

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE JUNÇÕES
P-I-N DE MATERIAIS SEMICONDUTORES III-V SOBRE
SUBSTRATOS DE GaAs ORIENTADOS NAS DIREÇÕES
[311]A e [211]A**

Rodrigo Marques de Oliveira

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências: Física Aplicada

ORIENTADOR: Prof. Dr. Euclides Marega Junior

SÃO CARLOS

2003

Oliveira, Rodrigo Marques de

Propriedades elétricas e ópticas de junções *p-i-n* de materiais semicondutores III-V sobre substratos de GaAs orientados nas direções [311]A e [211]A/ Rodrigo Marques de Oliveira. – São Carlos, 2003.

90 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 2003.

Orientador: Prof. Dr. Euclides Marega Junior

1. Dispositivos semicondutores. 2. Junções p-i-n. 3. Heteroestrutura GaAs/AlGaAs. 1. Título

Dedico esta dissertação à minha família e aos meus amigos, por todo carinho e apoio.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Euclides Marega Junior pela orientação e amizade.
- Aos meus pais Anides e Neli e aos meus irmãos Evandro e Fabrício pela vibração, amor, carinho e apoio incondicionais.
- À pequena Ângela e sua mãe Rosângela pelas alegrias e doces lições de vida.
- Aos técnicos e grandes amigos Haroldo Arakaki e Carlos A. de Souza pelo valioso trabalho e assistência nos laboratórios, bem como o bate-papo nos cafezinhos.
- Ao casal de amigos César Bof e Diná pelo aprendizado, amizade e boas risadas.
- Às secretárias e bibliotecárias do IFSC pelo rápido e eficiente serviço prestado.
- Aos amigos Luis, Sérgio e Marcus Vinícius pela paciência e ensinamentos.
- Aos amigos Edivaldo, Mauricio Foschini, Milene e Carla Eiras pela amizade, pizzas e forrós.
- Aos amigos Anderson, Cíntia, Fanny pela tolerância, amizade e, principalmente, por serem a semente deste sonho, apoiando-o incondicionalmente.
- Às amigas Kelin, Marisa, Ana Carolina, Ana Paula e Amanda pela gostosa amizade, palavras de apoio, corridas e sentimentos compartilhados.
- Aos tios, tias, primos e primas pelos calorosos aplausos e carinho; em particular à tia Graça, tio Carlos e primos Vanessa e Vinícius pela torcida sempre tão de perto.
- À pequena Guidoal – MG, terra natal, pelo calor humano e lições de humildade e hospitalidade.
- Aos brasileiros pelas contribuições diretas ou indiretas dada a pesquisa, permitindo avanços tecnológicos e engrandecimento do nosso país, Brasil.
- À agência de fomento à pesquisa, Capes, pelo suporte financeiro.
- A Deus pela saúde, equilíbrio e o dom de fazer as pessoas sorrirem.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	<i>vi</i>
Lista de Tabelas	<i>viii</i>
Lista de Símbolos	<i>ix</i>
Resumo.....	<i>xi</i>
Abstract	<i>xii</i>
1. Capítulo : Introdução.....	13
2. Capítulo: Propriedades básicas de Junções <i>pn</i> e diodos emissores de luz	17
2.1 Potencial da Junção	17
2.2 Largura da Região de Depleção	19
2.3 Fluxo de Corrente Numa Junção <i>pn</i> Polarizada Diretamente.....	20
2.4 Fluxo de Corrente Numa Junção <i>pn</i> Polarizada Inversamente	21
2.5 Desvios a Partir do Diodo Ideal.....	22
2.6 Tunelamento	23
2.7 Recombinação de portadores em junções – emissão de luz.	24
2.7.1 Recombinação Banda-Banda	25
2.7.2 Recombinação e Geração de Portadores em <i>W</i>	26
2.7.3 Perdas ôhmicas	28
2.8 Diodo Emissor de Luz (LED).....	29
2.8.1 Injeção de Portadores e Recombinação	30
2.8.2 Dependência da Emissão com a Temperatura.....	32
2.8.3 Escolha do Material	33
2.9 Diodos <i>p-i-n</i>	34

3. Capítulo: Fabricação e Caracterização de Junções <i>p-i-n</i>	38
3.1 Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE).....	38
3.2 Processamento dos filmes epitaxiais	41
3.2.1 Limpeza das amostras	41
3.2.2 Fotolitografia	42
3.2.3 Ataque Químico.....	44
3.2.4 Difusão de Contatos.....	45
3.2.5 Sistemas para caracterização elétrica e óptica.....	46
4. Capítulo: Propriedades Elétricas e Ópticas de filmes de GaAs:Si nos planos (311)A e (211)A	50
4.1 O Caráter Anfótero do Si.....	50
4.2 Propriedades Elétricas	55
4.3 Propriedades Ópticas	57
5. Capítulo: Junções <i>p-i-n</i> obtidas a partir de filmes de GaAs nos planos (311)A e (211)A....	65
5.1 Proposta para o dispositivo	65
5.2 Junções a base de GaAs.....	67
5.2.1 Junções de GaAs com heteroestruturas na camada intrínseca	73
5.3 Junções a base de AlGaAs	79
6. Capítulo: Conclusões e Considerações Finais	85
7. Referências Bibliográficas.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 : Formação de uma junção pn e surgimento do campo elétrico \vec{e}	17
Figura 2.2: Junção pn polarizada diretamente.....	20
Figura 2.3: Junção pn polarizada inversamente	22
Figura 2.4: Curva I-V característica de uma junção pn . A linha contínua (...)	23
Figura 2.5: Na figura, a corrente está normalizada com a corrente de saturação(...).	28
Figura 2.6 : Variação do gap de ligas de materiais semicondutores	30
Figura 2.7: Gap entre bandas para o $Al_xGa_{1-x}As$ e $GaAs_{1-x}P_x$ para várias (...)	31
Figura 2.8: Esquema de um diodo $p-i-n$ e o campo elétrico através da região i	35
Figura 3.1: Ilustração das células de efusão na máquina de MBE convencional.....	39
Figura 3.2: Amostra com fotoresiste depositado nas áreas circulares (...)	45
Figura 3.3: Característica $I \times V$ como função da temperatura para contatos (...)	47
Figura 3.4: Esquema da montagem experimental utilizada em (...).	48
Figura 4.1 (a) Relação da densidade de portadores com a temperatura (...)	51
Figura 4.2: Dependência da concentração de portadores livres e do tipo (...)	52
Figura 4.3: Mobilidade de buracos plotados, à temperatura ambiente, como (...).	53
Figura 4.4 a) Superfície de uma estrutura <i>zinc-blend</i> usando configuração (...)	54
Figura 4.5 Concentrações de portadores livres em camadas de GaAs:Si (...)	56
Figura 4.6 Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras (...)	58
Figura 4.7 Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras (...)	58
Figura 4.8 Espectros normalizados de PL de amostras de GaAs(211)A tipo p (...)	60
Figura 4.9 Espectros normalizados de PL de filmes de GaAs:Si (211)A tipo n . (...)	61
Figura 4.10 Relações superficiais geométricas entre as superfícies (111)A (...)	62

Figura 5.1 : Esquema do dispositivo proposto.....	65
Figura 5.2: Esquema das estruturas <i>p-i-n</i> crescidas.....	68
Figura 5.3 Curvas IxV para diodos <i>p-i-n</i> crescidos nos planos (311)A (...)	69
Figura 5.4 Espectro de eletroluminescência obtido a temperatura ambiente (...)	69
Figura 5.5 Curvas características de diodos <i>p-i-n</i> com diferentes espessuras (...)	71
Figura 5.6 Detalhe das curvas da figura anterior para baixas tensões aplicadas (...)	71
Figura 5.7 Curva IxV para uma estrutura <i>p-i-n</i> processada a partir de GaAs (...)	73
Figura 5.8 Estrutura para o diodo <i>p-i-n</i> com poços quânticos de $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$	74
Figura 5.9 Curvas IxV para estruturas <i>p-i-n</i> com e sem poços de InGaAs. (...)	75
Figura 5.10 Comparação entre os espectros de EL para dispositivos <i>p-i-n</i> (...)	76
Figura 5.11 - Espectros de EL como função da temperatura.	76
Figura 5.12 Espectros de EL a temperatura de 8K como função da densidade (...)	77
Figura 5.13 Comparação entre os espectros de EL e Pl a temperatura de 8K.	78
Figura 5.14 Comparação entre os espectros de EL e Pl a temperatura de 8K.	79
Figura 5.15 Dependência da concentração de portado no $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ (...)	80
Figura 5.16 Estruturas para dispositivos <i>p-i-n</i> com AlGaAs.	81
Figura 5.17 Estrutura para dispositivo <i>p-i-n</i> com uma super-rede na camada (...)	81
Figura 5.18 Curvas de IxV para dispositivos <i>p-i-n</i> a base de AlGaAs. (...)	83
Figura 5.19 Espectro de EL para o dispositivos <i>p-i-n</i> a base de $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$	83
Figura 5.20 Espectro de EL para o dispositivos <i>p-i-n</i> a base de $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Diferentes combinações entre ligas e dopantes e seu pico de emissão	34
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da seção reta.
B_r	Coeficiente de recombinação banda-banda.
$D_{e(p)}$	Coeficiente de difusão para elétrons e buracos.
D	Coeficiente de difusão de dopantes.
<i>Drift</i>	Relativo à movimentação de “arrastamento”.
<i>Dif.</i>	Relativo à movimentação de difusão.
E_g	Energia do gap.
Ga_{As}	Anti-sítio de Gálio
h	Constante de Planck.
I	Corrente (Ampère).
I_o	Corrente de saturação reversa numa junção <i>pn</i> .
J	Densidade de corrente (A/cm^2).
k	Constante de Boltzmann.
n	Concentração de elétrons na banda de condução.
$L_{h(e)}$	Comprimentos de difusão dos buracos e elétrons.
$N_{a(d)}$	Concentração de aceitadores e doadores (cm^{-3}).
n_n, n_p	Concentração eletrônica de equilíbrio no material tipo n e tipo p.
n', p'	Concentração de elétrons e buracos minoritários.
n_i	Concentração intrínseca de elétrons (cm^{-3}).
n_o	Densidade de elétrons em equilíbrio térmico no semiconductor.
P	Potência residual.
p	Concentração de buracos na banda de valência.
p_n, p_p	Concentração de buracos em equilíbrio no material tipo n e tipo p.
p_o	Densidade de buracos em equilíbrio térmico no semiconductor.
q	Magnitude da carga elétrica.
$R_{r(nr)}$	Taxa de recombinação radiativa e não radiativa por unidade de volume.
R_{sp}	Taxa de recombinação espontânea.
R_{sp}^{ex}	Taxa de recombinação espontânea de portadores em excesso.
R_{total}	Taxa de recombinação total.
T	Temperatura (K).

V	Potencial (Volts) aplicado à junção.
V_{AS}	Vacância de Arsênio
V_{GA}	Vacância de Gálio
$V_{n(p)}$	Potencial eletrostático nas regiões neutras n e p.
v_{th}	Velocidade térmica.
V_o	Potencial de contato.
$x_{po(no)}$	Penetrações nas regiões p e n.
W	Largura da região de depleção.
α	Coefficiente de absorção.
β	Fator de idealidade.
$\Delta n(p)$	Densidade de portadores em excesso.
ϵ	Campo elétrico criado pelos portadores na junção.
ϵ_r, ϵ_o	Permissividade relativa do material e permissividade do espaço livre.
η	Eficiência de recombinação radiativa.
ϕ	Fluxo do portador no semiconductor.
μ	Mobilidade.
Υ	Eficiência de ativação do Silício.
ν	Frequência da onda eletromagnética (s^{-1}).
θ_r	Refletividade.
s_n	Seção reta de captura.
x	Coefficiente de reflexão ar-semiconductor.
$\tau_{r(nr)}$	Tempos de vida radiativo e não radiativo.
\aleph_f	Eficiência do LED.
ϕ_o	Fluxo foto-incidente.
\AA	Ângstrom.

RESUMO

Neste trabalho foram processados e caracterizados dispositivos emissores de luz (LED's) baseados em estruturas *p-i-n* a partir de filmes de GaAs dopados unicamente com Silício e crescidos através da técnica de Epitaxia de Feixes Moleculares sobre substratos de GaAs orientados nas superfícies (311)A e (211)A. Nas superfícies (311)A e (211)A, o Si tem comportamento anfótero, ou seja, pode ocupar tanto o sítio do Ga como o do As, o que resulta em filmes com portadores tipo *n* e *p*, respectivamente. As características elétricas dos filmes dependem das seguintes condições de crescimento: i) razão entre os fluxos de Ga e As; e ii) temperatura do substrato. As técnicas de caracterização utilizadas foram fundamentalmente: Fotoluminescência, *IxV* (corrente-tensão) e Efeito Hall.

Os dispositivos *p-i-n* foram processados a partir de técnicas convencionais de fotolitografia e caracterizados a partir das técnicas de *IxV* e Eletroluminescência. Os dispositivos estudados foram produzidos a partir de camadas de GaAs e AlGaAs crescidas nas direções [311]A e [211]A. Os dispositivos obtidos a partir de filmes dopados de GaAs apresentaram uma boa eficiência de emissão, porém foram observadas perdas ôhmicas ocasionadas pela natureza da junção obtida nestes planos, ocasionada por defeitos, principalmente nos filmes dopados tipo *n* que são crescidos em condições extremas de temperatura e pressão de Arsênio. Os dispositivos a base de AlGaAs apresentaram baixa eficiência e altas perdas, relacionadas com a alta compensação apresentada pelos filmes.

Foram testados também dispositivos com heteroestruturas na camada intrínseca, apresentando resultados satisfatórios.

ABSTRACT

In this work we reported the processing and characterization of light emitting devices (LED's) based on *p-i-n* structures obtained from GaAs and AlGaAs thin films doped only with Silicon and grown by Molecular Beam Epitaxy on (311)A and (211)A GaAs surfaces. In these surfaces the Si has an amphoteric behavior, in other words, it can occupy the Ga and/or As lattice position, which results in films with *n* and *p* doping behavior, respectively. The electric characteristic of the films depends, basically, of the following growth conditions: i) ratio between the Ga and As flux; and ii) temperature of the substrate. The characterization of the thin films was performed using Photoluminescence, *IxV* and Hall effect technique.

The *p-i-n* devices were processed using conventional photolithography techniques and characterized using *IxV* and Elettroluminescence techniques. These devices were processed from GaAs and AlGaAs layers. The processed devices based on GaAs and AlGaAs were grown on [311]A and [211]A GaAs oriented substrates. The devices based on GaAs films presented a good emission efficiency, and ohmic losses caused by defects in the films, mainly due to the n type film that are grown at extreme conditions of temperature and arsenic pressure. The devices the base of AlGaAs presented low efficiency and high losses, also related with defects in the films.

They were also tested devices with heterostructures in the intrinsic layer, presenting satisfactory results.

1. Capítulo : Introdução

É possível observar um razoável avanço da tecnologia em se tratando de fontes luminosas nos últimos 100 anos. Desde o filamento de carbono, passando, pela comumente empregada lâmpada incandescente, lâmpadas de vapor de sódio e enxofre, plasmas; alcançando a tecnologia atual dos diodos emissores de luz (LED's) dos mais variados materiais.

Quando produzidos inicialmente por volta do início dos anos 1960,¹ os LED's apresentavam eficiência baixa, da ordem de 0,01 lúmen/watt. Hoje já alcançam a ordem de 200 lúmens/watt para LED's brancos. Foi em 1962, que o primeiro LED vermelho foi produzido por Nick Holoniak Jr², a partir da injeção de fósforo em arseneto de Gálio (GaAs). Sua descoberta apontou a capacidade de se produzir dispositivos a partir de ligas e que hoje são comumente usados em lasers vermelhos de tocadores de DVD, circuitos de alta-frequência usados em telefones celulares e eficientes células solares. Mas rapidamente pesquisadores foram percebendo a importância dos LED's para as demandas da sociedade. E devido a necessidade de sistemas mais velozes para tratamento de dados, a solução foi construir fibras ópticas de baixa atenuação. O casamento não perfeito dos LED's primitivos não agradava a físicos e engenheiros. Como resultado, surgiram os primeiros LED's de GaAs/AlGaAs para se explorar ao máximo o potencial dessas fibras.

Logo a seguir, por volta de 1970 já haviam surgido as fibras ópticas monomodo, com maior poder de transmissão e menores perdas. Sua construção suscitou a construção de LED's que emitissem em torno de 1,3-1,55 μ m para uma maior otimização da transmissão. Desta necessidade, surgiram os LED's fabricados a partir de InGaAsP sobre substratos de InP. A partir de então, a fabricação desses dispositivos não parou mais de crescer, alcançando grandes proporções de trabalhos numa busca pela emissão em vários comprimentos de onda. Assim surgiram os LED's amarelos e verdes (~1973); vermelho de alto brilho (~1978); azul (~1993); branco a partir do LED azul combinado com fósforo (~1997) e brancos a partir de absorção de ultravioleta por fósforo com emissão em branco (~2001). Mais recentemente uma nova classe de LED's vem sendo desenvolvida a partir de materiais orgânicos para uso em *displays*.

O motivo desse avanço correlacionado está no fato de serem os LED's dispositivos que apresentam grandes vantagens dentre as quais podemos destacar:

- são fontes frias de luz, o que permite sua utilização em alarmes, sensores, mostradores;
- são dispositivos de pequeno porte e com alta emissão de luz;
- maior resistência a choques mecânicos;
- maior tempo de vida útil;
- redução de impactos ambientais;
- facilidade para sua incorporação em ambientes domésticos e industriais;
- usam baixa tensão para operação, o que é um grande avanço se considerarmos que o tempo de vida das baterias pode ser um fator limitante.

Hoje em dia, é relativamente comum, pelo menos nos centros regionais, a presença de várias aplicações dos LED's. Estão presente em corredores de ônibus inter-municipais e estaduais; semáforos e sinalizadores no lugar das tradicionais lâmpadas incandescentes; iluminação de alerta de ambulâncias; sinalizadores de bicicletas; iluminação de jardins; decoração de fachada de prédios; letreiros luminosos, só pra citar alguns. Estima-se que o comércio de LED's tenha movimentado aproximadamente 5,4 bilhões de dólares nos EUA em 2001. E a estimativa para 2010 é que este valor alcançaria a marca dos U\$ 8 bilhões.

A facilidade de manipulação, o tempo de vida útil bem maior que as tradicionais incandescentes e fluorescentes (estima-se que um LED de AlGaAs demore aproximadamente 4,5 anos para reduzir seu brilho pela metade³) e a segurança serão pontos fortes para conquistar um mercado cada vez mais exigente.

Dessa forma, os LED's se revelam como uma boa solução para possíveis problemas ambientais, econômicos e políticos do presente século. Estima-se que aproximadamente 20% de toda a energia produzida no mundo é usada para iluminação. Por este motivo, os LED's são atualmente o centro das atenções da indústria de iluminação. Haja vista, a eficiência destes dispositivos que, teoricamente podem alcançar 100%, fator limitante nas tradicionais lâmpadas incandescentes e fluorescentes.

Mostramos os diversos aspectos do trabalho realizado ao longo dos seis capítulos desta dissertação. Em primeiro lugar, apresentamos, no capítulo 2, uma revisão dos conceitos básicos de junções semicondutoras *pn*, suas propriedades elétricas e ópticas. Tal revisão nos permite dar a base necessária para o leitor entender alguns aspectos dos resultados obtidos e servir de referência para futuros trabalhos.

Para nosso estudo, junções *p-i-n* obtidas a partir de filmes de materiais III-V crescidos nas direções [311]A e [211]A, foram processadas a partir da metodologia apresentada no capítulo 3. No capítulo 4 apresentamos um estudo das propriedades elétricas e ópticas de filmes de GaAs:Si, utilizados nas junções a base de GaAs. As principais características dos filmes como função das propriedades de crescimento são analisadas e discutidas. No capítulo 5 apresentamos os resultados de estudos em junções *p-i-n* obtidas a partir de GaAs, AlGaAs e junções cujo meio ativo foi obtido a partir de heteroestruturas de AlGaAs/GaAs e InGaAs/GaAs. E finalmente estaremos apresentando as conclusões e fazendo as considerações finais no capítulo 6.

2. Capítulo: Propriedades básicas de Junções pn e diodos emissores de luz

Quando unimos dois materiais semicondutores – um dopado tipo n e o outro tipo p – alguns fenômenos físicos ocorrem localmente e que irão definir todas as propriedades da junção destes materiais. Por este motivo, dedicaremos este capítulo ao entendimento das características e propriedades de junções pn , base para a construção e funcionamento dos dispositivos propostos neste trabalho.

2.1 Potencial da Junção

No momento da união dos materiais p e n há uma grande movimentação de portadores devido à grande concentração destes na região da junção. Porém, esta corrente de difusão não é infinita.

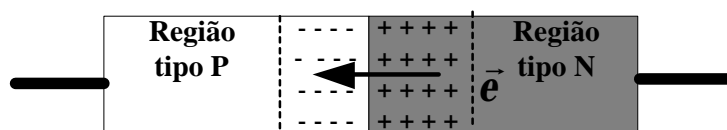


Figura 2.1 : Formação de uma junção pn e surgimento do campo elétrico \vec{e} .

Há um momento em que a movimentação cessa devido ao campo elétrico (\vec{e}), oposto à difusão e criado pelos próprios portadores na junção (vide figura 2.1). A presença do campo \vec{e} acelera elétrons e buracos, criando uma corrente opos-

ta à primeira. Esta corrente é chamada de corrente de “arrastamento” (*drift*).

No equilíbrio temos:

$$J_p(\text{drift}) = J_p(\text{dif.}) \quad (1)$$

$$J_n(\text{drift}) = J_n(\text{dif.})$$

A diferença de potencial que surge na região de transição W é chamada de potencial de contato (V_o) e é dada por:

$$V_o = V_n - V_p \quad , \quad (2)$$

onde adotamos potencial igual a zero fora da região W .

Se partirmos da condição de equilíbrio, ou seja, que as correntes de difusão e “arrastamento” se cancelam no equilíbrio:

$$J_p(x) = q \left[m_p p(x) e(x) - D_p \frac{dp(x)}{dx} \right] = 0 \quad (3)$$

podemos mostrar que:

$$\frac{p_p}{p_n} = \frac{n_n}{n_p} = e^{qV_o/kT} \quad , \quad (4)$$

ou de forma mais explícita;

$$V_o = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{n_n}{n_p} \right) \quad (5)$$

A partir da equação (4) podemos ainda encontrar duas equações que expressam a relação entre a concentração de cargas e o potencial contato, quais sejam;

$$n_p = n_n \exp\left(\frac{-qV_o}{kT}\right) \quad (6)$$

$$p_n = p_p \exp\left(\frac{-qV_o}{kT}\right) \quad (7)$$

2.2 Largura da Região de Depleção

Muito poucos portadores permanecem dentro da região de depleção, devido à existência do campo ϵ . Portanto, se desprezarmos os portadores dentro da região W , a densidade de carga do lado n será “ q ” vezes a concentração de íons doadores N_d , e a densidade de cargas negativas do lado p será “ q ” vezes a concentração de aceitadores N_a . Como o número de cargas do lado p é igual ao número de cargas do lado n , para uma seção reta de área A , o número de cargas dentro da junção pode ser calculado por:

$$qAx_{po}N_a = qAx_{no}N_d, \quad (8)$$

onde x_{po} e x_{no} são as respectivas penetrações nas regiões tipo p e n respectivamente.

A soma de x_{po} e x_{no} fornece a largura da região de transição W .

A resolução da equação de Poisson na região de depleção é bastante trabalhosa. Contudo, podemos obter uma boa aproximação se considerarmos que o número de cargas móveis (n e p) é bastante pequeno, quando comparados com o número de doadores e aceitadores. Por isso, podemos reescrever a equação de Poisson para esta situação:

$$\frac{d\mathbf{e}}{dx} = \frac{q}{\mathbf{e}_r \mathbf{e}_o} (N_D - N_A + p - n), \quad (9)$$

considerando a aproximação acima e separando-a para dois intervalos da região de transição como mostrada na equação a seguir:

$$\frac{d\mathbf{e}}{dx} = \frac{qN_D}{\mathbf{e}_r \mathbf{e}_o} \Rightarrow 0 \leq x \leq x_N$$

$$\frac{d\mathbf{e}}{dx} = \frac{-qN_A}{\mathbf{e}_r \mathbf{e}_o} \Rightarrow -x_p \leq x \leq 0 \quad (10)$$

Se resolvermos ambas equações acima para $\epsilon(x)$ encontraremos:

$$\mathbf{e}(x) = \frac{-qN_A}{K_s \mathbf{e}_o} (x_p + x) \quad \text{para } -x_p \leq x \leq 0 \quad (11)$$

$$\mathbf{e}(x) = \frac{-qN_D}{K_s \mathbf{e}_o} (x_n - x) \quad \text{para } 0 \leq x \leq x_n \quad (12)$$

Finalmente, a partir da equação (11) e da equação (12) avaliadas para $x=0$ obtemos:

$$N_D x_n = N_A x_p, \quad (13)$$

onde podemos notar a dependência da profundidade de x_n e x_p com a concentração das impurezas.

Usando o fato de que o campo elétrico $\vec{\mathbf{e}}$ é o gradiente do potencial em qualquer ponto mais a condição imposta por (13), obtemos a relação da largura da região de depleção com o potencial V_o :

$$W = \left[\frac{2\mathbf{e}_r \mathbf{e}_o V_o}{q} \left(\frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

2.3 Fluxo de Corrente Numa Junção *pn* Polarizada Diretamente

Se aplicarmos uma tensão nos extremos de uma junção *pn* a condição de equilíbrio será rompida e teremos um fluxo de corrente. Dizemos que o dispositivo está polarizado diretamente quando a parte *p* da junção está conectada ao terminal positivo da fonte de tensão.

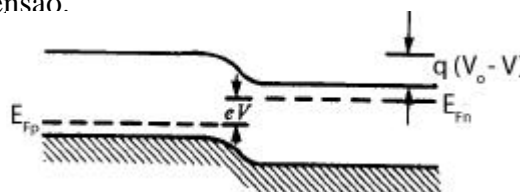


Figura 2.2: Junção *pn* polarizada diretamente.

Quando aplicamos uma tensão V numa junção pn , temos o abaixamento da altura da barreira de potencial ($V_o - V$) conforme a figura 2.2.

Com isso, os elétrons conseguem vencer a barreira mais facilmente e a corrente de difusão supera a corrente de “arrastamento”. A tensão aplicada injeta portadores majoritários através da junção e quando alcançam o outro lado, tornam-se imediatamente minoritários, resultando num novo valor de concentração p'_n e n'_p .

O cálculo dessas concentrações muito se assemelha ao das equações (6) e (7), ou seja;

$$n'_p = n_n \exp\left(\frac{-q(V_o - V)}{kT}\right) \quad (15)$$

$$p'_n = p_p \exp\left(\frac{-q(V_o - V)}{kT}\right) \quad (16)$$

A densidade de corrente pode ser calculada usando-se;

$$J = J_o \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (17)$$

$$J_o = q \left(\frac{D_h}{L_h} p_n + \frac{D_e}{L_e} n_p \right), \quad (18)$$

onde D_h e D_e são os coeficientes de difusão e L_h e L_e os comprimentos de difusão dos buracos e elétrons respectivamente e k é a constante de Boltzmann.

2.4 Fluxo de Corrente Numa Junção pn Polarizada Inversamente

Neste caso, a fonte de tensão é ligada de forma inversa à anterior. Isso leva a um acréscimo na altura da barreira de potencial ($V_o + V$), reduzindo a corrente de difusão (vide figura 2.3). A corrente dominante é, portanto, a corrente “arrastamento”, indo no sentido oposto ao convencional, ou seja, do lado n para o lado p .

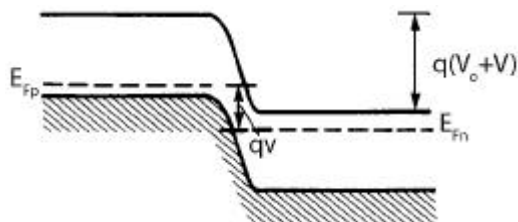


Figura 2.3: Junção *pn* polarizada inversamente

Os portadores minoritários são levados através da região de depleção devido à tensão aplicada. As mesmas equações usadas no item anterior são válidas aqui, derivando-se das mesmas relações tensão-corrente com o cuidado de usarmos o sinal negativo para V na equação (17) neste caso.

2.5 Desvios a Partir do Diodo Ideal

Um dos principais mecanismos que ocorrem nos diodos e que verificamos muito freqüentemente nos laboratórios é o chamado efeito de ruptura (*Break-down*), que ocorre sempre que tensões reversas de grande valor são aplicadas às junções.

Este efeito pode se manifestar sob duas formas. Uma delas, *efeito avalanche*, ocorre quando portadores adquirem energias razoáveis devido ao campo elétrico na região de depleção e chocam-se com átomos da rede produzindo pares elétron-buraco. Esses pares produzidos também se chocam com outros átomos ionizando-os e assim por diante, produzindo um efeito avalanche. Este tipo de mecanismo acontece com mais freqüência em junções levemente dopadas.

A outra forma é o chamado *efeito Zener* e é devido ao tunelamento quântico. São comuns em junções fortemente dopadas, onde a camada de depleção é estreita e o campo elétrico alto. A proximidade entre os estados preenchidos da ban-

da de valência do lado p e dos estados vazios da banda de condução do lado n leva ao tunelamento dos elétrons do lado p para o lado n.

Um segundo desvio pode ser causado pela geração e recombinação de portadores dentro da região W . A recombinação leva a um aumento da corrente na direção direta já que os pares recombinantes deverão ser substituídos pelo circuito alimentador.

Por causa desses fatores, é comum expressarmos a relação I-V para junções pn na forma:

$$J = J_o \left[\exp\left(\frac{qV}{\beta kT}\right) - 1 \right] \quad (19)$$

onde β é chamado de fator de idealidade e pode variar entre 1 e 2 dependendo da temperatura e do semiconductor.

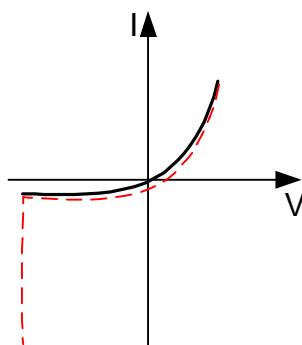


Figura 2.4: Curva I-V característica de uma junção pn . A linha contínua representa um diodo ideal com uma corrente de saturação; a tracejada apresenta o caso real, onde podemos notar o aumento abrupto da corrente a partir de uma certa tensão reversa.

2.6 Tunelamento

Trata-se de um mecanismo de passagem de elétrons pela barreira formada pela junção. Em LED's este mecanismo ocorre mais entre níveis profundos próximos à região de depleção ou da banda de condução do lado n para a banda de valência do lado p no caso de substratos altamente dopados.

O mecanismo de tunelamento depende exponencialmente da largura da região de depleção e, portanto, para larguras menores que 50Å pode ser de grande significância.⁴

Em dispositivos altamente dopados, o nível de Fermi fica dentro das bandas de valência e de condução, o que favorece o tunelamento de elétrons de estados ocupados da banda de condução para estados vazios da banda de valência.

2.7 Recombinação de portadores em junções – emissão de luz.

Sabemos que elétrons e buracos são criados e aniquilados, seja por injeção ou excitação óptica, de modo a manter na maioria das vezes um nível de quase equilíbrio ($Dn = Dp$). Essa relação garante a neutralidade geral. O decaimento dos portadores em excesso, geralmente segue uma lei exponencial com o tempo padrão e o tempo de vida (τ_r) do portador em excesso. Para dispositivos optoeletrônicos, o tempo de vida determina a sua eficiência.

Os processos não-radiativos ocorrem mais na superfície ou em defeitos e armadilhas no *bulk*. Tais processos reduzem a eficiência dos processos radiativos. Portanto, o tempo de vida τ resultante é uma combinação de:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (20)$$

onde τ_r e τ_{nr} são os tempos de vida radiativo e não radiativo, respectivamente.

Existem três mecanismos básicos pelos quais a eficiência de um LED pode ficar comprometida: a) a quantidade de luz transmitida depende do coeficiente de absorção do material; b) quando a luz passa do material semiconductor para o ar, por exemplo, parte da luz é refletida devido à diferença dos índices de refração e c) a reflexão interna total caso a luz atinja a superfície com um ângulo acima do ângulo

crítico. A eficiência quântica interna ou eficiência de recombinação radiativa é definida como:

$$h_r = \frac{R_r}{R_r + R_{nr}}; \quad (21)$$

ou:

$$h_r = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}}, \text{ considerando o decaimento exponencial.}$$

2.7.1 Recombinação Banda-Banda

Neste tipo de recombinação, um elétron da banda de condução, perde energia da ordem do gap, e cai sobre uma vacância na banda de valência, anulando um par elétron-buraco. A energia emitida é na verdade, emitida na forma de fótons e a recombinação é chamada de radiativa. Em transições banda-banda para semicondutores de gap indireto, a transição ocorre às custas de absorção ou emissão de fônons para haver a conservação do momento. A probabilidade de ocorrer uma transição direta em um semicondutor de gap indireto é muito baixa.

A informação que podemos obter para este tipo de recombinação pode ser tirada sobre o coeficiente de recombinação B_r .

É a partir dele também que chegaremos à equação do tempo de vida radiativo (τ_r). A taxa de recombinação espontânea de portadores, sem conservação de momento, é dada por:

$$R_{sp} = B_r np, \quad (22)$$

onde B_r (cm^3/s) é o coeficiente de recombinação banda-banda.

Se quisermos escrever a equação (22) em termos da densidade de portadores no equilíbrio e em excesso:

$$R_{sp} = B_r (n_o p_o + n_o \Delta p + p_o \Delta n + \Delta p \Delta n) \quad (23)$$

E portanto, na verdade:

$$R_{sp} = R_{sp}^o + R_{sp}^{ex}, \quad (24)$$

onde R_{sp}^o corresponde ao primeiro termo da equação (23).

A taxa de recombinação para portadores em excesso pode ser calculada por:

$$R_{sp}^{ex} = \frac{\Delta n}{t_r}, \quad (25)$$

de onde podemos tirar, com $Dn = Dp$:

$$t_r = \frac{1}{B_r (n_o + p_o + \Delta n)} \quad (26)$$

e

$$t_r \cong \frac{1}{B_r \Delta n}; \quad \text{para } Dn \gg n_o, p_o; \quad (27)$$

A equação (27) é válida no intervalo de $10^{17} < Dn \leq 10^{18}$. Para valores acima de 10^{18} $\tau_r \approx \tau_o$, ou:

$$t_r = \frac{1}{B_r (n_o + p_o)}; \quad \text{para } Dn < n_o, p_o \quad (28)$$

2.7.2 Recombinação e Geração de Portadores em W

Quando a junção está polarizada diretamente, há um excesso de portadores de ambos tipos na região de transição. Se W não for muito menor que o comprimento de difusão do portador, poderemos ter a ocorrência de recombinação dentro desta região, sendo este um dos motivos – como já apresentado – da inserção do *fator de idealidade* na equação (19).

Podemos escrever a relação entre as correntes de recombinação na região neutra e região de transição como:

$$\frac{I_{neutra}}{I_{transição}} \propto \frac{n_i^2 e^{qV/KT}}{n_i e^{qV/2KT}} \propto n_i e^{qV/2KT} \quad (29)$$

Podemos observar pela equação (29), que para pequenos valores de n_i (baixas temperaturas) e para baixa voltagem, a corrente de recombinação na região de transição é a dominante.

Analogamente, a corrente reversa pode ser afetada pela geração de portadores na região de transição e sua saturação é devido à geração térmica de pares elétron-buraco dentro do comprimento de difusão, em cada lado da junção. Os portadores minoritários gerados são conduzidos para o outro lado da junção pelo campo elétrico.

Se W for pequeno comparado ao comprimento de difusão, a geração de pares elétron-buraco na região de transição, não será expressiva se comparada com a geração na região neutra. No entanto pode aparecer uma corrente devido à geração de portadores por emissão de centros recombinantes. A geração é mais importante para materiais que tenham um *gap* maior. Nesses materiais, a geração banda-banda ocorre em bem menor escala.

A cada elétron excitado termicamente da banda de captura para a banda de condução, um outro elétron também excitado passa a ocupar o nível do primeiro, deixando um buraco na banda de valência. Claramente, a corrente de geração dependerá da natureza dos centros recombinantes e da temperatura para excitação térmica.

2.7.3 Perdas ôhmicas

Quando temos dispositivos altamente dopados, a resistividade nas regiões neutras da junção é baixa. Contudo, para uma baixa dopagem ou mesmo para contatos grandes - se comparado ao tamanho do diodo -, alguns efeitos ôhmicos podem se manifestar.

Contudo, é bastante complicado representar perdas ôhmicas apenas colocando um resistor em paralelo com a junção. Isso porque nos casos supracitados, temos a formação de uma queda de tensão nas regiões neutras da junção ou nos contatos externos. O problema está no fato de não podermos tratar precisamente o valor dessa queda de tensão já que ela depende da corrente, controlada pela tensão na junção. A condutividade em cada uma das regiões neutras aumenta com o aumento da injeção de portadores. A geometria e a dopagem do dispositivo são mecanismos válidos e comumente empregados para se contornar tais problemas.⁵

A figura 2.5 ilustra situações típicas de problemas em junções pn , permitindo uma visão da relação entre o comportamento da corrente e tensão aplicada.

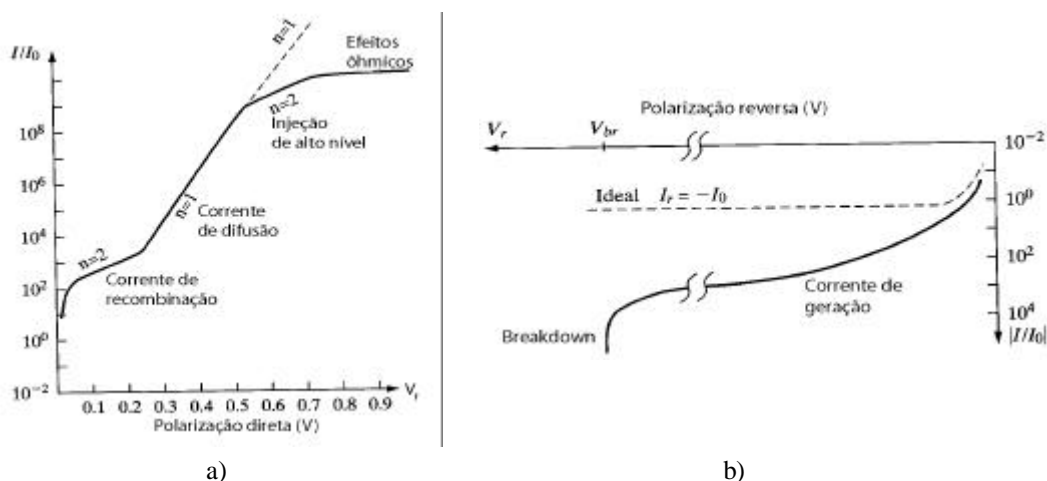


Figura 2.5: Na figura, a corrente está normalizada com a corrente de saturação I_0 . a) A característica ideal numa polarização direta é mostrada para $n=1$ e continuada pela linha pontilhada. b) A curva pontilhada mostra o comportamento ideal. Devido à geração na região de depleção, observamos o comportamento mostrado pela linha cheia.

2.8 Diodo Emissor de Luz (LED)

O carbeto de Silício foi o primeiro material no qual foi observada a emissão de luz fria. Tal observação ocorreu em meados do século passado e só em 1951⁶, mostraram que a luz era emitida de uma região identificada como uma junção *pn*. Poucos anos mais tarde, outras ligas como GaAs, GaP⁷, InP e GaSb passaram a integrar a lista dos materiais emissores de luz. A partir daí, o avanço neste ramo da opto-eletrônica ganhou força, e em meados dos anos 1970, já estava agregado a produtos de consumo em massa. Contudo, os LED's ainda consumiam muita energia o que era um agravante dadas as limitações das baterias dos aparelhos. Foi aí que surgiram os displays de cristal líquido (LCD's), que consumiam menos energia elétrica e pareciam dar fim a era dos LED's. Mas eles detêm uma peculiaridade que os LCD's não oferecem: fornecem mais luz desde que a potência consumida não seja um limitante.

Por isso os LED's são tão amplamente difundidos nos dias de hoje. Letreiros luminosos de publicidade, painéis de aparelhos eletrônicos, brinquedos, controles remotos sem nos esquecer da sua importância nos sistemas de comunicação em conjunto com fibras ópticas.

Atualmente existem LED's de várias cores à venda no mercado. Cada qual com sua constituição própria; material adequadamente escolhido para a emissão no comprimento de onda desejado.

A seguir, apresentamos uma figura de várias ligas e sua correspondente energia de gap.

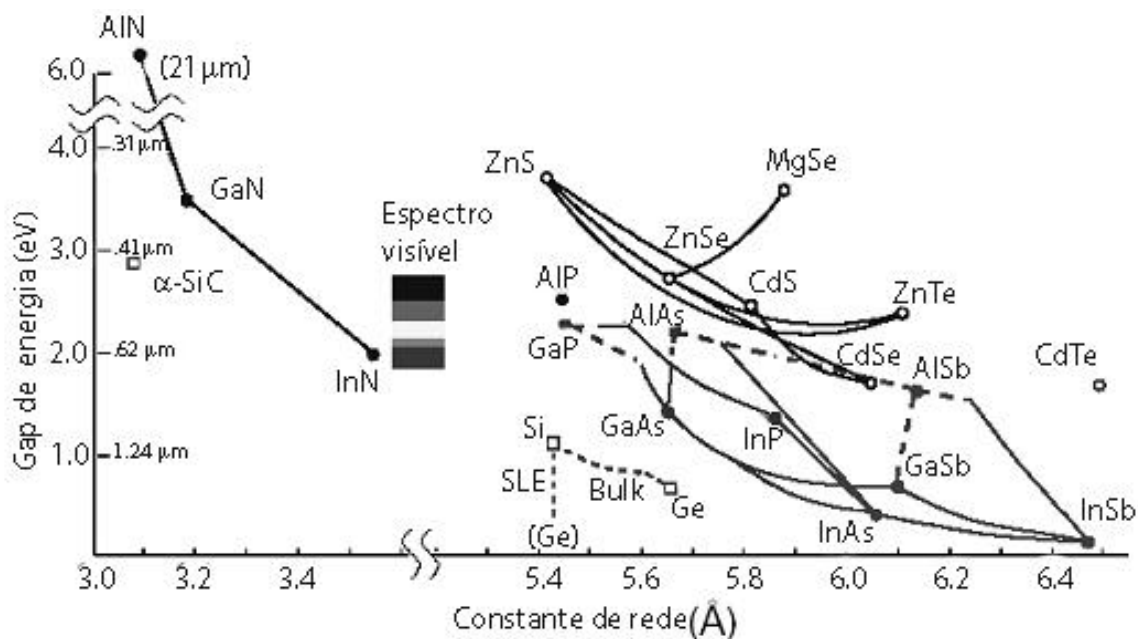


Figura 2.6 : Variação do gap de ligas de materiais semicondutores

2.8.1 Injeção de Portadores e Recombinação

Mais simples do que o laser, o LED é um dispositivo eletrônico de baixa potência luminosa, espectro incoerente e largo e de resposta lenta. Seu funcionamento baseia-se na injeção de buracos e elétrons nas regiões n e p respectivamente. Em materiais de *gap* direto, a recombinação banda-banda leva à emissão de luz (também chamada de emissão radiativa). Ao contrário, nos materiais de *gap* indireto uma boa parte da energia é dissipada via fônons e absorvida pela própria estrutura cristalina do material. No entanto, materiais de *gap* indireto podem apresentar uma eficiência radiativa razoável se dopados adequadamente com uma impureza⁸. Outros dispositivos são construídos usando-se ligas de AlGaAs ou InGaAsP, por possuírem uma rede cristalina muito próximas às do GaAs e do InP respectivamente.

As ligas de AlGaAs e GaAsP apresentam *gap* direto ou indireto dependendo da porcentagem dos constituintes na liga⁸ como mostrado na Figura 2.7.

Geralmente, podemos considerar a energia de emissão como sendo a energia do *gap* do material, ou:

$$E_g = h\nu \quad (30)$$

O LED é sempre projetado de modo que a recombinação ocorra na camada mais externa. O contrário poderá levar a uma reabsorção dos fótons dentro do próprio material.

A corrente de injeção obedece à mesma relação que a obtida para a junção *pn* (17):

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (31)$$

$$I_o = Aq \left(\frac{D_h p_n}{L_h} + \frac{D_e n_p}{L_e} \right), \quad (32)$$

onde A é a área da junção, D_h e D_e são os coeficientes de difusão de buracos e elétrons respectivamente, L_h e L_e os comprimentos de difusão, p_n a concentração de buracos do lado n e n_p a concentração de elétrons do lado p.

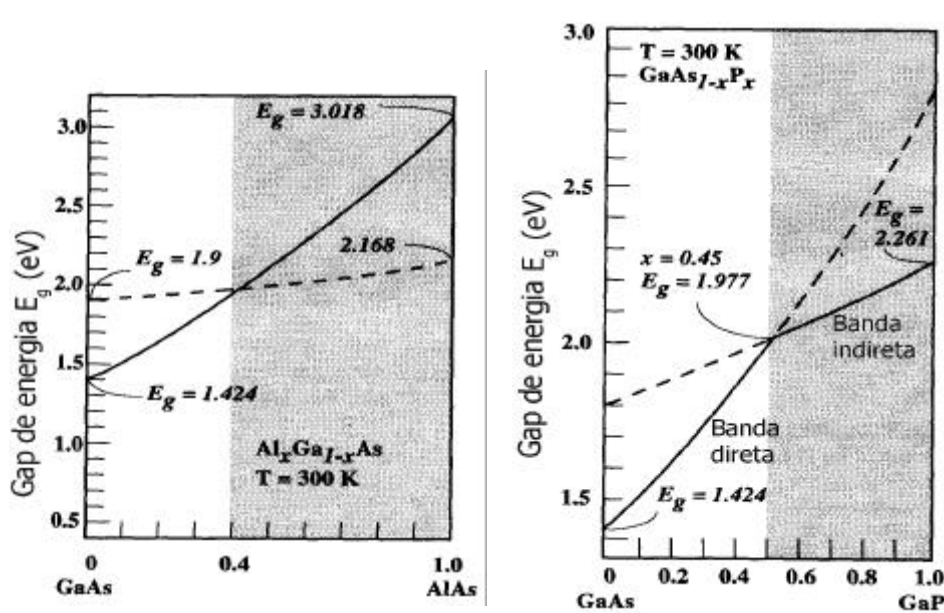


Figura 2.7: *Gap* entre bandas para o $Al_xGa_{1-x}As$ e $GaAs_{1-x}P_x$ para várias composições da liga.

Uma outra corrente existente ligada à recombinação – e que leva este nome - dos portadores na junção pode ser escrita da forma:

$$J_r = \int_0^W qR_r dx \quad (33)$$

onde R_{r0} é a taxa de recombinação dependente do mecanismo e o vetor unitário \bar{x} é perpendicular ao plano da junção.

Um mecanismo de recombinação claro nos LED's é a recombinação banda a banda. Contudo, muitas vezes, o mecanismo de recombinação entre níveis dentro do *gap* se sobressaem. Esses níveis são devidos a impurezas químicas e defeitos cristalinos. Uma expressão para R_r para este tipo de recombinação foi apontada por Hall⁹ e Shockley e Read¹⁰:

$$R_{nr} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{nr}(n + n_1) + \tau_{nr}(p + p_1)}, \quad (34)$$

onde τ_{nr} é o tempo de vida do portador não radiativo, dado por:

$$\tau_{nr} \equiv \left(\frac{1}{s_n v_{th} N_t} \right), \quad (35)$$

onde v_{th} é a velocidade térmica dada por $(\sqrt{8kT / m^* p})$, N_t o número de centros de recombinação e s_n a seção reta de captura, representando quão próximo um elétron deve estar próximo do centro para ser capturado.

2.8.2 Dependência da Emissão com a Temperatura

A temperatura da junção afeta sua eficiência, saturando a intensidade emitida devido, principalmente a dois fenômenos: escoamento dos portadores injetados na região ativa e processos Auger de dissipação de energia que contribuem para recombinação não-radiativa. O *gap* entre as bandas também se altera à medida que a

temperatura aumenta, dirigindo-se para altos comprimentos de onda. No GaAs esta mudança ocorre a uma taxa aproximada de 3,5 Å/K.

Com o aquecimento é possível que uma parte dos portadores saia dos limites da região ativa, configurando uma corrente de escoamento. Nessa corrente não ocorre recombinação e portanto não temos a emissão de fótons. Há alguns mecanismos para se reduzir esta corrente e dentre eles podemos citar o aumento da largura da região ativa e o uso de uma corrente pulsada. Obviamente, tais mecanismos não poderão ser aplicados em todas as situações.

Já para processos Auger, teremos um espalhamento onde elétrons ou buracos, após colisões, poderão sair a altas velocidades, sem a emissão de fótons.

O efeito total de ambos mecanismos citados acima pode alterar a eficiência do LED para:

$$\mathfrak{N}_f = \mathfrak{N}_f(0)e^{\frac{-T}{T_1}} \quad (36)$$

onde T_1 é uma temperatura que depende do tipo do material e formato do dispositivo. Para GaAs, este valor está entre 300 e 350K aproximadamente.

2.8.3 Escolha do Material

A escolha do material a ser usado é importante porque o comprimento de onda da luz emitida dependerá do *gap* deste material. E também da sua propriedade de aceitar dopantes para se construir um diodo de junção *pn*. Outra peculiaridade não menos importante é a forma como ele será dopado, o que pode originar uma reabsorção provocando perda de eficiência do dispositivo como mostrado no item (2.7). O fim a que se destinará o dispositivo, influenciará diretamente na escolha dos

materiais para sua construção. Isso porque, além da cor, fatores como perda e distorção são importantes, por exemplo, para comunicação por fibra ótica.

Na tabela 1 apresentamos de forma sucinta os materiais mais comuns usados na fabricação de LEDs^{11,12}.

Tabela 1 : Diferentes combinações entre ligas e dopantes e seu pico de emissão

Material	Dopante	Intervalo ou Pico de emissão (nm)	Cor
GaAs	Si	910-1020	Infravermelho
$Al_xGa_{1-x}As$ ($0 < x < 0,3$)	Si	879-890	Infravermelho
GaP	Zn, O	700	Vermelho*
$GaAs_{0,6}P_{0,4}$		650	Vermelho
$GaAs_{0,35}P_{0,65}$	N	632	Alaranjado
$Ga_{0,6}Al_{0,4}As$	Zn	650	Vermelho
GaP	N, N	590	Amarelo
AlInGaP		570	Amarelo*
GaP	N	555	Verde
$Zn_{0,9}Cd_{0,1}Se$		489	Azul*
SiC		470	Azul

(* indica diodo com dupla heteroestrutura)

A partir de 1997, LEDs brancos começaram a ser fabricados a partir de LEDs azuis cobertos com uma fina película de fósforo, com uma excelente aceitação no mercado¹³.

2.9 Diodos *p-i-n*

O diodo *p-i-n* é um dispositivo na qual uma região não dopada ou levemente dopada (região - *i*) é inserida entre as regiões n e p. A incorporação de uma camada intrínseca (*i*) durante o crescimento, aumenta consideravelmente a eficiência do dispositivo. Na Figura 2.8 ilustramos a estrutura de um diodo *p-i-n* e o campo elétrico através da região *i*.

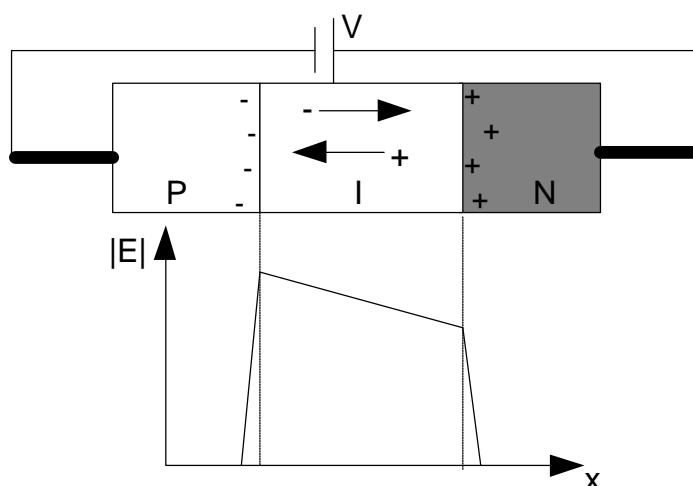


Figura 2.8: Esquema de um diodo *p-i-n* e o campo elétrico através da região *i*

A região não dopada *i* possui uma grande resistência e quase não possui portadores livres. Por isso, uma das suas aplicações que merece destaque é o seu uso com polarização inversa, funcionando como foto-detector já que uma pequena voltagem aplicada à junção, já é suficiente para promover a movimentação e consequente detecção dos pares elétron-buraco gerados pelos fótons incidentes.

A seguir faremos algumas considerações que são fundamentais para a eficiência e durabilidade de um diodo *p-i-n*, principalmente quanto à sua função como foto-detector.

Uma potência luminosa incidente P_i é reduzida para um valor $(P_i - \xi)$ ao entrar no material. α é o coeficiente de reflexão ar-semicondutor.

Para qualquer profundidade (x) no semicondutor, a potência residual será dada por:

$$P(x) = P_i(1 - \alpha)\exp(-\alpha x), \quad (37)$$

onde α é o coeficiente de absorção.

A luz que é absorvida nas várias partes do dispositivo produz pares de elétron-buraco. Esses portadores são acelerados pelo campo elétrico (\vec{E}) devido a

polarização inversa originando uma corrente “*arrastamento*”. Como são gerados por meio de fótons incidentes, esses portadores são ditos fotogerados. A magnitude desta corrente depende da eficiência quântica do dispositivo.

A corrente total percorrendo a junção é aquela dada por:

$$\vec{J} = \vec{J}_{drift} + \vec{J}_{diff}. \quad (38)$$

Se desconsiderarmos a reabsorção dentro da camada p e a geração térmica, dando exclusividade à fotogeração, podemos escrever que a taxa de geração dos pares elétron-buraco é:

$$h_{Quant.} = f_o a e^{-ax}; \quad (39)$$

ou seja,

$$h_{Quant.} = \frac{P_{inc} (1 - \Theta_r)}{h\nu A} a e^{-ax}, \quad (40)$$

onde ϕ_o é o fluxo foto-incidente à superfície do dispositivo; θ_r a refletividade na superfície e A a área da junção.

Assim a foto-excitação pode ser detectada pelo acréscimo da corrente inversa, “*arrastamento*”. Quanto maior a largura da camada de depleção W , maior a formação de pares elétron-buraco. Contudo, isso implica também, uma perda na velocidade de resposta do dispositivo, já que os portadores terão um tempo de trânsito maior pela região W .

As correntes “*arrastamento*” e de difusão podem ser calculadas usando-se:

$$J_{drift} = -q f_o (1 - e^{-al}) \quad (41)$$

$$J_{diff} = -q f_o \frac{a L_h}{1 + a L_h} e^{-al} - q p_o \frac{D_h}{L_h} \quad (42)$$

com $L_h = \sqrt{D_h \tau_h}$.

Podemos então reescrever a equação (38) como:

$$J = -q\mathbf{f}_o \left(1 - \frac{e^{-a\ell}}{1 + \mathbf{a}L_h} \right) - qp_o \frac{D_h}{L_h} \quad (43)$$

E a eficiência quântica finalmente pode ser encontrada:

$$\mathbf{h}_{Quant.} = \frac{|J/q|}{P_{inc}/h\nu A} = (1 - \Theta_r) \left(1 - \frac{e^{-a\ell}}{1 + \mathbf{a}L_h} \right) \quad (44)$$

Pela equação (44) podemos verificar que a eficiência do dispositivo pode ser aumentada quanto menor for o coeficiente de reflexão no topo da superfície. Contudo, um outro fator deve também ser analisado sempre que desejarmos construir um diodo *p-i-n*: o aumento do tamanho de W aumenta a área a ser percorrida pelos portadores, o que reduz a velocidade de resposta do dispositivo.

3. Capítulo: Fabricação e Caracterização de Junções *p-i-n*

Neste capítulo faremos uma breve descrição das técnicas utilizadas para a fabricação e caracterização das junções *p-i-n* utilizadas neste trabalho. É feita uma introdução da técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE), métodos de fabricação e por fim as técnicas de caracterização.

3.1 Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE)

A técnica de MBE é uma técnica de crescimento epitaxial de filmes através de feixes moleculares ou atômicos, com a ligação de seus elementos constituintes sobre substratos semicondutores mantidos em condições especiais de temperatura e ultra alto vácuo (UHV) ($\sim 10^{-9}$ Pa)^{14,15}, sendo considerada uma das melhores técnicas de crescimento.

Técnicas de ultra alto vácuo são empregadas para facilitar a evaporação dos elementos constituintes do filme a ser depositado, além de significar a redução de impurezas indesejadas que possam comprometer a qualidade das camadas crescidas.

Na Figura 3.1 ilustramos o esquema de um sistema de MBE para compostos III-V a partir de células de efusão sólidas.

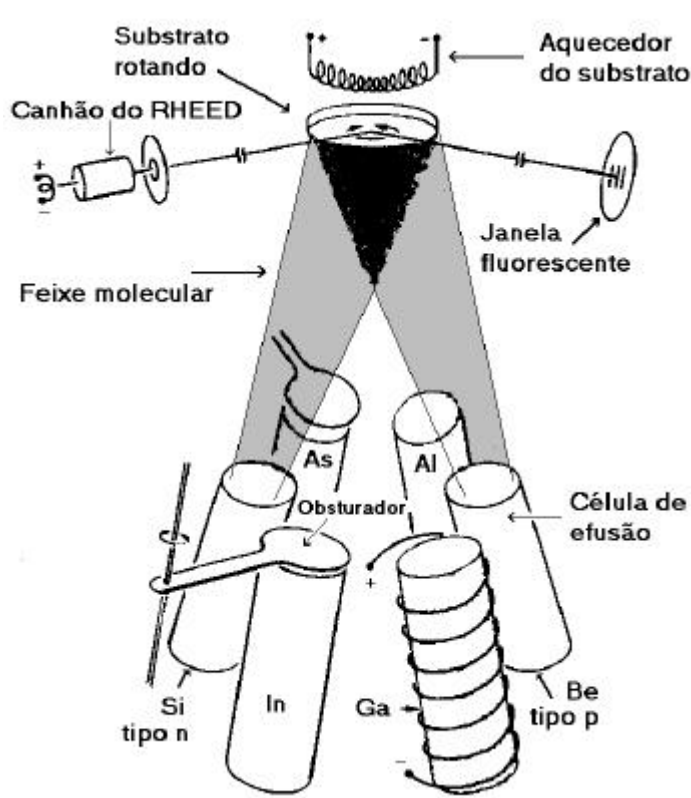


Figura 3.1: Ilustração das células de efusão na máquina de MBE convencional

Conforme se vê na ilustração, elementos como Gálio (Ga), Arsênio (As), Índio (I) e Alumínio (Al) são evaporados e seus feixes dirigidos para o substrato, onde ocorre a deposição. Um obturador permite abrir o fechar as células de efusão quando necessário, permitindo iniciar ou cessar o crescimento rapidamente, alterar a composição ou a dopagem do filme.

Elementos como Silício (Si) e Berílio (Be) são usados como impurezas de dopagem e, portanto, incorporadas às camadas enquanto crescidas sem nenhum tensionamento comprometedor da estrutura cristalina. O substrato é aquecido para fornecer energia suficiente para difusão e incorporação das espécies evaporadas. Para o GaAs, essa temperatura é da ordem de 500° a 600° C.

Duas das principais e específicas vantagens desta técnica é o fato de se crescer camadas com precisão atômica e se poder crescer camadas diferentes uma

a uma, devido à baixa velocidade de crescimento ($\sim 0,283\text{nm/s}$ – equivalente a uma monocamada/s)¹⁶. Este controle garante o crescimento de camadas com grande perfeição cristalina, a baixa temperatura de crescimento ($T_s \leq 600^\circ\text{C}$ para GaAs).

Günther¹⁷ foi o primeiro a descrever o crescimento de compostos III-V, mantendo-se altas pressões de elementos do grupo V enquanto evaporava-se outro composto do grupo III sobre um substrato, estando cada um em uma temperatura diferente para evitar reações e condensações indesejadas. Seu crescimento, contudo foi sobre substratos de vidro, portanto policristalinos. Uma década depois, Pankey; Davey¹⁸ cresceram camadas monocristalinas de GaAs.

As próprias máquinas de MBE trazem instrumentos que permitem avaliar o processo de crescimento e a estrutura cristalina produzida. A técnica de RHEED (*reflection high-energy electron diffraction*) é frequentemente usada.

O detalhamento desta técnica foge do objetivo deste trabalho. A seguir fornecemos duas outras referências bastante completas para aqueles que quiserem fazer um aprofundamento da técnica^{19,20}.

Nossas amostras foram crescidas no laboratório de crescimento epitaxial (sala classe 10000), por MBE, numa máquina MECA 2000, com caracterização, *in situ*, via RHEED (30 KV).

Para o crescimento de filmes sobre substratos de GaAs orientados nos planos (311) e (211) é necessário saber com precisão a temperatura do substrato e a razão entre os fluxos ou taxas de crescimento dos materiais III/V que chegam até substrato durante o processo de crescimento. A temperatura foi calibrada a partir da temperatura em que ocorre a desoxidação do óxido nativo (580°C) sobre o substrato de GaAs. O fluxo de material é geralmente determinado através de um medidor interno de fluxo do sistema. Como no sistema utilizado para o crescimento das amos-

tras não há um medidor de fluxo interno, a razão foi previamente calibrada a partir de oscilações RHEED, de tal forma que estes dois parâmetros foram bem estabelecidos para todas as amostras processadas.

3.2 Processamento dos filmes epitaxiais

Após o crescimento epitaxial dos filmes, iniciamos o processamento para a obtenção dos dispositivos *p-i-n*. Inicialmente os substratos são cortados mecanicamente em amostras de aproximadamente 20x20 mm, onde é feito um polimento mecânico da parte inferior, para a retirada do Índio utilizado para a fixação da amostra durante o crescimento epitaxial e a diminuição da espessura total do substrato. Após o polimento a amostra é limpa e inicia-se o processo de fotogração e delimitação da região dos LED's.

3.2.1 Limpeza das amostras

Chamamos de limpeza da amostra a ação de remover materiais indesejados da nossa amostra antes do processo seguinte. No nosso caso a contaminação é provocada pelo processo de polimento. Os resíduos podem gerar efeitos indesejados e incontroláveis no dispositivo, comprometendo sua eficiência. Os resíduos podem ser trazidos de processos anteriores da fabricação ou adquiridos da própria vizinhança. Por isso, a limpeza do laboratório é um fator de grande importância. As salas limpas geralmente são classificadas pelo número de partículas presentes no ar. Nossa sala limpa é classificada como classe 1000, isto é, apresenta 1000 ou menos partículas de 0,5 μm diâmetro por pé cúbico de ar. É equipada com capela especial para ataque químico, *spinner*, foto-alinhadora e fluxo laminar classe 100 para processamentos mais críticos. A qualidade da limpeza da sala é mantida através de equipa-

mentos de filtragem do ar, técnicas de limpeza e tratamento de resíduos e uso de roupas adequadas de proteção individual.

Em nosso trabalho usamos técnicas de limpeza tripla das amostras, fazendo o uso de solventes para remoção de resíduos orgânicos. Os solventes usados foram: acetona, tricloro-etileno e álcool isopropílico. Todos eles, com alto grau de pureza e qualidade para análise (PA). Com isso, conseguimos remover das amostras partículas de gordura, óleos, bem como resíduos orgânicos como o próprio fotoresistente.

Após o polimento mecânico, o procedimento de limpeza consiste primeiramente de um banho em acetona fervente por cinco minutos. A seguir, as amostras são submetidas a um banho de três minutos em tricloro-etileno, mergulho em álcool isopropílico, seguido de uma lavagem em água deionizada (DI) por aproximadamente dois minutos. A secagem é feita com um jato de nitrogênio seco ultralimpo. Se após o procedimento descrito forem observados resíduos, o procedimento deve ser repetido.

3.2.2 Fotolitografia

Após a limpeza das amostras, esta passa para a etapa de fotografação, ou fotolitografia. A litografia é o processo de transferência e fixação de formas geométricas da máscara para a superfície da amostra. Dependendo do dispositivo a ser construído, a litografia poderá ser empregada mais de uma vez. As máscaras são usadas para definir as áreas dos contatos e para a definição das regiões a serem atacadas.

Para facilitar a transferência de um padrão desejado para a amostra, precisamos fazer uso dos resists. Os resists são substâncias químicas sensíveis à energia. Este método, porém, apresenta alguns inconvenientes para definição das

bordas devido ao fenômeno de difração da luz entre máscara e amostra²¹. O fotore-siste que usamos no processamento é o AZ- 5214 (Hoescht). Trata-se de um fotore-siste com pico de absorção em 360nm, ou seja, compatível com o sistema de ilumi-nação ultravioleta (comprimento de onda do ultravioleta) que temos em nosso labora-tório. O AZ-5214 é um fotore-siste do tipo positivo, isto é, as partes expostas à luz serão removidas com o uso de um revelador, AZ400K. O resiste positivo fornece me-lhor acabamento de borda e maior resolução em relação ao resiste negativo. O pro-cesso de fotogração inicia-se com a deposição de uma camada de fotore-siste sobre a amostra através da utilização do método de *spincoating*. Este procedimento é feito colocando-se um pouco de resiste sobre a amostra e a seguir colocando-a para girar no *spinner* Karl Suss (SUSS SM 240). A espessura desta película depende da visco-sidade do resiste e da velocidade do *spinner*. Para obter-se um filme homogêneo com espessura da ordem de 1 μm , foi utilizada uma velocidade de 4000 rpm, pelo período de 40 segundos. A seguir, a amostra foi aquecida a uma temperatura de 110°C por aproximadamente dois minutos num prato quente. Com este procedimento, conse-guimos promover a secagem e o endurecimento do resiste, através da evaporação de solventes ainda presentes no filme e água adsorvida à superfície.

O padrão é transferido para a amostra, usando-se do fato de fotore-siste ser sensível à luz ultravioleta. Uma máscara que definirá o desenho do nosso dispo-sitivo é colocada sobre a amostra e selecionará qual região será ou não exposta à luz ultravioleta. A exposição à luz, muda a estrutura química do fotore-siste, deixando-o vulnerável à ação do revelador. Após o primeiro passo da litografia, podemos repetir o processo usando outra máscara, precisamente alinhada com o padrão da primeira, para construirmos detalhes do dispositivo impossíveis de se criar usando-se apenas uma etapa. No nosso caso utilizamos uma máscara com apenas um nível, composta

basicamente com estruturas (mesas) circulares de diâmetros: 800, 1000 e 1200 μm .

Utilizamos uma foto-alinhadora Karl Suss MJB3.

Após a exposição (o tempo de exposição foi calibrado com a dosagem do fotoreviste fornecido pelo fabricante) a amostra foi submetida a um banho em solução de 25% de AZ400K para revelação do padrão.

Após a revelação, a amostra foi lavada novamente em água deionizada e seca a 100° C durante 3 minutos num prato quente.

3.2.3 Ataque Químico

Uma vez transferido o padrão, devemos efetuar o ataque químico para a definição da região do dispositivo. No nosso trabalho utilizamos o ataque químico a partir de soluções químicas, denominado ataque molhado. O resultado será a formação de regiões (mesas) que darão forma e funcionalidade ao dispositivo, eliminando efeitos de tamanho que possam ocorrer.

Antes do início do processo de ataque químico, a amostra é mergulhada numa solução de HCl:H₂O (1:1) por cinco minutos, para que seja removido a camada de óxido de GaAs, que pode atrapalhar na determinação precisa da profundidade de ataque desejada. Como utilizamos substratos semi-isolantes, a região dopada que fica na parte de baixo (para nós a região p) deve ser alcançada para que seja feita um junção que estabelecerá o contato elétrico com a fonte externa. O ataque químico foi feito a partir da solução de H₂SO₄:H₂O₂:H₂O (1:8:40). O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) atua como agente oxidante e o H₂SO₄ reage com o óxido de Ga e As formados. Tal solução nos fornece uma taxa de ataque de 1,2 $\mu\text{m}/\text{min}$. a 20°C (calibrada com um medidor de espessura) para amostras de GaAs (311)A.

3.2.4 Difusão de Contatos

Após a realização do ataque químico, a amostra passa pelo processo de limpeza descrito em 3.2.1, para a remoção de resíduos de fotoresiste.

Os contatos, tanto na região n como na região p serão feitos através da difusão de Índio (I). Estudos anteriores mostraram que o índio comporta-se muito bem, formando contatos de baixa resistência e estáveis à temperatura ambiente. Já os eletrodos de contato deverão apresentar boa adesão, baixa resistividade e estabilidade térmica²².

Em nosso trabalho, usamos pequenas esferas de índio para fazer o contato, com diâmetros menores que 1 mm. Estas são colocadas nas duas regiões do dispositivo e então levadas para o processamento de difusão térmica.

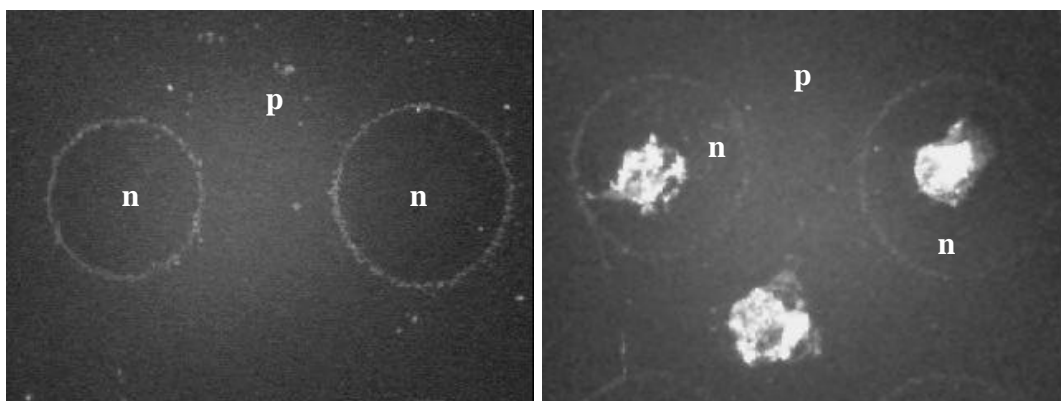


Figura 3.2: Amostra com fotoresiste depositado nas áreas circulares (esquerda). E com os contatos já difundidos (direita).

As amostras, uma a uma, foram então levadas ao forno de tratamento térmico rápido (RTA) construído no próprio laboratório, automatizado, onde foi aquecida a 350°C por 40 segundos para difusão sob fluxo de N₂.

3.2.5 Sistemas para caracterização elétrica e óptica

Para a determinação do tipo de portadores dos filmes de GaAs:Si crescidos nas superfícies [311]A e [211]A, e sob diferentes condições de crescimento, pequenos pedaços das amostras foram cortados em forma aproximada de quadrado (5x5mm).

Nos quatros cantos destas amostras foram colocados pequenas porções de Índio. Para a formação dos contatos por difusão, a amostra é tratada a 350 °C por 40 segundos no forno de tratamento térmico rápido. Durante todo o processo de aquecimento e esfriamento das amostras, estas permanecem num fluxo contínuo de Nitrogênio seco (atmosfera de N₂).

Visando conhecer as características do contato formado e também das propriedades elétricas dos dispositivos, medidas de corrente-tensão $I \times V$ foram realizadas a partir de um traçador de Curvas 370-A Sony/Tectronicx. A Figura 3.3 mostra uma curva característica de um contato formado num filme de GaAs:Si com uma concentração de buracos de $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. O comportamento linear das curvas indica que os contatos formados pelo método de difusão são ôhmicos dentro do intervalo de corrente utilizado. Contatos ôhmicos foram obtidos tanto para amostras tipo p como tipo n a partir da metodologia descrita em 3.2.4.

Para determinar o tipo de portadores presente nas amostras crescidas, foi utilizado o efeito Hall pelo método de Van der Pauw. As amostras estudadas foram fixadas numa vareta, a qual foi colocada entre os pólos de um eletro-ímã que é utilizado para produzir o campo magnético. Como fonte de corrente e medidor das voltagens foi utilizado um equipamento da MMR (*Modelo H-50*), específico para este trabalho. A fonte utilizada para produzir o campo magnético é da Tectrol – TCA 120-12.

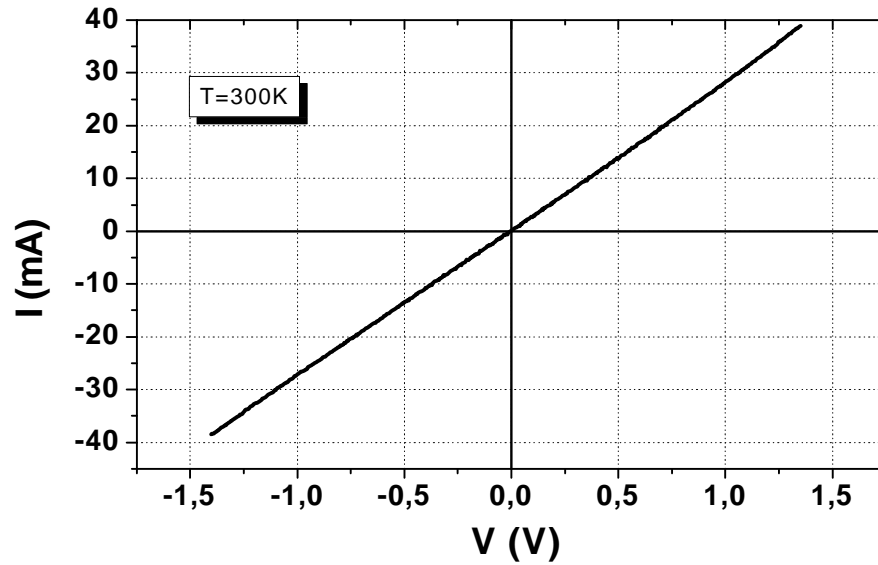


Figura 3.3: Característica $I \times V$ como função da temperatura para contatos de Índio formados por difusão sobre uma camada de GaAs:Si crescida na superfície GaAs[311]A.

A corrente e o campo magnético foram invertidos na forma usual para minimizar a influência nos resultados dos efeitos de magneto-resistência, termoelétrico e outros efeitos galvano-magnético. O campo magnético utilizado foi de 0.37 T, medido no mesmo lugar onde fica a amostra no eletro-ímã.

O estudo das propriedades ópticas das amostras de GaAs tipo p e n foi realizado através das técnicas de fotoluminescência e eletroluminescência, foram realizadas de acordo com o esquema proposto na figura 3.4.

A seguir segue a relação dos equipamentos utilizados na montagem:

- **Laser de Argônio** – Coherent Innova 90 , multilinhas(488-514nm)-
100mW

- **Monocromador** – monocromador modelo SPEX – 500M com as seguintes características:

Distância focal	0,5 metros;
Espectro	0 – 1500 nm;
Dispersão	1,6 nm/mm;

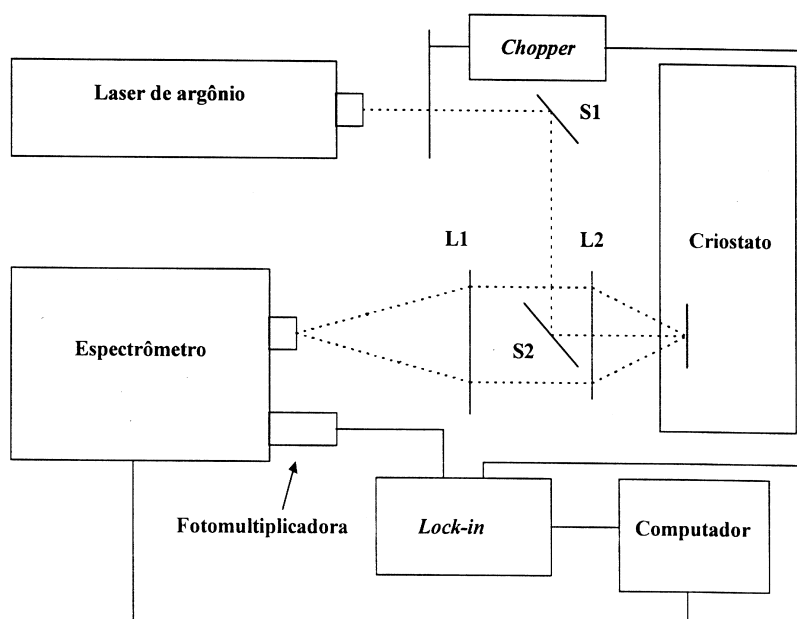


Figura 3.4: Esquema da montagem experimental utilizada em fotoluminescência e eletroluminescência..

Precisão $\pm 0,1$ nm.

- **Criostato** – LEYBOLD modelo RGD-210, compressor LEYBOLD-mod.RW-3- 8K. Bomba de vácuo turbo da BALZERS modelo TCP – 121- até 10^{-6} Torr.

- **Fotomultiplicadora** – Hamamatsu.

- **Chopper** – STANFORD RESEARCH SYSTEMS modelo SR540, e durante a medida foi ajustado para 40 Hz.

Para aquisição dos dados foi utilizado um microcomputador Pentium 100MHz o qual controla o andamento do motor de passo do monocromador através de uma porta serial RS232C. O microcomputador também se comunica com o lock-in por uma porta do mesmo tipo; o lock-in é da EG&G PARC modelo 5209.

Nas medidas de PL e EL as amostras e os dispositivos são colados com tinta prata condutora em um suporte que é parafusado ao “dedo frio” e então

introduzido no criostato. Estando as amostras dentro do criostato, é feito vácuo na câmara da amostra até $\pm 10^{-4}$ Torr, o que evita a umidade dentro da câmara, comprometendo a medida. A temperatura da amostra é obtida por meio de um sensor (di-odo) próximo ao suporte em que as amostras estão coladas. A leitura é feita por um controlador de temperatura digital da *LakeShore* modelo 320, que permite a inserção e caracterização de aproximadamente 6 amostras simultaneamente para a fotoluminescência e apenas um dispositivo processado por vez para a Eletroluminescência. Para as medidas de Eletroluminescência o espelho S2 é retirado.

4. Capítulo: Propriedades Elétricas e Ópticas de filmes de GaAs:Si nos planos (311)A e (211)A

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados das caracterizações ópticas e elétricas dos filmes de GaAs:Si utilizados na composição dos LED's. Foram utilizadas nestas caracterizações, as técnicas de efeito Hall e fotoluminescência. Na parte inicial é feita uma introdução sobre o caráter anfotérico dos elementos do grupo IV, particularmente do Silício. Tal apresentação faz-se necessária já que as amostras utilizadas neste trabalho foram dopadas unicamente com Si.

4.1 O Caráter Anfótero do Si

Medidas de efeito Hall têm indicado que o comportamento anfotérico dos elementos do grupo IV são afetados pelas reações de superfície associadas com a orientação do substrato²³. Neste grupo, o Si e Ge são os elementos mais usados. O Si, incorpora-se como doador no crescimento por MBE em substratos orientados na direção [100]²⁴; enquanto o Ge pode ser incorporado como dopante tipo p ou n na mesma orientação [100], dependendo da razão V/III, quando crescido por MBE.²⁵

Os pesquisadores têm trabalhado para obter amostras de alta condutividade e camadas tipo-p bastante estáveis que possam ser usadas na construção de dispositivos de alto desempenho com camadas *n-p-n*.

Para este fim, o Be e o C já têm sido utilizados.^{26,27} Porém, esses dois elementos trazem alguns problemas: i) o Be por induzir instabilidades durante o

crescimento²⁸ e na operação dos dispositivos; ii) o C por ter raio atômico maior que o do As e Ga e provocar tensões cristalinas indesejáveis quando incorporados à rede do GaAs. O Si é o elemento mais amplamente usado como dopante tipo-n no crescimento de GaAs por MBE²⁹. Porém, tem sido cada vez maior o seu uso como dopante aceitador³⁰. Os motivos para isso são, entre eles, porque seu raio atômico é comparável ao do Ga e As, diferentemente do Be e C; é menos anfotérico que o Ge³¹; além de possuir uma constante de difusão (a 500°) menor que a desses dois elementos²⁸. O uso do Si ainda reduz o número de células de efusão na máquina de MBE com a vantagem de ele ser um elemento não tóxico.

A dependência da mudança do tipo de condução de tipo-n para tipo-p com a temperatura de crescimento foi mostrada por *Agawa et al.* para filmes de GaAs:Si crescidos no plano (311)A (vide figura 4.1).

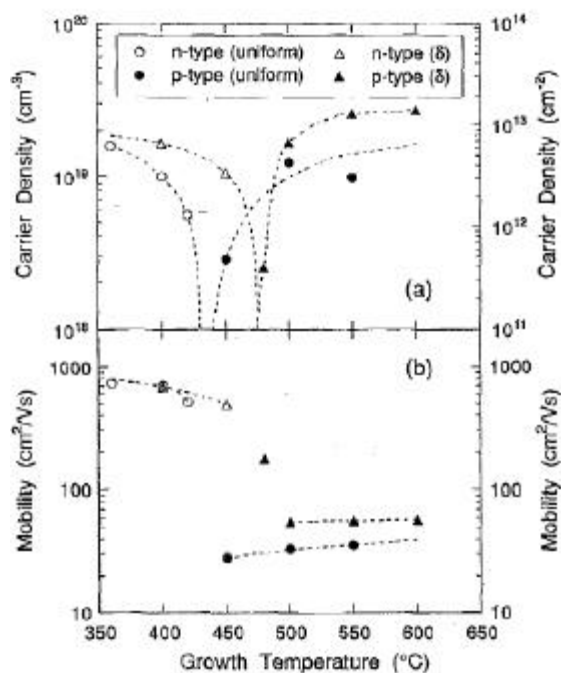


Figura 4.1 (a) Relação da densidade de portadores com a temperatura de crescimento e (b) mobilidade em amostras de GaAs dopadas uniformemente e do tipo δ com camadas crescidas em substrato (311)A GaAs.

A temperatura crítica para a mudança do tipo de condução é de $\sim 430^\circ\text{C}$. A mudança brusca da concentração dos portadores, para filmes homogêneos, é atribuída a um efeito de auto-compensação favorecida pela configuração de ligações na superfície. Para dopagens do tipo δ , a razão V/III utilizada deve ser maior, o que sugere que os átomos de Si preferem ocupar sítios do Ga. Tal mudança brusca no tipo de condução ainda não está claramente explicada, embora tenha sido sugerido por *Nötzel et al.*³² que possa estar relacionado à dependência da morfologia da superfície (311)A com a temperatura. Mais recentemente, *Ohachi et al.*^{33,34} mostrou que a morfologia da superfície, o espectro PL e o comportamento de dopagem do Si em amostras crescidas por MBE sobre GaAs(n11)A ($n=1-4$) dependem fortemente da pressão de vapor de As (vide figura 4.2) e da orientação do substrato.

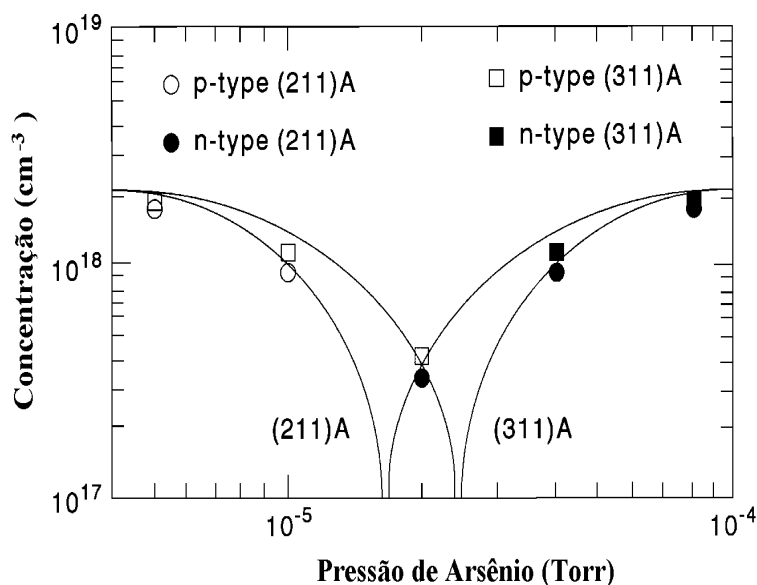


Figura 4.2: Dependência da concentração de portadores livres e do tipo de dopante com a pressão de Arsênio em superfícies (211)A e (311)A do GaAs dopado com Silício. As linhas são somente guias³⁵

Nötzel comparou amostras de GaAs:Si (311)A tipo-p com amostras (100) GaAs dopadas, também tipo-p, com Be e C. O resultado mostra a alta qualidade cristalina do GaAs:Si (311)A, conforme mostra a figura 4.3.

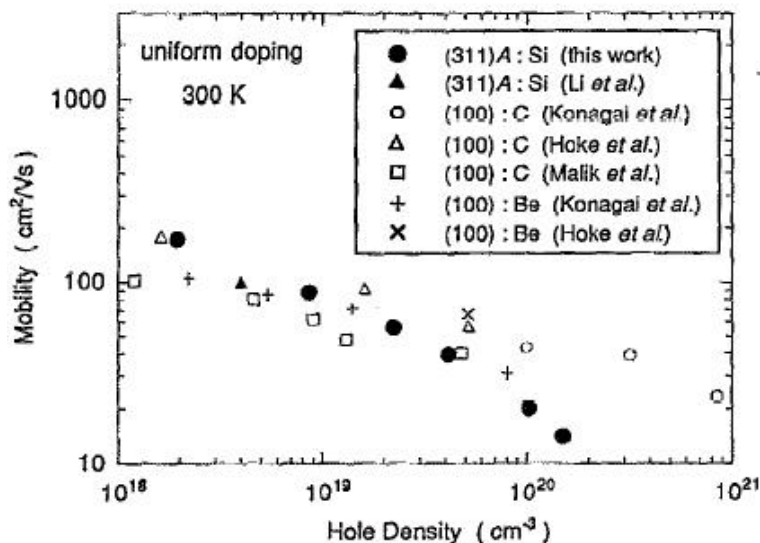


Figura 4.3: Mobilidade de buracos plotados, à temperatura ambiente, como função da densidade de buracos para uma amostra GaAs:Si (311)A. Outros trabalhos já publicados na literatura também são apresentados para comparação.

Para entender o comportamento anfótero dos elementos do grupo IV, na superfícies de GaAs (311)A e (211)A, precisamos considerar as ligações pendentes da superfície para as diferentes orientações. Na figura 4.4 apresentamos um esquema das diferentes direções de crescimento para uma estrutura cristalina do tipo *zinc-blend*.

A identificação cristalográfica das duas superfícies diferentes é uma questão de convenção, por exemplo o lado A pode ser especificado como superfície (111) e o lado B como superfície $(0\bar{1}\bar{1})$, ou *vice-versa*. No entanto, a maioria dos trabalhos não tem adotado essa convenção para GaAs ou de fato para nenhum composto III-V. A maior parte dos autores utiliza a face (311)A ou face (311)B como sistema de identificação adequado, onde A \equiv átomo do grupo III e B \equiv átomo do grupo V, apesar de que essa convenção é uma utilização incorreta dos símbolos cristalográficos.

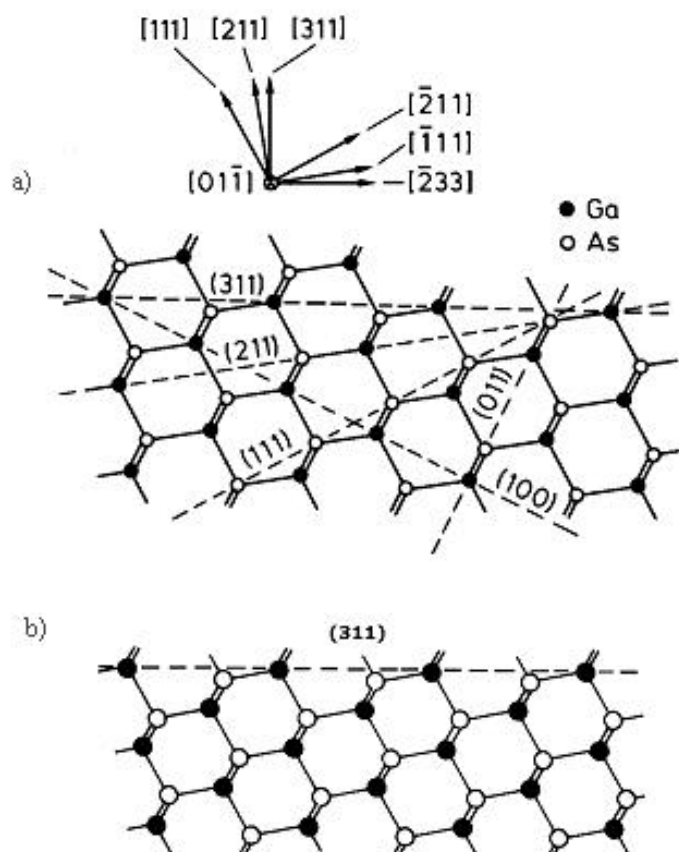


Figura 4.4 a) Superfície de uma estrutura *zinc-blend* usando configuração de dupla coordenada b) destaque para o plano (311).

A estrutura do plano (311)A mostra componentes presentes na geometria das ligações da (100) e (111)A. Podemos notar que a superfície (311)A apresenta igual número de ligações pendentes das orientações (100) e (111)A. Ou seja, apresenta uma seqüência alternada de átomos de As, com uma ligação pendente e átomos de Ga com duas ligações pendentes, conforme destacado na Figura 4.4. A direção (311)B apresenta geometria semelhante, com os átomos de Ga e As trocados. Essa geometria busca a minimização da energia entre as ligações covalentes que estão na superfície do cristal³⁶. Durante o crescimento por MBE, na condição de fluxo de As fixo, os átomos de *Ga* podem ligar-se à superfície sem mudança no número de ligações pendentes. Um novo átomo de *As* é, então, incorporado; disponibilizando novamente duas outras ligações para um outro átomo de *Ga*.

Para compostos semicondutores III-V, o átomo do grupo III da borda no degrau na superfície (n11)A, tem uma afinidade muito baixa para impurezas e para incorporação de defeitos, pois sua ligação pendente está desocupada. No entanto, se o átomo da borda no degrau fosse um átomo do grupo V na superfície (n11)B, tal como As, os dois elétrons de valência não ligados estarão como um único par e tornar-se-ão muito reativos. Este par tem uma alta afinidade a certas impurezas e defeitos.

4.2 Propriedades Elétricas

As propriedades elétricas, concentração e o tipo de portador dos filmes de GaAs:Si crescidos nos planos (311)A e (211)A e utilizados nos dispositivos *p-i-n*, foram obtidas, com relação aos parâmetros utilizados no crescimento, através da técnica de efeito Hall, pelo método de Van der Pauw. O procedimento está descrito no item 3.2.5 do capítulo anterior.

A corrente e o campo magnético foram invertidos, para minimizar a influência nos resultados dos efeitos de magneto-resistência, termoelétrico e outros efeitos galvano-magnéticos. O estudo apresentado a seguir foi realizado à temperatura ambiente.

Um resumo das concentrações de portadores livres, obtidas a partir das medidas do efeito Hall, são apresentadas como função da temperatura de crescimento (T_s) e da razão de fluxo para os materiais V/III na figura 4.5. As razões de fluxo e a temperatura foram estipuladas e obtidas durante o processo de crescimento epitaxial.

O tipo de portadores dos filmes obtidos nos planos GaAs(311)A, dopados com Si tendem a ser *p* para baixa razão do fluxo V/III e alta temperatura de

crescimento. A mudança na condutividade de p para n foi observada para temperaturas menores que $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e quando a razão de fluxo V/III é aumentada.

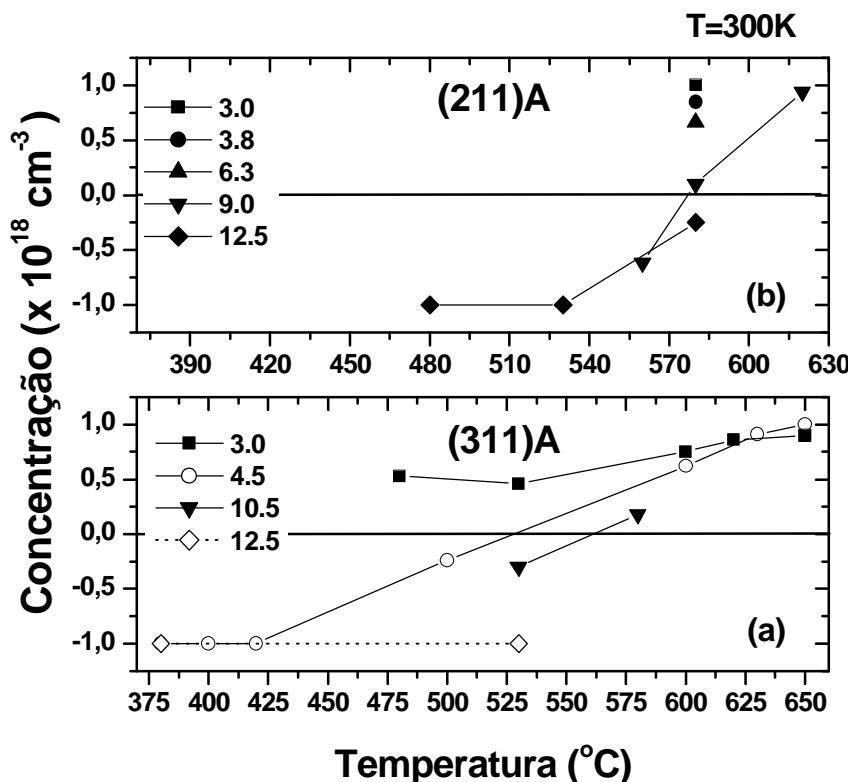


Figura 4.5 Concentrações de portadores livres em camadas de GaAs:Si crescidas sobre as superfícies (a) GaAs(311)A, (b) (211)A, como função da temperatura de crescimento e da razão de fluxo V/III . Valores positivos e negativos das concentrações indicam portadores tipo p e tipo n respectivamente. Os pontos experimentais estão unidos por linhas para facilitar o seguimento pelos olhos.

Para as duas orientações, o tipo de portador muda de p para n com o aumento da razão do fluxo V/III e para um valor fixo de temperatura de crescimento. Os resultados experimentais indicam que ocorre uma transição para uma razão maior de fluxo V/III na superfície (211)A em relação com a superfície (311)A.

Outra característica importante é a eficiência de ativação do Silício Υ . Em nossa discussão seguinte consideraremos três níveis para Υ : alta (70% - 100%), média (10% - 70%) e baixa (<10%). Para Υ média ou baixa, as amostras são compensadas ou altamente resistivas, respectivamente. No caso da superfície (311)A, quando a razão de fluxo V/III é 3.0, atinge-se uma eficiência alta para temperaturas

de crescimento maiores que ~ 580 °C. Para uma razão de 4.5 obtém-se esse nível somente para valores de T_s maiores que ~ 610 °C, chegando-se até 100% para 650 °C. À medida que T_s começa a diminuir para um valor constante da razão, Υ começa também a decrescer nas amostras produto do efeito de auto-compensação. Para uma razão de fluxo igual à 3.0, em nosso caso, não foi possível produzir amostras tipo n . Contudo, para uma razão de 4.5 e $T_s \sim 530$ °C ocorre uma inversão do tipo de portadores de p para n . Para esse valor da razão, a medida que T_s continua diminuindo, Υ começa a aumentar até alcançar um valor de 100%. Assim, com relação aos parâmetros de crescimento as amostras podem ter um tipo de portador bem definido e também podem ser auto-compensadas ou altamente resistivas. Uma destas três regiões pode ser atingida também para um valor fixo de temperatura, aumentado ou diminuindo a razão de fluxo V/III .

Os resultados experimentais indicam, como já havia sido reportado na literatura, que filmes de GaAs:Si crescidos nos planos (311)A e (211)A, podem ser dopados unicamente com Si, apresentando portadores do tipo p e tipo n , a partir dos parâmetros utilizados no crescimento.

4.3 Propriedades Ópticas

A técnica de PL foi utilizada para determinar as propriedades ópticas dos filmes de GaAs:Si. As figuras 4.6 e 4.7 mostram espectros de fotoluminescência das amostras tipo p e n para filmes de GaAs:Si nas superfícies GaAs(311)A e GaAs(211)A, respectivamente.

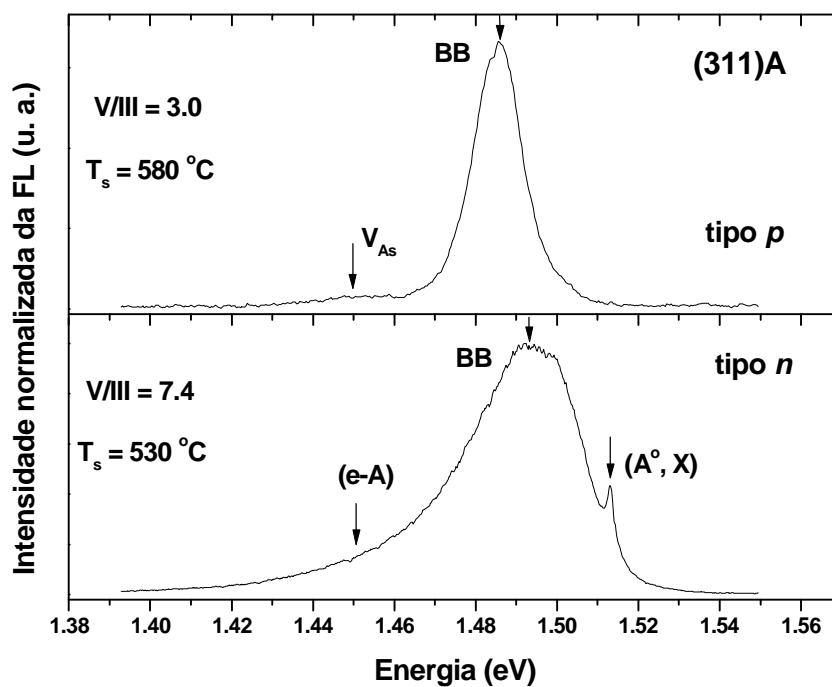


Figura 4.6 Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras de GaAs(311)A obtidos a uma temperatura de 25 K. Cada espectro tem o tipo de condutividade e a temperatura de crescimento e a razão de fluxo V/III usada durante o crescimento das amostras. As etiquetas nos espectros referem-se a diferentes processos de recombinação e significam: BB banda a banda, V_{As} vacância de Arsênio, (A°, X) emissão de aceitador neutro para éxciton ligado e $(e-A)$ emissão de doados para aceitador.

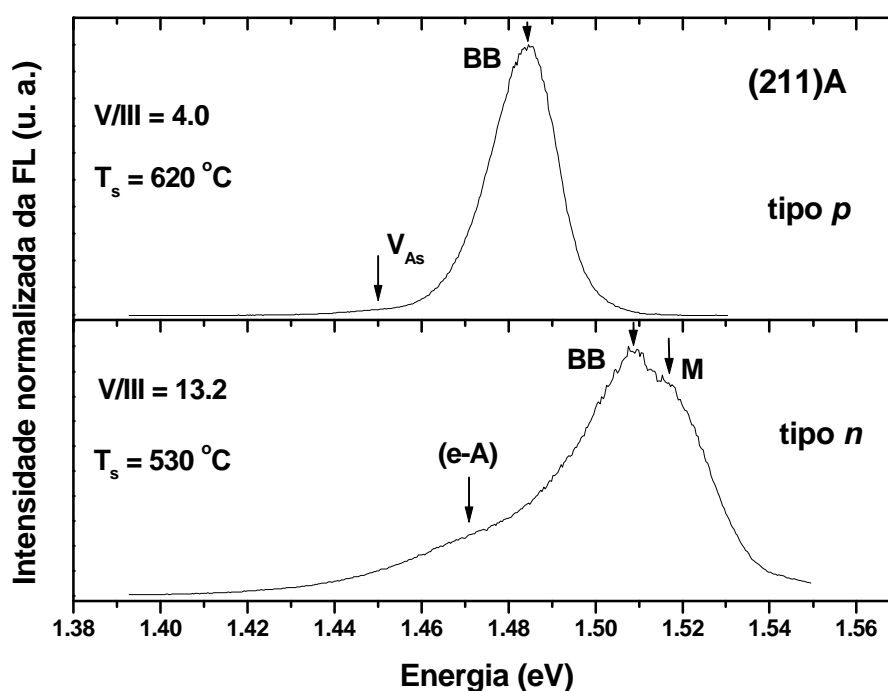


Figura 4.7 Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras de GaAs(211)A obtidos a uma temperatura de 25 K. Cada espectro tem o tipo de condutividade e a temperatura de crescimento e a razão de fluxo V/III usada durante o crescimento das amostras. As etiquetas nos espectros referem-se a diferentes processos de recombinação e significam: BB banda a banda, V_{As} vacância de Arsênio e M pico de Mahan.

Para as amostras tipo *p*, crescidas a uma baixa razão de fluxo V/III e a alta temperatura de crescimento, é possível observar nas figuras (4.6) e (4.7) um pico de PL de maior intensidade em torno de 1.485 eV. Esse pico é associado à recombinação banda a banda (BB) (*e-h*) de um gás de buraco (*h*) com elétrons (*e*) na banda de condução³⁷. Em torno de 1.45 eV existe também um pico de menor intensidade que é associado à recombinação de um elétron ligado a uma vacância de Arsênio com um buraco ligado a um nível aceitador de Si_{As}³⁸. A existência de vacâncias de Arsênio (V_{As}) é esperada devido à baixa pressão de Arsênio e à alta temperatura do substrato, utilizada durante o crescimento dessas amostras.

Para as amostras tipo *n* ($\sim 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) crescidas a uma alta razão de fluxo V/III, os espectros mostram um pico largo em torno de 1.49 eV e 1.51 eV para as superfícies (311)A e (211)A respectivamente. Tais picos de PL correspondem a transições banda a banda³⁴ ou transições entre buracos ligados a um nível aceitador de elétrons na banda de condução³⁹. A cauda observada para baixa energia está associada principalmente à transição doador-aceitador (=carbono) (*e-A*) e ao efeito da cauda da banda (*band-tailing effect*). A possibilidade da presença de ligação entre esses picos e defeitos pontuais é sugerida pela largura de linha dos picos. Para altas energias, um “ombro” é observado para a orientação (211)A. Esse ombro é chamado de pico de Mahan e é um incremento da transição luminosa na energia de Fermi devido à correlação elétron-buraco. Assim, esse “ombro” é causado por éxcitons de Mahan, os quais são estados quasi-ligados, formados por elétrons e buracos na energia de Fermi.^{40,41,42} No caso da superfície (311)A, um pico de PL bem definido é observado para uma energia de 1.513 eV. Tal pico é associado à emissão de aceitadores neutros para éxcitons ligados (A⁰, X).⁴³

Outras informações foram obtidas a partir das medidas de PL a baixa temperatura. As figuras 4.8 e 4.9 mostram espectros normalizados de PL para a superfície (211)A, como função da temperatura de crescimento e da razão de fluxo V/III, respectivamente.

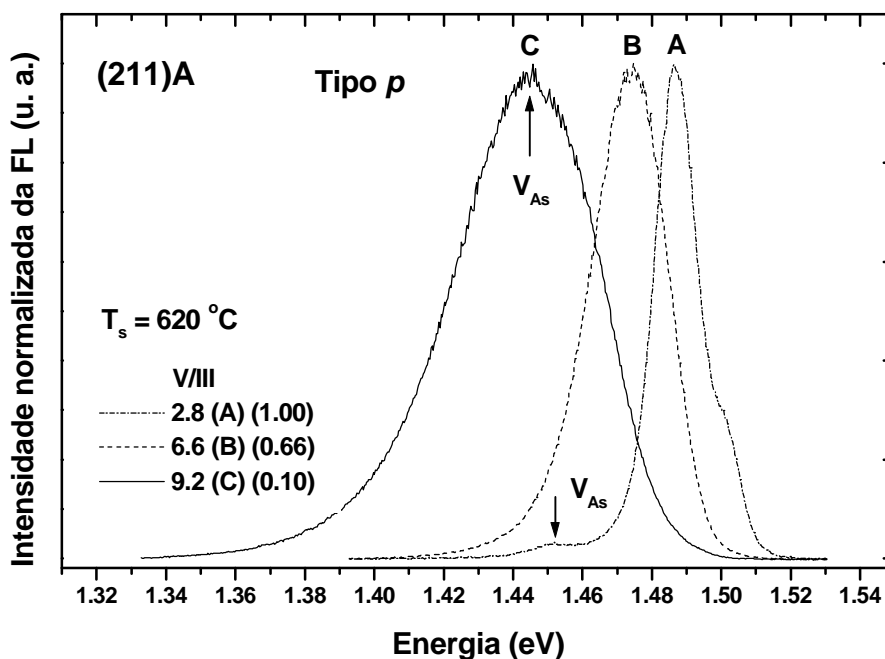
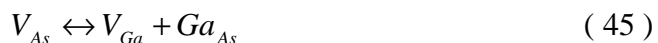


Figura 4.8 Espectros normalizados de PL de amostras de GaAs(211)A tipo *p*. As amostras foram crescidas a uma temperatura de 620 °C. Os espectros identificados com A, B e C correspondem às razões de fluxo V/III de 2.8, 6.6 e 9.4, respectivamente. Os valores que estão do lado das letras indicam a concentração de portadores livres (em unidades de 10^{18} cm^{-3}).

O comportamento das propriedades ópticas das amostras para as diferentes condições de crescimento pode ser explicado através da seguinte reação de defeitos:



Na equação (45) uma vacância de As transforma-se num par de defeitos de anti-sítio de Gálio (Ga_{As}) e de vacância de Ga (V_{Ga}) com um simples salto de um átomo de Ga⁴⁴. Devido ao fato de esses defeitos estarem carregados, a reação é conduzida pela posição do nível de Fermi. Se um simples salto de um átomo de Ga é favorecido nas amostras tipo *n*, ele vai mudar um doador profundo (V_{As}) num par de

aceitadores profundos (V_{Ga} e Ga_{As}). Também o aumento da pressão de As desloca à reação para o lado esquerdo.

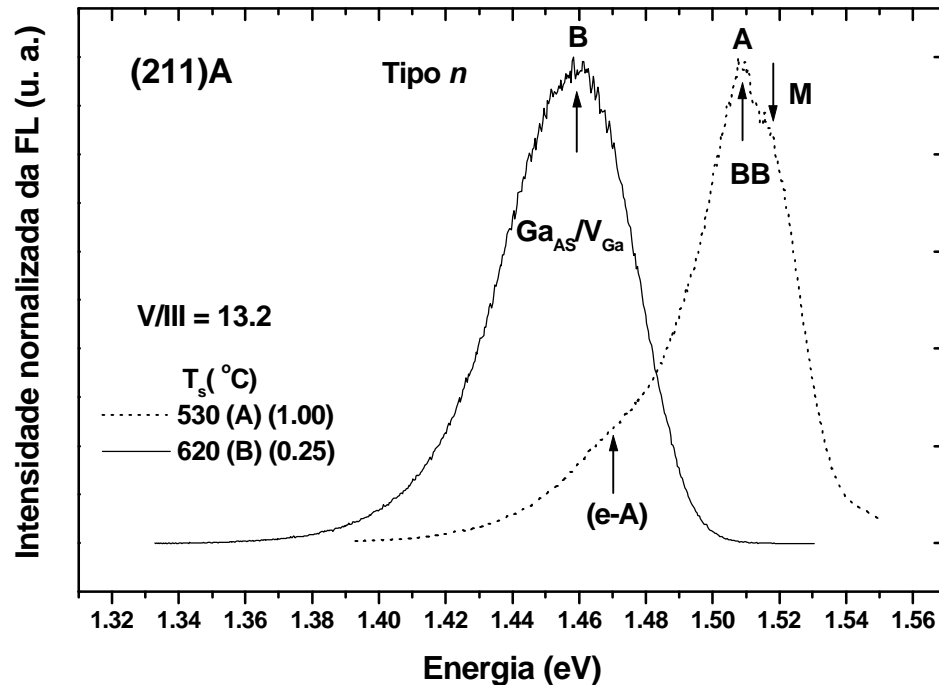


Figura 4.9 Espectros normalizados de PL de filmes de GaAs:Si (211)A tipo *n*. As amostras foram crescidas com uma razão de fluxo V/III de ~ 13.2 para diferentes temperaturas. Os valores que estão ao lado das letras indicam a concentração de portadores livres (em unidades de 10^{18} cm^{-3})

Durante o crescimento dos filmes de GaAs:Si, o sítio da rede, onde o Silício incorpora, será determinado pelo balanço entre as intensidades da ligação Si-Ga e Si-As, a energia superficial disponível para dissociar as moléculas de As_4 em As atômico e pela cobertura superficial de As.²³ Além disso, as superfícies (211)A e (311)A são compostas de degraus com orientações [111]A e [100]. A superfície (211)A tem dois átomos nos degraus (111)A e um átomo nos degraus (100), enquanto a superfície (311)A tem um átomo por degrau. Na superfície (100), cada átomo de Ga ou As tem duas ligações com o substrato. A figura 4.10 mostra as relações superficiais geométricas entre as superfícies (111)A e (100) para a estrutura cristalina *zinc-blende*, utilizando a configuração de coordenadas no plano.

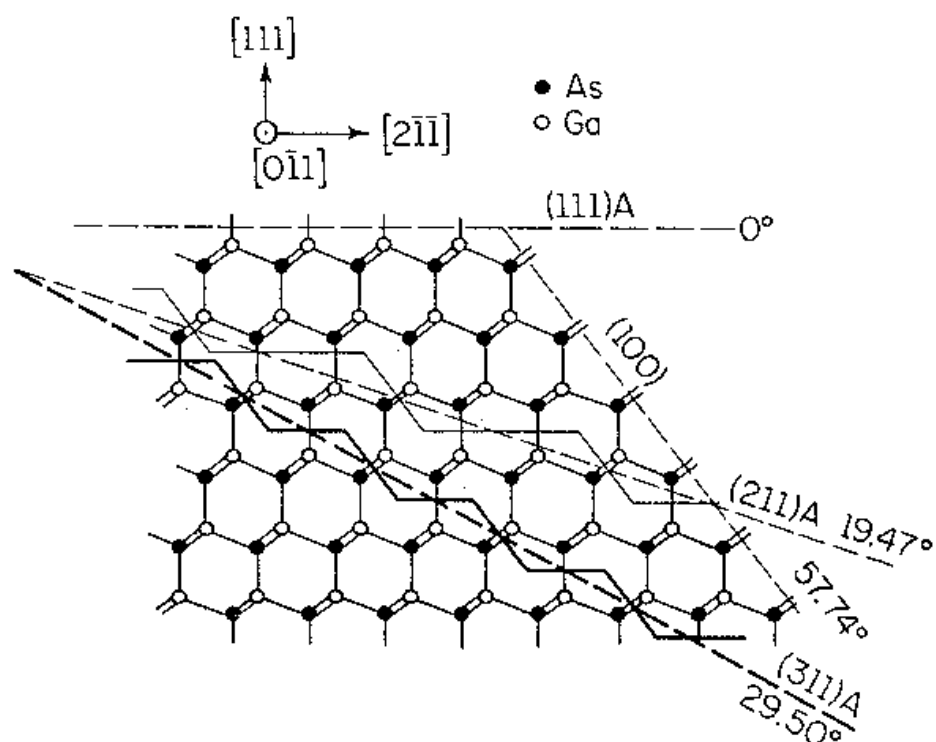


Figura 4.10 Relações superficiais geométricas entre as superfícies (111)A e (100) para a estrutura cristalina *Zinc Blende*, utilizando a configuração geométrica em duas dimensões.³⁶

Durante o crescimento os sítios de As disponíveis na superfície (111) têm uma baixa densidade de cargas de valência (ligações simples pendentes), isto é, uma baixa energia é disponível para dissociar as moléculas de As_4 que estão chegando à superfície.³⁶ Como uma consequência do anterior, para baixas pressões de As é favorecida a formação de V_{As} e a incorporação de Si nos sítios de As, onde ele se comporta como um aceitador. Os espectros de PL mostram ambos efeitos da dopagem tipo p e a emissão devido à V_{As} (vide figura 4.9). O aumento da pressão de As durante o crescimento vai provocando um aumento do recobrimento da superfície com As e, conseqüentemente, a incorporação de As se torna maior. O anterior conduz a uma diminuição da concentração das vacâncias de As e de acordo com a equação (45), uma grande densidade de vacâncias de Ga vai se formar. O Silício vai preencher as vacâncias tanto de As como de Ga, deixando na superfície um grande nú-

mero de defeitos anti-sítios de Ga. Assim, as amostras vão tornando-se compensadas. Os espectros de PL são dominados principalmente pela emissão de defeitos profundos do tipo Ga_{As} , enquanto a emissão banda a banda não é observada.

Para um aumento adicional da pressão de As, um número desprezível de V_{As} vai se formar e a equação (45) é completamente dirigida para o lado esquerdo, havendo nesta situação uma grande densidade de vacâncias de Ga e defeitos de anti-sítios na superfície. O Silício incorpora principalmente nos sítios de Ga, onde ele se comporta como um doador. Assim, a dopagem com Si muda do tipo p para o tipo n e a compensação das amostras diminui.

Outra característica observada nos espectros está relacionada com a dependência da posição dos picos de PL com as condições de crescimento. Para as amostras tipo p , a posição dos picos se desloca para baixa energia com o aumento da razão fluxo V/III (a uma temperatura de crescimento constante (620 °C)). Além disso, um alargamento dos picos é induzido pela flutuação dos potenciais locais e pela maior presença de defeitos para essas condições de crescimento (vide figura 4.8). No caso das amostras tipo n (vide figura 4.9), o aumento da temperatura do substrato para um valor fixo da razão do fluxo V/III (= 13.2) provoca um deslocamento da posição do pico para baixa energia e um alargamento do pico de PL. Para as amostras tipo p , o pico em torno de 1.45 eV é associado à emissão ligada à vacâncias de Arsênio (V_{As}). Já esse pico é atribuído à emissão ligada à anti-sítios de Gálio (Ga_{As}) ou vacâncias de Gálio (V_{Ga}) para as amostras tipo n . Observe que em ambos casos o deslocamento da posição do pico de PL para baixa energia está ligado à uma diminuição da concentração de portadores livres. Na figura 4.8, um aumento da razão do fluxo V/III ou diminuição da temperatura (a partir da amostra C), provoca uma mudança do tipo de condutividade de p para n . Para a amostra B na figura 4.9, um au-

mento adicional da temperatura ou diminuição da razão do fluxo V/III induz à uma mudança da condutividade de tipo n para tipo p . Para a superfície (311)A foi observado um comportamento similar nas características ópticas das amostras tipo p e n , obtidas através das medidas de PL.

5. Capítulo: Junções $p-i-n$ obtidas a partir de filmes de GaAs nos planos (311)A e (211)A

Neste capítulo são apresentados os resultados das propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos $p-i-n$ fabricadas a partir de filmes de GaAs:Si crescidos nos planos (311)A e (211)A e filmes de AlGaAs:Si crescidos no plano (311)A.

5.1 Proposta para o dispositivo

Usualmente dispositivos semicondutores a base de junções pn são crescidos por MBE sobre substratos dopados, geralmente do tipo n . Nesta situação são feitos dois contatos, um no topo do dispositivo (região p) e outro na parte de trás do substrato (região n).

Na nossa proposta, baseada na disponibilidade de substratos semiisolantes nos planos (311)A e (211)A, o processamento de um dispositivo $p-i-n$ foi feito na forma planar, a partir da utilização de ataque químico para “descobrir” a camada dopada mais interna, conforme o esquema proposto na figura 5.1.

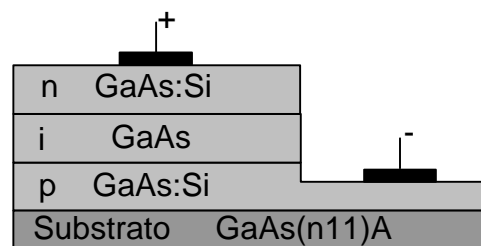


Figura 5.1 : Esquema do dispositivo proposto.

A região *p* é sempre a mais interna na estrutura devido ao fato de que suas condições de obtenção são próximas à da camada *buffer* intrínseca. Após a retirada do óxido do substrato e da calibração da temperatura, uma camada de 0,3 μm de GaAs intrínseco é crescido com o objetivo de melhorar a qualidade da superfície do substrato de GaAs. Após esta camada, é crescida uma camada de 1,0 μm de GaAs:Si, nas condições indicadas no capítulo 4, para que o filme tenha portadores do tipo *p*. Como vimos anteriormente, as camadas *p* são obtidas para temperaturas do substrato maiores que 550 °C e razões entre os fluxos V/III menores que 4,0. Crescida a camada *p*, o fluxo de Si é interrompido para o crescimento da camada intrínseca (*i*) da junção, que pode variar de 0,3 a 1,0 μm . Foram feitos alguns dispositivos nos quais foi introduzido uma heteroestrutura na região central da camada *i*, conforme serão apresentados no decorrer deste capítulo. Após o término no crescimento da camada *i*, as condições do sistema são preparadas para o crescimento da camada *n*, abaixando-se a temperatura do substrato e aumentando-se a razão V/III. No sistema de crescimento MECA 2000, dispomos de duas células de As, que são utilizadas simultaneamente para o crescimento desta camada, dobrando-se o fluxo de As sobre o substrato. Além deste procedimento, a velocidade de crescimento para o elemento III (Ga ou a combinação de AlGa) é reduzida pela metade. Uma estrutura *p-i-n* demora de 4,5 a 5,5 horas para ser crescida, dependendo da complexidade das estruturas presentes na região *i*.

O procedimento mais crítico no processamento do dispositivo é o ataque químico para a definição da camada *p*. O tempo de ataque é calibrado para que seja descoberta metade da camada *p*. Para que esta condição seja satisfeita, é necessário um processo de calibração minucioso da razão de ataque da solução em função

da sua temperatura e da quantidade dos reagentes. Aferições feitas nos dispositivos, indicam que a profundidade de ataque obtida tem um erro menor que $0,1\mu\text{m}$.

As camadas de GaAs dopadas da junção foram crescidas sempre com os mesmos parâmetros: 1) **camada *p*** - temperatura do substrato $580\text{ }^\circ\text{C}$ e razão dos fluxos V/III de 3,0; 2) **camada *n*** - temperatura do substrato $500\text{ }^\circ\text{C}$ e razão de fluxos V/III de 12,5. Para as camadas de AlGaAs dopadas foram utilizados os seguintes parâmetros no crescimento: 1) **camada *p*** - temperatura do substrato $620\text{ }^\circ\text{C}$ e razão dos fluxos V/III de 3,0; 2) **camada *n*** - temperatura do substrato $490\text{ }^\circ\text{C}$ e razão de fluxos V/III de 12,5. A razão entre os fluxos de 12,5 é o limite para o sistema epitaxial MECA 2000, considerando-se apenas o elemento V na operação através de células efusivas. Para aumentar este valor seria necessário diminuir a taxa de Ga, porém isto faz com que o tempo total de crescimento aumente consideravelmente, ultrapassando às 5 horas, sendo que a qualidade do dispositivo obtido não é muito superior. Sistemas de crescimento epitaxiais equipados com células de As do tipo *crack-cell* possibilitam um incremento maior no fluxo de As, pois este é controlado através de uma válvula. As camadas intrínsecas, para GaAs e AlGaAs, são crescidas nas mesmas condições de temperatura e fluxo que a camada *p*. Para as amostras com poços de $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$, situados na metade da camada intrínseca, a temperatura do substrato é diminuída durante o seu crescimento, voltando ao seu valor anterior após o crescimento da heteroestrutura.

5.2 Junções à base de GaAs

As junções *p-i-n* à base de GaAs foram obtidas a partir das condições descritas no sub-item anterior sobre as superfícies (311)A e (211)A, a partir do se-

guinte esquema representado na figura abaixo. Cada amostra foi crescida separadamente.

n	GaAs:Si	1 mm
i	GaAs	1 mm
p	GaAs:Si	1 mm
buffer	GaAs	0,3 mm
Substrato	GaAs(n11)A	

Figura 5.2: Esquema das estruturas *p-i-n* crescidas

Os gráficos das figuras 5.3 e 5.4, representam respectivamente a curva IxV e o espectro de eletroluminescência (EL) para dispositivos *p-i-n* crescidos nos planos (311)A e (211)A. As curvas IxV apresentadas na figura 5.3 são características para os dispositivos processados. Como características principais, podemos identificar os seguintes aspectos:

- 1) Apresentam baixa retificação da corrente para tensões reversas;
- 2) A dependência da curva para polarizações diretas tem uma dependência linear acentuada para valores de tensão acima de 3V.

Estes dois aspectos apresentados são evidências de que ocorrem perdas ôhmicas na junção. Apesar destas perdas a eficiência da conversão de corrente em luz é relativamente alta para tensões diretas aplicadas nos dispositivos (vide figura 5.4). O espectro de ambos os dispositivos, correspondem a emissões do tipo banda-a-banda na região do *gap* do GaAs (em torno de 1,41eV) a temperatura ambiente, alargado pela presença das impurezas. Outro aspecto a ser ressaltado é a resistência do dispositivo obtido a partir da superfície (211)A, maior que a do obtido na superfície (311)A.

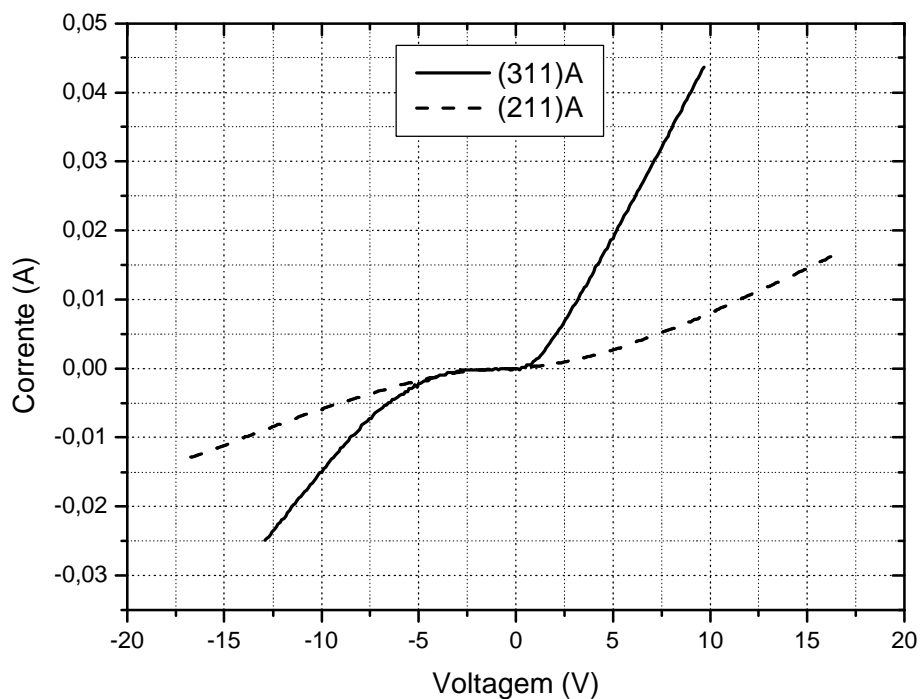


Figura 5.3 Curvas IxV para diodos *p-i-n* crescidos nos planos (311)A e (211)A à temperatura ambiente.

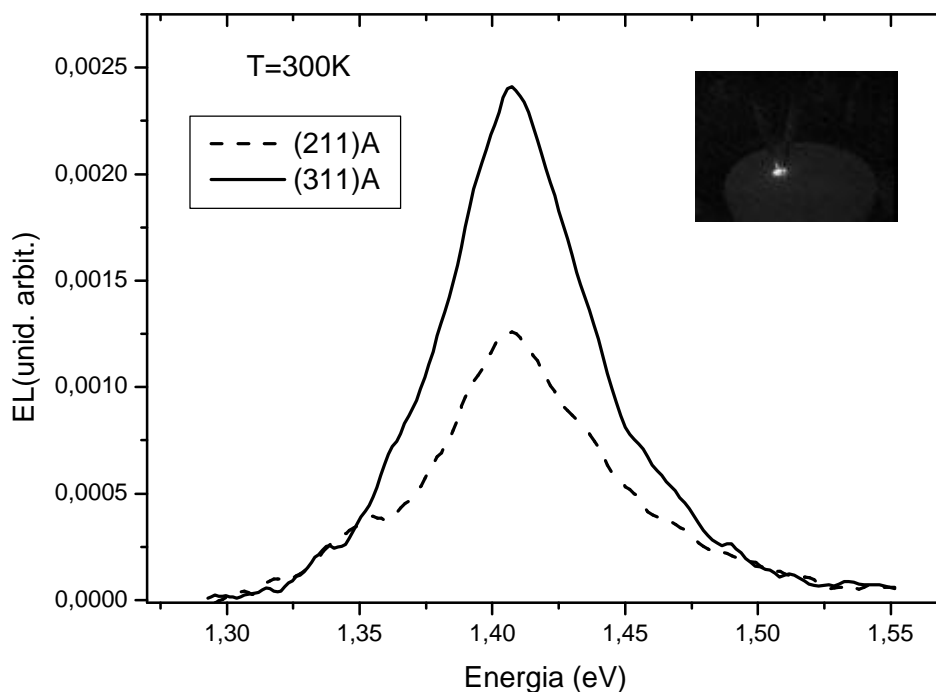


Figura 5.4 Espectro de eletroluminescência obtido a temperatura ambiente para uma corrente de 5 mA através da junção. No detalhe do espectro está mostrada a EL do dispositivo *p-i-n* (ponto branco da foto) obtido na superfície (311)A, com o auxílio de uma câmara de infravermelho.

As perdas ôhmicas que são observadas nas curvas $I \times V$ podem estar relacionadas com:

- i) área dos contatos;
- ii) defeitos na formação da junção e provenientes dos filmes dopados;
- iii) defeitos provenientes do processamento;

Para verificarmos as propostas anteriores foram processados alguns dispositivos com certas características. Inicialmente foi processado um dispositivo com uma camada intrínseca de espessura $0,3\mu\text{m}$. A curva $I \times V$ para este dispositivo, comparada com o dispositivo com camada intrínseca de $1,0\mu\text{m}$ esta apresentada na figura 5.5. O gráfico da figura 5.6 representa a região da curva 5.5 para baixas tensões. Observa-se claramente que a aproximação das regiões p e n faz com que as perdas aumentem, mesmo com a diminuição da resistência do dispositivo (diminuição da camada resistiva i), variando-se muito pouco a resistência do dispositivo para tensões diretas. O mecanismo de formação de junções pn depende das características dos filmes dopados. Nossa proposta para a presença destas perdas é o pequeno potencial da barreira que é formado na junção e que é devido a compensação do filme dopado tipo n . Como vimos no capítulo anterior o espectro de PL das amostras dopadas tipo n revela um pico largo em torno da região de recombinação banda-a-banda, o que revela a presença de uma série de emissões provenientes principalmente de defeitos no filme. Os defeitos presentes nos filmes tipo n acabam ocasionando junções com perdas ôhmicas elevadas.

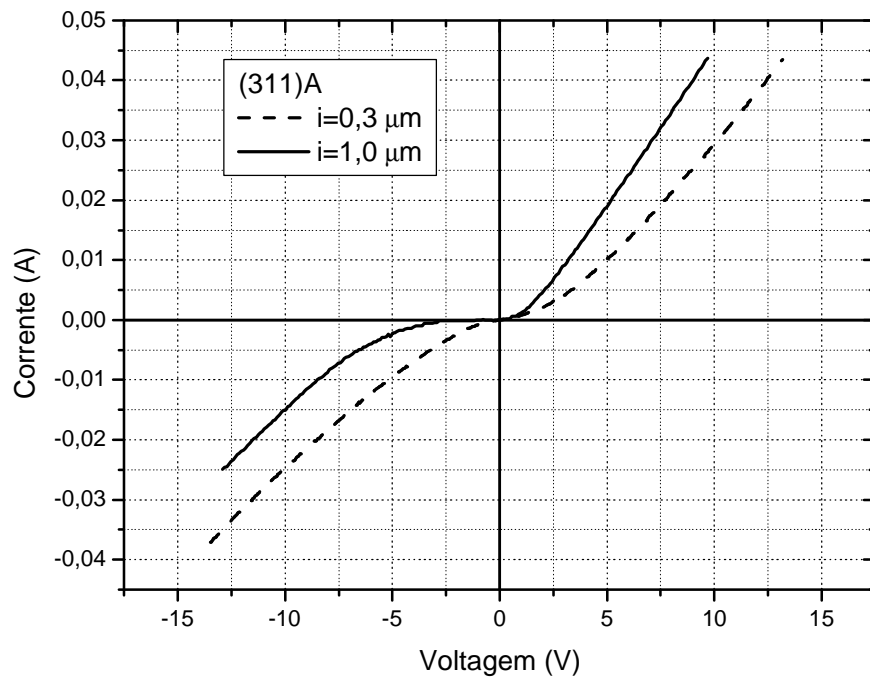


Figura 5.5 Curvas características de diodos $p-i-n$ com diferentes espessuras para a camada intrínseca.

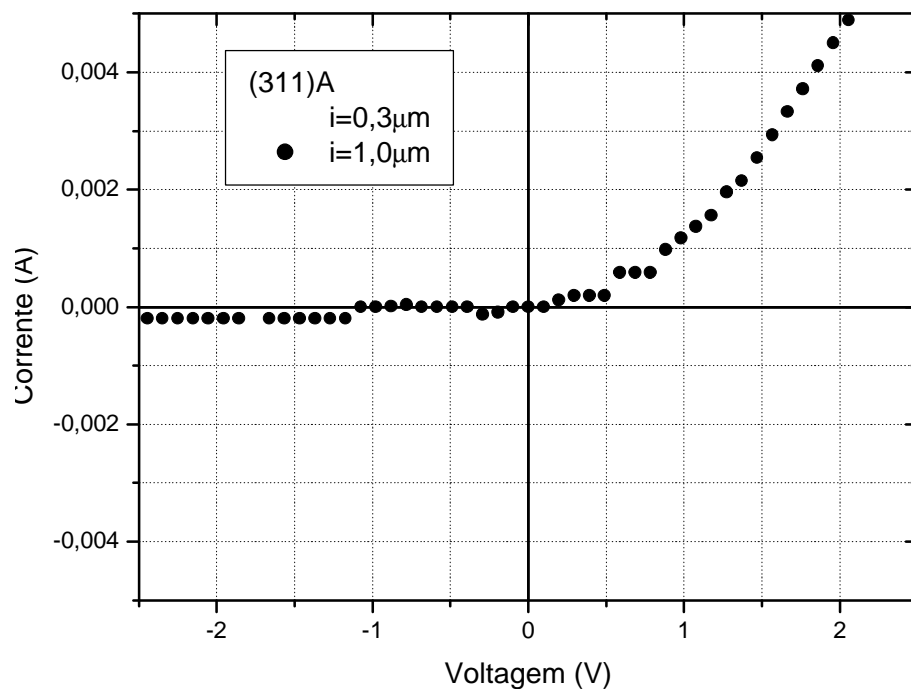


Figura 5.6 Detalhe das curvas da figura anterior para baixas tensões aplicadas, mostrando as perdas apresentadas pelo dispositivo com uma espessura de menor camada intrínseca em comparação com o dispositivo com a espessura maior.

Pelas curvas apresentadas na figura 5.6, percebe-se claramente que há diferença entre ambas para baixas tensões aplicadas, observando-se perdas maiores no dispositivo com valor menor para i . Quando menor for à camada i mais perdas serão introduzidas no dispositivo. Não mostramos, mas dispositivos sem a presença da camada i apresenta curvas $I \times V$ com características ôhmicas.

Outro fator que pode provocar o surgimento das perdas observadas esta relacionado com a metodologia de processamento do dispositivo, incluindo-se a definição da região de ataque e a difusão dos contatos sobre as regiões p e n . Para verificarmos se a metodologia empregada no processamento introduz perdas nos dispositivos, foi processado um diodo $p-i-n$ a partir da mesma estrutura representada na figura 5.2 (invertendo-se as camadas p e n), só que crescida sobre um substrato de GaAs dopado com Si pelo processo de MOCVD (Epitaxia a partir da fase gasosa). A região n continua sendo dopada com Si, só que a região p foi dopada com Carbono. Neste caso o ataque químico foi feito até o substrato fosse descoberto (aproximadamente $4\mu\text{m}$). O processamento dos contatos foi o mesmo realizado e descrito no item 3.2.4. O metal ideal para a difusão na região p seria o Zinco, ou então uma liga de Índio-Zinco, porém o Índio também pode ser utilizado.

Nota-se que o processamento (contatos e ataque químico) introduz perdas nas características $I \times V$ do dispositivo quando o contato n é feito na parte definida da região n pelo ataque químico, enquanto que a curva $I \times V$ com o contato na parte de baixo do substrato apresenta um retificação característica de uma junção pn .

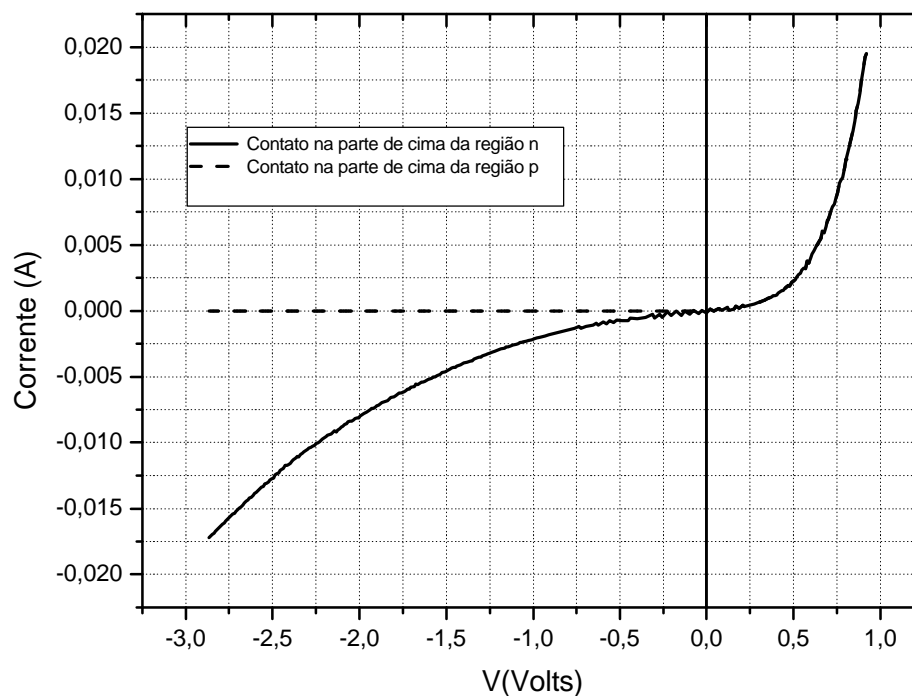


Figura 5.7 Curva IxV para uma estrutura *p-i-n* processada a partir de GaAs (100) dopado.

Podemos concluir que as perdas geradas pelo processamento do dispositivo não são consideráveis para explicar o comportamento das curvas IxV para os dispositivos *p-i-n* nas superfícies (311)A e (211)A.

5.2.1 Junções de GaAs com heteroestruturas na camada intrínseca

O objetivo de se introduzir heteroestruturas no interior da camada ativa dos LED's é o de estreitar a linha de emissão e possibilitar o controle do pico de emissão. A partir da estrutura base proposta na figura 5.2 foram crescidos na metade da camada intrínseca, poços de $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ de largura 30\AA e separados por barreiras de GaAs de 200\AA , num total de 10.

A estrutura do dispositivo esta representada na figura abaixo.

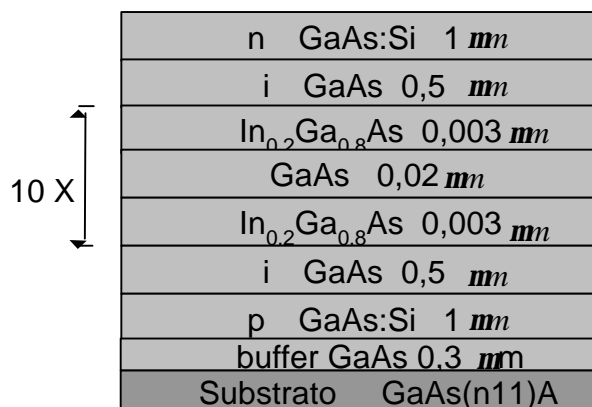


Figura 5.8 Estrutura para o diodo *p-i-n* com poços quânticos de In_{0,2}Ga_{0,8}As

O In_{0,2}Ga_{0,8}As tem o *gap* em torno de 1,3 eV. Estas estruturas possuem um pico de emissão fotoluminescente em torno de 1,42eV devido ao confinamento introduzido pela modulação no potencial nos portadores de cargas.

A figura 5.9 traz uma comparação entre as curvas *IxV* de dois dispositivos *p-i-n* de GaAs, sendo um com poços de In_{0,2}Ga_{0,8}As na metade da camada intrínseca. Note que as curvas seguem a mesma tendência para a polarização direta, porém a presença dos poços gera perdas para a polarização reversa. A eficiência da emissão é pouco alterada pela presença da heteroestrutura. No detalhe da figura 5.9 é mostrado a EL do dispositivo registrada por uma câmara de infravermelho (ponto branco na foto).

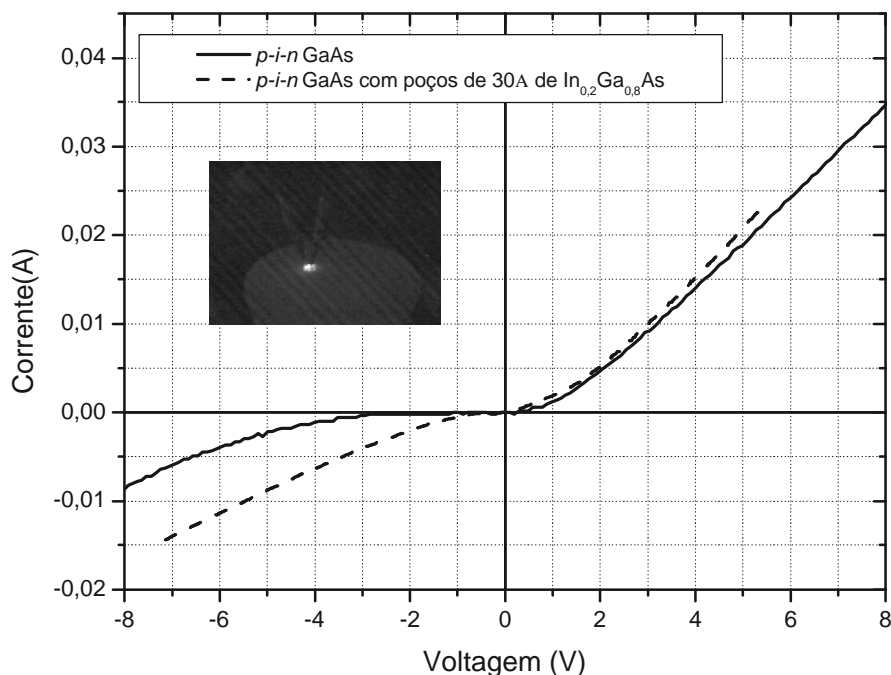


Figura 5.9 Curvas $I \times V$ para estruturas $p-i-n$ com e sem poços de InGaAs. No detalhe pode se observar a EL da estrutura.

Na figura 5.10 mostramos o espectro de EL do dispositivo, a temperatura ambiente, comparando-o com o dispositivo sem a presença da heteroestrutura. Neste pode-se ver claramente a presença de um pico torno de 1,3 eV, que é devido à recombinação banda-a-banda para o $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$. Nota-se no mesmo espectro um pico menos intenso em torno de 1,4eV, que é relacionado com a recombinação banda-a-banda do GaAs.

Na figura 5.11, apresentamos os espectros de EL do diodo $p-i-n$ com os poços a temperatura ambiente e a temperatura de 8K. A temperaturas menores esperávamos ver a presença da emissão do estado confinado. Na figura 5.12 apresentamos espectros de EL do mesmo dispositivo como função da corrente. O pico de emissão em torno de 1,3 eV a 300K tem um deslocamento para altas energia e há o surgimento de dois picos adicionais a abaixo deste.

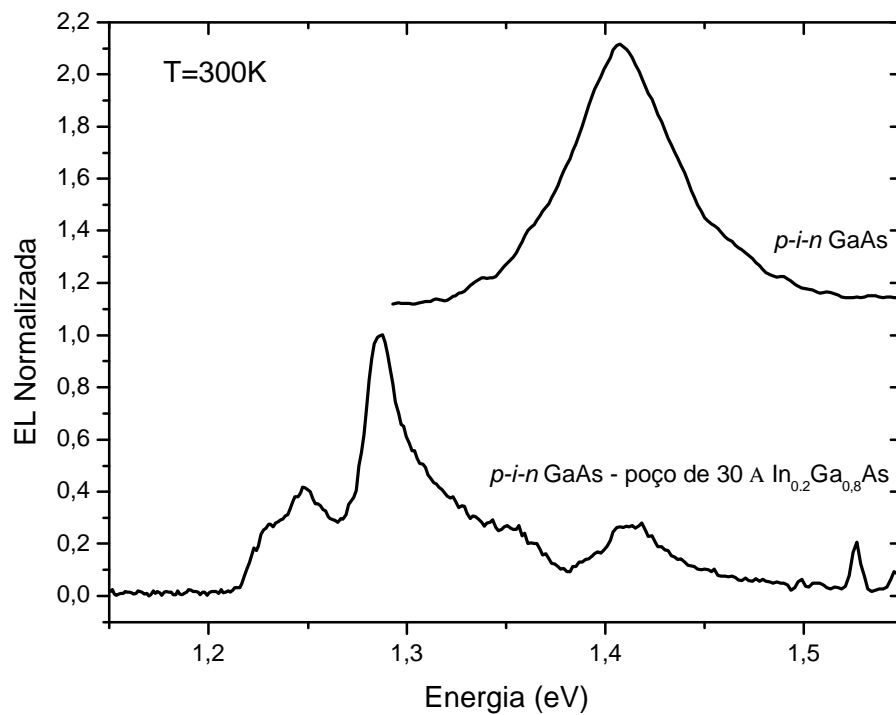


Figura 5.10 Comparação entre os espectros de EL para dispositivos $p-i-n$ obtidos com uma corrente de 20 mA a temperatura ambiente.

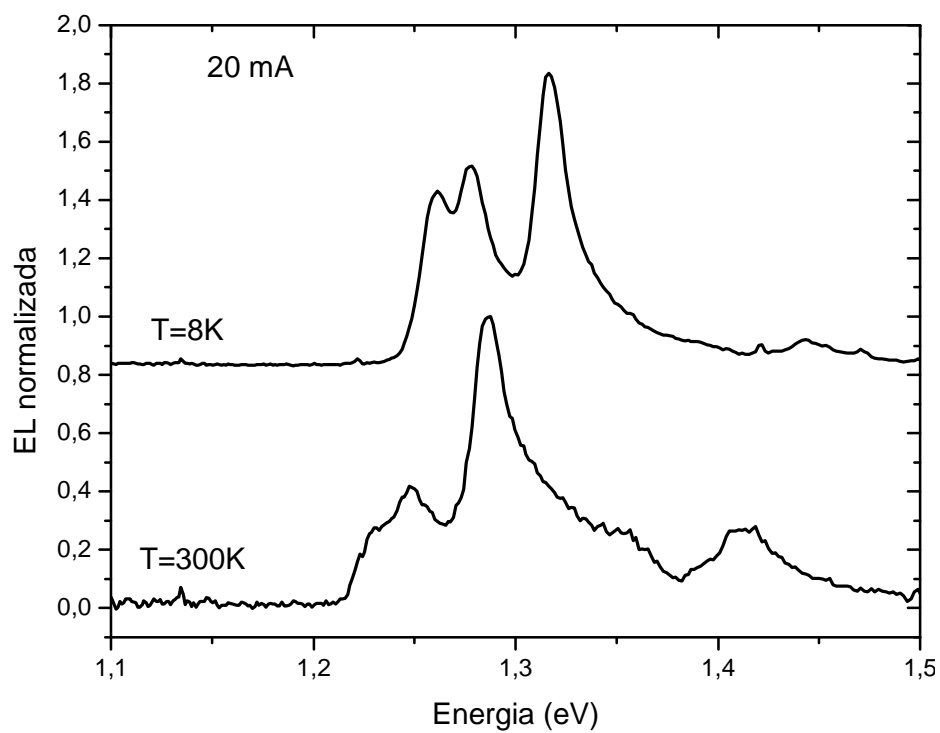


Figura 5.11 - Espectros de EL como função da energia.

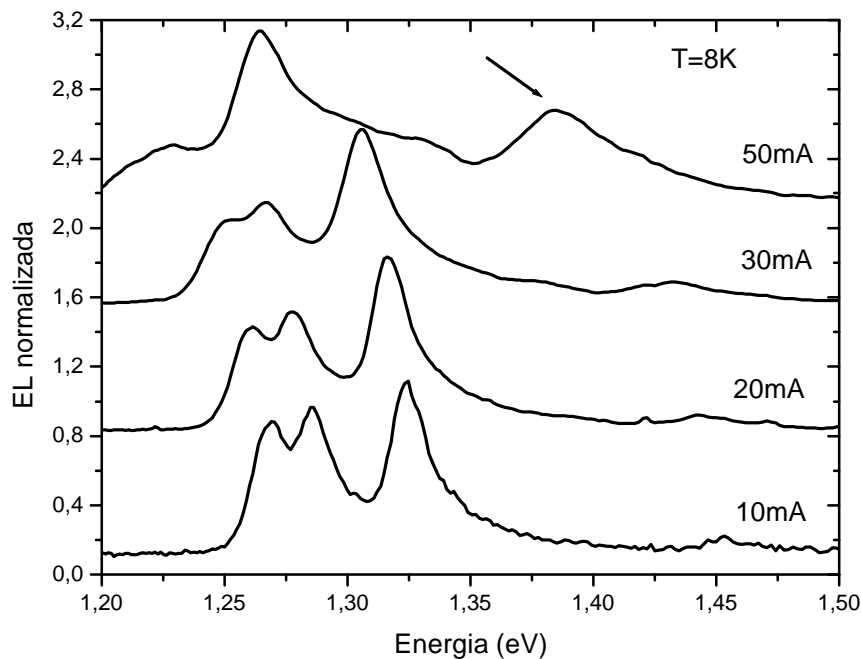


Figura 5.12 Espectros de EL a temperatura de 8K como função da densidade de corrente no dispositivo.

No espectro de EL para 50mA observa-se, conforme indicado pela seta a presença de um pico de emissão na região de 1,4eV que pode corresponder à emissão do estado confinado dos poços de $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ ou à emissão do GaAs caso a amostra esteja muito quente. Para que nossa afirmação pudesse ser verificada, foi crescida uma amostra somente com os poços de $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ e realizada PL a baixa temperatura. Nos gráficos da figura 5.13, apresentamos os espectros de PL e EL. O pico de emissão indicado na figura 5.12 esta na mesma posição que o pico de emissão da PL. A emissão através do estado fundamental do poço quântico é favorecida, a baixa temperatura, pelo aumento da densidade da corrente através do dispositivo.

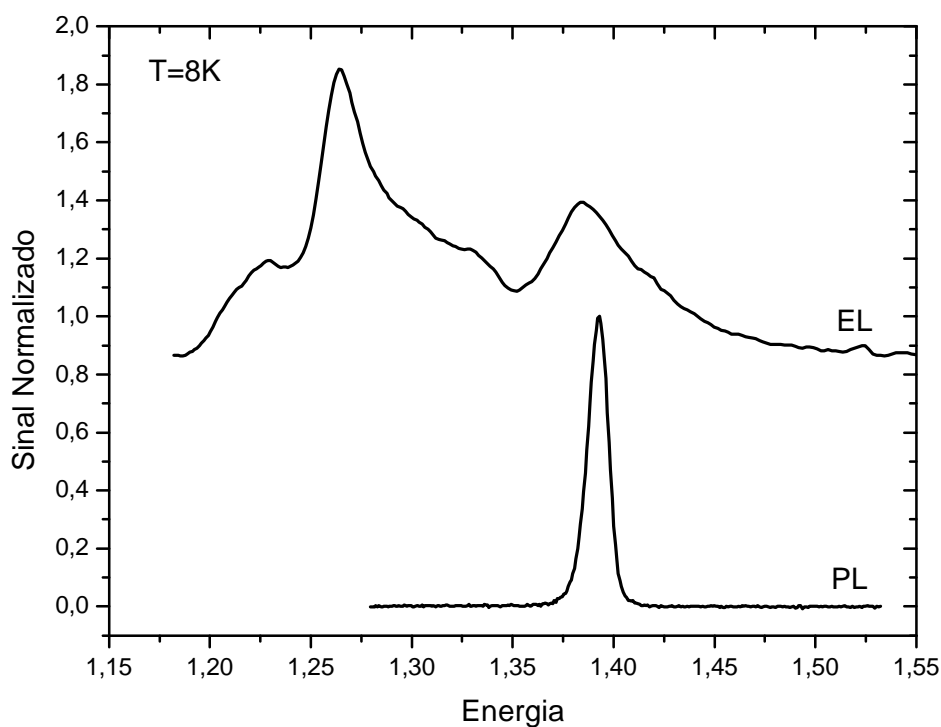


Figura 5.13 Comparação entre os espectros de EL e PL a temperatura de 8K.

Para correntes maiores, há um deslocamento do pico para energias mais baixas que pode estar relacionado com o aumento na temperatura do dispositivo devido a dissipação e uma diminuição da emissão banda-a-banda.

Nos gráficos representados na figura 5.14 é mostrado um estudo da eficiência (intensidade de emissão como função da corrente através do dispositivo) para os dispositivos à base de GaAs. Nos gráficos a intensidade foi normalizada, isto porque não dispúnhamos de um sistema óptico que permitisse a coleta de toda a radiação luminosa emitida. É possível ver que todos os dispositivos saturam entre correntes de 50-70 mA. O dispositivo com a camada intrínseca de $1,0\mu\text{m}$ sem nenhuma heteroestrutura no seu interior é o que apresentou a maior eficiência. A eficiência de emissão esta relacionada com as perdas, já que este também é o que apresenta menores perdas ôhmicas através da junção.

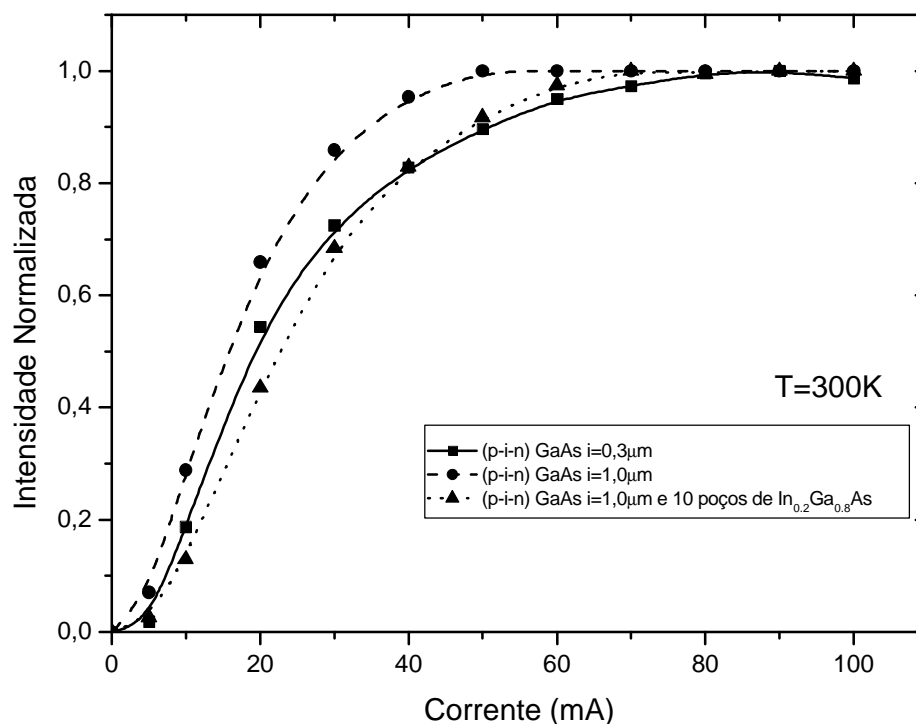


Figura 5.14 Intensidade normalizada como função da corrente.

5.3 Junções a base de AlGaAs

A proposta da inclusão do Al no GaAs tem como objetivo, o deslocamento do pico de emissão do infravermelho próximo (1,4eV) para a região visível do espectro. O problema é a que incorporação do Si no AlGaAs no plano (311)A tem condições bem diferentes que a do Si no GaAs, principalmente para a camadas do tipo n . As condições para a obtenção de filmes dopados tipo n é satisfeita somente em condições de alta razões de fluxo V/III, condições estas que não favorecem a obtenção de filmes de boa qualidade. O crescimento da liga de AlGaAs é feito a temperaturas de substrato superiores a 620° C. Para as camadas do tipo n , a temperatura de crescimento deve estar em torno ou abaixo de 500° C, desfavorável à qualidade cristalina da camada. Além disso, o AlGaAs crescido a temperaturas baixas, apresenta uma alta quantidade de defeitos profundos responsáveis pela captura de portadores

livres no filme, tornando a camada altamente compensada. Não foi feito um estudo completo para o AlGaAs, assim como foi feito para o GaAs no capítulo 4. Na figura 5.15 é mostrado um gráfico de concentração de portadores no $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ como função da temperatura do substrato para uma razão de fluxos fixa.

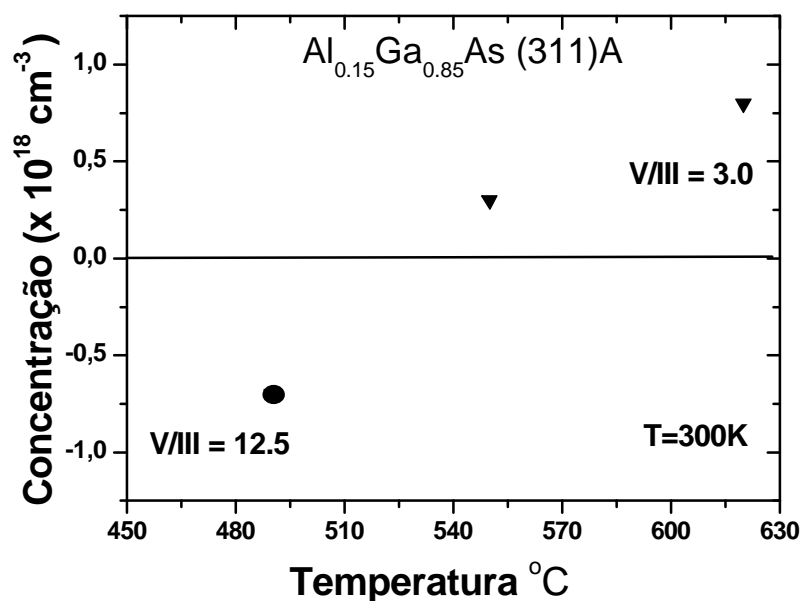


Figura 5.15 Dependência da concentração de portado no $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ como função dos parâmetros de crescimento.

Foram processados dispositivos com concentrações de Al de 30% e 15%, de acordo com as estruturas representadas na figura abaixo. Filmes com 30% de Al têm um comportamento muito similar ao representado do gráfico anterior, só que um pouco mais compensados.

n	$\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As:Si}$	1 μm
i	$\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$	1 μm
p	$\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As:Si}$	1 μm
	buffer GaAs	0,3 μm
	Substrato	GaAs(n11)A

n	$\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As:Si}$	1 μm
i	$\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$	1 μm
p	$\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As:Si}$	1 μm
	buffer GaAs	0,3 μm
	Substrato	GaAs(n11)A

Figura 5.16 Estruturas para dispositivos *p-i-n* com AlGaAs.

Além destas estruturas, foi processado um dispositivo com uma estrutura de super-rede de AlGaAs/GaAs de acordo com a estrutura proposta na figura 5.17. A motivação para este dispositivo é a mesma que a do dispositivo proposto no item 5.2.1 (dispositivo *p-i-n* com poços de InGaAs). Na super-rede, como as barreiras são estreitas, há a formação de uma mini-banda de energia entre os gaps do GaAs e AlGaAs.

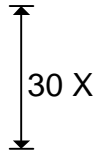
n	$\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As:Si}$	1 μm	
i	$\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$	0,5 μm	
	GaAs	0,002 μm	
	AlGaAs	0,002 μm	
	GaAs	0,002 μm	
i	$\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$	0,5 μm	
p	$\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As:Si}$	1 μm	
	buffer GaAs	0,3 μm	
	Substrato	GaAs(n11)A	

Figura 5.17 Estrutura para dispositivo *p-i-n* com uma super-rede na camada intrínseca.

O processamento utilizado para estas estruturas foi o mesmo realizado para as estruturas de GaAs. As curvas IxV para as amostras processadas estão repre-

sentadas na figura 5.18. Observa-se pelas curvas que para todos os dispositivos as perdas ôhmicas são elevadas, tanto para a polarização direta, como para a polarização reversa. As curvas têm um caráter ôhmico bastante acentuado. Além deste fato, os dispositivos apresentam uma eficiência de emissão duas ordens de grandeza menor que os dispositivos a base de GaAs. Mesmo com a baixa eficiência é possível observar o sinal de EL a olho nu, já que a emissão para o AlGaAs está na região sensível do olho humano. O espectro de EL para o dispositivo *p-i-n* de $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ está representado na figura 5.19. Como a eficiência é baixa o sinal é obtido para correntes elevadas, sendo possível somente a sua obtenção em baixas temperaturas. A operação dos dispositivos a temperatura ambiente causa um aquecimento intenso e a consequente queima deste após, no máximo, dois minutos de operação nestas condições.

Os sinais de EL para os dispositivos *p-i-n* de $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ com a presença da super-rede na camada intrínseca e o processado com a liga de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ não foram possíveis de serem detectáveis pelo sistema de caracterização utilizado, apesar de poderem ser observados a olho nu.

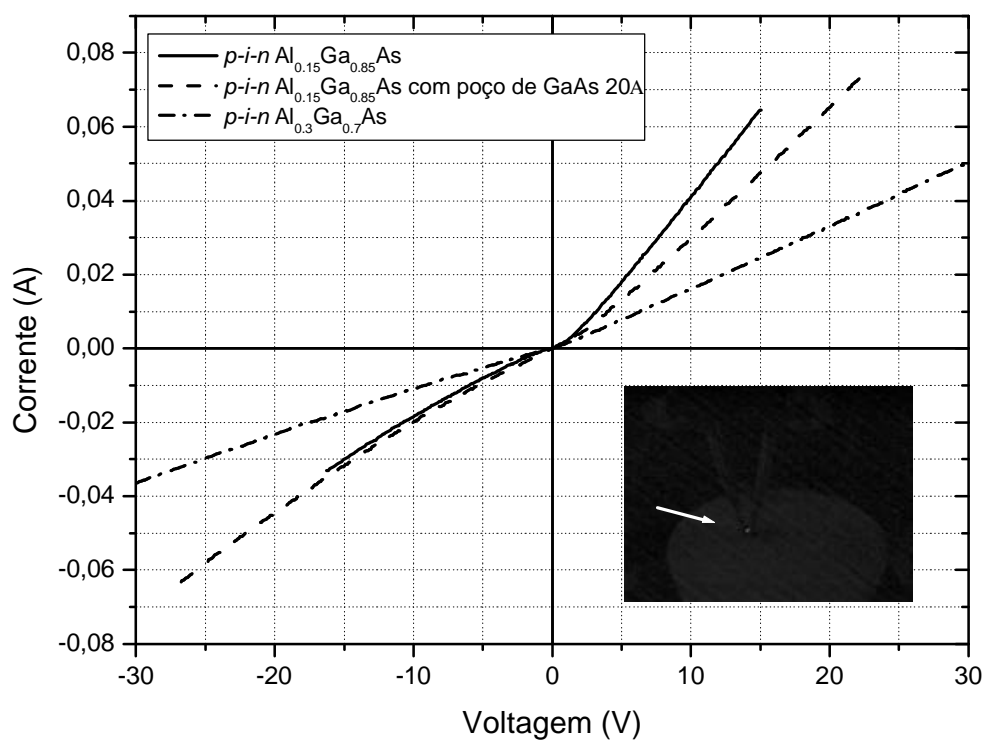


Figura 5.18 Curvas de $I \times V$ para dispositivos $p-i-n$ a base de AlGaAs. No detalhe do gráfico podemos observar a emissão EL do dispositivo.

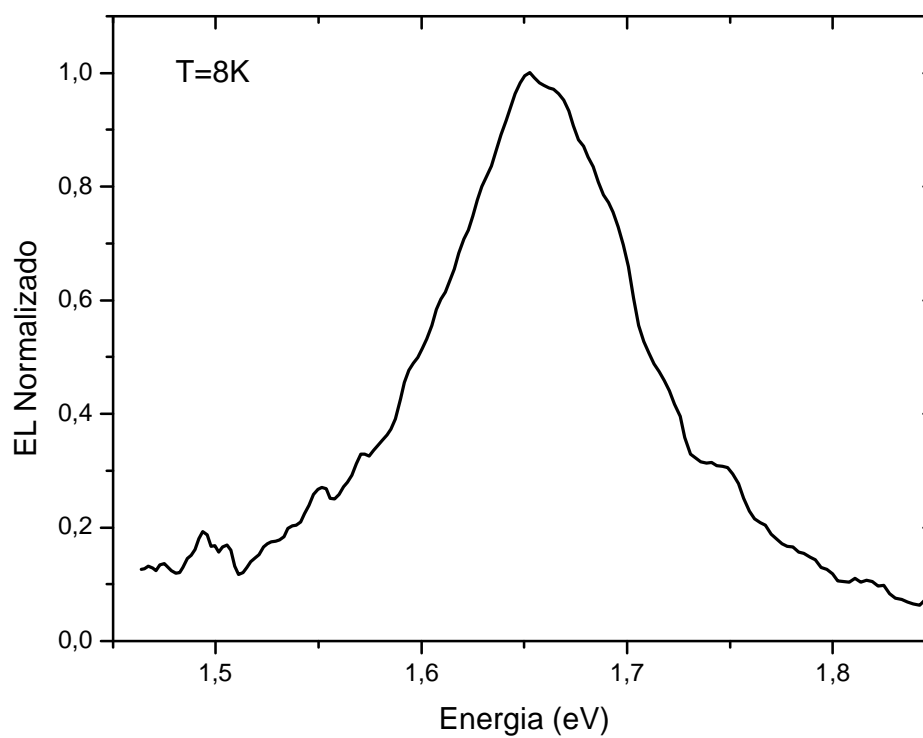


Figura 5.19 Espectro de EL para o dispositivos $p-i-n$ a base de $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$.

Foi feita uma comparação entre as eficiências de emissão para os dispositivos com a liga de $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$, mostrada no gráfico da figura 5.20.

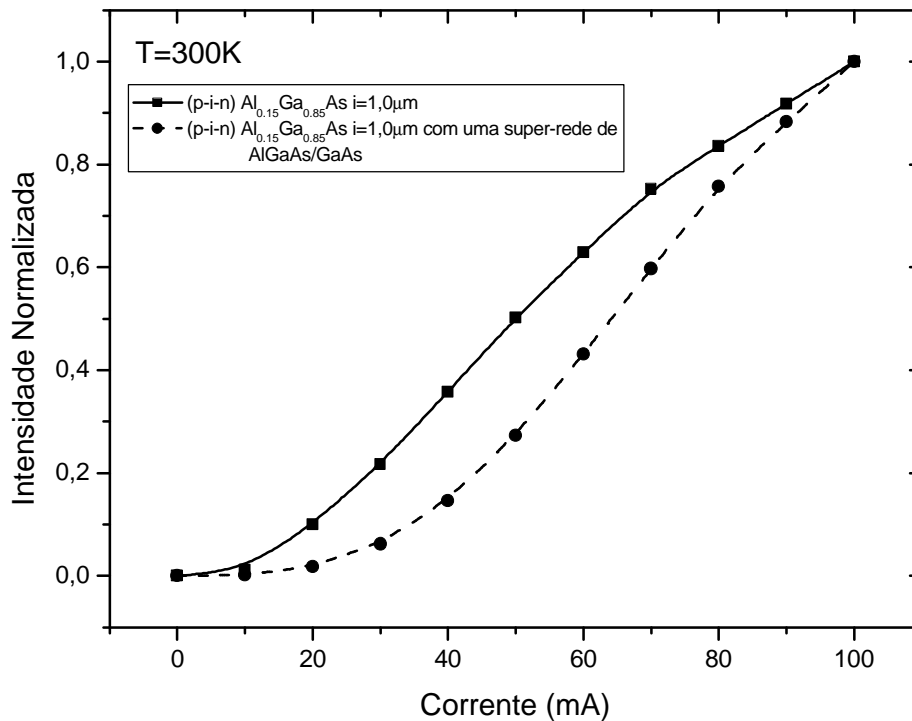


Figura 5.20 Espectro de EL para o dispositivos $p-i-n$ a base de $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$.

A presença da super-rede na região intrínseca diminui a eficiência do dispositivo, comportamento este similar ao do dispositivo com poços de InGaAs.

6. Capítulo: Conclusões e Considerações Finais

O objetivo principal deste trabalho foi o processamento de dispositivos emissores de luz (LED's), baseados em estruturas *p-i-n* obtidas a partir de filmes de GaAs e AlGaAs, crescidos pela técnica de epitaxia por feixes moleculares sobre substratos de GaAs orientados nos planos (311)A e (211)A. Nestes planos, e sob condições específicas de crescimento, o Si pode assumir tanto o caráter de doador como aceitador.

Na primeira etapa deste trabalho foram feitos estudos sobre as propriedades elétricas e ópticas de filmes de GaAs:Si, estabelecendo-se as características de incorporação do Si com função das condições de crescimento dos filmes, mais precisamente da temperatura do substrato e da razão entre os fluxos de materiais V/III. Sob certas condições de temperatura e razão de fluxos, foram obtidos filmes de GaAs:Si com concentrações de portadores da ordem de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Os filmes com caráter *n* apresentam uma alta compensação devido a dificuldade do Si ativar-se no sítio do Ga nas superfícies (311)A e (211)A. Esta ativação só é possível a baixas temperaturas de crescimento e altas razões V/III, devido a uma transição na morfologia das ligações pendentes na superfície. Sob estas condições é gerada uma quantidade grande de defeitos no filme, como pode ser observado pelos largos espectros de Fotoluminescência apresentados no capítulo 4 deste trabalho. Já os filmes com características *p* apresentam propriedades satisfatórias.

Os dispositivos *p-i-n* a base de GaAs, processados a partir da metodologia descrita no capítulo 3, apresentaram uma boa eficiência de emissão óptica. Foram observadas perdas ôhmicas através das curvas de $I \times V$, em parte relacionadas com a metodologia de processamento da estrutura e em parte devida à própria natureza da formação da junção nas superfícies (311)A e (211)A. Os dispositivos fabricados com filmes de AlGaAs apresentaram uma eficiência bem baixa, quando comparados com os de GaAs. Em parte devido ao próprio fato de se não conseguir camadas dopadas de boa qualidade, originando camadas altamente compensadas e consequentemente com uma resistência muito alta.

Nos dispositivos *p-i-n* de GaAs foi introduzida uma estrutura de $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}$, sob a forma de múltiplos poços quânticos, com o objetivo de estreitar a largura da emissão óptica e possibilitar o deslocamento do pico de emissão. Este fato foi demonstrado e o dispositivo apresentou uma eficiência comparável com seu equivalente, sem a heteroestrutura. Foi observado que o espectro de EL deste dispositivo varia com a corrente aplicada. Parte deste comportamento pode ser explicada pelo aquecimento do dispositivo. Sob correntes elevadas foi possível observar um pico de emissão que foi atribuído à emissão do estado fundamental do poço quântico.

A medida da eficiência quântica dos dispositivos foi estimada a partir de curvas de Intensidade como função da corrente.

A superfície (311)A mostrou-se a mais adequada para o crescimento de estruturas *p-i-n* utilizando somente o Si como dopante.

O trabalho realizado abre a possibilidade de realização de novas investigações, assim como a determinação de parâmetros dos dispositivos tais como: tempo de vida, novas formas geométricas e a diminuição do tamanho dos contatos (utilizando-se metais evaporados e máscaras).

7. Referências Bibliográficas

- ¹ JOHNSON, S. Led's – An overview of the state of the art in technology and application. In: LIGHT RIGHT CONFERENCE 5, 2002, Nice, France. **Proceedings**. p. 1-6. Disponível em: <http://eetd.lbl.gov/btp/pub/LGpub.html> . Acesso em: 28 nov. 2003.
- ² PERRY, T.S. Red Hot, **IEE Spectrum online**, Disponível em: <http://www.spectrum.ieee.org/WEBONLY/publicfeature/jun03/med.html>. Acesso em: 28 nov. 2003.
- ³ BIERMAN , A. LEDs: From Indicators to Illumination?. **Lighting Futures**, v.3, n. 4, 1998. Disponível em: < <http://www.lrc.rpi.edu/Futures/LF-LEDs/index.html>> .Acesso em: 28 nov. 2003.
- ⁴ CASEY Jr, H. C. **Devices for Integrated Circuits: Silicon and III-V Compound Semiconductors**, Wiley, 1999. 518 p.
- ⁵ STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. **Solid State Electronic Devices**, Prentice Hall, 2000. 558p.
- ⁶ LEHOVEC, K.; ACCARDO, C. A.; JAMGOCHIAN E. Injected Light Emission of Silicon Carbide Crystals. **Physical Review**, v.83, p. 603-607, 1951.
- ⁷ WOLFF, G. A.; HEBERT, R. A.; BRODER, J. D. Electroluminescence of Ga.P. **Physical Review**, v.100, p.1144-1145, 1955.
- ⁸ SINGH, J. **Semiconductor Optoeletronis Physics and Technology**, McGraw-Hill, 1995.
- ⁹ HALL, R. N. Electron-Hole Recombination in Germanium; **Physical Review**. v.87, p. 387, 1952.
- ¹⁰ SHOCKLEY, W.; RED, W. T. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons; **Physical Review**, v. 87, p. 835- 842, 1952
- ¹¹ WOOD, D. **Optoeletronic Semiconductor Devices**, Prentice-Hall, 1994, 564 p.
- ¹² WILSON, J.; HAWKES, J. **Optoeletronics: an introduction**, Prentice Hall, Third Edition, 1998, 559 p.
- ¹³ 2ND CIE EXPERT SYMPOSIUM ON LED MEASUREMENT, 2001, **Development of White LED's in Japan**, Gaithersburg, Maryland, USA, 2001.
- ¹⁴ CHO, A. Y.; ARTHUR, J.R. **Prog. Solid State Che.**, v.10, p.157-?, 1975.
- ¹⁵ PLOOG, K.; FREYHARDT, H. C. **Crystal Growth Properties and Applications**. Springer, Berlin, p. 73-?, 1980.
- ¹⁶ BORRERO, Pedro Pablo González. **Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos naturais de InAs e In0.5Ga0.5As sobre diferentes orientações cristalográficas do substrato de GaAs**.

São Carlos, 1998, 155 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- ¹⁷ GÜNTHER, K. G. Z. **Naturforsch.** v.13a, p.1081-?, 1958.
- ¹⁸ DAVEY, J. E., PANKEY, T. Epitaxial GaAs Films Deposited by Vacuum Evaporation. **Journal Applied Physics** v. 39, p. 1941-1948, 1968.
- ¹⁹ HERMAN, M. A.; SITTER, H. **Molecular Beam Epitaxy**, v. 7, Springer-Verlag, 1989.
- ²⁰ MATTHEWS, J. W. **Epitaxial Growth Part A**, Academic Press, 1975.
- ²¹ SUEMATSU, Y.; ADAMS, A.R. **Handbook of Semiconductor Lasers and Photonic Integrated Circuits**, London: Chapman and Hall, 1994.
- ²² SUEMATSU, Y., ADAMS, A.R. **Handbook of Semiconductor Lasers and Photonic Integrated Circuits**, London: Chapman and Hall, 1994.
- ²³ LEE, B. et al. **J. Cryst. Growth**, v. 96, n.1, p. 27-39, 1989.
- ²⁴ 10TH INTERN. SYMP. ON GAAS AND RELATED COMPOUNDS T.S Low, B.J. Skromme and G.E. Stilman, in: Proc., Albuquerque, NM, 1982, Inst. Phys. Conf. Ser. 65, Ed. G. E. Stillman (Inst. Phys., London-Bristol, 1983) p. 515.
- ²⁵ METZE, G.M. et al. Dependence of the electrical characteristics of heavily Ge-doped GaAs on molecular beam epitaxy growth parameters. **Applied Physics Letters**, v. 37, p. 165-167, 1985.
- ²⁶ MALIK, R.J. et al. Carbon doping in molecular beam epitaxy of GaAs from a heated graphite filament. **Applied Physics Letters**, v. 53, p. 2661-2663, 1988.
- ²⁷ HOKE, W. E. et al. Carbon doping of MBE GaAs and Ga_{0.7}Al_{0.3}As films using a graphite filament. **J. Cryst. Growth**, v.111, p. 269-273, 1991.
- ²⁸ AGAWA, K. et al. Electrical properties of heavily Si-doped (311)A GaAs grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 65, p. 1171-1173, 1994.
- ²⁹ CHAI, Y. G.; CHOW, R.; WOOD, C. E. C. The effect of growth conditions on Si incorporation in molecular beam epitaxial GaAs. **Applied Physics Letters**, v.39, p. 800-803, 1981.
- ³⁰ OKANO, Y. Incorporation behavior of Si Atoms in the molecular beam epitaxial growth of GaAs on misoriented (111)A substrates. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 29, p. L 1357-L 1359, 1990.
- ³¹ WANG, W.I. et al. Crystal orientation dependence of silicon doping in molecular beam epitaxial AlGaAs/GaAs heterostructures. **Applied Physics Letters** v. 47 n. 8, p. 826-828, 1985.
- ³² NÖTZEL, R. et al. Semiconductor quantum-wire structures directly grown on high-index surfaces. **Phys. Rev. B**, v. 45, p. 3507-3515, 1992.
- ³³ OHACHI, J. et al. MBE growth of AlGaAs/GaAs heterostructure and silicon doping on GaAs(n11)A (n = 1-4) substrates. **J. Cryst. Growth**, v.201/202 pg. 226-231, 1999.
- ³⁴ OHACHI, J. et al. Arsenic vapor pressure dependence of surface morphology and silicon doping in molecular beam epitaxial grown GaAs (n11)A (n = 1-4) substrates. **Microelectronic Journal**, v. 30, p. 471-476, 1999.
- ³⁵ PAVESI, L.; HENINI, M.; JOHNSTON, D. *Appl. Phys. Lett.* V. 66, n. 21, p. 2846-2848, 1995.

-
- ³⁶ KAN, A. Atomic geometries of zincblende compound semiconductor surfaces: similarities in surface rehybridizations. **Surface Sci.** v. 168 n. 1, 1986.
- ³⁷ BORGS, G. et al. Band-gap narrowing in highly doped *n*- and *p*-type GaAs studied by photoluminescence spectroscopy. **Journal Applied Physics.** v.66, p. 4381-4386, 1989.
- ³⁸ BIREY, H.; SITES J. Radiative transitions induced in gallium arsenide by modest heat treatment. **Journal Applied Physics.** v. 51, p. 619-624, 1980.
- ³⁹ PAVESI, L.; GUZZI, M. Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys. **J. Appl. Phys.** v. 75, p. 4779-4842, 1994.
- ⁴⁰ PAVESI, L. et al. **J. Appl. Phys.** v. 64, n. 7, R65, 1988.
- ⁴¹ HAUFE, A. et al. The luminescence lineshape of highly doped direct-gap III-V compounds. **J. Phys. C.: Solid State Phys.** v. 21, p. 2951-?, 1988.
- ⁴² MAHAN, G.D. Excitons in Degenerate Semiconductors. **Physical Review.** v.153, p. 882-889, 1967.
- ⁴³ BOGARDUS, E.H.; BEBB, H.B. Bound-Exciton, Free-Exciton, Band-Acceptor, Donor-Acceptor, and Auger Recombination in GaAs. **Physical Review** v.176, p. 993-1002, 1968.
- ⁴⁴ BARAFF, G.A.; SCHLUTTER, M. Binding and formation energies of native defect pairs in GaAs. **Phys. Rev. B**, v. 33, p. 7346-7348, 1986.