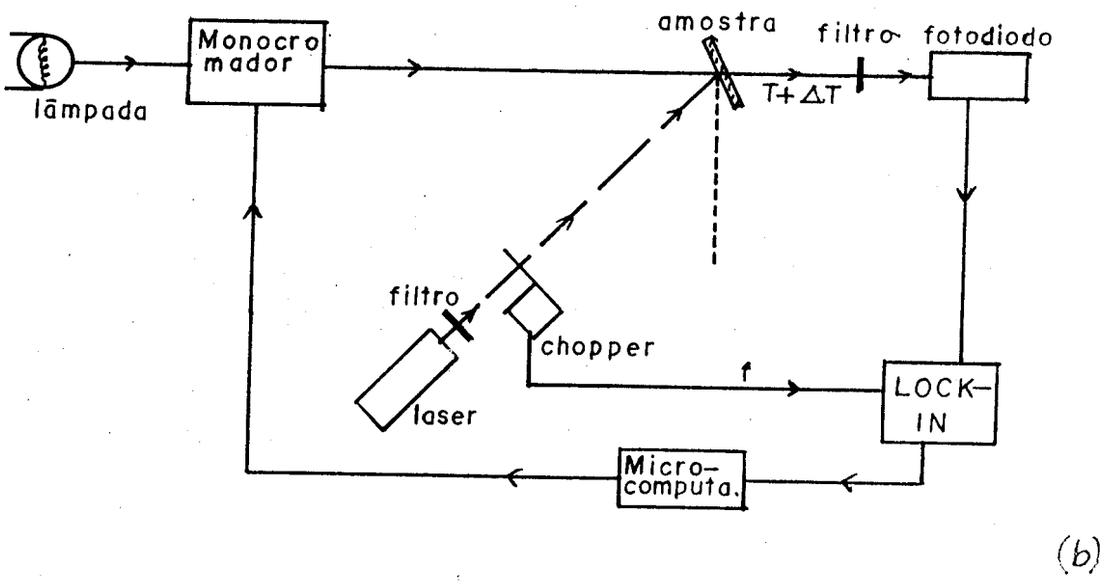


Figura 4.2: Esquema do aparato usado para medida de Fotorefletância (a), ou Fototransmissão (b).

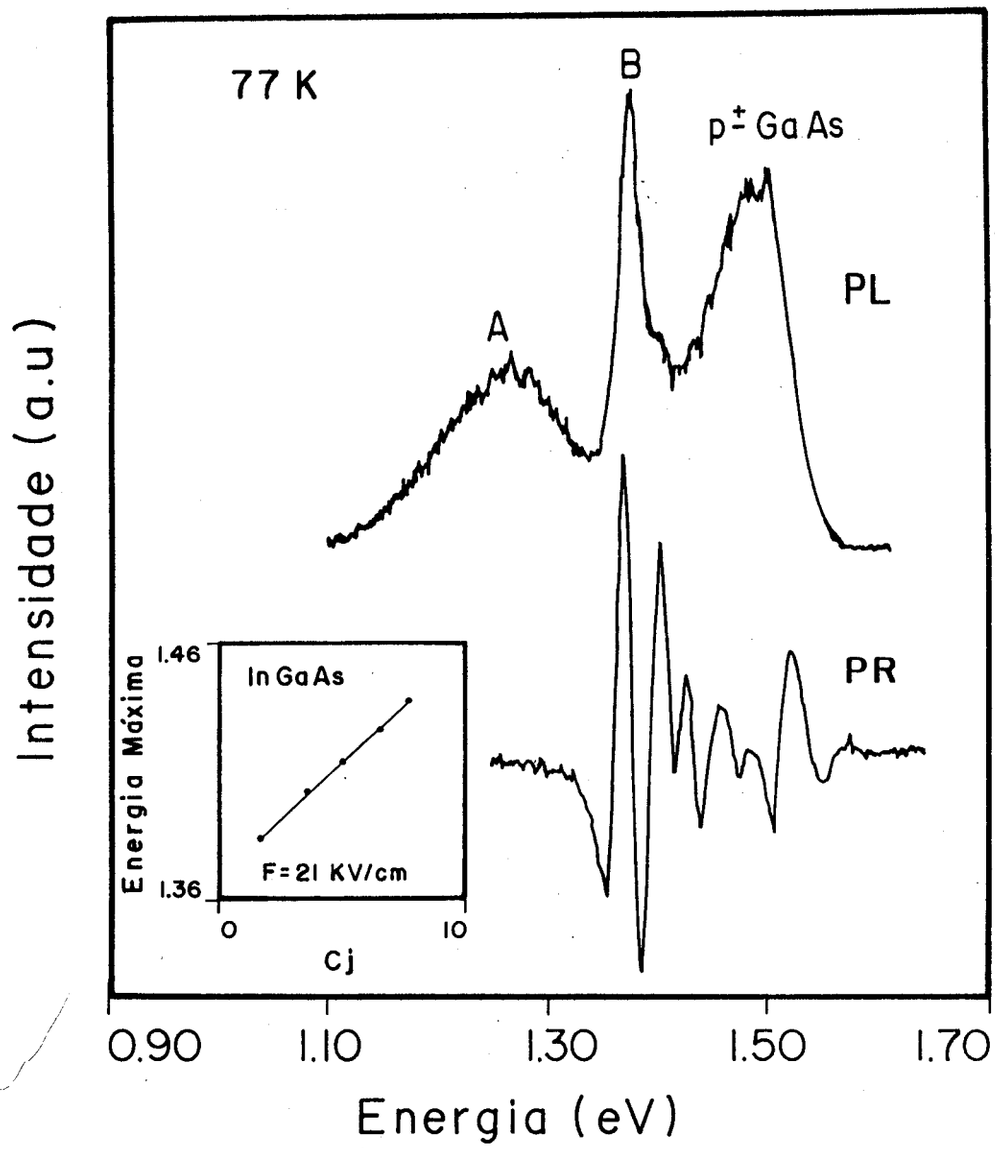


Figura 4.3: Espectros de Fotorefletâcia e Fotoluminescência de uma camada de InGaAs de 0.2μm de espessura (amostra #8). O inset mostra a curva dos máximos das OFK versus o parâmetro Cn.

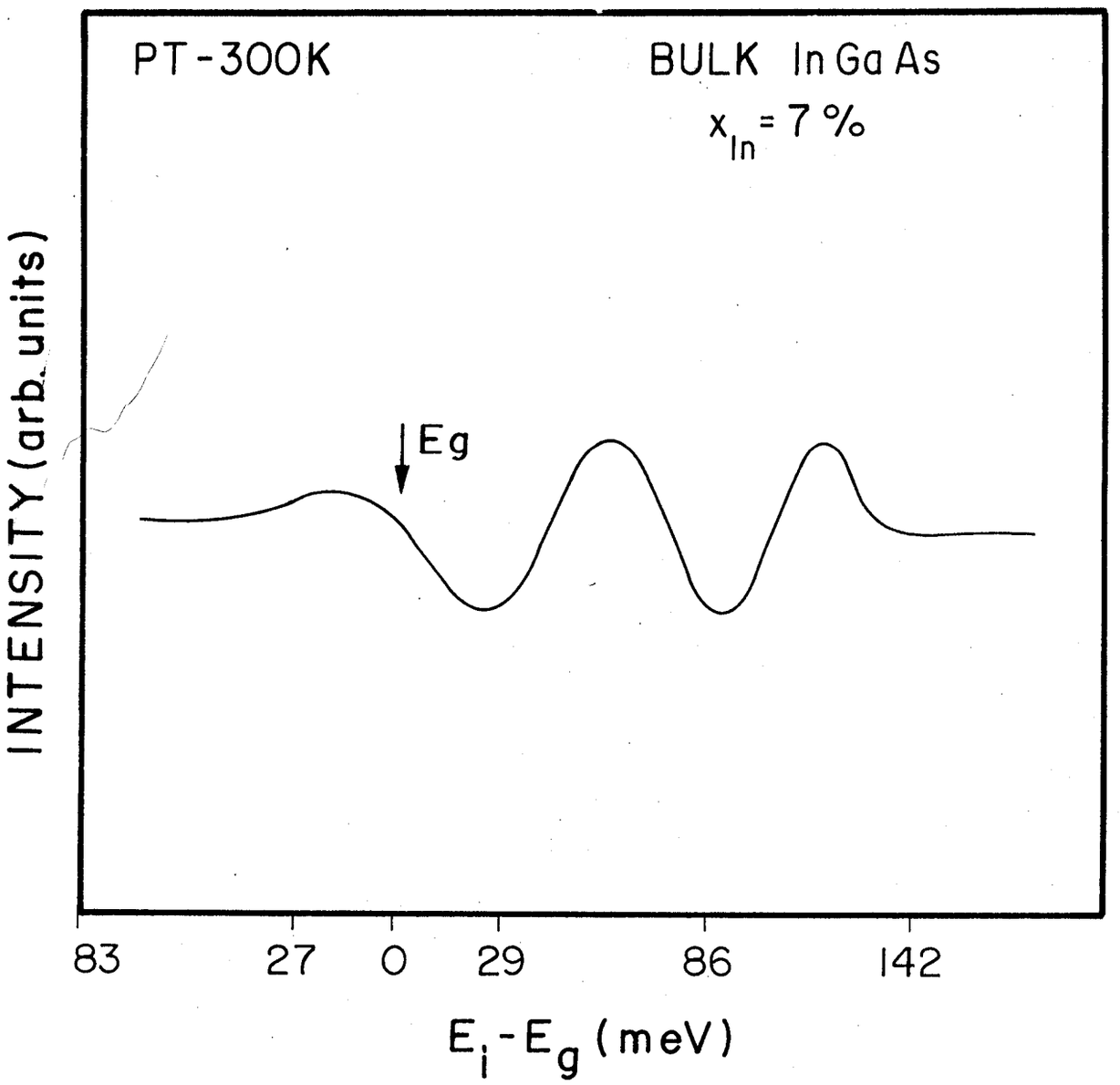


Figura 4.4: Espectro da Fototransmissão á 300 K da camada de InGaAs, x = 7% In (amostra #9).

4.2) Dopagem planar em InGaAs:

Para complementar o estudo das propriedades elétricas e de difusão do Si, no caso da dopagem planar, em outros materiais semicondutores e/ou outras estruturas semicondutoras, foram feitas várias amostras contendo poços quânticos e dopagem planar em InGaAs.

As camadas epitaxiais foram crescidas no sistema de epitaxia por feixes moleculares instalado no labaratório, em substratos de GaAs dopados com Silício, a uma temperatura de crescimento de 530°C. Elas consistem de uma camada tampão de GaAs de 0,4μm, sequida por um poço quântico de $In_xGa_{1-x}As$ e uma camada superior de GaAs. A dopagem planar foi formada no centro do poço quântico (amostra #10) ou na interface InGaAs/GaAs (amostra #11), pelo método do crescimento interrompido. O poço quântico tem espessura de 20 nm e a fração molar de Índio é de 7% (a diferença entre os parâmetros de rede "mismatch" entre GaAs e $In_{0.07}Ga_{0.93}$ é de aproximadamente $5x10^{-3}$). A temperatura da célula de Silício permaneceu constante (TSi = 1200°C) durante os crescimentos de ambas amostras, ver tabela 1.2.

Usamos a técnica de Capacitância-Voltagem, ver item 3.2, para estudar as propriedades elétricas nessas amostras. Para tanto, foram depositados contatos Schottky de Al com diâmetro de 800μm, e usado um analizador de impedância/ganho/fase (Schumberger SI 1260), as medidas foram feitas na frequência de 2MHz.

O perfil de C-V obtido da amostra com a dopagem planar centrada no poço quántico (amostra #10), está mostrado na figura 4.5. Na figura observa-se que a máxima concentração, N_{c-v} é de 2.8 x 10^{18} cm^{-3}, e a máxima largura a meia altura (FWHM) é de 40Å a 77K. Já para a amostra #11, onde a dopagem planar está na interface InGaAs/GaAs, o perfil do C-V, veja figura 4.6, alcança um máximo de 1.2 x 10^{18} cm^{-3} e uma FWHM de 80Å a 77K, isto é provavelmente devido a segregação do Silício na interface.

Liu e outros[73] obtiveram em uma estrtura de poço quântico, com largura de 100Å, de $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ dopada planarmente no centro (similar a amostra #10), uma FWHM de 12Å e uma concentração máxima, N_{c-v}, de $1.13x10^{19}$ cm^{-3}. Outras medidas

feitas por Liu estão resumidas na tabela 4.1.

Em resumo, eles concluem que "estruturas com poço quântico δ-dopado são mais eficientes para confinar portadores, do que estruturas δ-dopadas convensionalmente", ou seja " o poço de potêncial físico é mais eficiente que o poço de potêncial induzido por cargas espaciais". E sobre o perfil estreito encontrado por eles, observam que " a largura do perfil é determinada pelo espalhamento (spreading) das funções de onda dos elétrons no poço quântico".

Tabela 4.1: FWHMs e picos de concentrações dos perfis de C-V de poços quânticos de InGaAs δ-dopados (conforme Liu e outros[73]).

Dose (cm^{-2})		Largura do poço quântico			
		20 Å	50Å	100Å	200Å
$3.3x10^{12}$	FWHM	20Å	17Å	12Å	26Å
	pico conc. (cm^{-3})	$8.2x10^{18}$	$6.9x10^{18}$	$1.13x10^{19}$	$9.0x10^{18}$
$6.0x10^{12}$	FWHM	32Å	22Å	30Å	45Å
	pico conc. (cm^{-3})	$1.15x10^{19}$	1.92^{19}	$1.35x10^{19}$	$9.8x10^{18}$

Usando a técnica de aquecimento térmico rapido (RTA), foi feito um tratamento a 700°C por 15 segundos nas amostras #10 e #11, para melhor analizar a difusão do Silício, e após foi feito uma medida de C-V nas amostras, ver figura 4.7 onde é mostrado o perfil de C-V da amostra #10.Observa-se que houve um alargamento da camada dopada, pois a FWHM que éra de 40Å e 80 Å após o aquecimento passou para 55Å e 120Å, para a amostra #10 e #11, respectivamente. Essas medidas indicam a difusão do Silício em altas temperaturas. Essas medidas de C-V mostram com clareza que a posição da impureza nos poços quânticos é importante, para a preservação do perfil estreito de dopagem consequido pelo crescimento epitaxial[74].

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Esse Trabalho não está concluido, pois seria interessante variar alguns parâmetros : (i) a largura do poço quântico, (ii) a concentração de In, x, ou seja a "profundidade" do poço quântico, (iii) a concentração de Si e (iv) substituir o Si por Se. Esses parâmetros podem ser variados indepedentemente ou simultaneamente, dando dessa maneira muito subsídios para estudos de novas estreturas semicondutoras.

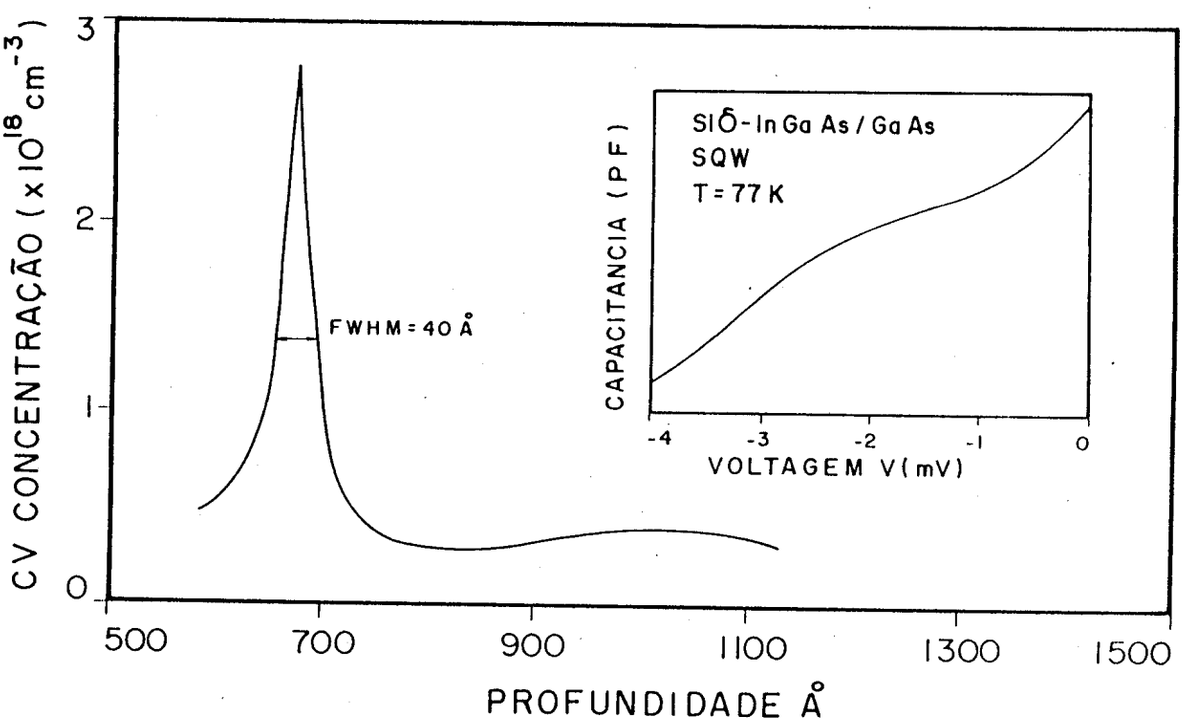


Figura 4.5: Perfil de capacitância-voltagem da estrutura de poço quântico δ-dopado no centro.

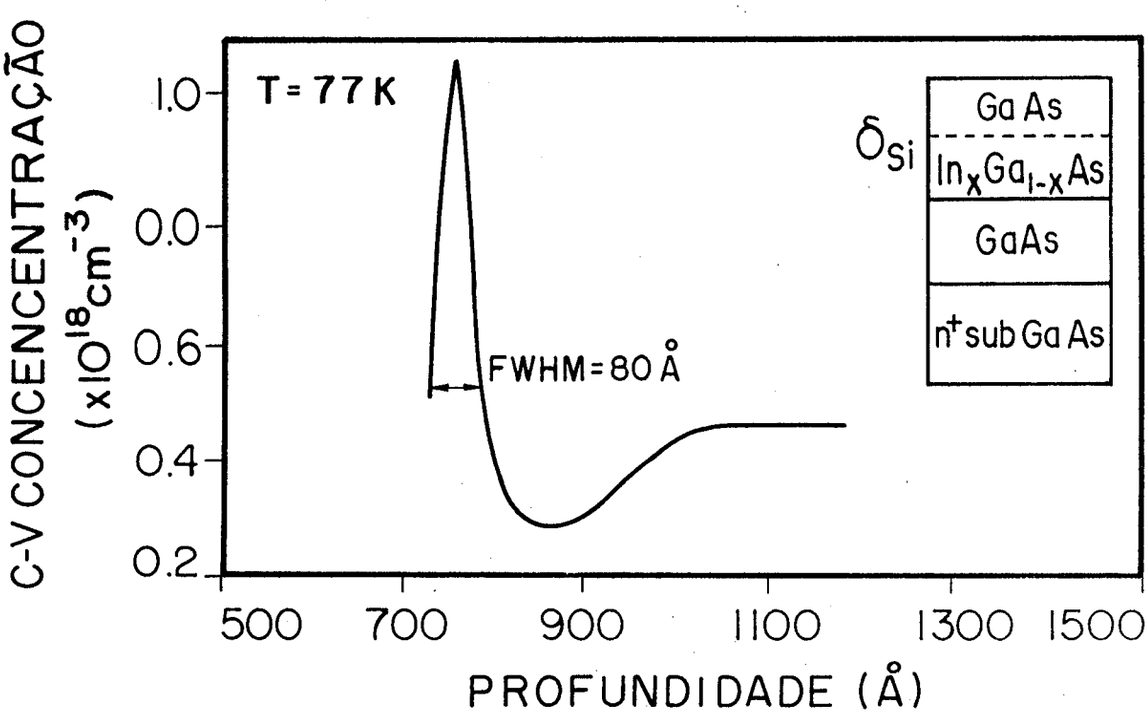


Figura 4.6: Perfil de capacitância-voltagem da estrutura de poço quântico δ-dopado localizado na interface GaAs/InGaAs.

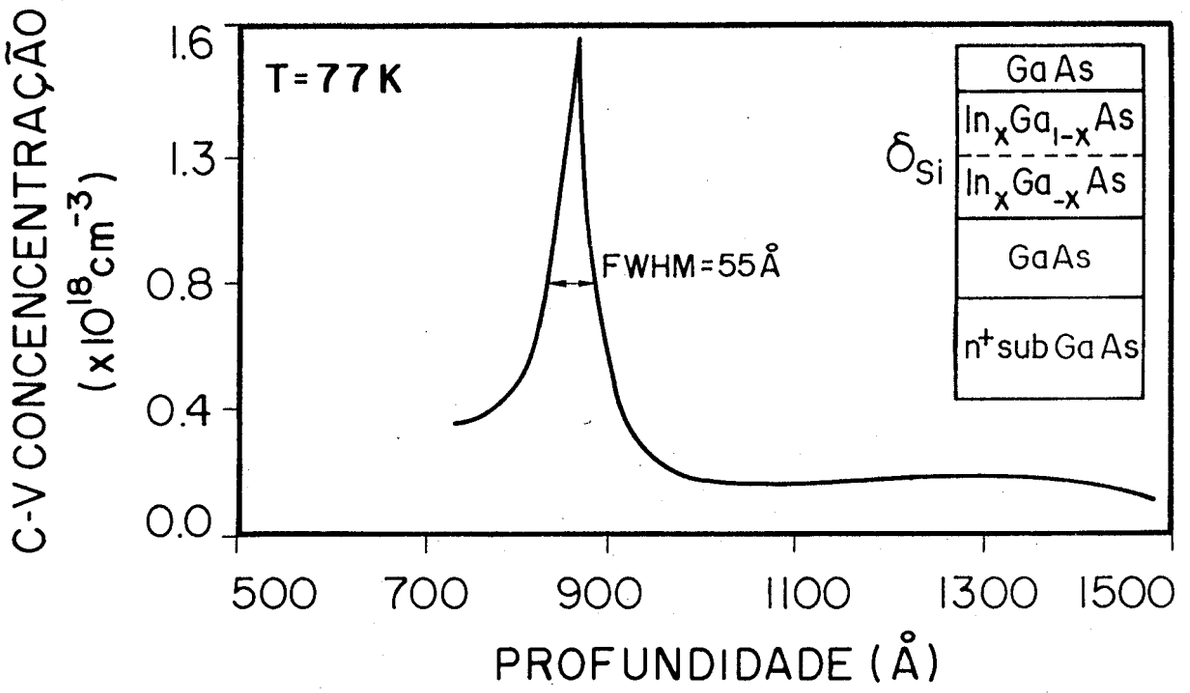


Figura 4.7: Perfil de capacitância-voltagem da estrutura de poço quântico δ-dopado no centro após ter sido aquecido a 700°C.

CONCLUSÃO

- A incorporação das impurezas doadoras em GaAs e suas ligas, foram investigadas através das técnicas de Capacitância-Voltagem e Transporte (Efeito Hall, Shubnikov-de-Haas e Tunelamento ressonante).

- Nas amostras de GaAs dopadas com Selênio, tanto uniformemente quanto planarmente, e a de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ levemente dopada , foi observado a existência de estados ressonantes de simetria A1, que são responsaveis pela extinção da fotocondutividade persistente (PPC).

- Na amostra de $Al_{0.1}Ga_{0.9}As$ fortemente dopada com Selênio, foi observado a existência da fotocondutividade persistente, devido a presença de níveis profundos tipo DX.

- A Difusão do Selênio em GaAs é menor que a do Silício, para temperaturas de crescimento inferiores a 600 ° C. Para temperaturas maiores que 650 ° C a difusão do Selênio é mais significante que a do Silício.

-A posição da dopagem planar com Silício é importante no poço quântico de InGaAs/GaAs, pois a difusão é menor no centro do que na interface do poço quântico.

- A próxima etapa seria o estudo da co-dopagem com Si e Se nessas estruturas e em outras tais como : AlInAs, AlInGaAs, etc.

Referências Bibliográficas:

1. A.Y. Cho and J. R. Arthur ,Prog. Solid. State Chem. 10, pg. 157 (1975).

2. M. Knudsen; Ann. Phys. (Leipzig) 4, pg. 999 (1909), em E.H.C. Parker, "The Technology and physics of Molecular Beam Epitaxy." Plenum Press, N.Y., Cap. 2 (1985).

3. E.H.C Parker , "The Technology and physics of Molecular Beam Epitaxy." Plenum Press, N. Y., Cap 2, pg. 16 (1985).

4. E.H.C Parker , "The Technology and physics of Molecular Beam Epitaxy." Plenum Press, N. Y., Cap 2, PG. 18-22 (1985).

5. E. Monzoli, B.J. Schrappe, A.C. Notari, A.M. Ceschin,M. Siu Li e P. Basmaji ,X-CBRAVIC, São José dos Campos S.P.,julho 1989.

6. W. G. Bley; Vacuum, 38 (2), pg. 103 (1988).

7. C. T.Foxon and B. A.Joyce ,Surf. Scienc. 64, pg. 293 (1977).

8. C.T.Foxon and B.A. Joyce ,Surf. Scienc. 50, pg. 434 (1975).

9. W.T. Tsang ,semiconductors and semimetals 22(A), cap. 2, pg. 103 ed. Academic. Press, INC. (1985).

10. A. Y. Cho and J. R. Arthur, Prog. State Chem. 10, pg. 157 (1975).

11. A. Y. Cho, J. Appl. Phys. 46, pg. 1733 (1975).

12. P. Basmaji et all, Surf. Sci. 228, pg. 356 (1990).

13. A. A. Bernussi et all, J. Appl. Phys. 67 (9), pg. 4149 (1990).

14. C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett. 33 (8), pg. 770 (1978).

15. T. Shimanoe et all, Surf. Sci. 86, pg. 126 (1979).

16. J. M. Ballingall and C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett. 41, pg. 947 (1982).

17. Y. G. Chai, R. Chow and C. E. C. Wood, Appl. Phys. Lett. 39, pg 800 (1981).

18. L. J. vam der Pauw, Philips Technical Review 20, pg. 220 (1958/59).

19. D. A. Anderson and N. Apsley, Semicond. Sci. Technol. 1, pg. 187 (1986).

20. E. F. Schubert and R. F. Kapf, Materials Science Forum 65-66, pg. 53 (1990).

21. S. J. Bass, J. Cryst. Growth 47, pg. 613 (1979).

22. E. F. Schubert, J. E. Cunningham and W. T. Tsang, Solid. State Com. 63 (7), pg. 591 (1987).

23. A. A. Bernussi et all, Superl. Micros. 8 (2), pg. 205 (1990).

24. A. Zrenner, F. Kochand, K. Plog, Surf. Scie. 196, pg. 671 (1988).

25. A. A. Bernussi Tese de Doutorado.

26. K. W. Goossen et all, Appl. Phys. Lett. 59 (6), pg. 682 (1991).

27. E. F. Schubert et all, Appl. Phys. Lett. 51, pg. 1170 (1987).

28. J. C. Egues et all, J. Appl. Phys. 70 (7), pg. 3678 (1991).

29. M. Uematsu e K. Maezawa, Jpn. J. Appl. Phys. 29(4), pg L527 (1990)

30. P. M. Mooney e outros, Proc. 14 Int, Symp. on GaAs and related compounds, ed. A. Christou and H. S. Rupprecht, pg. 359.

31. A. Zrenner, F. Koch, R. L. Willians, R. A. Stradling, K. Ploog e G. Weimann, "Saturation of the Free-eletrons concentration in δ-doped GaAs: the DX centers in two dimensions", Avoncoms Asst13276, 4.10.88 K29,mb [01]L03-ver qual e a revista.

32. T. H. Chiu e outros, J. Appl. Phys. 64(3), pg. 1578 (1988).

33. B. Ullrich e outros, Appl. Phys.A 47, pg. 123 (1988).

34. C.E.C. WOOD, Appl. Phys. Lett. 33, pg. 770 (1978)

35. D.M. COLLINS, Appl. Phys. Lett. 35, pg. 67 (1979)

36. J. DE-SHENG e outros, J. Appl. Phys. 53, pg. 999 (1982)

37. Y. KIM e outros, J. Appl. Phys. 68, pg. 2747 (1990)

38. T. ISHIKAWA e outros, J. Appl. Phys. 68, pg. 3343 (1990)

39. T.H. CHIU e outros, J. Appl. Phys. 64, pg. 1578 (1988)

40. P. BLOOD, Semicond. Sci. Technol. 1, pg. 7 (1986)

41. N.O. WATANABE e outros, J. Appl. Phys. 57, pg. 5340 (1985)

42. T. OHORI e outros, J. Appl. Phys. 63, pg. 1223 (1988)

43. S. SUBRAMANIAN, J. Appl. Phys. 64, pg. 1211 (1988).

44. A.C. NOTARI e outros, "5 School on Semic. Phys." (1991)

45. A.C. NOTARI e outros,J. Cryst. Growth 116, pg. 518 (1992).

46. D.K. MAUDE e outros, Phys. Rev. Lett. 59, pg. 815 (1987)

47. D.M. SZMYD e outros, J. Appl. Phys. 68, pg. 2367 (1990)

48. E. YAMAGUCHI e outros em "Proceedings of the 20 International Conference on the Physics of Semicondoctors", vol. 1, ed. E. M. Anastassakis and J. D. Joannupoulus (World Scientific, Singapore, 1990), pg.501

49. J. DOBROWSKI e outros, em "Proceedings of the 20 International Conference on the Physics of Semicondoctors", vol. 1, ed. E. M. Anastassakis and J. D. Joannupoulus (World Scientific, Singapore, 1990), pg. 489.

50. J.E. DMOCHOWSKI e outros, em "Proceedings of the 20 International Conference on the Physics of Semicondoctors", vol. 1, ed. E. M. Anastassakis and J. D. Joannupoulus (World Scientific, Singapore, 1990), pg. 658

51. P. BASMAJI, J. Appl. Phys. 70, pg. 2866 (1991)

52. D.C. TSUI , Phys. Rev. Let. 24, pg. 303 (1970)

53. V. KUNZE, J. hys. C 17, pg. 5677 (1984)

54. T.W. HICKMOTT, Phys. Rev. B 32, pg. 6531 (1985)

55. J. SMOLINER e outros, Appl. Phys. Let. 52, pg. 2136 (1988)

56. M. ZACHAU e outros, Solid. State Comun. 59, pg. 591 (1986)

57. P. BASMAJI e outros, "Tunneling Spsctroscopy and miniband Structure of Selenium Delta-Doped GaAs" em EP2DS-9, Nara, Japão (1991)

58. T. BABA e outros, Jpn. J. Appl. Phys. 28, pg. 1891 (1989)

59. G. BRUNTHALER e K. KmHLER, Appl. Phys. Lett. 57, pg. 2225 (1990)

60. E. CALLEJA e outros, Appl. Phys. Lett. 56, pg. 934 (1990)

61. A.C. NOTARI, B.J. SCHRAPE, P.BASMAJI, Solid State Comm. 81, pg. 363 (1992)

62. T. OHORI e outros, J. Appl. Phys. 63, pg. 1223 (1988)

63. N. G. Anderson e outros, Proc. Mater, Res. Soc. Symp. 37, pg. 223 (1985)

64. J. Y. Marzin. e V. K. Rao, Appl. Phys. lett. 43, pg. 560 (1983).

65. M. A. Tischler e outros, Appl. Phys. lett. 46, pg. 294 (1985).

66. S. Hong e J. Singh, J. Appl. Phys. 62, pg. 1994 (1987).

67. J. Menendes e outros, Phys. Rev. B 36, pg. 8165 (1987).

68. N. G. Anderson e outros, J. Appl. Phys. 60, pg. 2361 (1986).

69. Y. S. Tang, Semicond. Sci. Technol. 4, pg. 871 (1989).

70. G. Ji e outros, Superl. and Microstruc. 3, pg. 539 (1987).

71. D. E. Aspnes em "Handbook on Semiconductors", vol 2 em "Optical Properties of solids", ed. por M. Balkamski North- Holland, N,Y. (1980).

72. X. Yin e outros, Appl. Phys. Lett. 58, pg. 260 (1991).

73. D. G. Liu e outros, Appl. Phys. Lett. 57, pg. 1887 (1990).

74. A. C. Notari e outros, Phys. Stat. Sol. (a) 126, pg. K119 (1991)

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IF
FÍSICA