

CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES III-V:
DESCONTINUIDADE DE BANDAS E POÇOS QUANTICOS.

MARIA SALETE SARTORIO LOURAL

ORIENTADOR

Prof. Dr. MARIO TOSI FURTADO

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida pela aluna Maria Satele Sartório Loural e aprovada pela comissão julgadora.

18/7/91

Mario Tosi Furtado

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb
Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,
para obtenção do Título de Doutor em Ciências.
Julho de 1991.

CM00013734-9

UNIDADE	UF
N.º CHAMADA	T/UNICAMP HD
	L933C
V.	
TOMBO	14356 M
PRCC	303/91
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PRECO	CRB 8000 ~
DATA	22-8-91
N.º CPD	

M

07

I. FÍSICA - UNICAMP	
n.º	
n.º	
	TD/825
23/01/92	

A meus pais, Julio e Helena.

A Claudio e Marcelo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Mario Tosi Furtado pela competência, dedicação, estímulo e amizade com que me orientou ao longo de todo este trabalho.

Aos Profs. Mauro Monteiro de Carvalho e Luiz Eduardo Oliveira, do IFGW/UNICAMP, pelas discussões e sugestões durante a redação da tese e ao Prof. Marcio de Araújo Pudensi, pela orientação de programa.

Ao CPqD-Telebrás, na pessoa do pesquisador Antonio Carlos Bordeaux Rego, Coordenador de Áreas de Dispositivos Optoeletrônicos, que proporcionou os recursos para a realização deste trabalho. Aos pesquisadores Antonio de Campos Sachs, Pei Jen Shieh e Marco Antonio Sacilotti, responsáveis pelo crescimento das amostras, pelas discussões e cooperação no sentido de se obter os resultados desejados e ao pesquisador Aldionso Marques Machado, pelas discussões sobre a técnica de MOVPE. Aos técnicos de crescimento Hélio Gazetta e Luciano Horiuchi e aos demais membros do CPqD que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Grupo de Cristalografia, pelas medidas de difração de raios-X e ao Grupo de Física de Superfícies do IFGW/UNICAMP, pelas medidas de Espectroscopia Auger em InGaAs/InP.

Ao CNET-Laboratoire de Bagneux, França, onde foram realizadas as medidas de Espectroscopia Auger em GaAs/GaAlAs e SIMS e à Universidade Carnegie Mellon, USA, onde foi realizada a micrografia eletrônica de transmissão.

Ao Programa RHAE - CNPq e ao Instituto de Microeletrônica do Centro Tecnológico para Informática, na pessoa do Prof. Carlos Ignacio Zamitti Mammana que me deram apoio para continuar em atividades de pesquisa e desenvolvimento. À Profa. Alaide Pellegrini Mammana, coordenadora do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento de Cristal Líquido do IM/CTI, que tanto me encorajou, incentivando-me e proporcionando as condições para concluir e redigir esta tese. A todos os colegas do IM/CTI, em particular ao desenhista Sergio Antonio Hercoli que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Claudio, pelas discussões, sugestões e incansáveis leituras da tese.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo sistemático de duas propriedades de compostos III-V que são de grande interesse tanto para a Física de Semicondutores como de Dispositivos: descontinuidade de bandas em heterojunções (HJs) isotipo crescidas por LPE e propriedades ópticas de poços quânticos crescidos por MOVPE.

Utilizando pela primeira vez a técnica de C-V eletroquímico para medida de perfil de portadores, calculamos as descontinuidades na banda de condução (ΔE_c) em HJs e determinamos a razão entre ΔE_c e ΔE_g , a diferença entre as bandas proibidas dos dois materiais da HJ. Em HJs $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$, onde pela primeira vez se variou a composição da camada de banda proibida menor, com $0 \leq x \leq 0,21$, mantendo-se y em torno de 0,42, encontramos o valor $\Delta E_c/\Delta E_g = 0,6$ independente de x . A relação $\Delta E_c/\Delta E_g$ também foi medida para $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$ resultando num valor de 0,36.

Poços quânticos de GaAs/GaAlAs com diferentes alturas de barreira crescidos por MOVPE foram caracterizados por fotoluminescência a 77K e foi desenvolvido um método para a determinação da gradualidade de interfaces em tais heteroestruturas. Utilizando a aproximação da função envelope, calculamos as curvas teóricas de comprimento de onda em função da largura do poço ($\lambda \times L_z$) correspondentes à recombinação entre os níveis de mais baixa energia para poços perfeitamente retangulares. A partir do afastamento dos pontos experimentais da curva teórica determinamos as gradualidades de interfaces que melhor descreveram os pontos experimentais. Os cálculos foram feitos resolvendo-se a Equação de Schroedinger por métodos numéricos. Os resultados mostraram que a gradualidade é função da fração de Al na barreira, aumentando com esta. Esse método é muito preciso, ficando a resolução limitada à incerteza na velocidade de crescimento. Poços de InGaAs/InP e InGaAs/InGaAlAs também foram investigados sendo que os últimos se mostraram mais eficientes porque não envolvem as dificuldades inerentes dos primeiros devidas à troca de hidretos nas interfaces.

Uma extensão deste método foi feita para o estudo de desordem induzida por difusão de Zn e temperatura em estruturas pseudomórficas de InGaAs/GaAs. Os coeficientes de interdifusão In-Ga para diferentes condições de difusão de Zn foram determinados usando o mesmo método descrito para poços de GaAs/GaAlAs.

ABSTRACT

In this work, we present a systematic study of two properties of III-V compounds heterostructures which are of great interest to Semiconductor and Device Physics: band offsets in isotype heterojunctions (HJs) grown by LPE and optical properties of MOVPE grown quantum wells.

Using for the first time the technique of electrochemical C-V profiling, we measured the conduction band discontinuities (ΔE_c) in HJs and determined the ratio between ΔE_c and ΔE_g , the difference between the two HJs band gaps. We found $\Delta E_c / \Delta E_g$ to be 0.6 in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$, for x between 0 and 0.21, keeping y around 0.42. These are the first results in samples where the composition of the smaller band gap layer was varied. We also found $\Delta E_c / \Delta E_g$ to be 0.36 for $\text{In}_{0.59}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$.

We also characterized MOVPE grown GaAlAs/GaAs quantum wells by photoluminescence at 77K, varying the confining barrier height, and developed a method for determining interface grading in such heterostructures. Using the envelope function approximation, we calculated theoretical curves Wavelength versus Well Width ($\lambda \times L_z$) corresponding to the recombination between the lowest energy levels in an ideally perfect well. The departure of the experimental curves from the theoretical one allowed us to determine the interface grading that best describes the experimental points. Calculations were made by solving the Schroedinger equation by simple numerical methods. Grading determination was shown to increase with the Al content in the barrier. The method is very precise, limited only by the uncertainty in the growth rate. InGaAs/InP and InGaAs/InGaAlAs wells were also investigated and the latter had been shown more efficient because the former involves difficulties in hydride changes at the interfaces.

An extension of this method was successfully applied to the study of Ga-In disorder in InGaAs/GaAs pseudomorphic structures, enhanced by Zn doping and heat treatment. In-Ga interdiffusion coefficients for different Zn diffusion conditions were determined using this characterization method.

ÍNDICE

	Página
Capítulo 1) Introdução.....	1
Capítulo 2) Conceitos e propriedades relevantes dos semicondutores III-V e das heteroestruturas estudadas.....	6
2.1) Estrutura cristalina.....	6
2.2) Estrutura de bandas.....	9
2.3) Densidade de estados e nível de Fermi.....	15
2.4) Heterojunções.....	17
Capítulo 3) Descontinuidade de bandas em heterojunções.....	23
3.1) Introdução.....	23
3.2) Medidas C-V em semicondutores e heteroestruturas..	27
3.3) Medida de ΔE_c a partir do perfil da concentração de portadores.....	30
Capítulo 4) Poços Quânticos.....	35
4.1) Introdução.....	35
4.2) Aproximação da função envelope.....	35
4.3) Autovalores de um poço quântico de GaAs/GaAlAs....	40
4.4) Solução numérica para poços graduais.....	43
4.5) Aplicação a poços quânticos de InGaAs/InP.....	50
4.6) Aplicações a poços de InGaAs/InGaAlAs/InAlAs/InP..	50
4.7) Aplicações a estruturas descasadas InGaAs/GaAs....	51
Capítulo 5) Técnicas Experimentais.....	56
5.1) C-V eletroquímico.....	56
5.2) Fotoluminescência.....	63
Capítulo 6) Principais Características dos Materiais Estudados..	70
6.1) As técnicas de crescimento.....	70
6.2) Principais características das camadas de GaAs e GaAlAs.....	74
6.3) Principais características das camadas de InGaAs/InP.....	76
6.4) Principais características das ligas InAlAs/InGaAlAs/InGaAs/InP.....	80

Capítulo 7) Resultados: Descontinuidade de Bandas em Heterojunções Isotipo.....	84
7.1) Resumo.....	84
7.2) Principais resultados para $Ga_{1-x}Al_xAs/Ga_{1-y}Al_yAs$..	86
7.3) Resultados de descontinuidade de bandas para InGaAs/InP.....	95
Capítulo 8) Resultados: Fotoluminescência de Poços Quânticos....	98
8.1) Introdução.....	98
8.2) Poços quânticos de GaAs/GaAlAs.....	99
8.3) Poços quânticos de InGaAs/InP.....	135
8.4) Poços quânticos de InGaAs/InGaAlAs.....	141
Capítulo 9) Interdifusão de Ga-In Induzida por Dopante e Temperatura.....	146
9.1) Estruturas pseudomórficas de InGaAs/GaAs.....	146
9.2) Interdifusão In-Ga ativada por difusão de Zn e tratamento térmico.....	147
Capítulo 10) Conclusão.....	159
Referências.....	163

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos vinte anos vários dispositivos empregando heterojunções de semicondutores compostos vêm sendo pesquisados e alguns deles já são empregados comercialmente. Em particular para telecomunicações, o advento dos lasers semicondutores de heteroestrutura dupla⁽¹⁾ foi de extrema importância porque permitiu a sua operação à temperatura ambiente. Além disso, os novos materiais e ligas de semicondutores III-V permitem a operação dos lasers em vários comprimentos de onda que podem ser ajustados às janelas do meio de transmissão, a fibra óptica.

Por outro lado, enquanto os detetores de Si cobrem a região de 800nm a 850nm, dos lasers de GaAs/GaAlAs, há necessidade também de detetores para a região dos mínimos da fibra em 1300nm e 1550nm. Portanto, juntamente com os lasers de longo comprimento de onda como os de InGaAsP/InP, novos detetores foram desenvolvidos, baseados no InGaAs crescido com o mesmo parâmetro de rede sobre o InP^(2,3), com banda proibida correspondente a 1656nm.

Mais recentemente, transistores bipolares de heterojunção (HBTs)^(4,5,6) e transistores de alta mobilidade eletrônica (HEMTs)⁽⁷⁾ começaram a surgir a par do aperfeiçoamento das heteroestruturas no que diz respeito a interfaces abruptas e perfeitas. Heterointerfaces com tais qualidades só se tornaram possíveis com o desenvolvimento das técnicas de crescimento epitaxial por fase de vapor a partir de organometálicos (MOVPE) e epitaxia por feixe molecular (MBE).

Essas técnicas ampliaram as potencialidades dos dispositivos de heterojunção, possibilitando o crescimento controlado de camadas ultra-finas, da ordem de grandeza do raio de Bohr. Essas camadas confinadas por outras, de um semicondutor de maior banda proibida, formam estruturas bidimensionais que passam a apresentar efeitos quânticos. Apresentam níveis discretos de energia como poços quânticos de barreira finita e, conseqüentemente, as propriedades dos dispositivos construídos a partir dessas heteroestruturas serão modificadas com relação às dos dispositivos com camadas volumétricas.

Várias dessas propriedades tornaram os lasers de poços quânticos atraentes para aplicação em telecomunicações. A alta

eficiência de captura de portadores apresentada por estruturas quânticas provoca uma redução da densidade de corrente limiar desses lasers com relação aos convencionais. Além disso, devido às densidades de estados discretas para as bandas de condução e de valência, exibem também menor dependência com a temperatura (alto valor de T_0), menor variação do pico de emissão com a modulação (menor "chirping") e forte tendência a apresentar emissão monomodo longitudinal.

Este trabalho foi realizado num grupo de dispositivos optoeletrônicos voltado para aplicação em telecomunicações dentro de um centro de pesquisa e desenvolvimento. O interesse principal deste grupo é em lasers e fotodetetores de semicondutores de compostos III-V para aplicação em comunicações ópticas. Com esta finalidade, são desenvolvidos em seus laboratórios:

- .lasers de heteroestrutura dupla de GaAs/GaAlAs, para 850nm,
 - .lasers de heteroestrutura dupla de InGaAsP/InP, para 1300 e 1550nm,
 - .fotodetetores de InGaAs/InP,
 - .novos materiais, como GaAlInAs/InAlAs, para dispositivos de longo comprimento de onda, na mesma região do InGaAsP/InP,
 - .lasers de poços quânticos,
- entre outros materiais e dispositivos.

O bom desempenho e a confiabilidade dos dispositivos depende fundamentalmente das características dos materiais e heteroestruturas crescidas em cada reator, seja de crescimento epitaxial a partir da fase líquida (LPE) ou da fase de vapor (MOVPE), em termos de pureza das camadas, qualidade das interfaces, uniformidade e repetibilidade de crescimento. Há, portanto, necessidade de se aplicar conceitos básicos da Física do Estado Sólido e da Física de Semicondutores com a finalidade de caracterizar e otimizar os materiais e as heteroestruturas provenientes do reator de crescimento que vai dar origem aos dispositivos.

Dentro deste contexto, foram desenvolvidas técnicas simples de caracterização que possam fornecer, da maneira mais completa possível, as informações necessárias para caracterização e otimização dos reatores.

Dentre as várias propriedades das heteroestruturas que são caracterizadas, foram escolhidas para a realização deste trabalho

duas das mais importantes dentro da Física de Dispositivos e também da Física de Semicondutores:

- 1) Descontinuidade de bandas em heterojunções isotipo.
- 2) Propriedades ópticas de poços quânticos crescidos por MOVPE.

A origem das descontinuidades das bandas nas interfaces de heterojunções entre dois materiais está na formação de cargas de dipolo na interface devidas à transferência de cargas entre eles. Essa transferência de cargas é representada por variações abruptas da densidade de portadores na vizinhança da interface. A medida do perfil de portadores pode fornecer o valor para a descontinuidade de bandas característica entre dois materiais.

A técnica Capacitância x Voltagem (C-V) é bastante conhecida para a determinação do perfil de portadores em semicondutores, medido a partir da variação da tensão reversa aplicada a uma barreira Schottky formada entre uma camada metálica e o semicondutor.

Neste trabalho utilizamos pela primeira vez a técnica de C-V eletroquímico⁽⁸⁾ para a determinação do perfil da concentração de portadores em heterojunções isotipo de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$, para $0 \leq x \leq 0,21$ e $y \cong 0,42$ e de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$. O C-V eletroquímico consiste de medidas de C-V convencional, onde o metal é substituído por uma solução eletrolítica para formar a barreira Schottky e, na ausência de correntes, permite a determinação da concentração de portadores $n(x)$ num ponto a uma distância x da barreira. A passagem de corrente entre o eletrólito e o semicondutor vai provocar uma dissolução anódica do material, permitindo que se realize a sequência completa de medidas C-V em função da região depletada somada à profundidade atacada para se traçar o perfil de portadores da heterojunção sem a necessidade de se aumentar a tensão aplicada.

A partir dos perfis, a descontinuidade ΔE_c na banda de condução para as heterojunções já citadas é calculada utilizando o método de Kroemer⁽⁹⁾. Mostramos que a relação $\Delta E_c / \Delta E_g$ obtida para $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$, onde ΔE_g é a diferença entre as bandas proibidas dos dois materiais, apresenta resultados muito próximos aos mais bem aceitos para GaAs/GaAlAs atualmente, desde Miller e colaboradores⁽¹⁰⁾. No nosso trabalho^(11,12) variamos pela primeira vez a composição da camada de banda proibida menor desde 0% a 21%

e mostramos que a relação 0,6 permanece. Para as heterojunções InGaAs/InP, obtivemos resultados em torno de $0,36^{(12)}$, muito próximos dos de Forrest e outros⁽¹³⁾, de medidas por C-V convencional.

Os valores de descontinuidade das bandas de condução e de valência são muito importantes para projeto de dispositivos fotônicos e eletrônicos assim como para o cálculo dos níveis permitidos em estruturas quânticas.

A fotoluminescência é uma técnica reconhecidamente, de grande precisão na determinação da energia de transição entre níveis permitidos de um material, em particular entre níveis quânticos de estruturas bidimensionais. A diferença entre os picos de emissão correspondentes à recombinação entre os extremos das bandas de condução e de valência de um material volumétrico, correspondente à banda proibida do material, E_g , e da estrutura quântica, correspondente a $E_g + E_{1e} + E_{1bp}$, entre os níveis de mais baixa energia permitidos para elétrons e buracos pesados, permite a determinação de $E_{1e} + E_{1bp}$ com precisão melhor que 0,5meV. No entanto, nunca se utilizou a fotoluminescência para um estudo sistemático do comportamento de poços quânticos característicos de um reator de crescimento.

Neste trabalho é feito pela primeira vez um estudo sistemático para a estimativa da gradualidade de interfaces em poços quânticos crescidos em um reator MOVPE por medidas de fotoluminescência. Os picos de emissão correspondentes aos níveis quânticos em poços múltiplos de GaAs/GaAlAs são mostrados com a finalidade de comparar o comportamento desses poços com relação ao esperado da teoria de poços retangulares perfeitos. A partir do afastamento da curva experimental em relação à teórica, é estabelecido um método de caracterização de gradualidade das interfaces reais. A solução numérica para a Equação de Schroedinger adimensional é utilizada para o cálculo de poços com barreiras graduais com a finalidade de ajustar a melhor gradualidade aos resultados experimentais. Os resultados indicam uma dependência da gradualidade com a fração de Al na barreira, aumentando de acordo com o aumento da barreira. A precisão obtida nas medidas é melhor que em medidas diretas de perfil como Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) ou Espectroscopia de Massa de Ions Secundários (SIMS).

A par do estudo de gradualidade, são feitos estudos de

uniformidade, repetibilidade e controle de velocidade de crescimento. Resultados para estruturas quânticas de InGaAs/InP e InGaAs/InGaAlAs também são mostrados.

Uma extensão do cálculo de poços graduais é feita para estruturas pseudomórficas de InGaAs/GaAs com gradualidade provocada por interdifusão de Ga-In induzida por difusão de Zn e temperatura. Estudos de difusão induzida por Zn nessas estruturas também são apresentadas pela primeira vez. Os cálculos do comprimento de difusão, que caracteriza a gradualidade dos poços após a interdifusão, fornecem os valores do coeficiente de difusão para várias profundidades de difusão de Zn.

No capítulo 2 é feito um resumo das propriedades dos semicondutores e das constantes físicas para os materiais utilizados neste trabalho. O modelo de Kroemer para medidas de descontinuidade de bandas em heteroestruturas isotipo e os princípios de medidas C-V para obtenção de perfil de portadores são mostrados no capítulo 3. A teoria utilizada para os cálculos dos níveis dos poços quânticos retangulares e graduais se encontra no capítulo 4.

As técnicas experimentais de C-V eletroquímico e de fotoluminescência utilizadas neste trabalho estão descritas no capítulo 5.

O capítulo 6 descreve resumidamente as técnicas de crescimento utilizadas para a preparação das amostras estudadas e as principais características das amostras volumétricas crescidas em cada reator.

Os capítulos 7, 8 e 9 estão reservados aos resultados. No capítulo 7 estão os resultados de descontinuidade de bandas para $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$, com x variando de 0 a 0,21 e $y \cong 0,42$, e para $\text{In}_{0,59}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$. Resultados da caracterização por fotoluminescência dos poços quânticos crescidos no reator MOVPE estudado neste trabalho estão no capítulo 8 e, no capítulo 9, o estudo de interdifusão Ga-In em poços de InGaAs/GaAs crescidos neste mesmo reator, induzida por difusão de Zn e temperatura.

Finalmente, a conclusão com o resumo dos principais resultados é apresentada no capítulo 10.

CONCEITOS E PROPRIEDADES RELEVANTES DOS SEMICONDUTORES III-V
E DAS HETEROESTRUTURAS ESTUDADAS

Neste capítulo será feita uma recapitulação dos principais conceitos da Física de Semicondutores e das propriedades relevantes dos materiais estudados neste trabalho. Serão abordados os conceitos de estrutura cristalina, estrutura de bandas, densidade de estados e estatística de ocupação, mencionando os valores da literatura para as diversas propriedades dos compostos e ligas em questão.

Serão também apresentadas propriedades de heteroestruturas formadas com estes compostos. Estas heteroestruturas serão estudadas nos capítulos seguintes com dois enfoques: descontinuidade de bandas em heterojunções isotipo e estruturas quânticas.

2.1) Estrutura Cristalina.

A estrutura cristalina dos semicondutores III-V e das ligas aqui apresentados é semelhante à estrutura do diamante, com dois átomos diferentes na rede, o que faz com que os compostos III-V não apresentem simetria de inversão.

A estrutura de compostos binários como a de GaAs ou de InP é constituída basicamente por uma rede cúbica de face centrada (fcc) formada por átomos do grupo III (Ga ou In) na qual está imersa uma outra rede fcc formada de átomos do grupo V (As ou P), deslocada da primeira de $1/4$ da diagonal do cubo. A figura 2.1-1 mostra a estrutura cristalina para o GaAs.

Por causa da natureza polar dos cristais, nas ligas ternárias e quaternárias desses compostos há mistura apenas dos elementos III numa sub-rede e dos elementos V na outra sub-rede. No caso do InGaAsP, por exemplo, uma rede é constituída por mistura de In e Ga e outra por mistura de As e P. No caso do GaAlAs, uma rede é constituída por átomos de Ga e Al e outra apenas por átomos de As.

O parâmetro de rede do GaAs à temperatura ambiente é $5,65325 \text{ \AA}^{(1)}$. Para o InP este valor é de $5,8694 \text{ \AA}^{(2)}$. O parâmetro de rede do $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ difere pouco do parâmetro de rede do GaAs (menos que 0,1%) para qualquer fração de Al na liga. O $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$

só pode ser crescido casado sobre o InP, isto é, com o mesmo parâmetro de rede, para $x = 0,467$ e o $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ pode crescer casado sobre o InP quando a relação $y \cong 2,2x$ for obedecida. O $(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ é casado com o InP para qualquer valor de x , $0 \leq x \leq 1$.

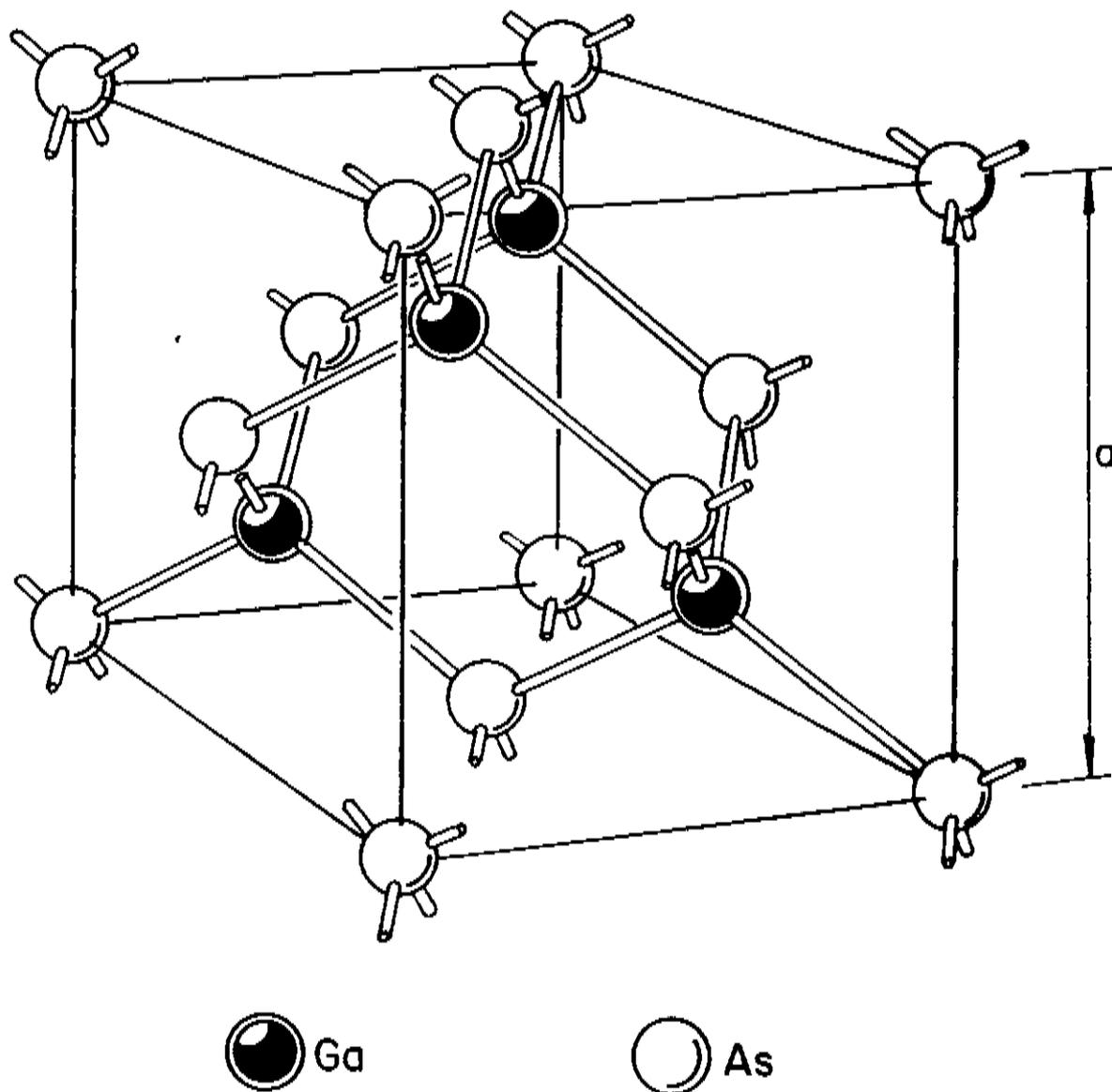


Fig. 2.1-1 Estrutura cristalina do GaAs⁽¹⁾.

Defeitos ou desordem na rede introduzem variações desprezíveis no parâmetro de rede, portanto dopantes ou defeitos na estrutura cristalina, como vacâncias, não introduzem nenhuma alteração neste parâmetro.

Em geral, heteroestruturas crescidas para dispositivos devem ser casadas. Estruturas descasadas produzem camadas tensionadas que apresentam grande número de defeitos e, portanto, reduzem a eficiência de recombinação radiativa ou tempo de vida dos dispositivos.

A figura 2.1-2 mostra a variação da banda proibida em função do parâmetro de rede para os semicondutores III-V e suas ligas

ternárias e quaternárias que podem ser formadas a partir deles para os materiais e ligas que serão mais utilizados neste trabalho. Neste diagrama, cada linha ligando dois binários AC e BC corresponde à linha do ternário resultante $A_{1-x}B_xC$. Uma região entre quatro binários que formam um quaternário fornece E_g em função de a para este quaternário. Por exemplo, um quaternário $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$, sendo A e B do grupo III e C e D do grupo V tem, para cada composição, ou seja, para cada valor de x e y, uma banda proibida com seu respectivo parâmetro de rede dentro desta região entre AC, AD, BC, BD. Na figura 2.1-2 está pontilhada a região do $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ entre InAs, InP, GaAs e GaP, onde a linha tracejada indica as energias de banda proibida que podem ser casadas ao InP.

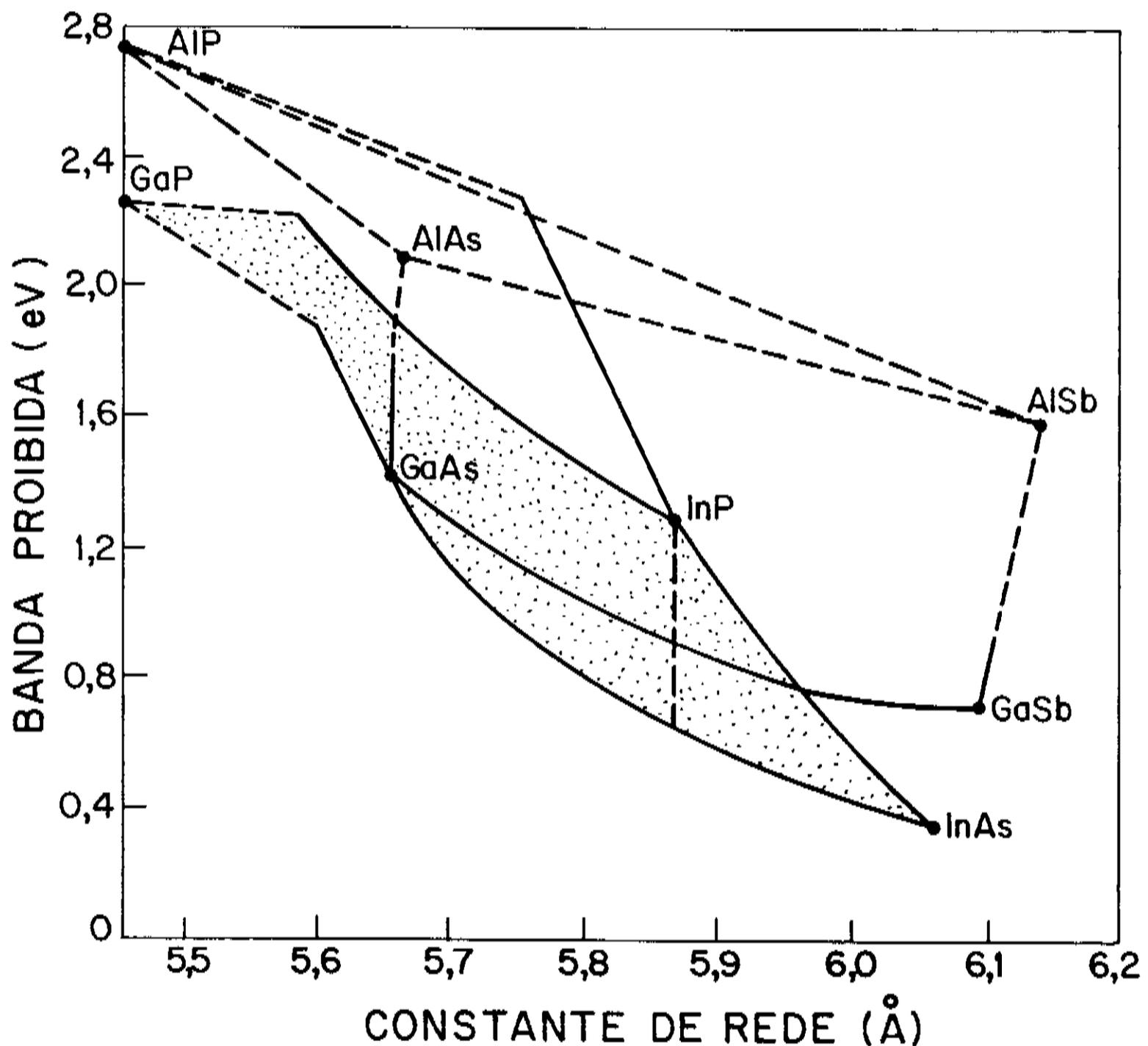


Fig. 2.1-2: Banda proibida em função do parâmetro de rede para vários compostos III-V. A linha contínua indica a liga ternária formada a partir dos binários de suas extremidades. A área pontilhada indica a região do quaternário InGaAsP, entre os quatro binários que o compõem. A linha vertical tracejada que termina no InP e está dentro da área pontilhada corresponde ao InGaAsP casado sobre o InP⁽²⁾.

2.2) Estrutura de Bandas.

A estrutura eletrônica de bandas de um semicondutor contém informações sobre uma série de parâmetros essenciais para a caracterização do material ou para o bom entendimento de dispositivos feitos a partir deste. Os mínimos de energia da banda de condução e os máximos da banda de valência, assim como as massas efetivas de elétrons e buracos, são valores fundamentais no estudo de transições radiativas e não radiativas. O conhecimento da estrutura de bandas e, principalmente, da banda proibida ("gap") de cada material, é indispensável no estudo de heterojunções.

A estrutura de bandas de um semicondutor é obtida da solução da Equação de Schroedinger para um elétron sujeito a um potencial $V(r)$. Nas vizinhanças de $k=0$, a equação de Schroedinger pode ser escrita como⁽⁹⁴⁾:

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\sigma \times \nabla V) \cdot p + \delta \mathcal{E} \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.2-1)$$

onde $V(r)$ tem a periodicidade do cristal e inclui uma média da interação elétron-elétron. O terceiro termo em 2.2-1 corresponde à interação spin-órbita e o quarto, que se torna importante apenas para átomos muito pesados, inclui a chamada velocidade de massa e os termos de Darwin⁽⁹⁴⁾.

As soluções de (2.2-1) são as funções de Bloch^(14, 94):

$$\Psi = u_{\mathbf{k}}(r) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.2-2)$$

onde $u_{\mathbf{k}}(r)$ tem a periodicidade do cristal, \mathbf{k} é o vetor de onda do momento cristalino e está na primeira zona de Brillouin.

As constantes físicas da maioria dos compostos binários já são bem conhecidas, tendo sido calculadas e medidas por vários métodos. Nas ligas ternárias e quaternárias, no entanto, esses valores nem sempre estão disponíveis, sendo necessário utilizarmos regras de interpolação para obtê-los.

De acordo com a lei de Vegard⁽²⁾, em ligas ternárias a constante de rede é geralmente uma função linear da composição entre os dois binários. Isso é em geral assumido também para os quaternários. Para a maioria dos parâmetros dos ternários e quaternários se toma a regra da interpolação linear que é

essencialmente baseada no conhecimento dos valores das constantes físicas para os compostos binários relacionados na liga. Para um ternário escrito como $A_x B_{1-x} C$, a constante física α é dada, na regra da interpolação linear, por:

$$\alpha_{AxB(1-x)C} = x \alpha_{AC} + (1-x) \alpha_{BC} \quad (2.2-3)$$

Para o quaternário $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$, a constante α é dada por:

$$\alpha_{AxB(1-x)CyD(1-y)} = y \alpha_{AxB(1-x)C} + (1-y) \alpha_{AxB(1-x)D} \quad (2.2-4)$$

Embora qualquer esquema de interpolação esteja ainda aberto a verificações experimentais, ele é muito útil desde que torna disponíveis os parâmetros do material para qualquer composição da liga.

Para a energia da banda proibida, no entanto, foi observada uma não linearidade que pode ser escrita de uma forma geral, para um composto ternário, como⁽¹⁾:

$$E_g = a + bx + cx^2 \quad (2.2-5)$$

Um quaternário com três elementos do grupo III e um do grupo V pode ser escrito como $(A_x B_{1-x})_y C_{1-y} D$ e se aplicam as mesmas regras, similarmente para um quaternário com um elemento do grupo III e três elementos do grupo V.

Os ternários mais conhecidos como $Ga_{1-x} Al_x As$ ⁽¹⁾ casado sobre o GaAs ou $In_{1-x} Ga_x As$ ⁽¹⁵⁾ casado sobre o InP já foram bastante estudados e têm seu parâmetro de rede e banda proibida em função da composição bem conhecidos, assim como o quaternário $In_{1-x} Ga_x As_y P_{1-y}$ ⁽²⁾, que são apresentados a seguir. Por outro lado, o ternário e os quaternários com alumínio casados sobre o InP de que também tratamos a seguir, são pouco conhecidos e seus parâmetros, na maioria, obtidos por interpolação linear, assim como para o InGaAs descasado sobre o GaAs.

2.2-1) GaAs - GaAlAs.

A estrutura de bandas de energia do GaAs em função do vetor de onda k está mostrada na figura 2.2-1 para duas diferentes direções do cristal: direção [100] e direção [111]. O topo da banda de valência ocorre no centro da zona de Brillouin (ponto Γ) e, na ausência de interação spin-órbita, as bandas de valência são tripla-

mente degeneradas em $k = 0$. As três bandas de valência, que têm origem nos orbitais p, correspondente ao valor do momento angular $L = 1$, são separadas pela interação spin-órbita, resultando em quatro bandas degeneradas, correspondendo a $J = 3/2$, com simetria Γ_8 e em duas outras, correspondentes a $J = 1/2$ com simetria $\Gamma_7^{(34)}$ que estão separadas de uma energia Δ do topo da banda de valência. O mínimo da banda de condução também ocorre no ponto Γ , tem a simetria Γ_6 como dos orbitais s, onde as bandas são duplamente degeneradas. O gap do GaAs, portanto, é direto e ocorre no ponto Γ . As transições de energia mínima se dão de Γ_8 para Γ_6 e vice versa por absorção ou emissão direta de fônons. Na figura 2.2-1 estão mostradas três bandas de valência e uma de condução, todas duplamente degeneradas pelo spin. Essa degenerescência não será relevante para nossos propósitos dentro deste trabalho e, daqui para frente, os cálculos e a nomenclatura serão simplificados, como se tivéssemos apenas três bandas de valência e uma de condução.

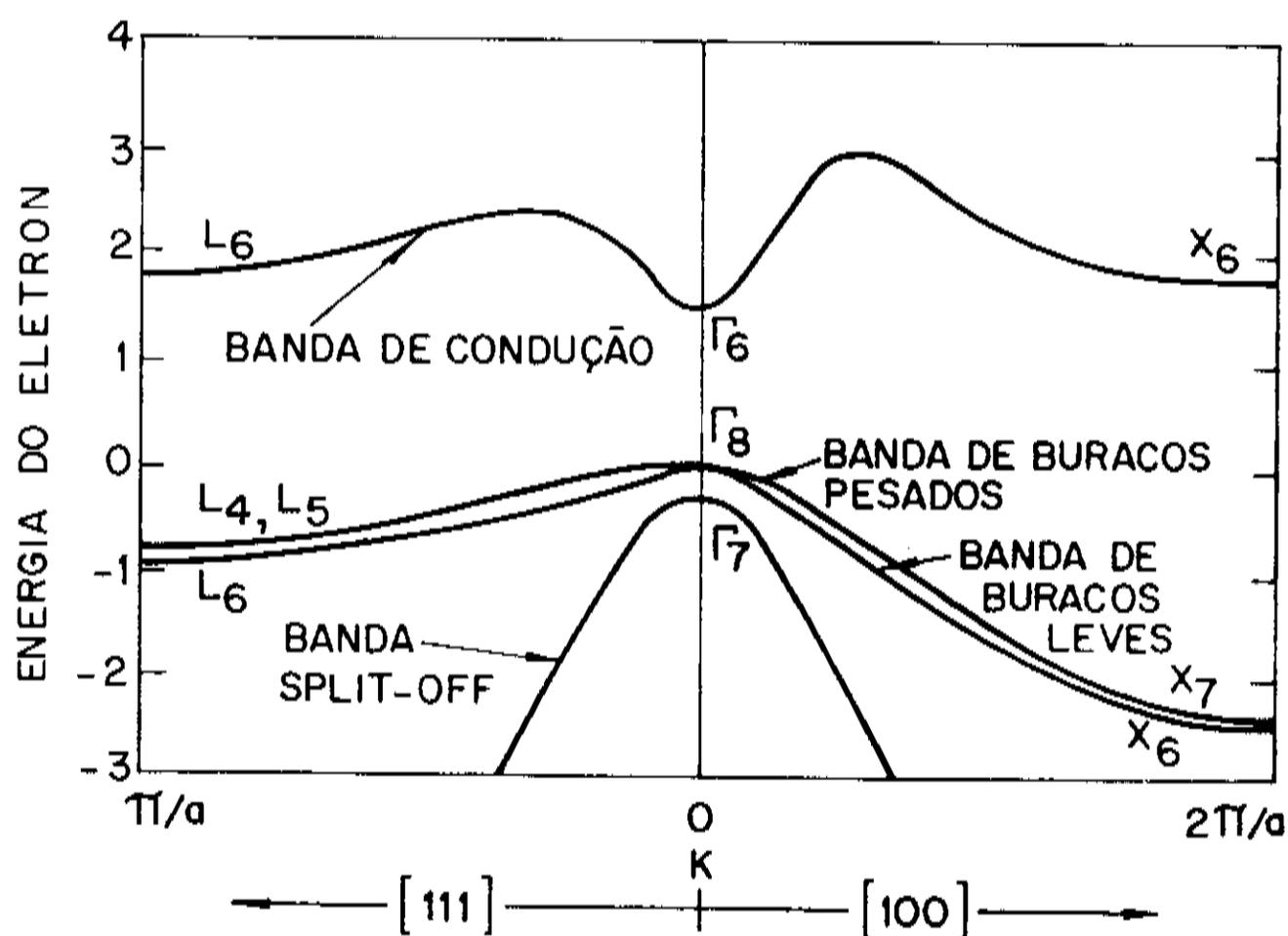


Fig. 2.2-1: Estrutura eletrônica de bandas do GaAs em função do vetor de onda k nas direções $[100]$ e $[111]$ ⁽¹⁾.

A massa efetiva de cada banda é dada pelo inverso da curvatura da banda, definida como:

$$m^* \equiv \frac{\hbar^2}{\left[\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right]}$$

(2.2-6)

Dessa forma, no ponto Γ , no topo da banda de valência, temos que considerar duas massas efetivas diferentes: uma para a banda de buracos pesados (a banda de curvatura menor da figura 2.2-1), outra para a banda de buracos leves (a de curvatura maior) e ainda um terceiro valor para a massa efetiva dos elétrons correspondente ao ponto $k = 0$ na banda de condução. Neste trabalho, utilizaremos para as massas efetivas do GaAs os valores⁽¹⁰⁾:

$$\text{elétrons: } m_e = 0,0665 m_0$$

$$\text{buracos pesados: } m_{bp} = 0,34 m_0$$

(2.2-7)

$$\text{buracos leves: } m_{bl} = 0,094 m_0$$

A banda proibida do GaAs à temperatura ambiente é 1,424 eV. À 77K é 1,507 eV.

O "gap" do $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ é dado em função de x (fração molar de Al), para $0 < x < 0,45$, por:

$$E_g^\Gamma (\text{eV}) = 1,424 + 1,247 x \quad (2.2-8)$$

Em torno de $x = 0,45$ o mínimo da banda de condução localizado em X passa a ser mais baixo que o do ponto Γ e o gap do GaAlAs passa a ser indireto⁽¹⁾. A distância entre o máximo de valência e o mínimo de condução no ponto Γ passa a ser dado por:

$$E_g^\Gamma (\text{eV}) = 1,424 + 1,247 x + 1,147 (x - 0,45)^2 \quad (2.2-9)$$

enquanto que o "gap" do GaAlAs é dado por:

$$E_g^X (\text{eV}) = 1,900 + 0,125x + 0,143x^2 \quad (2.2-10)$$

As massas efetivas do GaAlAs no ponto Γ são dadas por:

$$\text{elétrons: } m_e = (0,0665 + 0,083x) m_0 \quad (2.2-11)$$

$$\text{buracos pesados: } m_{bp} = (0,34 + 0,31x) m_0$$

2.2-2) InP, InGaAs e InGaAsP.

A estrutura de bandas do InP é similar a do GaAs com gap no ponto Γ de 1,35 eV à temperatura ambiente.

Uma liga quaternária $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ quando casada ao InP tem seu "gap" determinado pela equação⁽²⁾:

$$E_g(\text{eV}) = 1,35 - 0,775y + 0,149y^2 \quad (2.2-12)$$

onde a relação $y \cong 2.2x$ é obedecida para a liga casada ao InP.

Para a liga ternária $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ essa relação é escrita como⁽¹⁵⁾:

$$E_g(\text{eV}) = 0,36 + 0,629x + 0,436x^2 \quad (2.2-13)$$

A banda proibida do InGaAs casado sobre o InP, com 53,3% de In, é 0,749eV à temperatura ambiente e 0,803 eV a 77K. De agora em diante, apenas para simplicidade de notação, essa liga vai ser escrita como $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, enquanto que nos cálculos continuaremos utilizando a composição correta, com $x=0,467$.

As equações 2.2-12 e 2.2-13 são aproximadas e há algumas divergências entre publicações^(2,15,16,17), mas elas fornecem as informações necessárias dentro de uma precisão de poucos meV.

As massas efetivas dos elétrons e dos buracos leves são monotonicamente decrescentes do InP para o InGaAs, tendo os valores⁽²⁾:

$$\begin{aligned} \text{elétrons: } m_e(\text{InP}) &= 0,08m_0; m_e(\text{InGaAs}) = 0,04m_0 \\ \text{buracos leves: } m_{bl}(\text{InP}) &= 0,12m_0; m_{bl}(\text{InGaAs}) = 0,031m_0 \end{aligned} \quad (2.2-14)$$

Para os buracos pesados, a massa efetiva pode ser aproximada pelo valor $m_{bp} = 0,45m_0$ ⁽¹⁶⁾.

2.2-3) InGaAlAs, InAlAs.

Entre o $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ casado sobre o InP e o $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ casado sobre o InP, que emitem respectivamente em 830nm e 1650nm, há uma família de compostos quaternários de $\text{In}_y(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{1-y}\text{As}$ casados sobre o InP onde y varia muito pouco, entre 0,52 e 0,53, e

x pode assumir qualquer valor entre 0 e 1. Há, portanto, uma região grande no infra-vermelho próximo que estes quaternários podem ocupar em lugar do InGaAsP e InGaAs casados ao InP. Estes quaternários com alumínio apresentam algumas propriedades que lhes dão vantagens sobre aqueles com fósforo. Essas propriedades são, muitas vezes, mais interessantes em heteroestruturas para dispositivos, além de simplificarem a tecnologia de crescimento epitaxial, principalmente no caso de MOVPE, por não necessitarem de fosfina como uma das fontes de hidretos.

Essas ligas são de "gap" direto em toda a região e apresentam $\Delta E_c / \Delta E_g \cong 0,7$ entre InGaAs/InAlAs⁽¹⁸⁾ e InGaAs/InGaAlAs⁽¹⁹⁾, muito maior que entre InGaAs/InP ($\cong 0,4$)⁽¹²⁾, proporcionando um melhor confinamento de elétrons na banda de condução, o que torna poços quânticos e heteroestruturas mais eficientes para dispositivos de alta velocidade.

As massas efetivas no ponto Γ para o ternário $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ são tomadas por interpolação linear⁽²⁰⁾, sendo:

$$m_e = 0,084m_0; m_{bp} = 0,677m_0; m_{bl} = 0,086m_0 \quad (2.2-15)$$

Para o quaternário escrito como $(\text{InAlAs})_z(\text{InGaAs})_{1-z}$ a massa efetiva dos elétrons foi medida por Olego e outros⁽²⁰⁾ como sendo:

$$m_e = (0,0427 + 0,0328z)m_0 \quad (2.2-16)$$

Para os buracos na banda de valência, os valores do quaternário, como para o ternário, também são obtidos por interpolação linear na forma:

$$m_{bp} = m_{bp}^{\text{AlInAs}} z + m_{bp}^{\text{GaInAs}} (1-z) = (0,677z + 0,45(1-z))m_0 \quad (2.2-17)$$

$$m_{bl} = m_{bl}^{\text{AlInAs}} z + m_{bl}^{\text{GaInAs}} (1-z) = (0,086z + 0,051(1-z))m_0 \quad (2.2-18)$$

À temperatura ambiente, a energia da banda proibida do quaternário em função da composição pode ser dada por⁽²¹⁾:

$$E_g \text{ (eV)} = 0,767 + 0,716z \quad (2.2-19)$$

A 77K foi publicada⁽²²⁾ como sendo:

$$E_g \text{ (eV)} = 0,73 + 0,82z$$

(2.2-20)

As expressões para a banda proibida e os valores para massas efetivas são ainda discutidos ou incompletos, já que essas ligas são recentes. Apresentamos aqui os valores ou expressões mais recentes ou que melhor se ajustaram às propriedades das amostras do reator MOVPE de onde se originaram.

2.3) Densidade de estados e nível de Fermi.

No zero absoluto, para um material intrínseco (sem impurezas), a banda de valência dos semicondutores é totalmente cheia e a banda de condução, vazia. Com o aumento da temperatura, há uma probabilidade de alguns elétrons da banda de valência adquirirem energia suficiente para alcançar a banda de condução, deixando buracos na banda de valência.

O número de estados ocupados na banda de condução é dado por:

$$n = \int_{E_{c \min}}^{\infty} N(E) F(E) dE \quad (2.3-1)$$

onde:

$N(E)$ é a densidade de estados

$F(E)$ é a probabilidade de ocupação de um estado.

Para densidade de portadores e temperatura suficientemente baixas, $N(E)$ pode ser aproximada pela densidade de estados próxima do fundo da banda de condução e é dada por:

$$N(E) = M_c \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{h^3} (m_{de}^*)^{3/2} \quad (2.3-2)$$

onde:

M_c é o número de mínimos equivalentes na banda de condução,

m_{de}^* é a massa efetiva da densidade de estados dada pela média das massas efetivas longitudinal e transversais:

$$m_{de}^* = (m_l m_{t1} m_{t2})^{1/3} \quad (2.3-3)$$

$F(E)$ é dada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{kT}} \quad (2.3-4)$$

onde:

k é a constante de Boltzmann

E_F é a energia de Fermi

Podemos ainda escrever 2.3-1 como⁽²³⁾:

$$n = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{kT} \right) \quad (2.3-5)$$

onde:

$$N_c = 2 \left(\frac{2 \pi m_{de}^* k T}{h^2} \right)^{3/2} M_c \quad (2.3-6)$$

é a densidade efetiva de estados.

$F_{1/2}$ é uma integral de Fermi-Dirac⁽²³⁾ que, para semicondutores pouco dopados e temperaturas relativamente baixas pode ser aproximada por:

$$F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{kT} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{E_F - E_c}{kT}}$$

Portanto,

$$n = N_c \exp \left(\frac{-(E_c - E_F)}{kT} \right) \quad (2.3-7)$$

Similarmente, podemos obter o número de estados vazios, ou de buracos, próximo do topo da banda de valência⁽²⁴⁾:

$$p = N_v \exp \left(\frac{-(E_F - E_v)}{kT} \right) \quad (2.3-8)$$

$$\text{onde: } N_v = 2 \left(\frac{2 \pi m_{dv}^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.3-9)$$

é a densidade efetiva de estados na banda de valência

m_{dv}^* é a massa efetiva da densidade de estados dada por:

$$m_{dv}^* = \left(m_{lh}^{3/2} + m_{hh}^{3/2} \right)^{2/3} \quad (2.3-10)$$

A energia do nível de Fermi E_F é a energia para a qual a probabilidade de se encontrar um estado ocupado é igual a 1/2. Para semicondutores intrínsecos, no zero absoluto, ele se localiza no meio da banda proibida. Para temperaturas maiores, sua posição segue a relação⁽²⁴⁾:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (2.3-11)$$

Quando impurezas doadoras (tipo n) são introduzidas no semicondutor, aparecem níveis dentro da banda proibida localizados poucos meV abaixo da banda de condução que, no seu estado neutro, estão preenchidos por elétrons, o que faz com que o nível de Fermi se desloque do centro da banda proibida em direção à banda de condução. Impurezas aceitadoras, ao contrário, dão um caráter positivo ao semicondutor e criam níveis aceitadores (buracos) próximos da banda de valência, deslocando o nível de Fermi em direção a essa banda.

2.4) Heterojunções

2.4-1) Heterojunções isotipo

Consideremos a junção de dois semicondutores diferentes, 1 e 2, cada um com os seguintes parâmetros (ver figura 2.4-1):

E_{g1} (E_{g2}): banda proibida.

E_{F1} (E_{F2}): nível de Fermi.

E_{c1} (E_{c2}): mínimo da banda de condução.

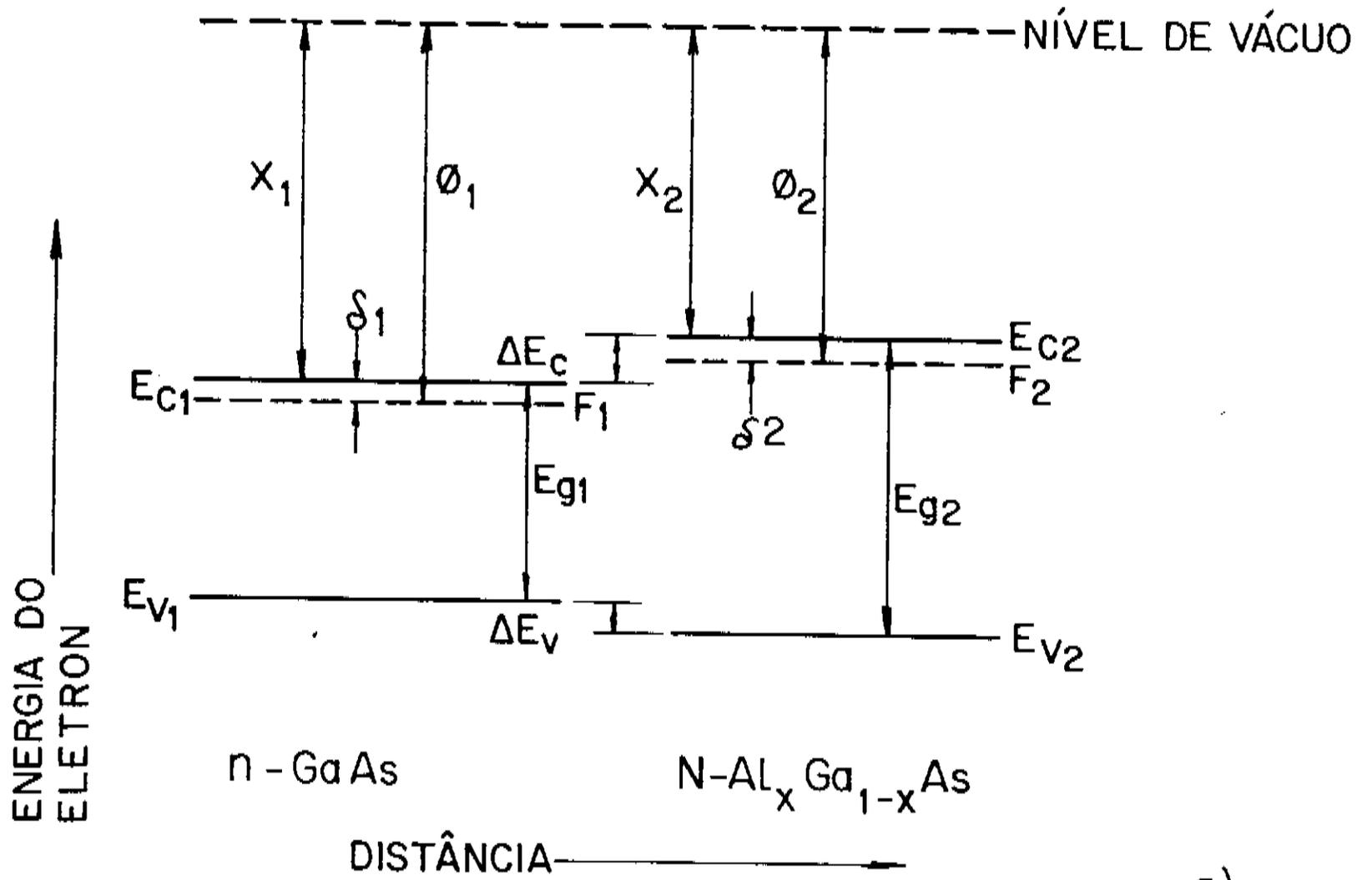
E_{v1} (E_{v2}): topo da banda de valência.

χ_1 (χ_2): afinidade eletrônica: energia necessária para levar um elétron da banda de condução ao nível do vácuo.

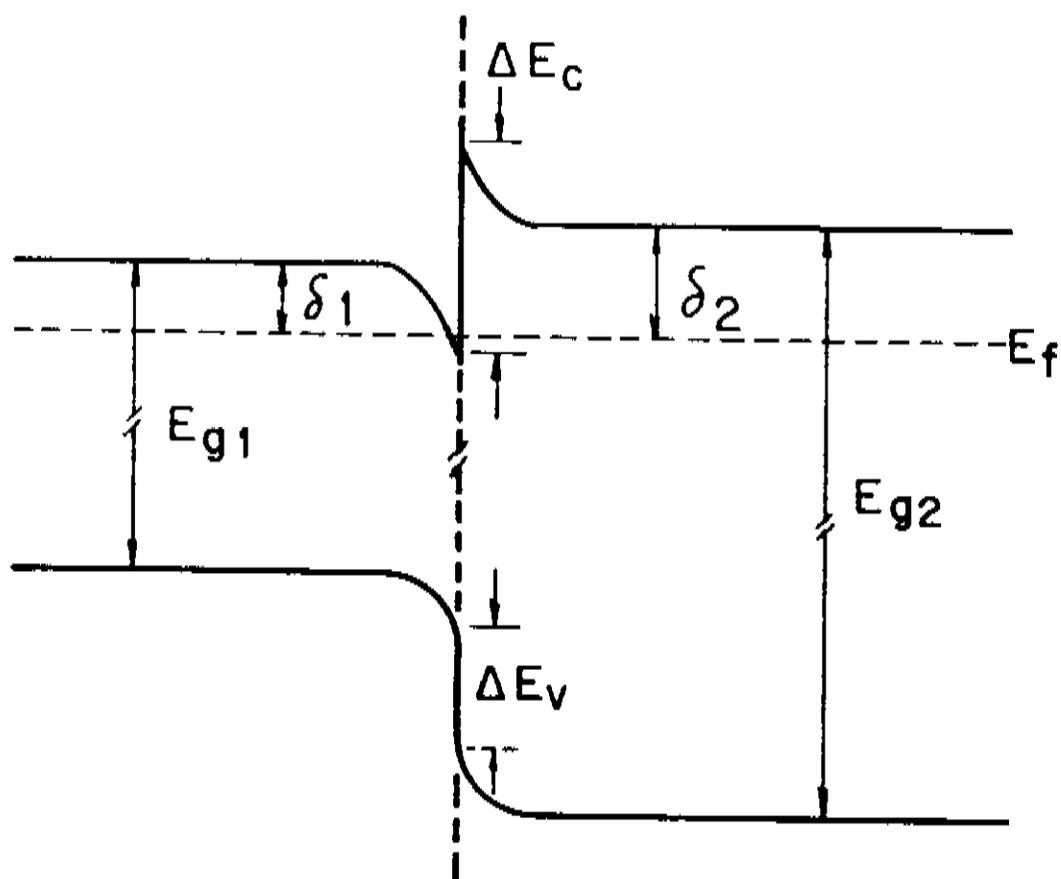
δ_1 (δ_2): distância entre o nível de Fermi e o extremo da banda de condução.

Φ_1 (Φ_2): função trabalho

Na figura 2.4-1a mostramos diagramas para os dois materiais separadamente, antes de formarem a heterojunção. Na figura 2.4-1b



a)



b)

Fig. 2.4-1) Diagrama de bandas de uma heterojunção isotipo: a) os dois materiais antes de ser formada a junção⁽¹⁾; b) depois da junção formada⁽¹⁾.

mostramos o diagrama de bandas depois de formada a heterojunção. A descontinuidade das bandas tem origem na transferência de cargas do material de menor eletroafinidade para o de maior eletroafinidade, formando cargas de dipolo na interface. Haverá, então, um acúmulo de cargas no material de maior afinidade eletrônica e uma depleção no outro material, correspondentes, respectivamente, ao vale e ao pico da bandas de condução.

Essas heterojunções serão estudadas em mais detalhes no capítulo 3 e no capítulo 7 serão apresentados os resultados de medidas de descontinuidade de bandas em heterojunções GaAs/GaAlAs, GaAlAs/GaAlAs com diferentes composições de Al e InGaAs/InP.

2.4-2) Heterojunção p-n.

Para construir o diagrama de bandas de uma heterojunção heterotipo p-N, onde p corresponde ao material de gap menor e N ao material de gap maior, vamos considerar que o nível de Fermi permanece constante e que cada material não perde suas propriedades originais longe da junção. O diagrama de bandas da heterojunção é esquematizado na figura 2.4-2. Devido à densidade de buracos ser grande no material tipo p, assim como a de elétrons no tipo n, ao ser formada a junção há uma corrente de difusão de buracos para o lado n e uma corrente de difusão de elétrons para o lado p. Essa região depletada de seus portadores majoritários é chamada região de cargas espaciais e cria um campo elétrico que se opõe à difusão de portadores. Um potencial é criado na junção, originário dessa região de cargas espaciais. Quando a corrente de difusão é equilibrada pela corrente de deriva devida ao campo elétrico cessam as correntes de difusão e chegamos a uma barreira que corresponde ao potencial embutido da junção, V_{bi} , que é conhecido por potencial "built-in". Parte desse potencial se localiza do lado n da junção (V_1) e parte, do lado p (V_2), sendo:

$$V_{bi} = V_1 + V_2 \quad (2.4-1),$$

como mostrado na figura 2.4-3.

V_1 e V_2 dependem essencialmente da posição do nível de Fermi em cada lado da junção. São funções das impurezas ionizadas e da extensão da depleção do lado p (x_p) e do lado n (x_n)⁽¹⁾.

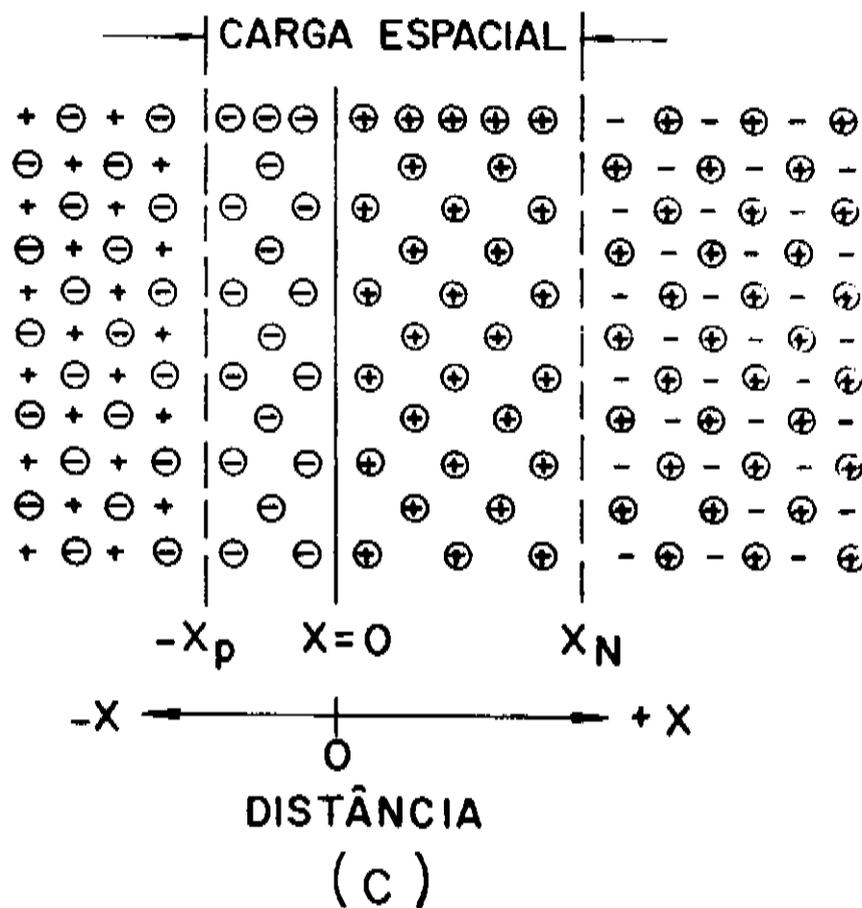
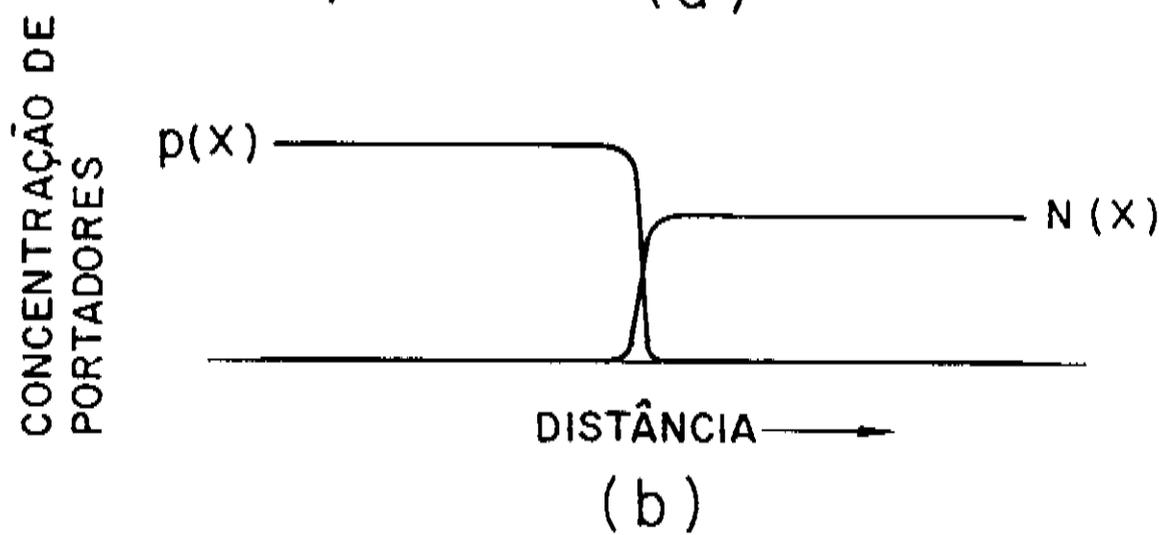
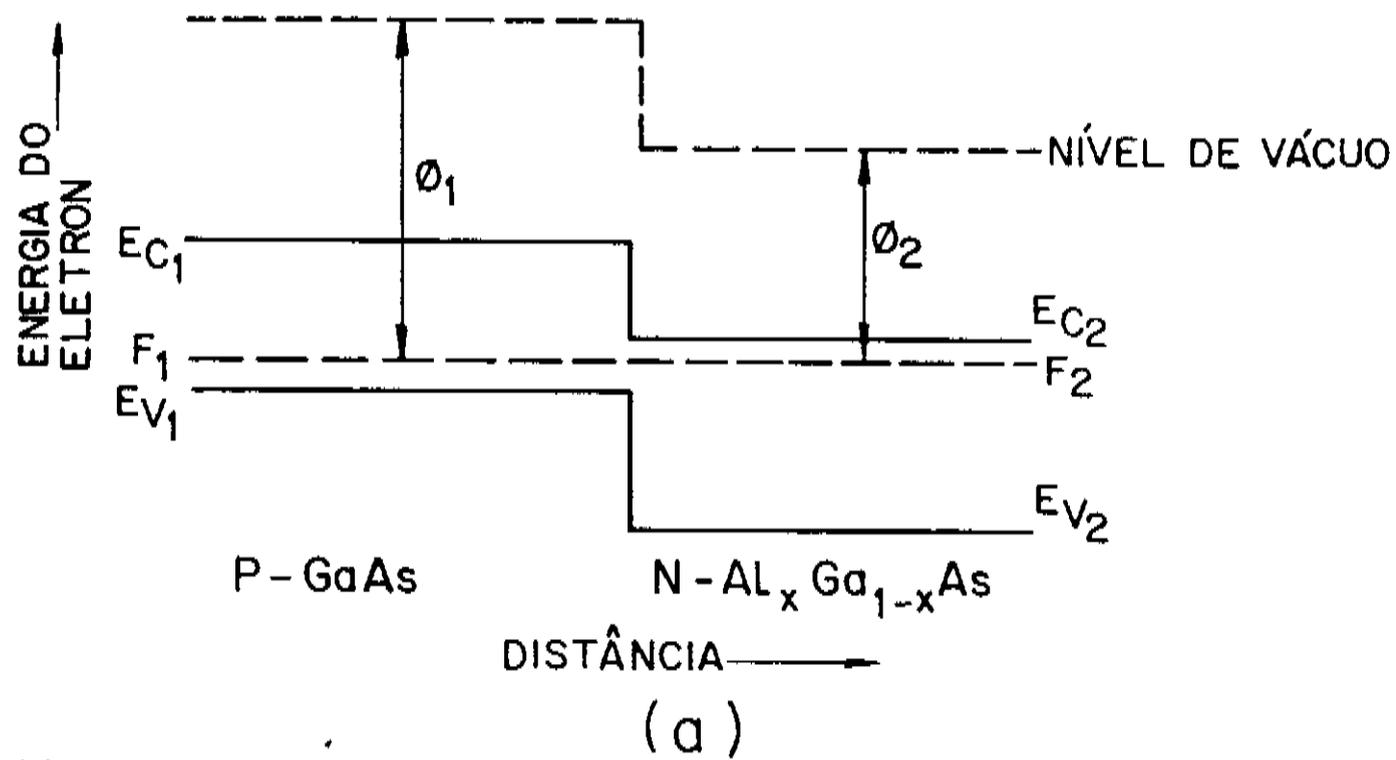


Fig. 2.4-2: Junção p-n: a) diagrama esquemático de bandas de energia; b) distribuição de portadores na junção; c) região de carga espacial⁽⁴⁾.

Quando se trata de uma heterojunção, deve-se levar em conta as descontinuidades nas bandas de valência e de condução devidas à diferença das bandas proibidas dos materiais. No caso do GaAs com GaAlAs, como vimos em isojunções, temos na banda de condução um pico no GaAlAs e um vale no GaAs. Esse efeito deve ser acrescentado ao diagrama de bandas, como mostrado na figura 2.4-3.

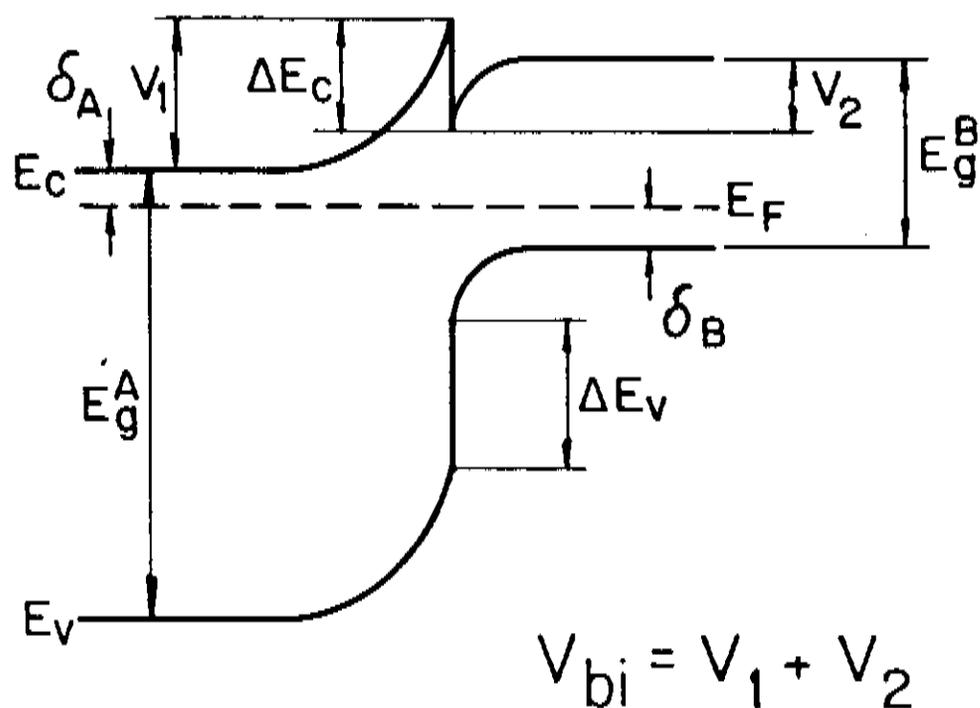


Fig. 2.4-3) Diagrama de bandas de uma heterojunção n-p⁽¹¹⁶⁾.

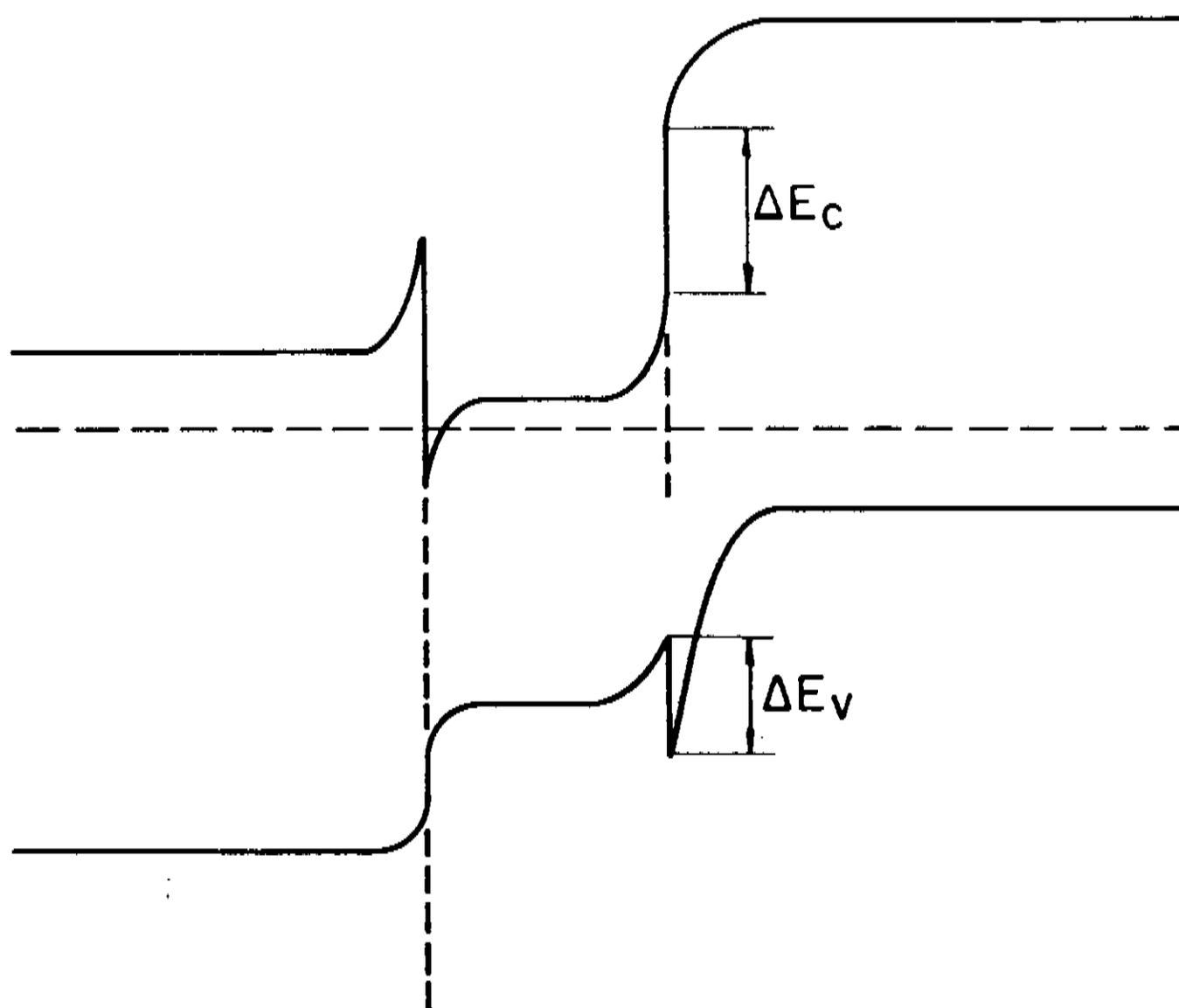


Fig. 2.4-4) Diagrama de bandas de uma heteroestrutura dupla n-n-p.

2.4-3) Heteroestrutura Dupla.

A heteroestrutura dupla é amplamente utilizada em dispositivos optoeletrônicos eletroluminescentes. Consiste de uma camada de um semicondutor confinada entre duas camadas de outro semicondutor de banda proibida maior. Em particular, a figura 2.4-4 apresenta o diagrama de bandas de uma heteroestrutura dupla com uma heterojunção isotipo e a outra heterotipo. Esta estrutura é típica dos primeiros lasers de semicondutores de heteroestrutura dupla.

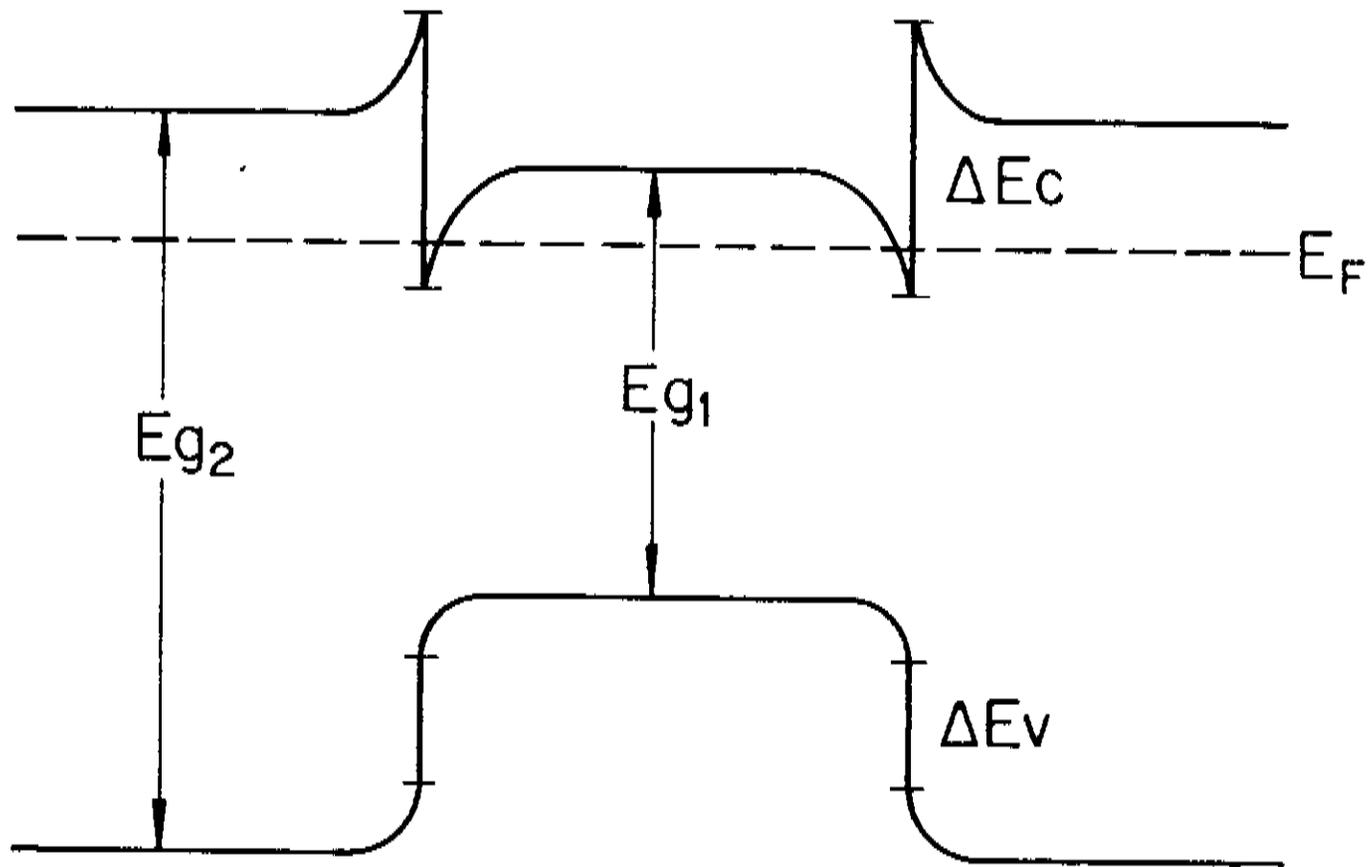


Fig. 2.4-5: Heteroestrutura dupla n-n-n.

A figura 2.4-5 apresenta o diagrama de bandas de uma heteroestrutura dupla com duas junções isotipo de materiais tipo n. Tais heteroestruturas, onde o confinamento de elétrons e buracos se dá na mesma camada, são denominadas do tipo I. Os poços quânticos estudados no decorrer deste trabalho estão todos em estruturas desse tipo.

DESCONTINUIDADE DE BANDAS EM HETEROJUNÇÕES

3.1) Introdução

As propriedades das heterojunções entre dois materiais que compõem os dispositivos eletrônicos e fotônicos construídos a partir delas são determinantes para o seu desempenho. Já há vários dispositivos de heterojunção como transistores bipolares, transistores de alta mobilidade eletrônica e lasers de poços quânticos, que são tecnologicamente importantes para justificar a continuidade dos estudos de suas propriedades, tanto nos materiais mais conhecidos, que ainda possam apresentar algumas controvérsias em certos parâmetros, como, principalmente para novos materiais e ligas que surgem com certas particularidades em suas propriedades que possibilitam, em certos dispositivos, melhorar grandemente seu desempenho.

Um parâmetro muito discutido, mesmo para as heterojunções (HJs) mais amplamente estudadas como GaAs/GaAlAs, é a descontinuidade na banda de condução (ΔE_c) e na banda de valência (ΔE_v) na interface entre os dois semicondutores ("band offsets"). Esses valores são interdependentes, desde que $\Delta E_c + \Delta E_v = \Delta E_g$, onde ΔE_g é um parâmetro muito bem conhecido para a grande maioria dos materiais e ligas de semicondutores III-V, e são referidos conjuntamente como desalinhamento de bandas ("band lineup"). A compreensão teórica dos desalinhamentos das bandas permanece controversa e, até poucos anos, os dados experimentais não eram totalmente confiáveis para realimentar os modelos teóricos.

Dois materiais, A e B , têm isoladamente suas próprias características como banda proibida, nível de Fermi, afinidade eletrônica, etc. Ao se unirem para formar uma heterojunção, o material de menor eletronegatividade (ou menor afinidade eletrônica), que vamos supor ser o material B , transfere cargas para A , resultando na formação de dipolos de interface. Há, portanto, um acúmulo de cargas em A e uma depleção em B . O perfil da concentração de portadores correspondente à banda de condução de uma HJ n-n está representado na figura 3.1-1, juntamente com o diagrama de energias desta banda. A banda de condução em A se aproxima do nível de Fermi, podendo cruzá-lo, enquanto que em B

ela se afasta. O pico e o vale na concentração de portadores correspondem, respectivamente, ao mínimo e ao máximo do diagrama de bandas. A distância em energia entre o pico e o vale define a descontinuidade da HJ na banda de condução ΔE_c e, complementarmente, na banda de valência ΔE_v . No caso das HJs apresentadas neste trabalho, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$, com $y > x$ e $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$, o material de maior afinidade eletrônica é sempre o de menor banda proibida.

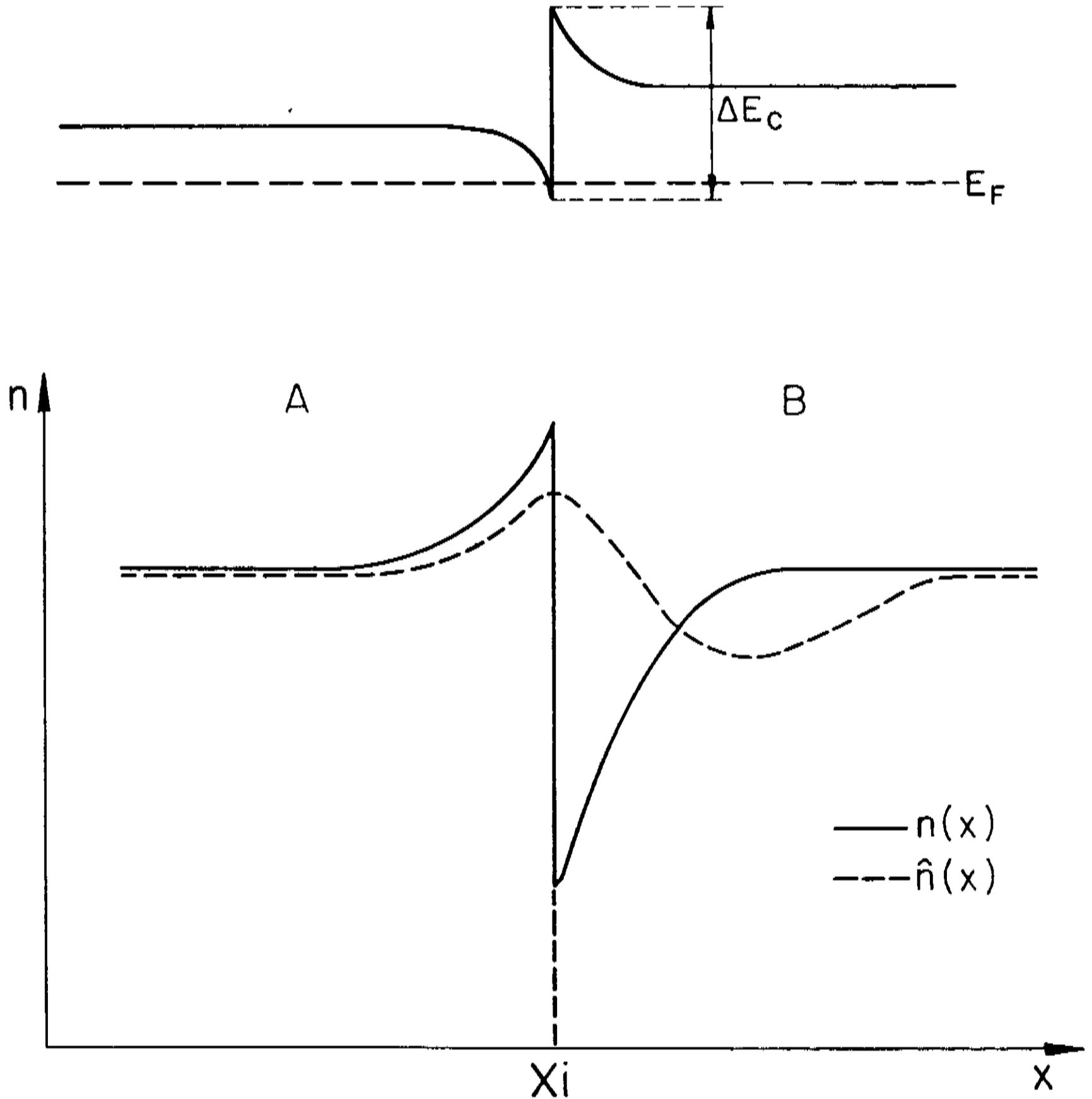


Fig. 3.1-1: a) - Diagrama de energia da banda de condução em uma HJ isotipo n-N; b) perfil da concentração de portadores nesta HJ.

Cálculos numéricos das descontinuidades podem ser feitos resolvendo-se a equação de Schroedinger para a HJ, calculando-se todos os seus parâmetros, incluindo o desalinhamento de bandas. Esses cálculos são feitos dentro das aproximações conhecidas para a solução da equação de Schroedinger em semicondutores e podem levar a erros na determinação das descontinuidades devidos às aproximações empregadas⁽²⁵⁾.

Modelos onde se leva em conta apenas alguns fatores considerados mais importantes para o cálculo do desalinhamento de bandas⁽²⁵⁾ permitem uma grande simplicidade computacional e uma análise física mais aprofundada do problema. Embora a precisão desses modelos também não seja garantida e a teoria possa considerar erroneamente os pesos de cada fator, os resultados de alguns modelos podem ser surpreendentemente bons quando comparados aos experimentais.

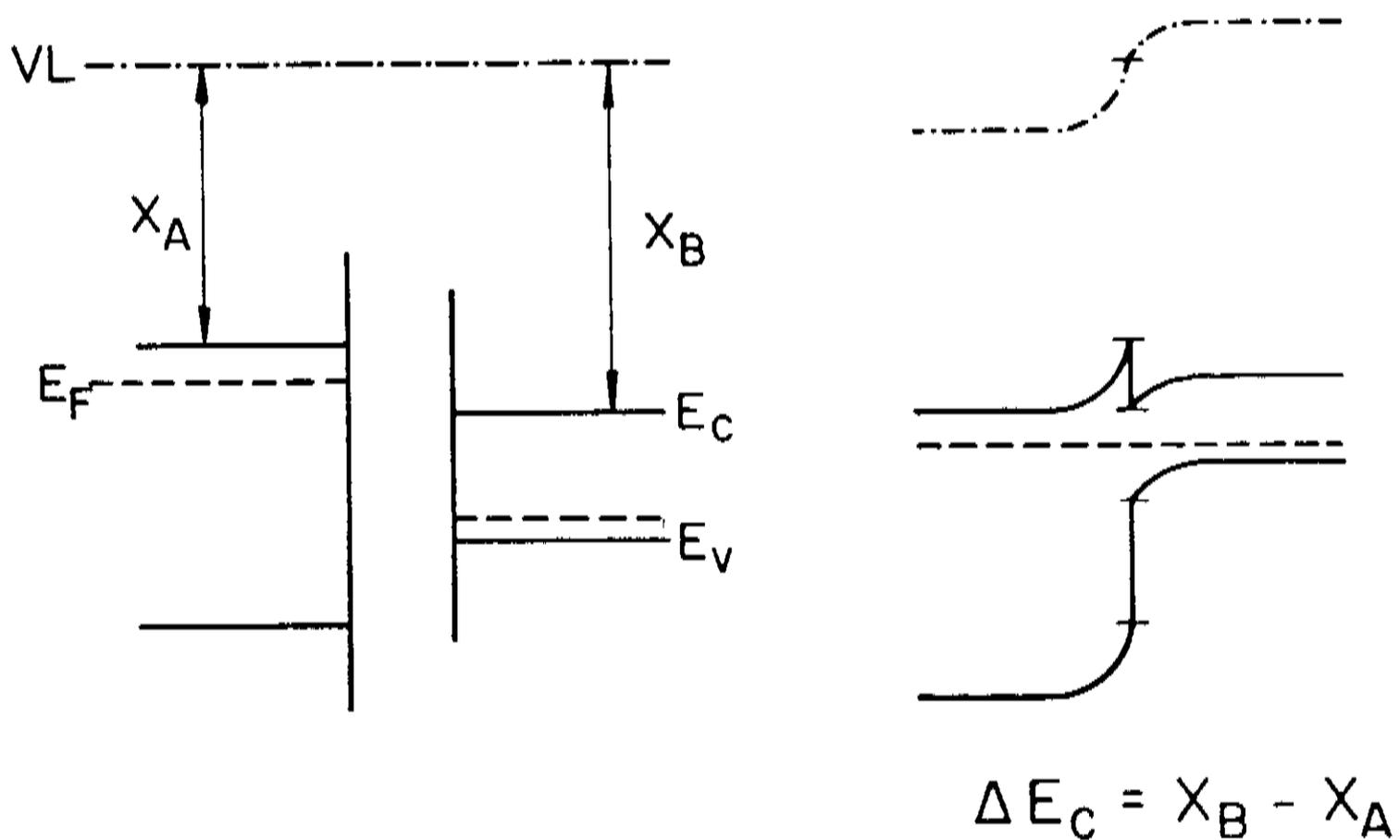


Fig. 3.1-2: Modelo de Anderson para descontinuidade de bandas.

Nesses modelos sempre é necessário que se tenha um nível de referência fixo e com relação ao qual são medidos todos os níveis de energia. O conceito mais comum para definir nível de referência no contexto das HJs é a regra da afinidade eletrônica, onde se

toma todas as energias em relação ao nível de vácuo. O primeiro modelo para descontinuidade em HJs foi formulado por Anderson⁽²⁶⁾ utilizando justamente o conceito de afinidade eletrônica. O modelo atribuía a descontinuidade das bandas na HJ à diferença entre as afinidades eletrônicas de cada material em volume, distante da interface. O modelo é ilustrado na figura 3.1-2. Esta teoria não leva em conta a densidade interfacial de cargas, sempre presentes, mas tem servido como base para modelos mais recentes de descontinuidade.

A utilização de medidas C-V e C-V depletado^(9,19,27) tem-se tornado muito frequente nos últimos anos para os cálculos de descontinuidade de bandas em HJs, que anteriormente eram feitos a partir de medidas ópticas.

Medidas ópticas são pouco sensíveis a variações no "band offset", quando se trata de estruturas simples, como poços quânticos retangulares, por exemplo. Isso pode ser visto em cálculos que fizemos para tais poços no próximo capítulo, variando-se o "band offset" em heteroestruturas de GaAs/GaAlAs. Para essas HJs, a estimativa empírica feita por Dingle⁽²⁸⁾ em 1975 com o valor de $\Delta E_c / \Delta E_g = 0,85$ obtidos por espectroscopia de absorção em poços quânticos múltiplos permaneceu aceita até que Miller e outros⁽¹⁰⁾, em 1984, tiveram que utilizar novos valores para as descontinuidades de bandas e para as massas efetivas de modo a ajustar seus resultados simultaneamente para poços parabólicos e retangulares à teoria de poços quânticos. Atualmente o valor em torno de 0,6 por eles encontrado, é tido como o mais correto e é também obtido por medidas elétricas⁽⁹⁾, como C-V.

Parte deste trabalho foi dedicada a medidas desses "band offsets" ($\Delta E_c / \Delta E_g$ e $\Delta E_v / \Delta E_g$) a partir de medidas de perfis de densidade de portadores por C-V eletroquímico em heterojunções isotipo.

Neste capítulo trataremos resumidamente a formulação teórica que será utilizada para cálculos de descontinuidade de bandas a partir de perfis da concentração de portadores obtidos por medidas de Capacitância x Voltagem (C-V). Os resultados serão apresentados no capítulo 7.

3.2) Medidas C-V em semicondutores e heteroestruturas.

A determinação do perfil da concentração de portadores num semiconductor baseia-se na medida da capacitância diferencial em função da variação da tensão reversa (V) aplicada a uma barreira Schottky formada numa junção metal-semiconductor. Na Fig. 3.2-1 está esquematizada a região de depleção formada no semiconductor pela tensão aplicada acompanhada da respectiva distribuição de portadores, onde:

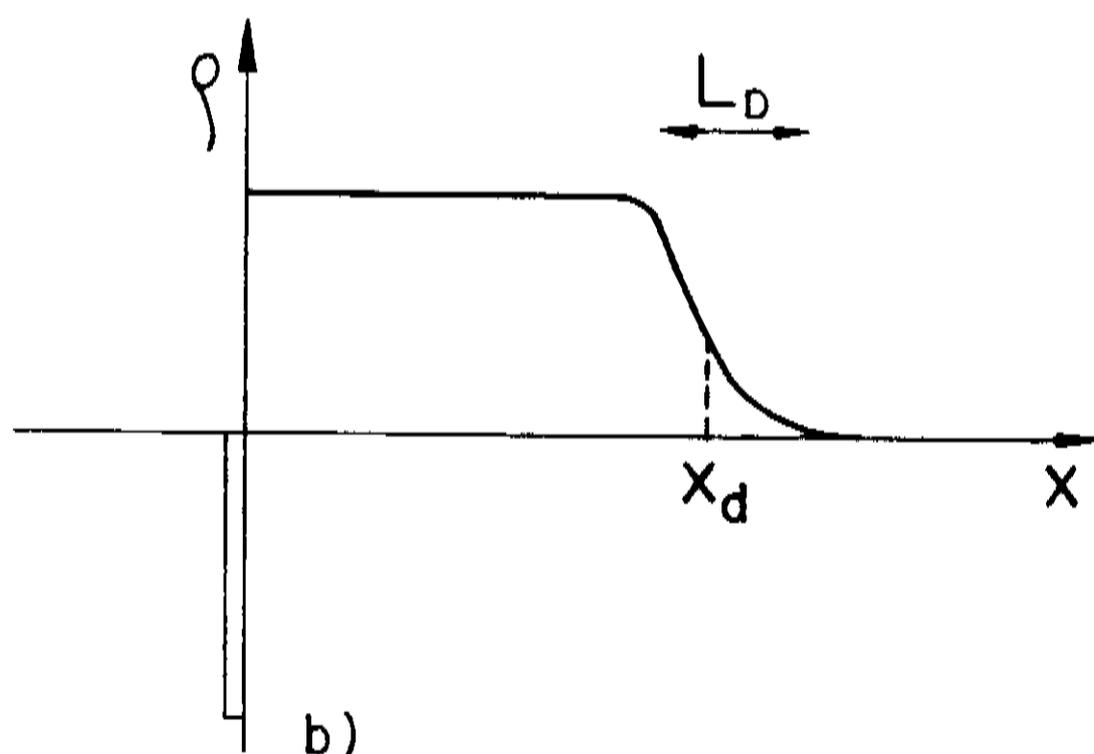
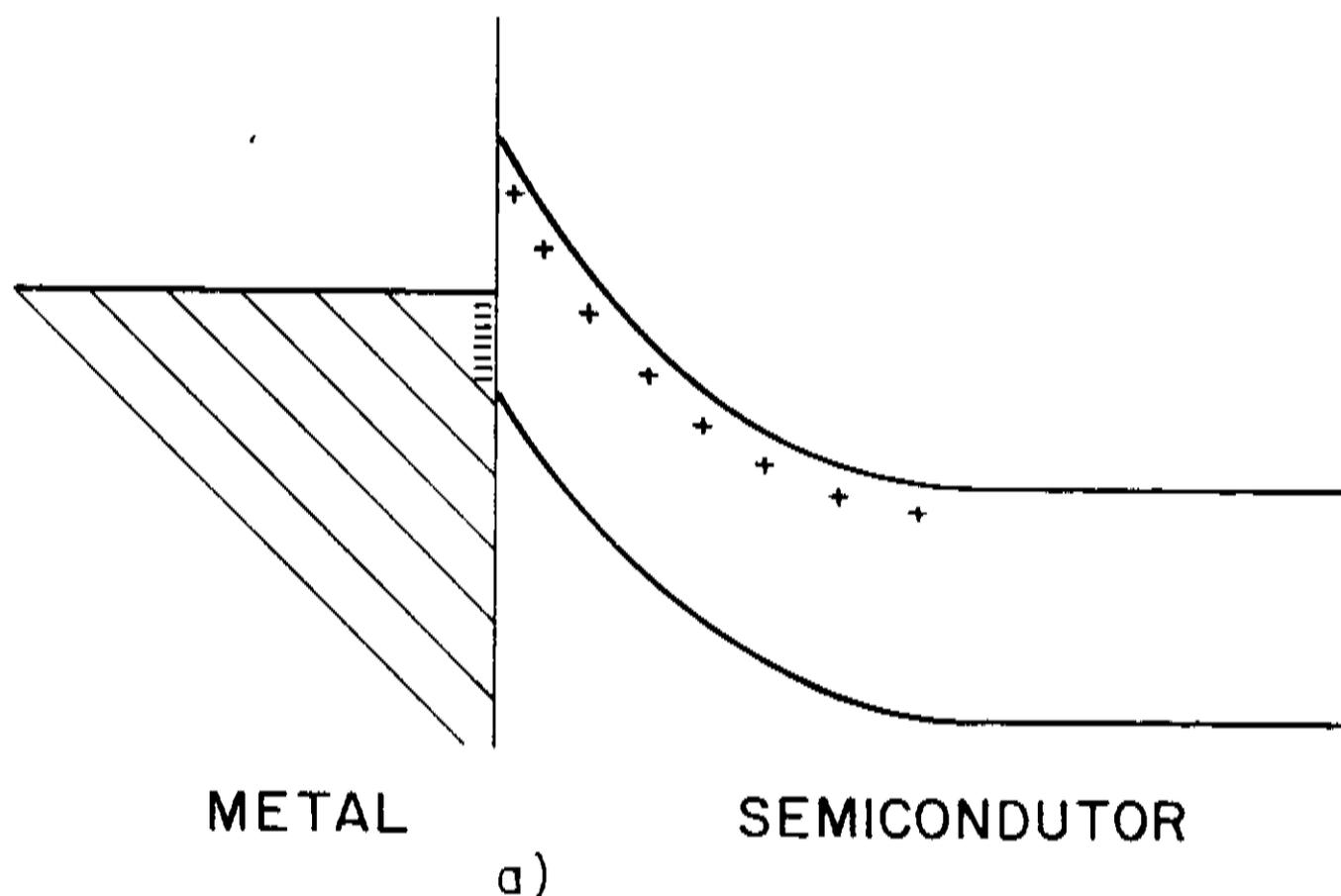


Fig. 3.2-1: a) Região depletada num semiconductor a partir da barreira Schottky metal-semiconductor submetida a uma tensão reversa V; b) densidade de cargas espaciais para as mesmas condições^(a).

$$\rho = q n(x_d) \text{ para } x < x_d$$

$$\rho = 0 \text{ para } x > x_d$$

$n(x_d)$ é a concentração de portadores no final da região depleta, x_d , medida a partir da interface.

A técnica C-V assume, portanto, que a densidade de cargas no final da região de depleção (x_d) cai abruptamente a zero. Não há portadores livres na região de depleção, enquanto que em $x=x_d$ a concentração de portadores assume seu valor de equilíbrio $n(x_d)$ correspondente à do material volumétrico, a transição ocorrendo dentro de uma pequena distância. Esta é conhecida como aproximação da depleção. Entretanto, a transição ocorre de fato dentro de um comprimento característico, o comprimento de Debye, $L_D^{(29)}$, que é dado pela relação:

$$L_D = (\epsilon k T / q^2 n)^{1/2} \quad (3.2-1)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do semiconductor, q é a carga do elétron e n é a concentração líquida de portadores no final da região depleta.

A concentração de portadores medida representa, então, uma média dentro de L_D em torno de x_d .

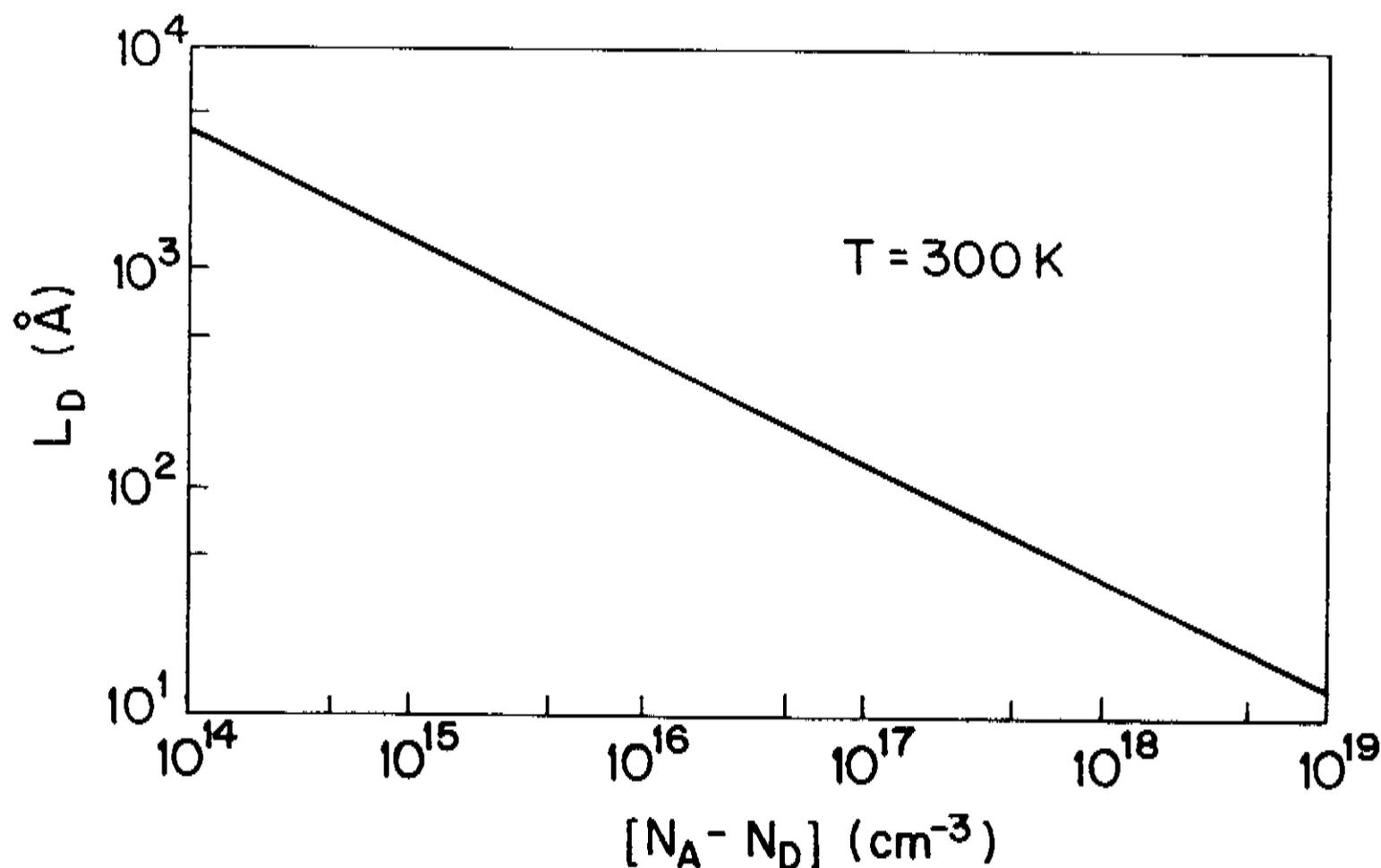


Fig. 3.2-2: Variação do comprimento de Debye com a concentração de portadores para o GaAs à temperatura ambiente⁽²⁷⁾.

A Fig. 3.2-2 mostra a variação do comprimento de Debye com a concentração de portadores para o GaAs à temperatura ambiente. Ele

passa, por exemplo, de 500Å para 100Å quando a concentração passa de 10^{16} a 10^{17} cm^{-3} .

A aproximação de depleção leva a pequenos erros quando a concentração de portadores varia lentamente com a posição. No caso de HJs, no entanto, esta variação é muito abrupta. O comprimento de Debye, que é função da concentração de portadores, modifica-se rapidamente em função de x , deformando o perfil. Será medido, então, um perfil aparente, denotado por $\hat{n}(x)$.

A capacitância diferencial por unidade de área é definida como o aumento incremental na carga por unidade de área devido a uma mudança incremental na tensão aplicada⁽²⁴⁾:

$$C \equiv \frac{dQ}{dV}, \text{ onde:} \quad (3.2-2)$$

$$dQ = \rho(x_d) dx_d = q \hat{n}(x_d) dx_d \quad (3.2-3)$$

$$dV = \frac{1}{\epsilon} x_d \rho(x_d) dx_d = \frac{q}{\epsilon} x_d \hat{n}(x_d) dx_d \quad (3.2-4)$$

Usualmente assume-se que a região depletada no semiconductor pode ser tratada como um capacitor de placas paralelas, podendo-se escrever, neste caso, para a capacitância por unidade de área,

$$C = \epsilon/x_d \quad (3.2-5)$$

Aplicando a regra da cadeia a dC/dV e utilizando 3.2-4 e 3.2-5 obtemos as relações:

$$\frac{dC}{dV} = \frac{dC}{dx_d} \frac{dx_d}{dV} = - \frac{\epsilon}{x_d^2} \frac{\epsilon}{x_d q \hat{n}(x_d)} = - \frac{C^3}{q \epsilon \hat{n}(x_d)} \quad (3.2-6)$$

de onde:

$$\hat{n}(x_d) = - \frac{C^3}{q \epsilon} \left(\frac{dC}{dV} \right)^{-1} \quad (3.2-7)$$

ou, integrando,

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \epsilon \hat{n}(x_d)} (V + V_{BI}) \quad (3.2-8)$$

V_{BI} é o potencial criado na junção pela região de cargas espaciais.

Diretamente de medidas de capacitância em função da tensão reversa aplicada a um semiconductor em contato Schottky com uma área bem definida de metal, pode-se determinar a concentração líquida de portadores pela reta $1/C^2 \times V$, para uma camada com $\hat{n}(x)$ constante, como mostra a figura 3.2-3. $\hat{n}(x)$ é dada pela inclinação B da reta, onde B é dado pela equação 3.2-8.

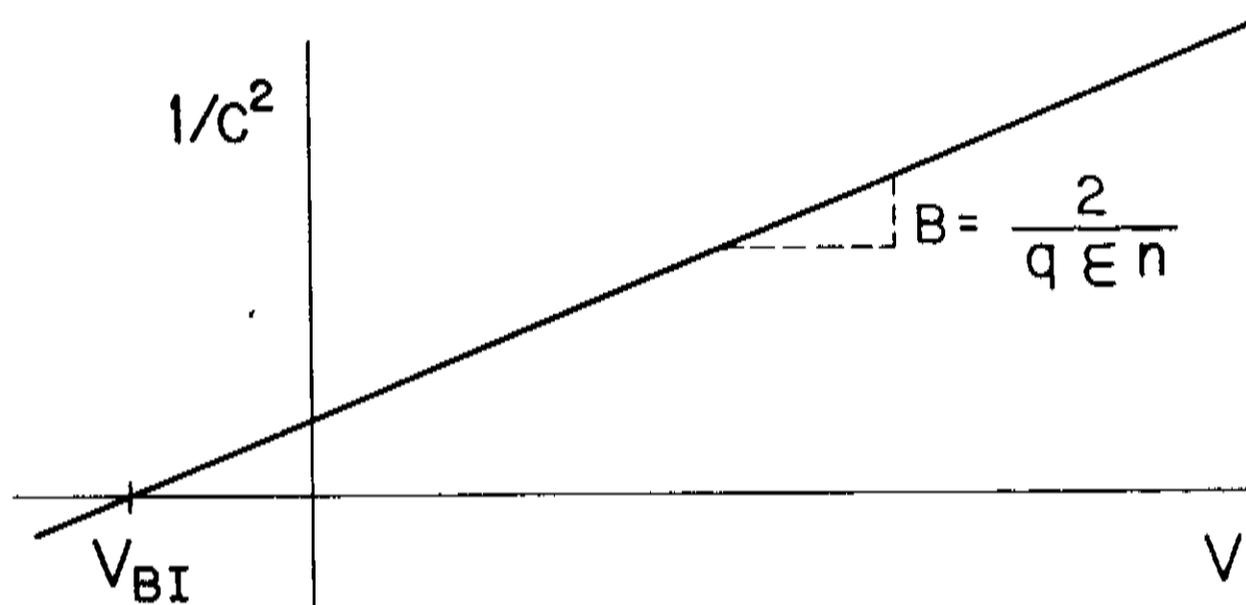


Fig. 3.2-3: Reta $1/C^2 \times V$ para uma barreira Schottky metal semiconductor de onde se determina a concentração de portadores do semiconductor.

3.3) Medida de ΔE_c a partir do perfil da concentração de portadores

O perfil da concentração de portadores num semiconductor pode ser obtido a partir de medidas C-V. $\hat{n}(x)$ é traçado variando-se x_d , a profundidade depletada, através da mudança na tensão reversa aplicada ao contato metálico retificador na junção metal semiconductor. $\hat{n}(x)$ é determinado das equações 3.2-7 ou 3.2-8 e x de 3.2-5. Da mesma forma, fazendo-se um contato Schottky com um dos materiais que compõem a HJ, consegue-se traçar $\hat{n}(x)$ para a heterojunção. Se esse perfil medido fosse o da concentração real de portadores, poderíamos determinar os mínimos das bandas de condução dos dois materiais pela relação^(9,24):

$$E_c^{A,B} - E_F^{A,B} = -kT \ln \left[n^{A,B}(x) / N_c^{A,B}(x) \right] \quad (3.3-1)$$

onde N_c é a densidade de estados.

Já vimos, no entanto, que o perfil medido mostra uma concentração aparente $\hat{n}(x)$ que representa uma média dentro do

comprimento de Debye. Já foi visto na figura 3.1-1 que, nas proximidades da HJ, há um acúmulo de portadores de um lado da HJ enquanto que, no outro material, há uma depleção de portadores que causa um aumento considerável no comprimento de Debye. L_D pode chegar, algumas vezes, a ser maior que toda a interface, deformando sensivelmente o perfil e afastando muito $\hat{n}(x)$ obtido do perfil real $n(x)$. Dessa forma, o perfil obtido a partir das medidas C-V não pode ser utilizado diretamente para obtenção de ΔE_c pela equação 3.3-1.

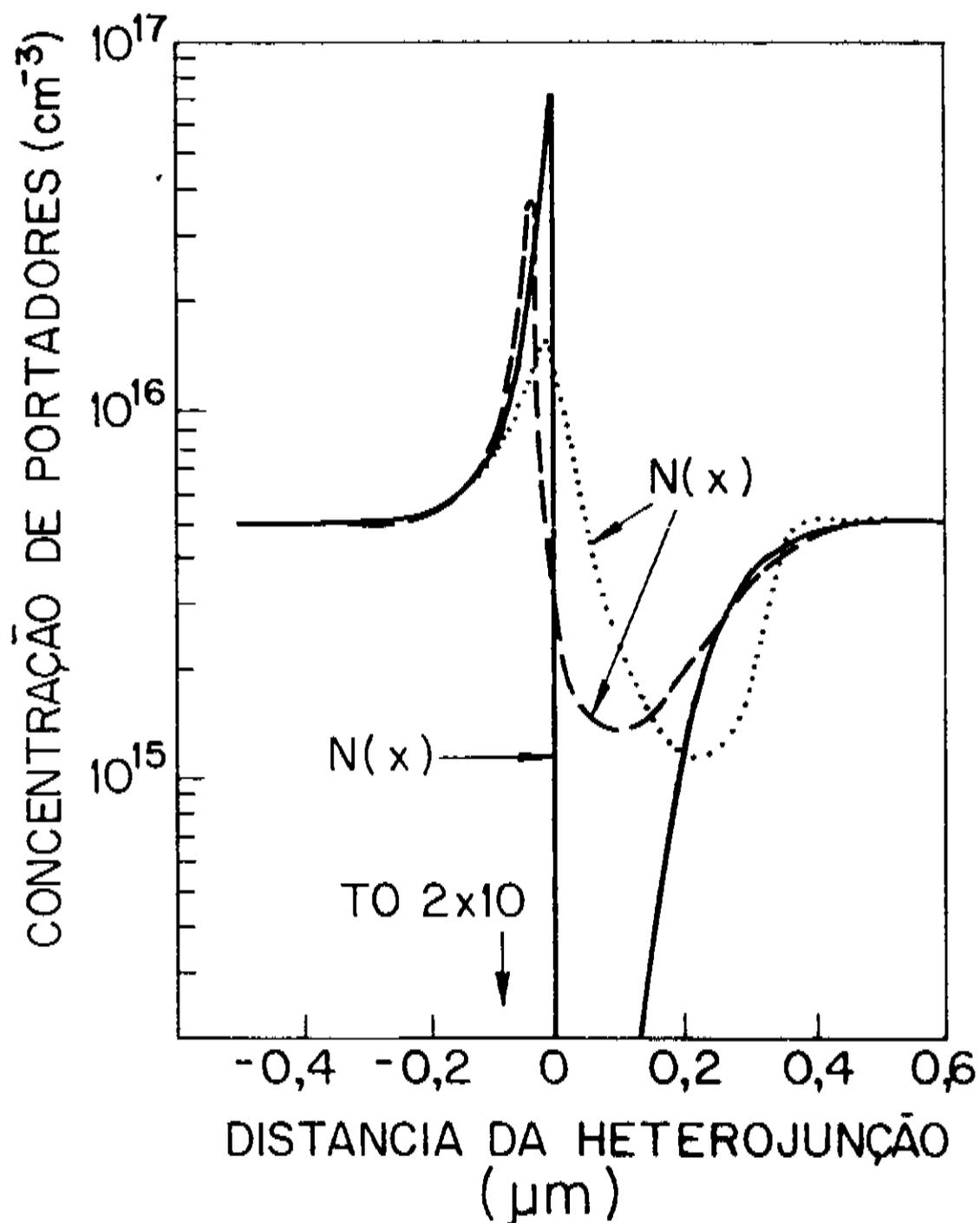


Fig. 3.3-1: Perfil de portadores real calculado para uma HJ GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As com $\Delta E_c = 0,317$ para concentração de portadores de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ em cada camada mostrado na linha sólida. As linhas pontilhadas e tracejadas mostram, respectivamente, os perfis aparentes calculados para os mesmos materiais respectivamente para barreira Schottky no GaAs e no GaAlAs^(p).

A figura 3.3-1 mostra, na linha sólida, o perfil de portadores real calculado para uma HJ GaAs/Ga_{0,7}Al_{0,3}As com $\Delta E_c = 0,317$ e

concentração de portadores de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ em cada camada⁽⁹⁾. As linhas pontilhadas e tracejadas mostram os perfis aparentes $\hat{n}(x)$ calculados para os mesmos materiais iniciando-se do GaAs (pontilhada) e do GaAlAs (tracejada). Pode-se notar que a concentração aparente representa uma interface mais larga que a real, com vales e picos menos pronunciados. A posição da interface coincide com o pico da concentração aparente quando este é traçado a partir do GaAs. Isto se explica porque o comprimento de Debye deste lado é menor devido ao acúmulo de portadores. Ao contrário, partindo-se do GaAlAs, a depleção de portadores causa um aumento do comprimento de Debye, aumentando, assim, a incerteza na posição. Portanto, as medidas feitas a partir do material de maior afinidade eletrônica fornecem mais corretamente a posição da interface.

Embora o perfil aparente $\hat{n}(x)$ obtido por medidas C-V seja bastante distorcido de $n(x)$ real, Kroemer e colaboradores⁽⁹⁾ mostraram que o número total de portadores é conservado e, portanto,

$$\int_0^{\infty} n(x) dx = \int_0^{\infty} \hat{n}(x) dx \quad (3.3-2)$$

Como há presença de cargas fixas na interface, pela condição de neutralidade elétrica a integral em 3.3-2 deve ser igual à integral da concentração de portadores mais a densidade σ_i de cargas fixas na interface. Desta condição de neutralidade se obtém uma expressão para σ_i como:

$$\sigma_i = - \int_0^{\infty} \left[N_d(x) - \hat{n}(x) \right] dx \quad (3.3-3)$$

Se $N_d(x)$ for bem conhecido para posições distantes das interfaces, pode-se calcular σ_i a partir de medidas de $\hat{n}(x)$.

Segundo Kroemer e colaboradores⁽⁹⁾, o primeiro momento dos portadores também é conservado:

$$\int_0^{\infty} n(x) x dx = \int_0^{\infty} \hat{n}(x) x dx \quad (3.3-4)$$

A diferença de potencial eletrostático entre os dois lados da heterojunção é dado, da integral da equação de Poisson, por^(9,27):

$$\Delta\Phi = \frac{q}{\epsilon} \int_0^{\infty} \left[N_d(x) - \hat{n}(x) \right] (x - x_i) dx \quad (3.3-5)$$

onde:

x_i é a posição da interface entre os dois materiais;

$N_d(x)$ é a concentração de portadores de cada material longe das interfaces; $N_d(x) = N_A = N_d(1)$ para $x < x_i$; $N_d(x) = N_B = N_d(2)$ para $x > x_i$; 1 e 2 correspondem respectivamente aos materiais A e B.

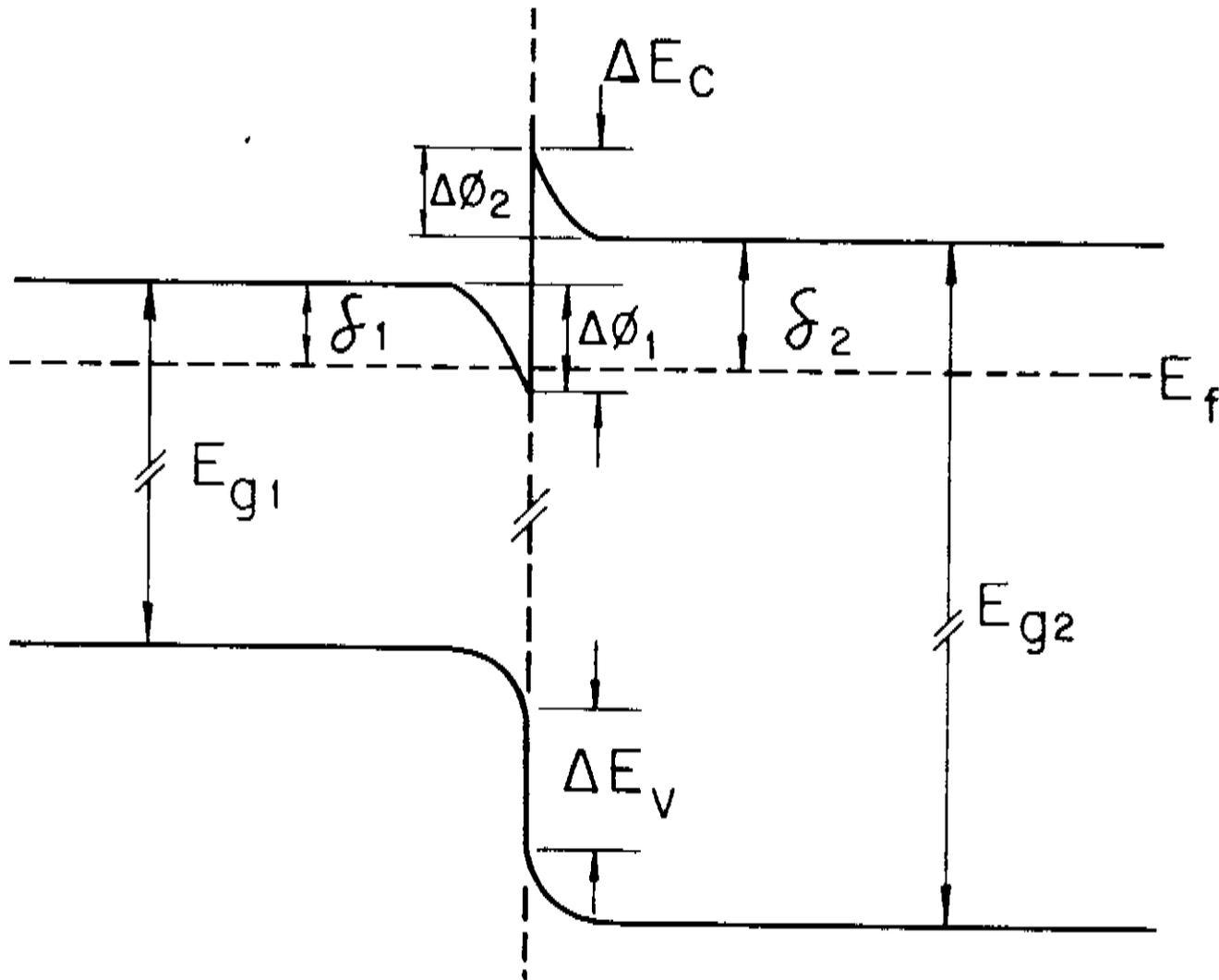


Fig. 3.3-2: Diagrama de bandas de uma heterojunção isotipo.

Na Fig. 3.3-2 mostramos o diagrama de bandas para uma HJ de onde:

$$\Delta E_c = q(\Delta\Phi - \Delta\delta) \quad (3.3-6)$$

$\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ é a diferença entre as distâncias entre os níveis de Fermi de cada material e as respectivas bandas de condução, dada por (9, 24):

$$\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2 = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{N_d(2)}{N_d(1)} \frac{N_c(1)}{N_c(2)} \right] \quad (3.3-7)$$

N_c é a densidade de estados dada no capítulo 2, equação 2.3-8.

Para a heterojunção InGaAs/InP, a relação $N_c(1)/N_c(2)$ se reduz a uma relação entre as massas efetivas das densidades de estado, como definidas no capítulo 2, para a banda de condução, sendo dada por $(m_e^*(1)/m_e^*(2))^{3/2}$. No caso do GaAlAs, com o aumento da fração molar de Al os mínimos X e L começam a se aproximar do mínimo Γ , devendo ser levada em consideração a média ponderada das densidades de estado dos três mínimos da banda de condução⁽¹⁾.

As expressões da seção 3.1 serão utilizadas no capítulo 5 para detalhamento da técnica experimental de medidas de perfil de portadores por C-V eletroquímico.

As expressões obtidas para ΔE_c na seção 3.3, serão utilizadas no capítulo 7 para os cálculos de descontinuidade em HJs $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}:\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$, para $0 \leq x \leq 0,21$ e $y \cong 0,4$ e também para $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}:\text{InP}$, a partir da medida dos perfis de portadores das HJs.

CAPITULO 4

POÇOS QUANTICOS.

4.1) Introdução.

A possibilidade de se crescer camadas semicondutoras ultra finas com a introdução das técnicas de MBE e MOVPE aproximou-nos do limite quântico onde as dimensões são da ordem do comprimento de onda do elétron no semicondutor. A forma mais simples de estrutura quântica é a do poço retangular de barreira finita, onde o elétron fica confinado por barreiras simétricas de potencial. É o caso de uma camada ultra fina de um material chamado de A confinada por duas camadas de outro material, chamado de B, de banda proibida maior, onde podemos considerar as interfaces AB abruptas. Em particular, todos os materiais de que trata este trabalho são de banda proibida direta com extremos em $k = 0$.

Nas vizinhanças do ponto Γ , a estrutura de bandas de cada semicondutor como volume é descrita pelo modelo de Kane⁽³²⁾, onde a interação $k.p$ é considerada como perturbação de segunda ordem em k . Tomando como z a direção de crescimento na qual as camadas tem dimensão finita, as bandas de condução e de valência nos pontos Γ_6 , Γ_8 e Γ_7 serão modificadas pela aproximação da função envelope descrita por Bastard e Brum⁽⁹⁹⁾, onde as partículas leves são tratadas em conjunto a partir da interação entre os buracos leves de Γ_8 e os elétrons da banda de condução em Γ_6 , correspondentes a valores de $m_j = \pm 1/2$, e buracos pesados, com $m_j = 3/2$, que não interagem com as outras bandas, podem ser tratados separadamente. Os valores de energia possíveis passam a ser discretos e a densidade de estados é descrita por uma função escada.

4.2) Aproximação da Função Envelope para heteroestruturas.¹

Na solução de heteroestruturas pela aproximação da função envelope assume-se que estas não contêm portadores livres. Supõe-se também que cada um dos materiais A e B tem, como volume,

Esta seção é um resumo feito a partir dos trabalhos de Bastard e Brum⁽⁹⁹⁾ que se encontram mais extensivamente explicados nos três primeiros capítulos do livro texto recentemente publicado por Bastard⁽⁹⁴⁾ a respeito de soluções de heteroestruturas pela aproximação da função envelope.

sua própria constante de rede, suas relações de dispersão ($E_n(k)$) e suas funções de onda $\Psi_{nk}(r)$ de acordo com o que foi apresentado no capítulo 2. A função de onda da heteroestrutura é escrita na forma:

$$\Psi_{nk}(r) = u_{nk} e^{ik \cdot r} \quad (4.2-1)$$

onde u_{nk} tem a periodicidade do cristal e o fator exponencial varia lentamente na escala cristalina.

As funções $u_{nk}(r)$ podem ser escritas como combinações lineares das autofunções do momento angular total $J = L + S$ e são representadas pelas funções $|S\rangle$ para a banda de condução e combinações lineares das funções $|X\rangle$, $|Y\rangle$ e $|Z\rangle$ para as bandas de valência, que se transformam como as funções atômicas S , P_x , P_y e P_z sob as operações de simetria do cristal. A elas são acrescentadas as autofunções do spin $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ (99,94).

Considera-se ainda que:

a) Como a maioria dos semicondutores tem estruturas de bandas semelhantes, as funções $u_{nk}(r)$ não diferem muito de um material para outro. Particularmente para os materiais A e B que compõem a mesma heteroestrutura, supõe-se que elas sejam iguais:

$$u_{nk}^A(r) = u_{nk}^B(r) \quad (4.2-2)$$

b) Os estados eletrônicos relevantes para o estudo das heteroestruturas ficam muito próximos dos extremos das bandas. No caso do GaAs, por exemplo, serão levados em conta apenas os extremos Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 das bandas de condução e de valência.

Os termos da função de onda em 4.2-1 que variam rapidamente ($u_{nk}(r)$) vão contribuir, na aproximação da função envelope, apenas fornecendo os parâmetros efetivos do cristal como volume. As funções envelope, entretanto, terão seu comportamento espacial modificado de acordo com as condições da heteroestrutura que forma o poço. A elas serão impostas as condições de continuidade para um poço quântico unidimensional na direção z , tomada como a direção de crescimento.

Um diagrama esquemático das bandas de energia para uma heteroestrutura de poço quântico está representado na figura 4.2-1.

O material A é tomado como referência para as escalas de energias. Então, $V_s(\rho) = V_p(\rho) = V_\delta(\rho) = 0$ em A e $V_s(\rho) = V_s$, $V_p(\rho) = V_p$, $V_\delta(\rho) = V_\delta$ em B. V_s e V_p são os valores das diferenças de energia entre as bandas de condução e as bandas de valência, respectivamente, do material B para o material A. V_δ representa a diferença de energia entre as bandas v_3 dos materiais A e B. A banda v_3 está separada pela interação spin-órbita de uma distância δ do topo da banda de valência localizado no ponto Γ das bandas v_1 (buracos pesados) e v_2 (buracos leves).

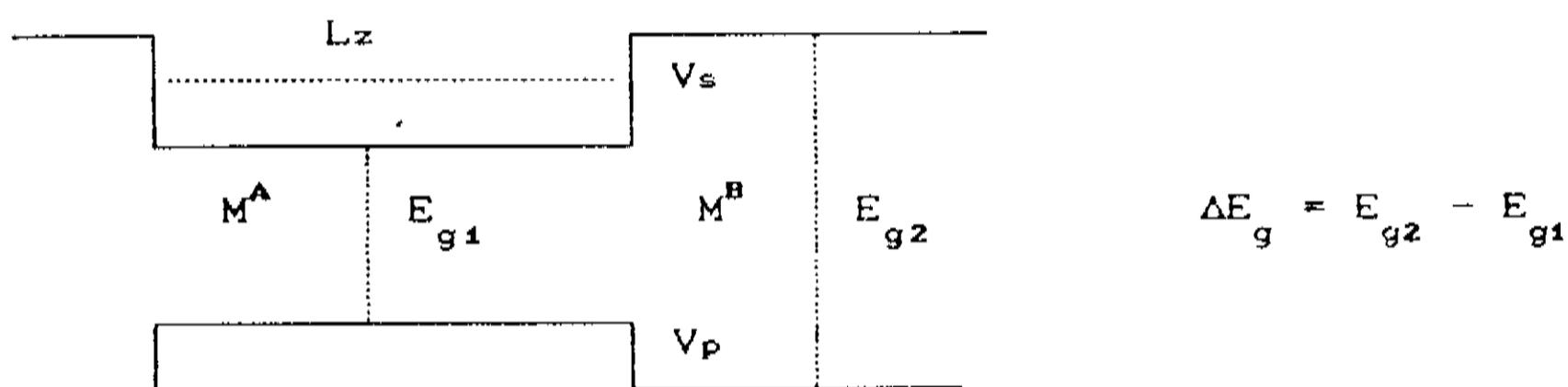


Fig. 4.2-1: Diagrama esquemático de energia das bandas de condução e de valência para um poço quântico.

Vamos supor ainda que os materiais A e B tem o mesmo parâmetro de rede, que a heteroestrutura é perfeita e que está sob condições de bandas planas, isto é, não contém cargas. Pode, então, ser feita a seguinte expansão para as funções de onda de cada material, A e B e da heteroestrutura:

$$\Psi(r) = \sum_l f_l^{(A)}(r) u_{l,k_0}(r), \quad \text{para A} \quad (4.2-3)$$

$$\Psi(r) = \sum_l f_l^{(B)}(r) u_{l,k_0}(r), \quad \text{para B} \quad (4.2-4)$$

$$\Psi(r) = \sum_l f_l^{(A,B)}(r) u_{l,k_0}(r), \quad \text{para a heteroestrutura} \quad (4.2-5)$$

onde foi assumido $u_{l,k_0}^{(A)}(r) = u_{l,k_0}^{(B)}(r) = u_{l,k_0}^{(A,B)}(r) = u_{l,k_0}(r)$

e as funções $u_{l, k_0}(r)$ correspondem aos extremos das bandas, em $k=0$. Notar que $f_l^{(A)} \neq f_l^{(B)} \neq f_l^{(A,B)}$. $f_l^{(A,B)}$ serão as soluções para a heteroestrutura.

Como os parâmetros de rede são os mesmos para os dois materiais, principalmente no plano normal à direção de crescimento, a heteroestrutura é invariante neste plano. As funções f_l podem, então, ser escritas como:

$$f_l^{(A,B)} = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{ik_{\perp} \cdot r_{\perp}} \chi_l^{(A,B)}(z) \quad (4.2-6)$$

onde S é a área da amostra e $k_{\perp} = (k_x, k_y)$ é um vetor de onda bidimensional que é igual em A e B.

As funções de onda da heteroestrutura, $\Psi(r)$ de 4.2-5, são escritas, então, como uma soma de produtos de funções que variam com a periodicidade do cristal, os $u_{l,0}$, por *funções envelope* que variam lentamente na escala cristalina, as f_l .

Escrevendo a Hamiltoniana da heteroestrutura como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_A Y_A + V_B Y_B \quad (4.2-7)$$

onde $Y_A = 1$ em A e $Y_A = 0$ em B, inversamente para Y_B e chamando de $\epsilon_{l0}^{(A)}$, $\epsilon_{l0}^{(B)}$ as energias do extremos l para os materiais A e B, ficamos com:

$$H u_{l0}(r) = (\epsilon_{l0}^{(A)} Y_A + \epsilon_{l0}^{(B)} Y_B) u_{l0}(r) \quad (4.2-8)$$

Fazendo agora H atuar sobre $\Psi(r)$, multiplicando por $u_{m0}^*(r) e^{-ik_{\perp} \cdot r} \chi_m^{*(A,B)}(z)$ e integrando sobre o espaço, ficamos com um conjunto de equações de autovalores que pode ser escrito na forma ^(33, 34):

$$D^{(0)} \left[z, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right] \chi = \epsilon \chi \quad (4.2-10)$$

onde χ é um vetor coluna de dimensão N e D , uma matriz $N \times N$, onde N é o número de extremos que são considerados nas funções de onda $\Psi(r)$. Neste caso serão apenas considerados os extremos Γ_0 , Γ_7 e Γ_8 das bandas de condução e de valência e D será uma matriz 8×8 .

com os elementos de matriz dados por:

$$D_{lm}^{(0)} \left(z, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \left\{ \epsilon_{l,0}^{(A)} Y_A + \epsilon_{l,0}^{(B)} Y_B + \frac{\hbar k_{\perp}^2}{2m_0} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial}{\partial z^2} \right\} \delta_{l,m} + \frac{\hbar k_{\perp}}{m_0} \langle l | p_{\perp} | m \rangle - \frac{i\hbar}{m_0} \langle l | p_z | m \rangle \frac{\partial}{\partial z} \quad (4.2-11)$$

onde:

$$\langle l | p | m \rangle = \int_{\Omega_0} u_{l0}^* p u_{m0} d^3r \quad (4.2-12)$$

Substituiu-se p_z por $-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ e somou-se $V_s(z) = V_p(z) = V_{\delta}(z) = 0$ em A e $V_s(z) = V_s$, $V_p(z) = V_p$, $V_{\delta}(z) = V_{\delta}$ em B.

A heteroestrutura é, então, resolvida através da Hamiltoniana $k.p$ para um cristal, onde devem ser impostas as condições de continuidade para as funções de onda, soluções do sistema de equações diferenciais 4.2-11.

Para se obter a contribuição das outras bandas remotas que não foram consideradas, toma-se apenas os termos até segunda ordem em p . Essa contribuição vai ser traduzida pela matriz D que é escrita em termos de D^0 como:

$$D = D^0 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \frac{1}{M^{\alpha\beta}} \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \quad (4.2-13)$$

onde $\alpha, \beta = x, y, z$ e $M^{\alpha\beta}$ é uma matriz 8×8 que expressa o tensor das massas efetivas e é dado por:

$$\frac{m_0}{M_{lm}^{\alpha\beta}} = \frac{2}{m_0} \sum_{\nu} \langle l | p_{\alpha} | \nu \rangle \frac{1}{\bar{\epsilon} - \epsilon_{\nu 0}^{(A)} - V_{\nu}(z)} \langle l | p_{\beta} | \nu \rangle \quad (4.2-14)$$

onde ν são os índices dos extremos remotos de Γ e $\bar{\epsilon}$ é uma energia média do conjunto Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 na heteroestrutura.

As funções envelope que se procura como soluções para a heteroestrutura são, portanto, soluções do sistema diferencial 8×8 de segunda ordem dado por:

$$\sum_{m=1}^8 \left\{ \left[\epsilon_{m0}^{(A)} + V_m(z) + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_0} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \delta_{lm} - \frac{i\hbar}{m_0} \langle l | p_z | m \rangle \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\hbar k_{\perp}}{m_0} \langle l | p_{\perp} | m \rangle - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{M_{lm}^z} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{i\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=x,y} \left[k_{\alpha} \frac{1}{M_{lm}^{\alpha z}} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{M_{lm}^{z\alpha}} k_{\alpha} \right] + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta=x,y} k_{\alpha} \frac{1}{M_{lm}^{\alpha\beta}} k_{\beta} \right\} \chi_m = \epsilon \chi_l \quad (4.2-15)$$

onde $1 \leq l \leq 8$

Em 4.2-15 temos uma equação para a heteroestrutura que se resume numa equação diferencial de segunda ordem para as funções envelope, onde se mantém dos $u_{n,k}(r)$ os parâmetros efetivos de cada material como: massas efetivas, elementos de matriz p e descontinuidade de bandas.

As condições de continuidade a serem impostas a χ são:

- χ é contínua em todo o espaço, em particular, através da interface.

- $Q\chi$ é contínua através das interfaces A-B B-A. A condição de $\partial\chi/\partial z$ ser contínua é substituída pela mais geral, da continuidade de $Q\chi$, onde Q é uma matriz 8×8 obtida da integração da matriz D . A continuidade de $Q\chi$ garante a conservação de corrente e, em última instância, a situação estacionária da função de onda.

4.3) Autovalores de um poço quântico de GaAs / GaAlAs.

Para uma heteroestrutura com uma camada ultrafina de A, confinada entre duas camadas de B, forma-se um poço quântico na direção z e as funções χ têm que obedecer às condições de contorno de poços quânticos, além das anteriores citadas para a heteroestrutura. Isto significa que as funções χ devem cair a zero para grandes valores de z . Neste caso, portanto, k_z é real em A e imaginário em B.

Uma heteroestrutura do tipo esquematizado na figura 4.2-1 pode

ser obtida com uma camada ultrafina de GaAs (material A) confinada por duas camadas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ (material B). Esse tipo de heteroestrutura onde o confinamento de portadores se dá no mesmo material tanto para a banda de valência como para a banda de condução é conhecido como sistema do tipo I. Todas as outras heteroestruturas que serão apresentadas neste trabalho também são do tipo I.

No caso de materiais como o GaAs, onde a banda proibida é grande, a banda não degenerada Γ_7 está distante do topo da banda de valência Γ_8 , ou seja para valores grandes de Δ e E_g ($E_n \ll E_g^A, E_g^B$), o sistema diferencial para solução da heteroestrutura se reduz a resolver a Hamiltoniana de Ben Daniel-Duke⁽⁹⁵⁾ para as funções envelope na direção do crescimento das camadas (direção z). Esta Hamiltoniana tem a forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{M_l(z)} \frac{\partial}{\partial z} + V(z) \right\} \chi_l(z) = \epsilon \chi_l(z) \quad (4.3-1)$$

onde l pode ser usado para bp (buracos pesados), bl (buracos leves) ou e (elétron)

A Hamiltoniana 4.3-1 é igual à de um poço quântico unidimensional de barreiras finitas, como descrito em textos de Mecânica Quântica⁽⁹⁶⁾ utilizando-se como condições de contorno a continuidade de $\chi_l(z)$ e $\frac{1}{M_l(z)} \frac{d}{dz} \chi_l(z)$ em $z = L/2$ e $z = -L/2$, onde L é a largura do poço e a origem está no centro do mesmo.

As soluções são as soluções pares e ímpares de um poço retangular modificadas devido às diferentes massas específicas ao se passar do material A para o material B. Os autovalores serão dados pelas equações transcendentais:

$$\text{soluções pares: } \text{Tan} \sqrt{\frac{M^A E L^2}{2\hbar^2}} = \sqrt{\frac{M^A (V - E)}{M^B E}} \quad (4.3-2)$$

$$\text{soluções ímpares: } \text{cotan} \sqrt{\frac{M^A E L^2}{2\hbar^2}} = - \sqrt{\frac{M^A (V - E)}{M^B E}} \quad (4.3-3)$$

As soluções E_n devem ser tais que sejam menores que a energia

da barreira de modo que $n \leq \text{Int} \left[\frac{-2M^A L^2 V}{\pi^2 \hbar^2} \right]^{1/2}$.

Estas heteroestruturas com camada ativa extremamente fina, comparável ao raio de Bohr, já não permite mais a conservação de todas as propriedades de volume. Como vimos, as bandas desse material ficam sujeitas à quantização na direção z de crescimento da heteroestrutura, consequência do caráter bidimensional que passa a ter essa camada e tem-se aí um poço quântico de barreiras finitas. O menor valor de energia permitido vai ser E_1 , a solução de nível 1 de 4.3-2. Agora os elétrons não podem mais ter qualquer valor de energia dentro da banda de condução mas têm que obedecer a uma densidade de estados $\rho(E)$ discreta com saltos finitos de um nível para outro, a densidade de estados tipo "escada". As relações de dispersão para a banda de condução no plano do crescimento (k_{\perp}) para:

$$\epsilon_n(k_{\perp}) = E_n + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} \quad (4.3-4)$$

Essa relação de dispersão está representada na figura 4.3-1a. A densidade de estados passa a ser uma função degrau. A figura 4.3-1b mostra a densidade de estados $\rho(\epsilon)$ em função da energia ϵ para a banda de condução.

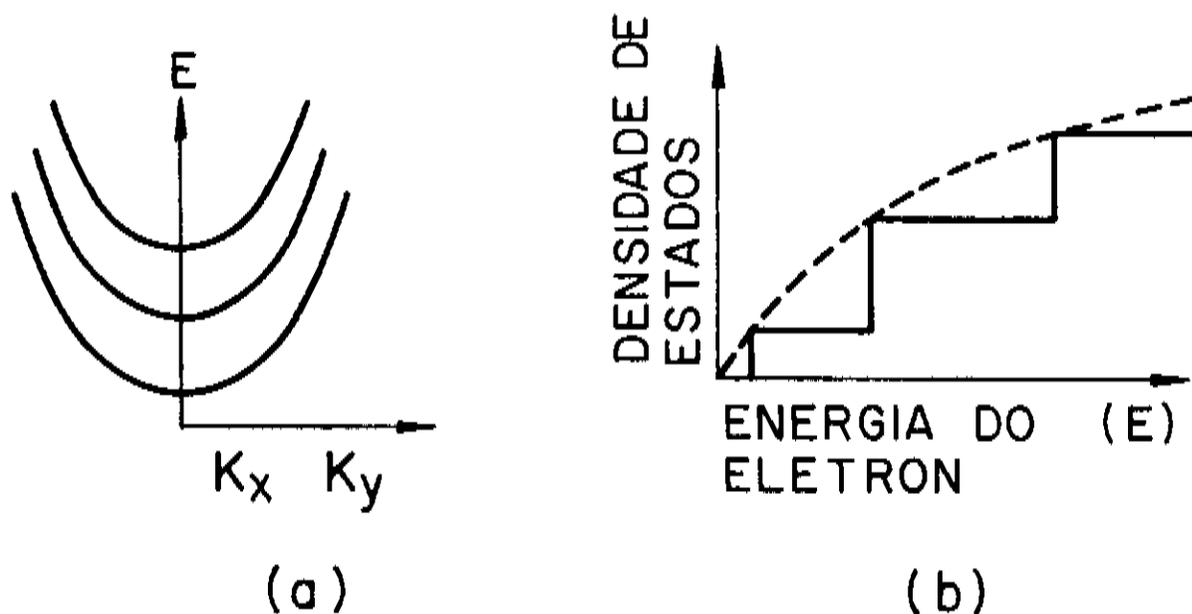


Fig. 4.3-1) a) Relação de dispersão e b) Densidade de estados para estruturas bidimensionais.

Efeitos similares ocorrem também para a banda de valência^(33, 34), onde o nível de complexidade dos cálculos é bem maior e não pode ser simplificado em equações do tipo de 4.3-4.

Por esse motivo a banda de condução foi tomada como exemplo.

As energias das transições possíveis entre a banda de condução e a banda de valência também são modificadas, tendo como valor mais baixo a energia E_{1p} entre o nível 1 dos elétrons e o nível 1 dos buracos pesados dada por:

$$E_{1p} = E_g + E_e + E_{bp} \quad (4.3-5)$$

4.4) Solução Numérica para Poços Graduais.

A partir das curvas teóricas para poço retangular, $\lambda_n \times L$, onde $\lambda_n = hc/E_n$, obtidas da solução da equação (4.3-2), estudamos o efeito da gradualidade nas interfaces resolvendo a equação de onda para poços de potenciais graduais. Neste caso, não se tem mais uma solução analítica e a equação é resolvida por métodos numéricos.

Esses cálculos têm o objetivo de ajustar os pontos experimentais que ficam fora da curva correspondente a poços retangulares a uma outra curva que representa soluções para poços graduais. Os nossos resultados experimentais são obtidos considerando-se conhecida, para determinadas condições, a velocidade v de crescimento do material A (extrapolada da velocidade média de crescimento de camadas espessas) e o tempo t de crescimento. Associamos à largura do poço o valor $L_z = v \times t$. A partir de um crescimento de poços quânticos múltiplos a uma velocidade v já determinada, sendo o tempo de crescimento de cada poço controladamente diferente dos demais, pode-se obter, num mesmo crescimento, poços de várias larguras. A partir de medidas de fotoluminescência pode-se conhecer a energia E_{1p} do pico de emissão (ou comprimento de onda λ_1) da recombinação nível 1 do elétron - nível 1 do buraco pesado correspondente a cada poço (ou a cada $L_z = v \times t$). O pico de emissão é dado por:

$$h\nu_{1p} = \frac{hc}{\lambda_{1p}} = E_g + \epsilon_e + \epsilon_{bp} \quad (4.4-1)$$

onde ϵ_e e ϵ_{bp} nem sempre coincidem com os valores E_e e E_{bp} para o poço retangular. Obtém-se, então, uma curva experimental $\lambda_n \times L_z$. Essa curva experimental comparada à teórica para poços retangulares nos possibilita encontrar a gradualidade das interfaces que melhor se ajusta aos resultados experimentais.

A solução da Equação de Schroedinger para um poço de potencial não retangular de perfil arbitrário não é analítica e pode ser obtida através de métodos numéricos, transformando-se a equação em adimensional através de uma mudança de variáveis. Como em 4.3-1,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{M(z)} \frac{d}{dz} + V(z) \right\} \chi_n(z) = E_n \chi_n(z) \quad (4.4-2)$$

Fazendo uma mudança de variáveis para⁽⁹⁷⁾:

$$w = z/L, \quad \varepsilon_n = E_n/V, \quad U(w) = V(z)/V \quad (4.4-3)$$

fica-se com:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dw} \frac{1}{m(w)} \frac{d}{dw} + V U(w) \right\} \phi_n(w) = \varepsilon_n V \phi_n(w) \quad (4.4-4)$$

ou, rearrumando-se os termos,

$$\left\{ \frac{d}{dw} \frac{1}{m(w)} \frac{d}{dw} \right\} \phi_n(w) = \frac{2 L^2 V}{\hbar^2} \left\{ U(w) - \varepsilon_n \right\} \phi_n(w) \quad (4.4-5)$$

Tomando como origem das energias E_n ou ε_n o fundo do poço e da coordenada z (ou w), o centro do poço, fica-se com uma situação como a da Fig. 4.4-1, onde:

$$\begin{aligned} &\text{para } \frac{L}{2} < z < \frac{L}{2}, \quad V(z) = 0 \\ &\text{e para } z \leq -\frac{L}{2} \text{ ou } z \geq \frac{L}{2}, \quad V(z) = V \end{aligned}$$

ou seja, (4.4-6)

$$\begin{aligned} &\text{para } 0,5 < w < 0,5, \quad U(w) = 0 \\ &\text{e para } w \leq -0,5 \text{ ou } w \geq 0,5, \quad U(w) = 1, \end{aligned}$$

para poços retangulares.

No caso de interfaces graduais, definimos um poço equivalente ao poço retangular de largura L , em que a largura correspondente a $\mathcal{V}(z) = V/2$ ou $U(w) = 0.5$ é igual a L , como mostra a Fig. 4.4-2

A gradualidade G do poço (desde $\mathcal{V}(z) = 0$ a $\mathcal{V}(z) = V$) será:

$$G = 2 g \quad (4.4-7)$$

ou, nas variáveis adimensionais,

$$\psi = 2g / L \quad (4.4-8)$$

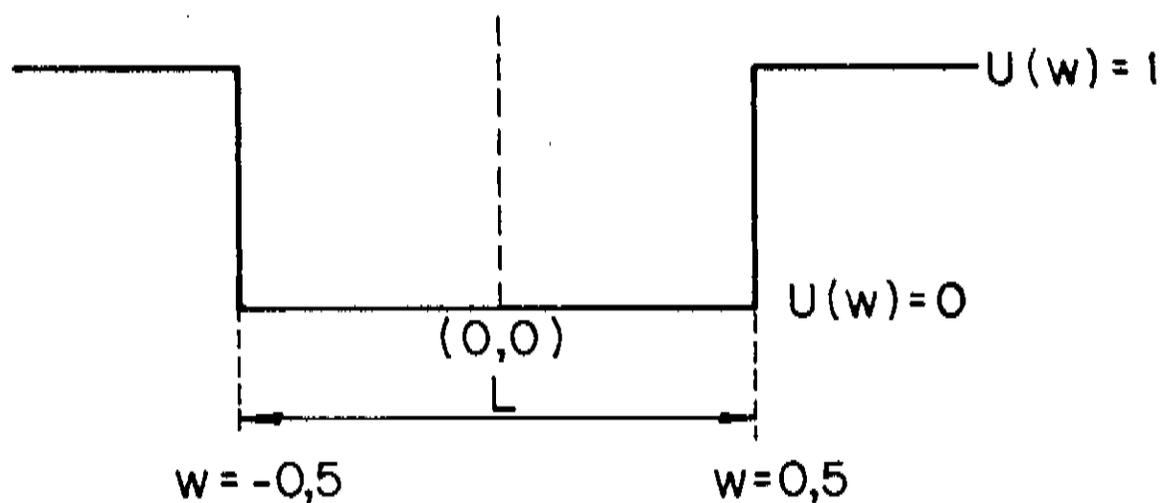


Fig. 4.4-1: Poço retangular em coordenadas adimensionais.

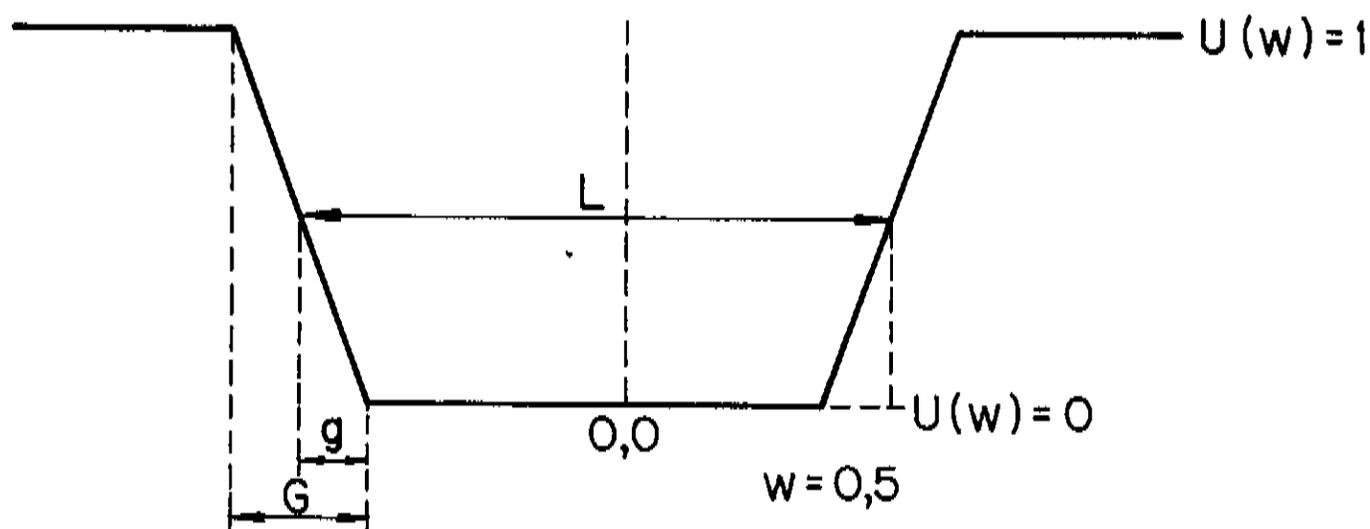


Fig 4.4-2: Poço retangular de largura L comparado ao poço linearmente gradual equivalente, com gradualidade G.

A equação diferencial em 4.4-5 será agora resolvida como uma equação de diferenças, da seguinte maneira⁽³⁸⁾:

Dividimos o eixo w em partes iguais Δw , onde j indica a coordenada w_j que vai ser dada por $w_j = j\Delta w$.

A equação 4.4-5 no intervalo j, j+1 fica:

$$\left\{ \frac{1}{m_{j+1}} \frac{d}{dw} \phi_n(w_{j+1}) - \frac{1}{m_j} \frac{d}{dw} \phi_n(w_j) \right\} =$$

$$= \frac{2V L^2}{h^2} (w_{j+1} - w_j) \left\{ U(w_j) - \epsilon_n \right\} \phi_n(w_j) \quad (4.4-9)$$

onde:

$$\frac{d\phi_n(w_j)}{dw} = \frac{\phi_n(w_j) - \phi_n(w_{j-1})}{\Delta w} \quad (4.4-10)$$

Substituindo 4.4-10 em 4.4-9 e rearranjando os termos escrevemos:

$$\phi_n(w_{j+1}) = \left\{ 1 - \frac{2VL^2 m_{j+1} (\Delta w)^2}{h^2} \left[\epsilon_n - U(w_j) \right] \right\} \phi_n(w_j) + \frac{m_{j+1}}{m_j} \left\{ \phi_n(w_j) - \phi_n(w_{j-1}) \right\} \quad (4.4-11)$$

A gradualidade em 4.4-7 pode ser escrita em função de ϑ , o número de intervalos Δw dentro do intervalo $g = G/2$, na forma:

$$G = 2 \times \vartheta \times L \times \Delta w \quad (4.4-12)$$

Pode ser visto em 4.4-11 que, conhecendo-se o valor de $\phi_n(w)$ em dois pontos, $\phi_n(w_j)$ e $\phi_n(w_{j-1})$, e de ϵ_n , podemos conhecer $\phi_n(w_{j+1})$ e, assim, sucessivamente. Podemos, então, resolver o nosso problema, tomando para $\phi_n(w_0=0)$ e para $\phi_n(w_1=\Delta w)$ os valores já conhecidos para o poço retangular. Isso é bastante razoável uma vez que, supondo que estamos dividindo o eixo das abscissas (w) em um número suficientemente grande de pontos de modo que $\phi_n(0)$ e $\phi_n(w_1)$ estejam bem longe das interfaces, os valores dessas funções nesses pontos não se devem modificar significativamente. Como primeira tentativa para ϵ_n tomamos a solução para o poço retangular equivalente de mesma largura L . Vamos calculando sucessivamente os valores de $\phi_n(w_2=2\Delta w)$, $\phi_n(w_3=3\Delta w)$ até ultrapassarmos as interfaces em direção a $\pm\infty$. De acordo com o valor final de ϕ_n , escolhemos novo valor para ϵ até conseguirmos a convergência da função de onda para zero em $\pm\infty$. A figura 4.4-3 mostra o comportamento da função de onda quando $\epsilon < \epsilon_n$, $\epsilon > \epsilon_n$ e $\epsilon = \epsilon_n$.

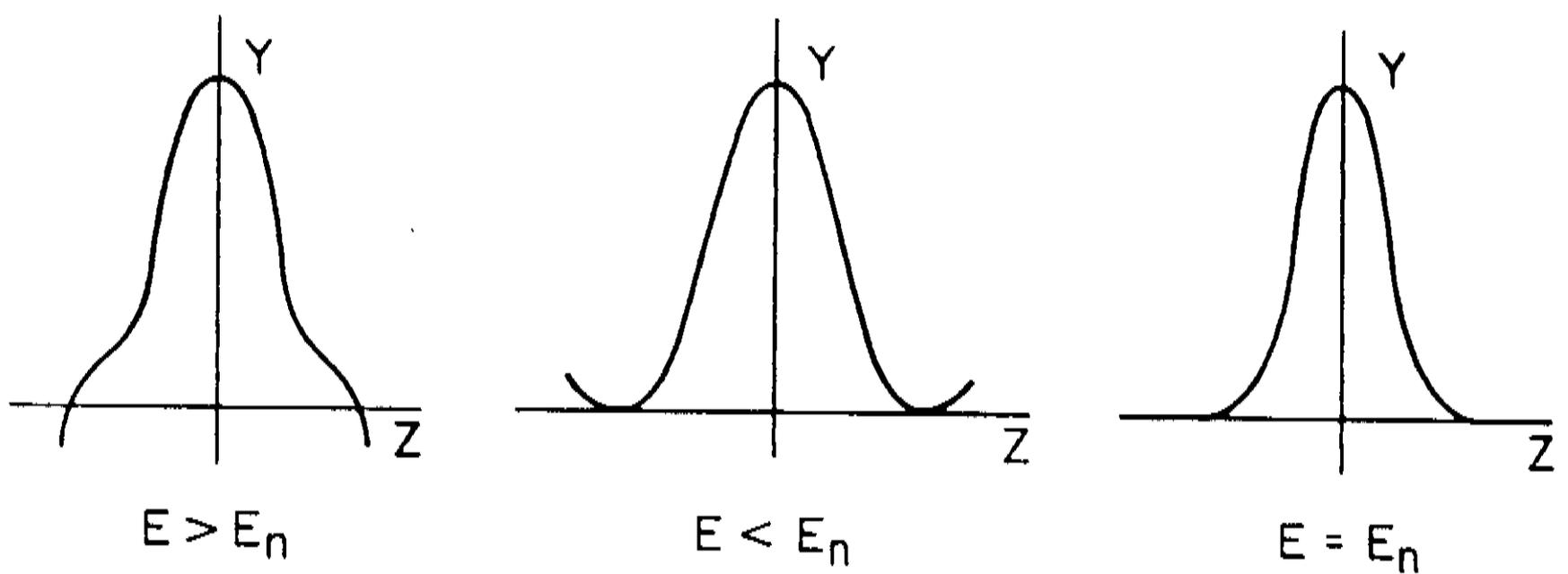


Fig. 4.4-3: Comportamento da função de onda para valores tentativos da energia E , em torno da solução E_n .

4.4-1) Influência da descontinuidade das bandas e das massas efetivas.

Os níveis de energia permitidos para os poços quânticos de barreira finita dependem da altura desta barreira. Como foi visto no capítulo 3, a diferença de banda proibida se distribui diferentemente entre as bandas de condução e de valência, dependendo das características de cada material que forma a heterojunção. Como há discussões a respeito dos valores de descontinuidade das bandas, vamos tomar os valores diferentes de "band offset" já publicados para o GaAs/GaAlAs e verificar sua influência nos cálculos das diferenças de energias.

Para avaliar a alteração na curva $\lambda \times L_z$ para poço retangular causada pela mudança dos valores dos parâmetros ainda controvertidos, como descontinuidade das bandas ("band offset") ou massa efetiva, vamos considerar poços de GaAs confinados por GaAlAs.

Desde o meio da década de 70 usava-se $\Delta E_c / \Delta E_g = 0,85^{(28,39)}$ e para as massas efetivas do elétron e do buraco pesado, $m_e^* = 0,0665m_0$ e $m_{bp}^* = 0,48m_0$. Como por medidas ópticas tem-se pouca sensibilidade a esses valores, atribuía-se pequenas diferenças entre a teoria e o experimento a desvios experimentais. Apenas cerca de dez anos mais tarde, Miller e outros⁽¹⁰⁾ verificaram que alguns resultados experimentais para poços quânticos parabólicos não podiam ser ajustados a cálculos teóricos utilizando-se esses

valores. Propuseram, então, novos valores, onde a diferença entre ΔE_c e ΔE_v não deveria ser tão grande quanto a até então utilizada, havendo uma relação entre $\Delta E_c / \Delta E_v$ em torno de 0,6 com as massas efetivas para elétrons, buracos pesados e buracos leves de $0,0665m_0$, $0,34m_0$ e $0,094m_0$, respectivamente. Medidas elétricas confirmaram estes novos valores para o "band offset" e para as massas efetivas, que hoje são os mais bem aceitos. Nossas medidas em C-V eletroquímico^(11,12) ficaram também muito próximas desses resultados.

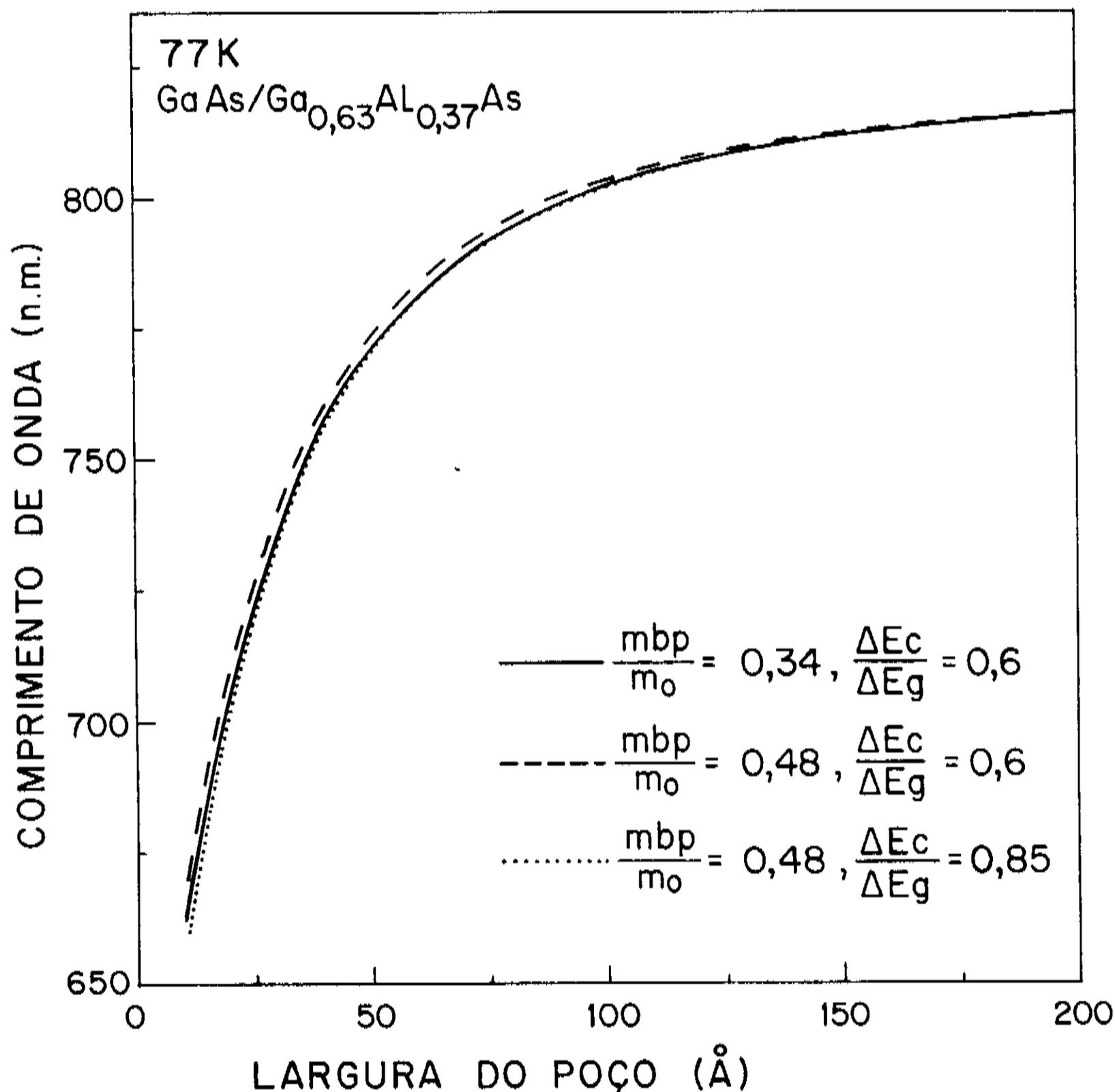


Fig. 4.4-4: Comparação das curvas $\lambda \times L_z$ para diversos valores de massa efetiva e "band offset".

Na Fig. 4.4-4 mostramos a influência dos diferentes valores das discontinuidades das bandas e das massas efetivas nas curvas $\lambda \times L_z$ para poços retangulares e podemos ver que a diferença entre

elas é pequena. Utilizamos, então, de agora em diante em nossos cálculos os valores de Miller para as massas efetivas e 0,6 para a relação $\Delta E_c / \Delta E_v$.

4.4-2) Detalhamento do cálculo de gradualidade.

Detalharemos aqui como é feita a estimativa do valor da gradualidade a partir dos dados de fotoluminescência.

O nosso objetivo é obter, para cada largura de poço, o valor da gradualidade que resulte numa energia de recombinação nível 1 do elétron - nível 1 do buraco pesado ($E_{1p} = E_g + E_{\bullet}^1 + E_{bp}^1$) igual à encontrada experimentalmente. Para isso, utilizamos os cálculos numéricos onde variamos o valor de G até atingir o valor de energia experimental.

Foi estudada a recombinação E_{1p} já que esta é a recombinação de mais baixa energia, apresentando o pico de FL mais intenso que, a níveis baixos de excitação é, em geral, o único que aparece. As autofunções correspondentes são soluções pares do tipo cosseno como está esquematizado na figura 4.4-3 quando $E = E_n$, sendo, no sistema adimensional, iguais a 1 no centro do poço ($z = 0$) e tendendo a zero para $z \rightarrow \pm\infty$.

O eixo w (eixo z adimensional) é dividido em intervalos $\Delta w = 0,01$ (ou $\Delta z = L_z \Delta w = 0,01 L_z$), dando 50 pontos w_j entre a origem $w = 0$ (centro do poço) e $w = 0,5$ ou $z = L_z/2$, no meio da interface (ver Fig. 4.4-1 e 4.4-2). O valor de Δw tomado é suficientemente pequeno para dar precisão melhor que 0,5 meV no valor da energia. Isto foi testado utilizando-se o mesmo método numérico para resolver poços retangulares, que tem solução analítica conhecida.

Utilizamos a equação 4.4-11, onde iniciamos com $\phi_1^0 = \phi_1^1 = 1$ e $\varepsilon = E_{bv}^1 / V$ ou $\varepsilon = (E_{bc}^1 - E_g) / V$ e escolhemos um valor para a gradualidade G em Angstroms ou $\vartheta = G / (2 L_z \Delta w)$ no sistema adimensional. Vamos sequencialmente calculando ϕ_1^2 , ϕ_1^3 , e as demais até ϕ_1^m . O valor de m da ordem de 200 já é suficiente para dar uma precisão comparável à de nossas medidas experimentais. De acordo com o valor de ϕ_1^m , vamos escolhendo novos valores para ϑ , maiores ou menores que o anterior conforme a função diverja para $-\infty$ ou $+\infty$ (ver Fig. 4.4-3).

4.5) Aplicação a poços quânticos de InGaAs/InP.

No capítulo 2, a Fig. 2.1-2 mostra um diagrama para energias de bandas proibidas em função dos respectivos parâmetros de rede, para vários compostos III - V e suas ligas. Em particular, a liga ternária $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ tem o seu parâmetro de rede casado ao do InP para $x = 0,467$ ⁽¹⁵⁾. Os valores de banda proibida e das massas efetivas do InGaAs crescido sobre o InP com o mesmo parâmetro de rede já foram dados no capítulo 2. O "band offset", ao contrário do GaAs/GaAlAs, tem o valor $\Delta E_c / \Delta E_g = 0,4$, com $\Delta E_v / \Delta E_g = 0,6$ ^(12, 13). Os cálculos se procedem da mesma forma que para o GaAs/GaAlAs, onde são utilizadas as equações 4.3-2 para poços retangulares e 4.4-11 para interfaces graduais, onde o material A corresponde ao InGaAs e o material B ao InP.

4.6) Aplicações a poços de InGaAs/InGaAlAs/AlInAs/InP.

As ligas ternárias e quaternárias com Alumínio, AlInAs e AlGaInAs, crescidas sobre substrato de InP tem despertado grande interesse recentemente para confecção de dispositivos. Pelo fato de poderem ser crescidas casadas sobre o InP desde o $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$ até o $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$, emitindo, à temperatura ambiente, desde 850 nm até 1656 nm num contínuo dos quaternários $(\text{AlInAs})_z(\text{GaInAs})_{1-z}$ onde $0 \leq z \leq 1$, substituem com vantagens os quaternários com fósforo (InGaAsP) devido a dois motivos:

- maior facilidade no crescimento epitaxial por não envolver compostos com fósforo, como, por exemplo, fosfina num reator de MOVPE.

- possibilitam confecção de dispositivos fotônicos e eletrônicos com melhor desempenho devido ao melhor confinamento de elétrons na banda de condução promovido pela descontinuidade $\Delta E_c / \Delta E_g$ entre o InGaAlAs e o InP ou entre o InGaAs e o InGaAlAs (da ordem de 0,7).

As expressões para se obter as curvas $\lambda \times L_z$ são as mesmas, 4.3-2 ou 4.4-11, onde se usa para os parâmetros efetivos os valores do capítulo 2.

4.7) Aplicações a estruturas descasadas InGaAs/GaAs

Na região de emissão em torno de 1000 nm há uma alternativa de combinação de materiais para formar uma heteroestrutura que resulta em dispositivos de bom desempenho. Sobre um substrato de GaAs pode-se crescer camadas finas (abaixo da espessura crítica⁽⁴⁰⁾) de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com x em torno de 0,2. Esse tipo de heteroestrutura substitui com vantagens os quaternários com fósforo (InGaAsP/InP) por não apresentarem a forte recombinação Auger destes. Além disso, devido a serem crescidas sobre GaAs, tornam possíveis a integração de dispositivos optoeletrônicos de longo comprimento de onda (até $1,3 \mu\text{m}$)⁽⁴¹⁾ com a eletrônica integrada sobre o GaAs já em desenvolvimento.

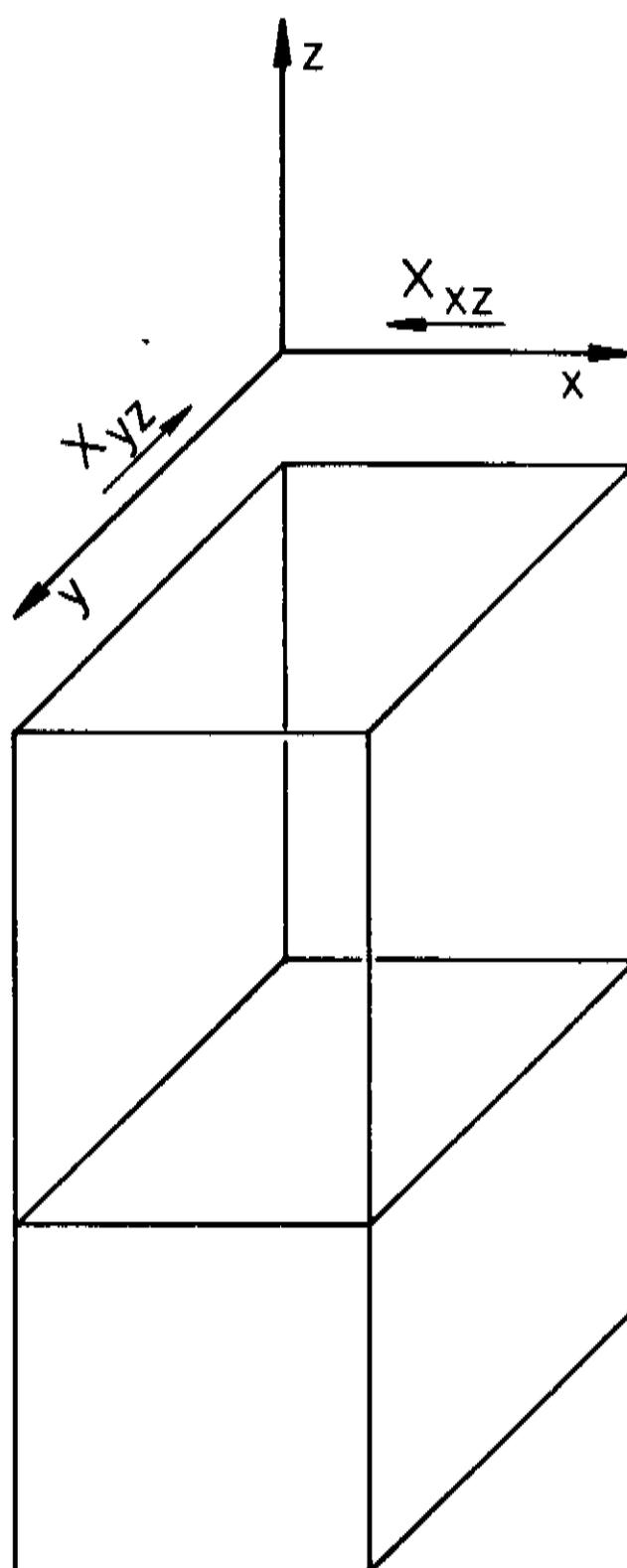


Fig. 4.7-1: Cristal sujeito à compressão biaxial.

Essas camadas de InGaAs, são de excelente qualidade quando crescidas abaixo da espessura crítica e, por serem muito finas, se acomodam ao GaAs por tensões elásticas, tendo, portanto, seu parâmetro de rede ajustado ao do GaAs no plano x-y normal à direção z de crescimento. Nessas condições não há deslocações e o crescimento é comensurado. Esse tipo de estrutura é chamado de pseudomórfico. Desse modo, a camada de InGaAs vai ficar comprimida biaxialmente no plano x-y, desde que $\Delta a/a$ é positivo e maior que 1%. A Fig. 4.7-1 indica as compressões à que fica sujeita a rede de InGaAs, onde χ é o tensor de tensões e os índices indicam a direção da tensão (ou da compressão) e a direção perpendicular ao plano em que está aplicada a tensão (ou compressão). Da figura vemos então que o resultado da compressão da rede de InGaAs sobre o GaAs pode ser representada por duas componentes de pressão, uma na direção x e outra na direção y aplicadas ao plano x-y. Dessa forma, a região de banda proibida que esses materiais podem ocupar fica expandida, podendo ser controlada simultaneamente pela composição da camada tensionada e pela tensão decorrente desta composição.

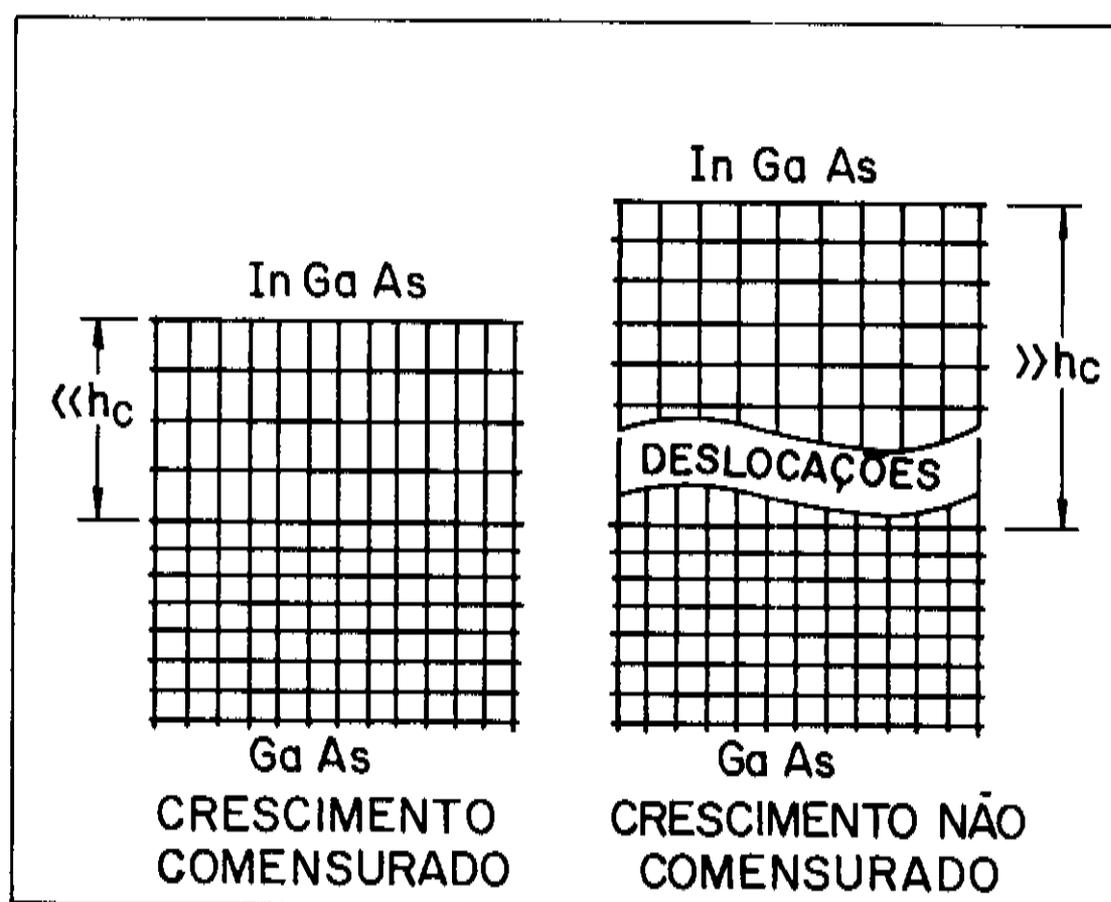


Fig. 4.7-2: Estrutura da rede cristalina do cristal tensionado abaixo e acima da espessura crítica⁽⁴⁴⁾.

As propriedades dessas estruturas são diferentes das casadas.

Como a estrutura cristalina do InGaAs passa agora a ser tetragonal, a degenerescência em Γ_8 é levantada e o diagrama de bandas fica modificado. Agora temos os extremos das bandas de buracos pesados e de buracos leves separados e, com a modificação na forma das bandas, a modificação nas massas efetivas. As propriedades de polarização se alteram⁽⁴²⁾, provocando alterações nas propriedades de polarização dos dispositivos optoeletrônicos construídos a partir dessas estruturas. A Fig. 4.7-2 mostra o esquema da estrutura da rede, abaixo e acima da espessura crítica, e a figura 4.7-3 mostra qualitativamente como se modificam as banda perto de $k = 0$ com tensão ou compressão aplicadas.

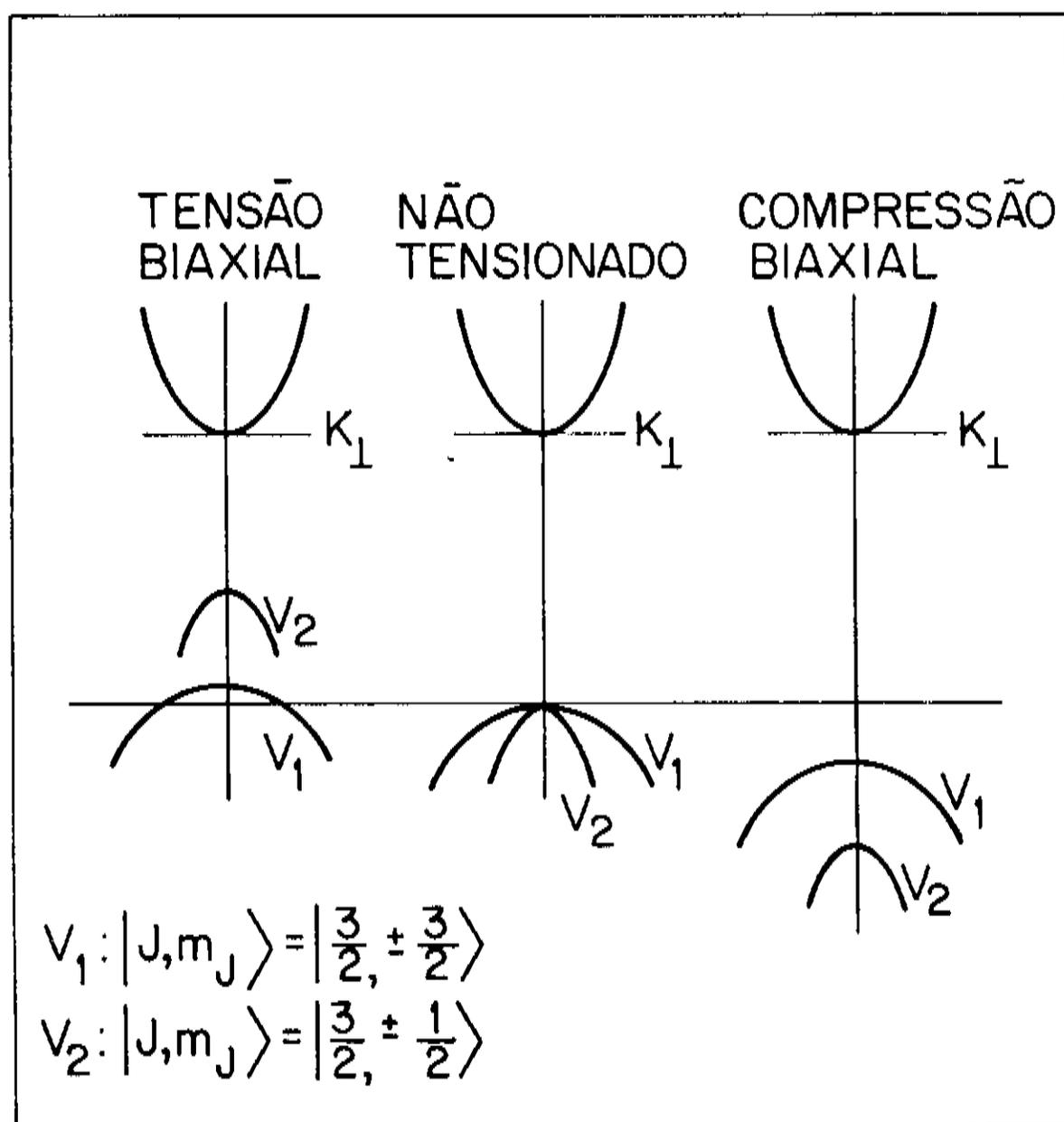


Fig. 4.7-3: Diagrama de bandas de energia nas proximidades de $k=0$ para o cristal tensionado e comprimido, comparado ao do cristal relaxado⁽⁴⁴⁾.

O cálculo dos novos níveis de energia do material tensionado se encontra descrito em detalhes em trabalhos anteriores como, por exemplo, os citados na referência (43) e consiste em se tratar a Hamiltoniana de tensões como uma perturbação de segunda ordem na Hamiltoniana do cristal, da mesma forma que a perturbação k.p.

Os extremos das bandas no ponto Γ vão ter suas energias alteradas e a energia da banda proibida do InGaAs passa a ser⁽⁴⁹⁾:

$$E_g = E_g^0 + \delta E_c - \delta E_{bp} \quad (4.7-1)$$

$$\delta E_c = 2\mathcal{A} \left[(C_{11} - C_{12})/C_{11} \right] \epsilon \quad (4.7-2)$$

$$\delta E_{bp} = \mathcal{B} \left[(C_{11} + 2C_{12})/C_{11} \right] \epsilon \quad (4.7-3)$$

$$\text{onde } \epsilon = \frac{a(x) - a_0(x)}{a_0(x)} \quad (4.7-4)$$

$$E_g^0 = E_g^{\text{GaAs}} - 1,614x + 0,54x^2 \quad (4.7-5)$$

é a energia da banda proibida do InGaAs não tensionado⁽⁴⁴⁾;

\mathcal{A} e \mathcal{B} são potenciais de deformação hidrostático e de cisalhamento, respectivamente, C_{ij} são as componentes das constantes elásticas do material, $a_0(x)$ é o parâmetro de rede do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ não tensionado e $a(x)$ é o parâmetro de rede do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ submetido a compressão biaxial, que é igual ao do GaAs.

Essas constantes são obtidas por interpolação linear de $(\text{InAs})_x(\text{GaAs})_{1-x}$. Os valores para o InAs e GaAs estão na Tabela 4.7-1 de onde obtemos as constantes para o ternário $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ por interpolação linear como segue:

$$\alpha_{\text{GaInAs}} = \alpha_{\text{GaAs}} (1-x) + \alpha_{\text{InAs}} x,$$

para qualquer constante α (a , C_{11} , C_{12} , \mathcal{A} , \mathcal{B} , m_e , m_{bp}). Para as constantes elásticas e os potenciais de deformação \mathcal{A} e \mathcal{B} do GaAs e do InAs foram tomados os valores da Tabela 4.7-1, todos da referência (46) a menos que indicado.

Tabela 4.7-1: Parâmetros dos materiais GaAs e InAs utilizados.

	\mathcal{A} (eV)	\mathcal{B}	C_{11} ($\times 10^{11}$ din/cm ²)	C_{12} ($\times 10^{11}$ din/cm ²)	a (Å)	m_e/m_0	m_{bp}/m_0
GaAs	-8,27 ^a	-1,7	11,88	5,38	5,6533	0,0665	0,45
InAs	-3,45 ^b	-1,8	8,33	4,53	6,0583	0,023	0,41

a: referências (45), (46) e (47)

b: referências (48) e (49)

O tratamento já descrito neste capítulo para poços quânticos graduais será, no caso dos poços de GaInAs descasados, dirigido particularmente ao estudo da interdifusão In-Ga que ocorre nas interfaces quando esta é estimulada por tratamento térmico e difusão de dopantes. Sabe-se⁽⁵⁰⁾ que esses mecanismos de interdifusão são bem descritos por funções erro. No caso de estruturas onde os elementos que se interdifundem estão inicialmente confinados numa região $-L_z/2 < z < +L_z/2$, como é o caso de In e Ga nos poços de InGaAs, a distribuição de concentração de In no poço pode ser descrita como⁽⁵⁰⁾:

$$x(z) = \frac{x_0}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{L_z/2 - z}{2L_D} \right] + \operatorname{erf} \left[\frac{L_z/2 + z}{2L_D} \right] \right\} \quad (4.7-6)$$

onde x_0 é a concentração de In no $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ para o poço retangular de InGaAs/GaAs e $x(z)$ descreve o perfil de In do poço após difusão e/ou tratamento térmico.

Na expressão 4.7-6, L_D é o comprimento de difusão definido por $L_D = (Dt)^{1/2}$, onde D é o coeficiente de interdifusão In-Ga e t é o tempo durante o qual é feito o tratamento térmico.

Neste capítulo foi apresentada uma solução numérica para a equação de Schroedinger em poços quânticos não retangulares.

Na primeira parte mostramos as soluções para um perfil gradual linear que serão aplicadas para ajustar os resultados de fotoluminescência de poços quânticos de amostras de GaAs/GaAlAs crescidas de um reator MOVPE "feito em casa". Esses resultados e os ajustes serão mostrados no capítulo 8. Uma extensão do estudo será feita a poços de InGaAs/InP e InGaAs/InGaAlAs.

Na segunda parte deste capítulo mostramos como esses cálculos podem ser igualmente utilizados para estruturas descasadas com gradualidade provocada por interdifusão de Ga-In dentro do poço. O perfil da gradualidade passa a ser descrito por funções erro e o método é igualmente aplicado. Um estudo dessas amostras é feito no capítulo 9 com a interdifusão de Ga-In induzida por difusão de Zn e temperatura. O estudo é feito a partir do deslocamento do pico de fotoluminescência com relação ao inicial (antes da difusão e do tratamento térmico).

5.1) C-V Eletroquímico.

5.1-1) Descrição da técnica.

A técnica de C-V eletroquímico consiste, resumidamente, em medidas de C-V convencional com contato retificador acompanhadas de ataque eletroquímico, permitindo, assim, o acesso a posições no cristal distantes da superfície que não poderiam ser alcançadas pelo C-V depletado (ou convencional).

No capítulo 3 estão resumidos os fundamentos da teoria C-V para medida da concentração de portadores e as equações que utilizaremos aqui para o C-V eletroquímico. Como já foi visto, realiza-se a medida da capacitância diferencial por unidade de área através da medida da variação incremental de carga por unidade de área na região de depleção provocada por uma variação incremental na tensão, ou seja,

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (5.1-1)$$

onde a região depletada é dada por:

$$x_d = \frac{\epsilon}{C} \quad (5.1-2)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do semiconductor e a concentração aparente de portadores no ponto $x = x_d$, medido a partir da superfície, é dada por:

$$\hat{n}(x_d) = - \frac{C^3}{q\epsilon} \left[\frac{dC}{dV} \right]^{-1} \quad (5.1-3)$$

A concentração é dita aparente pois é calculada uma média dentro do comprimento de Debye. No capítulo 3 são dados os detalhes dos conceitos e as consequências das aproximações feitas.

As expressões 5.1-2 e 5.1-3 serão as equações que nos servirão de base para a descrição de funcionamento do equipamento de C-V eletroquímico fabricado pela Polaron Equipment Ltd., Watford, UK. Por este motivo, o equipamento frequentemente confundido com o

nome de seu fabricante é simplesmente chamado de Polaron.

As primeiras idéias de se ter perfis de concentração de portadores obtidos por C-V acompanhada de ataque eletroquímico da amostra foram de Ambridge e Faktor^(51,52). Nessas medidas, o contato metálico, que forma uma barreira Schottky com o semicondutor, é substituído por uma solução eletrolítica. A solução eletrolítica pode formar a junção Schottky para que se realize uma medida C-V convencional e, quando ativada por passagem de corrente, se inicia uma dissolução anódica do semicondutor que é controlada pela passagem de corrente I, conhecendo-se a área de contato A do semicondutor com o eletrólito, a massa molecular M do semicondutor e a densidade D do semicondutor. A profundidade x_r atacada pela eletrólise é, então, dada pela lei de Faraday:

$$x_r = \frac{M}{Z F D A} \int I dt \quad (5.1-4)$$

onde Z é a valência do semicondutor e F é a constante de Faraday. A integração é dentro do intervalo de tempo durante o qual se realiza o ataque eletrolítico.

Temos agora, acrescentada à profundidade depletada x_d , a profundidade atacada eletroliticamente x_r e a concentração de portadores será dada em função de x onde:

$$x = x_r + x_d \quad (5.1-5)$$

Desta forma, não temos mais as limitações do C-V depletado para obtenção do perfil da concentração de portadores $\hat{n}(x)$, no qual se tem que aumentar a tensão reversa aplicada para se aumentar x. O valor desta tensão é limitado pela tensão de ruptura, acima da qual começa a haver condução no sentido reverso e as medidas já não são mais corretas. No C-V eletroquímico não é necessário que se apliquem tensões reversas muito altas, uma vez que se pode chegar a valores de x tão grandes quanto se queira aumentando-se x_r na equação 5.1-5.

O ataque eletroquímico (x_r) é controlado por computador, assim como as medidas de C e de dC/dV . Os cálculos de $\hat{n}(x)$ e de x_d são obtidos a partir das medidas e o perfil é fornecido diretamente numa saída para "plotter".

5.1-2) Descrição do Equipamento.

O equipamento que utilizamos para todas as nossas medidas foi um modelo Polaron PN-4200, que é basicamente contituido por três partes:

- I) Chassis óptico
- II) Sistema de aquisição de dados
- III) Controlador

como esquematizado na figura 5.1-1 e que serão descritos abaixo.

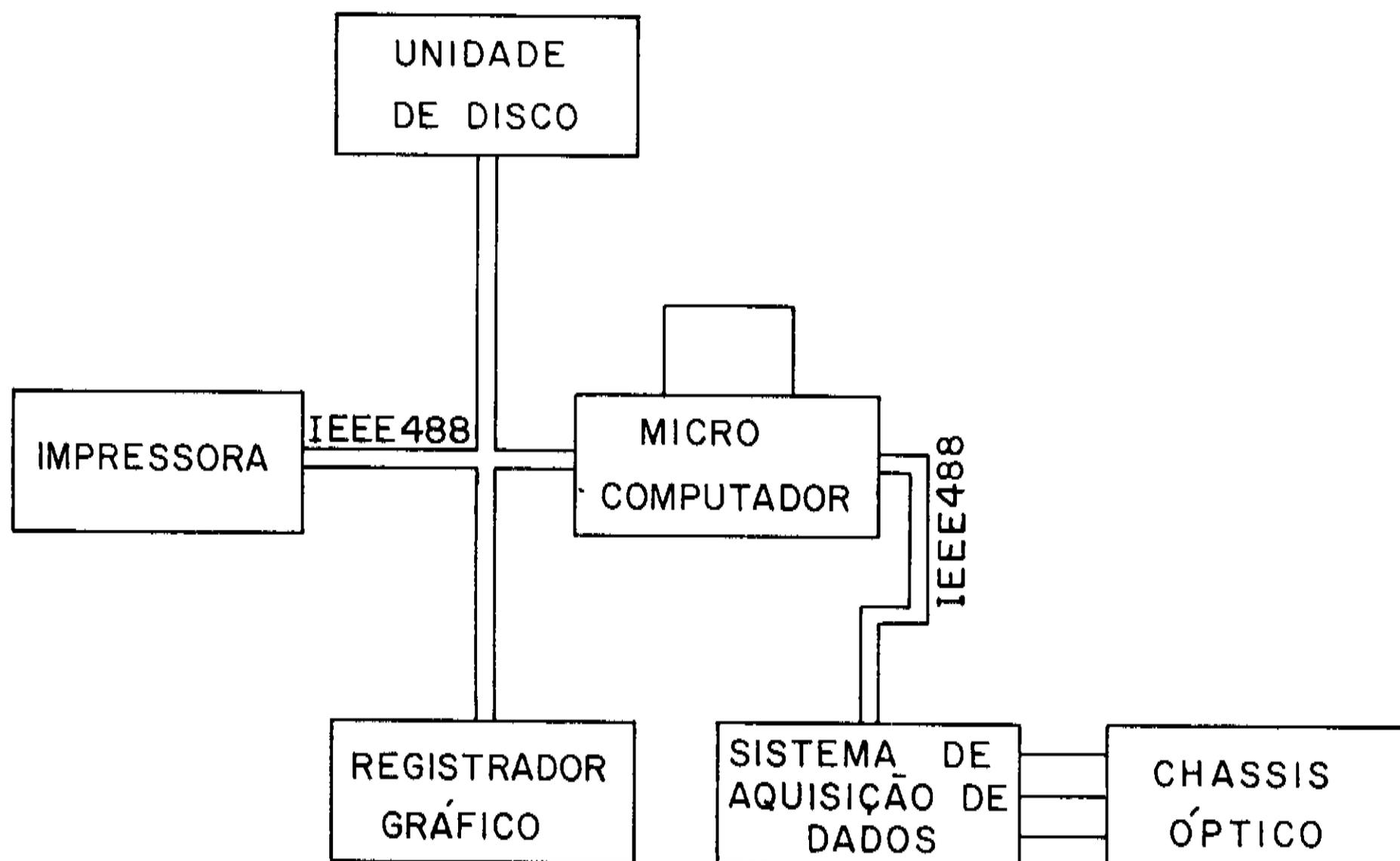


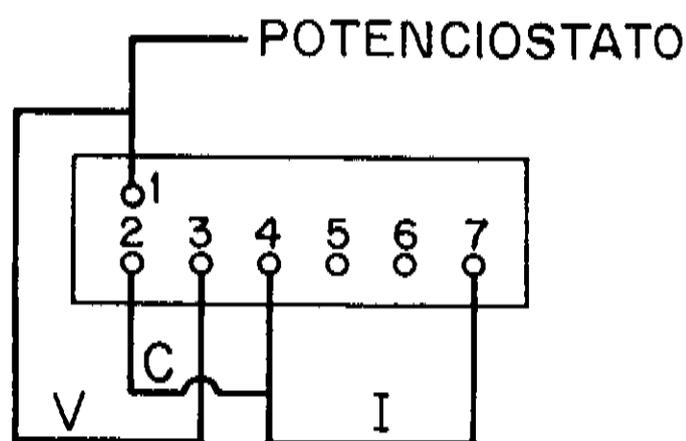
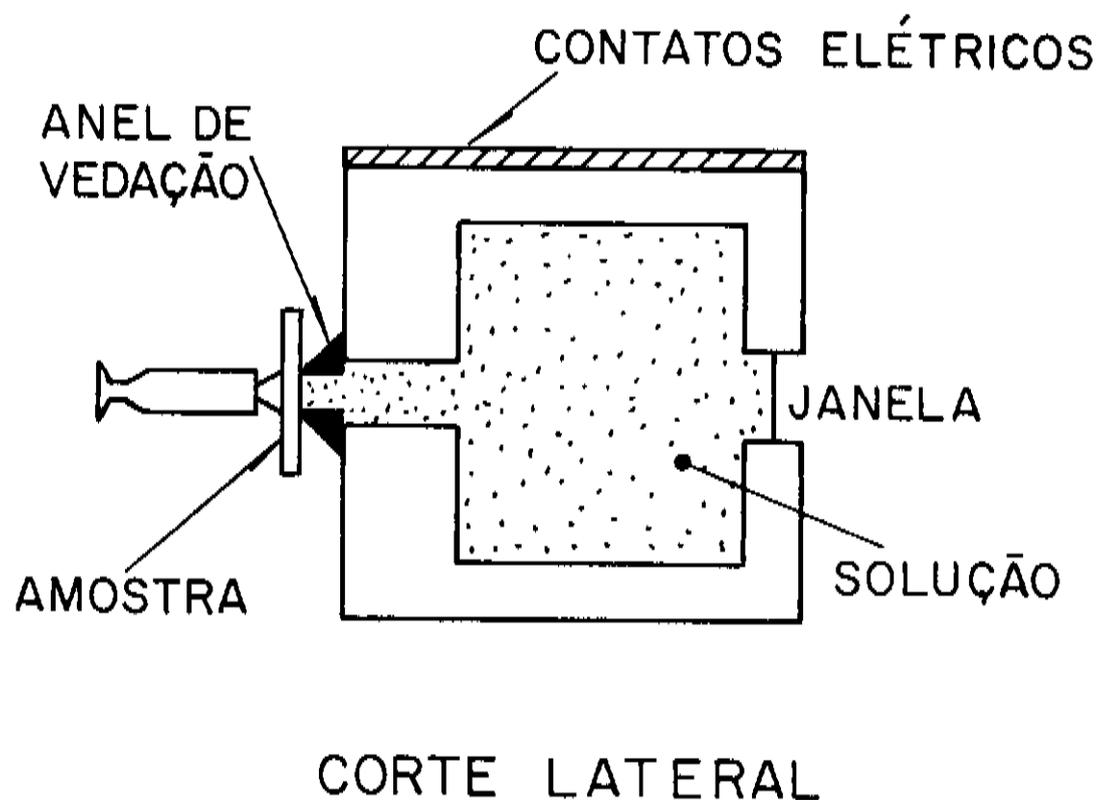
Fig. 5.1-1: Representação esquemática do sistema C-V eletroquímico

I) Chassis óptico.

Chama-se de chassis óptico a parte do equipamento onde se localiza a amostra devidamente montada na célula eletroquímica para contato com o eletrólito e da qual partem todas as conexões com o sistema de aquisição de dados.

A célula eletroquímica é a parte mais importante do equipamento e que exige cuidados mais rigorosos para se minimizar os erros nas medidas. Ela é constituída por um recipiente de Teflon onde é colocada a solução eletrolítica. Tem uma pequena

abertura lateral circular onde se aloja um anel de vedação com uma área muito bem conhecida, medida por métodos estabelecidos pelo fabricante, que vai definir a área de contato da amostra com o eletrólito. A amostra fica em contato com este anel, pressionada por trás por quatro pontas igualmente tensionadas que podem também funcionar como contatos. Uma vez devidamente montada a amostra, a solução eletrolítica é colocada no recipiente da célula e, através do orifício do anel de vedação, fica estabelecida a área de contato entre o eletrólito e a amostra. Essa área é medida a cada troca de anel, embora os anéis sejam adquiridos com o valor nominal da área conhecido. Na maioria dos casos utilizamos anéis com diâmetro de 1 mm.



- 1) Eletrodo de calomel saturado.
- 2) Eletrodo de Platina.
- 3 e 4) Contatos dianteiros.
- 5 e 6) Contatos traseiros.
- 7) Eletrodo de Carbono

Detalhe dos Contatos Elétricos

Fig. 5.1-2: Célula eletroquímica.

A Fig. 5.1-2 mostra um esquema da célula com a amostra devidamente instalada e todos os contatos elétricos nela existentes. Esses contatos são utilizados para as medidas de corrente (I) e tensão (V). Estão também na célula um eletrodo ativo de carbono para medidas DC e um eletrodo de platina para medidas AC. Há ainda um eletrodo de referência em relação ao qual todas as medidas de tensão são feitas. Ele define a tensão correspondente a zero de tensão reversa aplicada à barreira Schottky.

Na célula, do lado oposto à amostra, fica ainda uma janela por onde passa a luz vinda do sistema óptico que filtra e colima o feixe nesta janela. A luz é utilizada para se criar um excesso de buracos em amostras tipo n, que tem a princípio, excesso de elétrons, já que a dissolução anódica se processa através de uma corrente de buracos.

O sistema de iluminação da amostra, constituído por uma lâmpada comum de projetor filtrada e colimada, tem o objetivo de iluminar a maior área do semicondutor possível em relação à que tem contato com o eletrólito. Na montagem de cada anel é feita a medida que relaciona a área total em contato com a amostra e a área iluminada, para que possa ser feita a correção no cálculo de x_r (ver equação 5.1-4).

Resumindo, o chassis óptico é constituído pelo sistema óptico de iluminação da amostra e aloja a célula eletroquímica. Como complementos contém uma pequena bomba que mantém a solução em constante movimento para que os resíduos provenientes da remoção do semicondutor se espalhem por todo o volume do eletrólito, não permanecendo em alta concentração na região próxima ao anel de vedação. Nele ainda estão situados todos os conectores que levam os terminais da célula para o sistema de aquisição de dados.

II) Sistema de Aquisição de Dados.

O sistema de aquisição de dados é constituído de um conjunto de fontes, amplificadores e medidores necessários para alimentar, modular e medir os parâmetros necessários para a determinação do perfil da concentração de portadores. Contém ainda a interface entre o sistema de medidas e o controlador. A representação esquemática do sistema está na figura 5.1-3. A capacitância C é medida a uma modulação de 3 khertz, enquanto que dC/dV a 40 hertz

sobre o sinal integrado de C.

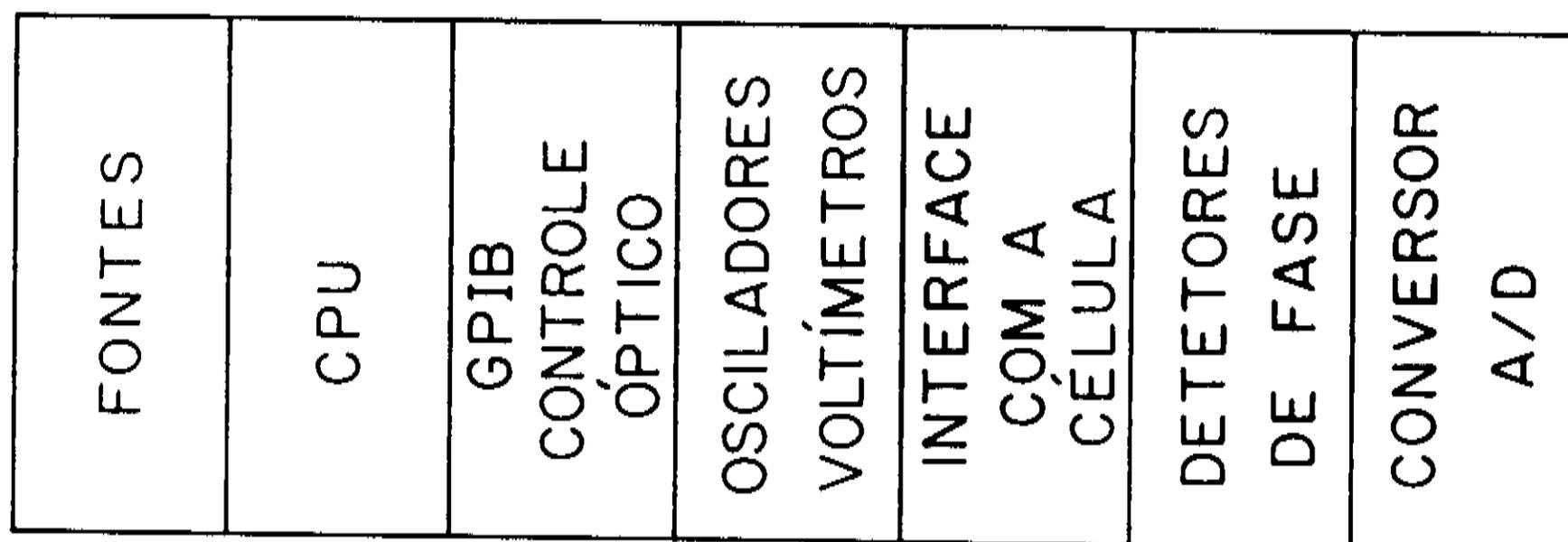


Fig. 5.1-3: Sistema de aquisição de dados.

Na comparação desses valores com os do C-V depletado devemos considerar os erros inerentes de cada medida de perfil por C-V. Níveis profundos que não são eletricamente ativos tem um limite de frequência acima do qual não respondem. Aumentando-se a frequência de medida de C, apenas os centros absorvedores mais rasos vão responder, de forma a se obter uma medida para C mais próxima da que se deseja. Desse modo, o C-V convencional fornece medidas mais corretas de C e, conseqüentemente de x_d . Por outro lado, Blood⁽⁸⁾ mostrou que a tensão reversa aplicada, menor e constante no caso do C-V eletroquímico, vai fazer com que as medidas de $\hat{n}(x)$ sejam mais próximas da concentração de portadores eletricamente ativos que no caso do C-V depletado, onde a alta tensão reversa vai aumentar a influência dos centros absorvedores.

III) Controlador

O Polaron PN 4200 tem ainda um sistema de controle automático via interface IEEE-488 para o sistema de aquisição de dados. Através dele, o operador faz todos os ajustes para otimizar as medidas. O controlador é constituído por um microcomputador HP86B com impressora e "plotter" como periféricos.

Através do microcomputador são escolhidas a tensão reversa na qual serão feitas as medidas e o passo para o ataque eletroquímico, que vai definir a distância entre duas medidas consecutivas. São ainda dados pelo operador os materiais ou ligas

que estão sendo analisados. Dessa forma, a cada medida C, V ou dC/dV realizada no sistema de aquisição a cada passo, serão feitos os cálculos de x_d , x_r , $x = x_d + x_r$ e de $\hat{n}(x)$ com as constantes corretas (ϵ , Z, M, etc.) para os materiais que estão sendo medidos.

5.1-3) As soluções eletrolíticas.

Para cada material ou liga deve-se escolher a solução eletrolítica que, ao mesmo tempo, forme uma barreira Schottky com o semicondutor para as medidas C-V e, com a passagem de corrente, possa realizar a dissolução anódica do semicondutor. Não vamos aqui entrar em detalhes sobre todos os eletrólitos utilizados mas apenas em algumas particularidades que dizem respeito diretamente às medidas de perfil realizadas para medidas de ΔE_c .

Para o GaAs, por exemplo, a solução 0,1 molar de Tiron (ácido orgânico - $C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2 \cdot H_2O$) já está estabelecida. A liga ternária de GaAlAs é mais problemática devido à presença de Al que oxida facilmente. A solução recomendada pelo fabricante (tartarato de amônia) não deu bons resultados para nossas amostras com percentual de Al muito alto (da ordem de 40%). Utilizamos então a solução 1 molar de NaOH que resultou num ataque uniforme, com a superfície do semicondutor sempre plana, polida e limpa de óxidos. Essa solução apresentou um bom desempenho para a heterojunção GaAs/GaAlAs que estava entre os nossos principais interesses.

O problema das HJs InGaAs/InP não foi tão facilmente solucionado. A solução de HCl 0,5 molar é a mais comum para o InP. No InGaAs, entretanto, a dissolução anódica vai-se tornando cada vez mais lenta, formando-se resíduos na superfície que, depois de alguns passos de ataque, não podem mais ser removidos, impedindo a continuação da dissolução e causando erros nas medidas.

O eletrólito para o InGaAs envolveu uma série de estudos, já que é difícil formar uma barreira Schottky com esta liga. O Tiron foi encontrado como a solução que resulta em medidas mais confiáveis, depois de serem testadas várias, dentre elas a de NaOH. Essas soluções foram estudadas tendo como parâmetros o seu desempenho na dissolução anódica, e na estabilidade e confiabilidade das medidas.

Para se ter uma medida estável e confiável é necessário que a superfície do semicondutor em contato com a amostra permaneça

sempre plana e polida como no início das medidas. Essas características eram observadas ao microscópio, onde se levava a superfície atacada para ser observada. Verificou-se assim que com NaOH a superfície atacada ficava arredondada e irregular, o que não acontecia com o Tiron. Essas irregularidades eram as responsáveis pela pouca confiabilidade e repetibilidade das medidas, desde que se variava a área de contato aleatoriamente.

Nas medidas de perfil da heterojunção para cálculo de ΔE_c acrescentou-se o problema adicional que a solução apropriada para o InGaAs não dissolvia o InP, sendo necessária a troca de solução justamente na interface. Isso causava um grande problema desde que, durante o tempo da troca, a amostra ficava exposta ao ar e formavam-se óxidos que provocavam a descontinuidade nas medidas na região de nosso maior interesse. Algumas tentativas de utilização do NaOH esbarraram no problema da irregularidade da superfície que resultava numa interface muito larga, ultrapassando muitas vezes o alargamento causado pelo comprimento de Debye na região depletada. A tentativa de utilizar uma mistura de volumes iguais de Tiron 0,1 molar com HCl 0,5 molar resultou em melhores resultados mas ainda com grandes irregularidades na superfície atacada. Finalmente, com o uso de Tartarato de Amônia $(NH_4)_2C_4O_6$ obtivemos medidas com boa repetibilidade e superfície plana e polida depois da dissolução anódica.

5.2) Fotoluminescência.

5.2-1) Descrição da técnica.

A fotoluminescência (FL) consiste essencialmente da criação de pares elétron-buraco por incidência de um feixe luminoso na superfície de um semicondutor. Posteriormente os pares elétron-buraco se recombinam, emitindo ftons característicos do material. O feixe incidente deve conter ftons com energia maior que a banda proibida do semicondutor, suficiente para levar elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Os elétrons levados a níveis excitados na banda de condução termalizam-se rapidamente por interação com a rede, tendendo a ocupar o mínimo da banda de modo que, a baixos níveis de excitação, ela está sempre próxima do equilíbrio. Desta forma,

sempre se pode definir um quase-nível de Fermi para cada banda. O mesmo ocorre para a banda de valência. A recombinação se dá entre os elétrons do fundo da banda de condução e os buracos do topo da banda de valência, com emissão de fotons $h\nu$ com energia em torno de E_g , como mostra a figura 5.2-1.

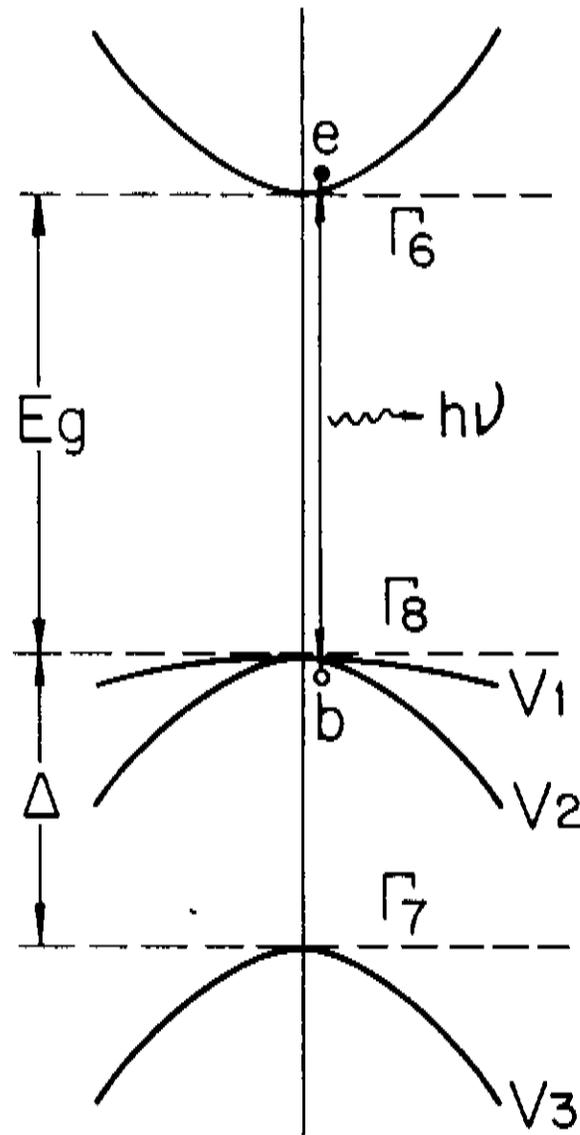


Fig. 5.2-1: Estrutura de bandas de um semiconductor mostrando o processo de recombinação radiativa do par elétron-buraco.

A razão de recombinação radiativa⁽⁵⁹⁾ é dada pelo produto da densidade de estados da banda de condução (ρ_c) pela densidade de estados da banda de valência (ρ_v), multiplicado pela probabilidade de ocorrer a transição (P_{cv}).

$$R = \rho_c \rho_v P_{cv} \quad (5.2-1)$$

P_{cv} inclui o elemento de matriz das transições permitidas.

Tratamos aqui apenas das transições diretas, isto é, aquelas nas quais o vetor de onda se conserva. Elas ocorrem predominantemente em materiais com grau de pureza relativamente alto, o que é esperado dos materiais não intencionalmente dopados

caracterizados neste trabalho.

A intensidade de emissão de FL para transições diretas elétron-buraco, quando os extremos das bandas estão em $k = 0$ pode ser expressa por⁽⁵⁴⁾:

$$I(h\nu) \propto \nu^2 |M|^2 f_c f_v \rho(h\nu) \quad (5.2-2)$$

onde $|M|$ é o elemento de matriz da transição.

Para bandas de energia parabólicas, a densidade de estados pode ser escrita como:

$$\rho(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5.2-3)$$

e para transições muito próximas dos extremos das bandas, $|M|$ pode ser tomada como constante. Ficamos, portanto, com:

$$I(h\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_g)^{1/2} f_c f_v \quad (5.2-4)$$

f_c e f_v podem ser aproximadas pelas respectivas distribuições de Fermi-Dirac em situação de equilíbrio, desde que se possa definir um quase-nível de Fermi para cada banda, o que ocorre de fato. Quando a concentração de portadores é suficientemente baixa, de forma que as transições ocorram entre os extremos das bandas, podemos utilizar, em lugar da distribuição de Fermi-Dirac, a distribuição clássica de Boltzman. Teremos, então, a intensidade de FL dada por:

$$I(h\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_g)^{1/2} \exp \left[- (h\nu - E_g) / kT \right] \quad (5.2-4)$$

O máximo desta função ocorre próximo a E_g e a largura a meia altura do pico de FL é aproximadamente kT ⁽⁵⁹⁾.

Quando níveis doadores rasos estão presentes no semicondutor, eles formam uma cauda na densidade de estados, dentro da banda proibida, que vai contribuir para o alargamento do espectro de FL para o lado de baixas energias, fazendo-o tão maior que kT quanto maior a concentração de impurezas. Efeito similar ocorre na banda de valência.

As recombinações elétron-buraco podem ocorrer, além de entre bandas de condução e de valência (banda-banda), entre bandas e

impurezas dentro da banda proibida (banda de condução - aceitador, doador - banda de valência) ou entre dois níveis de impureza (doador - aceitador). O espectro de FL, portanto, pode conter, além da emissão banda-banda, picos característicos dos níveis de impureza.

Ao contrário da técnica de CV eletroquímico, a fotoluminescência é bastante conhecida. Detalhes da teoria de fotoluminescência encontram-se em publicações bastante completas^(55,56). Nosso trabalho está restrito à utilização desta técnica para recombinações banda de condução - banda de valência e, principalmente, entre os níveis discretos que passam a existir nessas bandas quando se tem uma heteroestrutura dupla com camada ativa ultra fina. A figura 5.2-2 mostra como fica alterada a energia mínima de recombinação possível para as estruturas quânticas cujos níveis permitidos foram mostrados no capítulo 4.

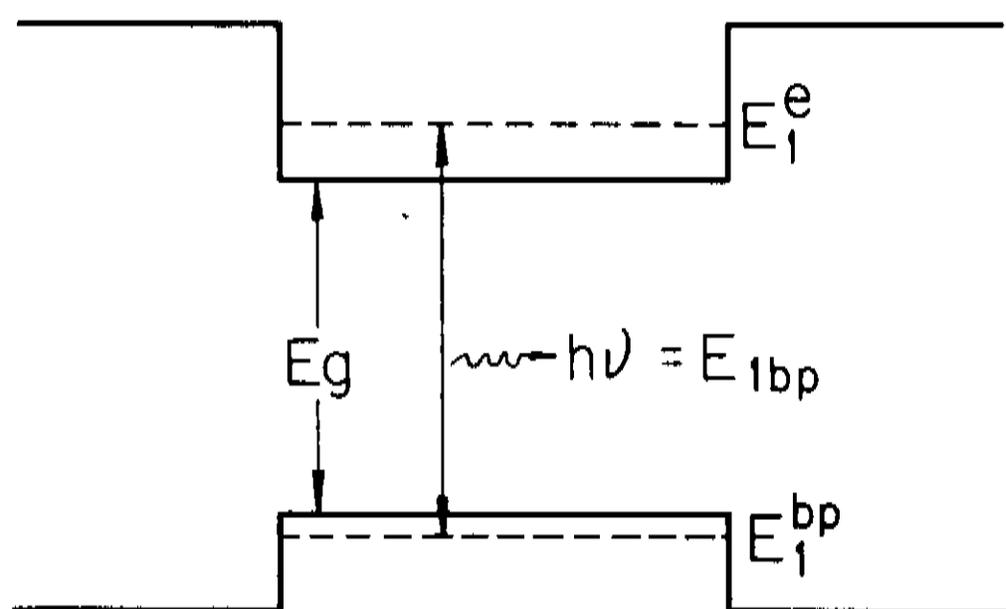


Fig. 5.2-2: Representação esquemática de uma estrutura quântica mostrando o nível mais baixo de recombinação possível.

5.2-2) Montagem Experimental.

O arranjo experimental para todas as medidas de FL apresentadas neste trabalho está na Fig. 5.2-3. A excitação é feita com a linha 5145Å de um laser de argônio Coherent CR-8 em incidência oblíqua com o feixe modulado por um interruptor mecânico (chopper) EG&G-PAR na frequência de 137 hertz, colimado sobre a amostra numa área circular de aproximadamente 0,5mm de diâmetro. A amostra fica sobre um conjunto de microposicionadores

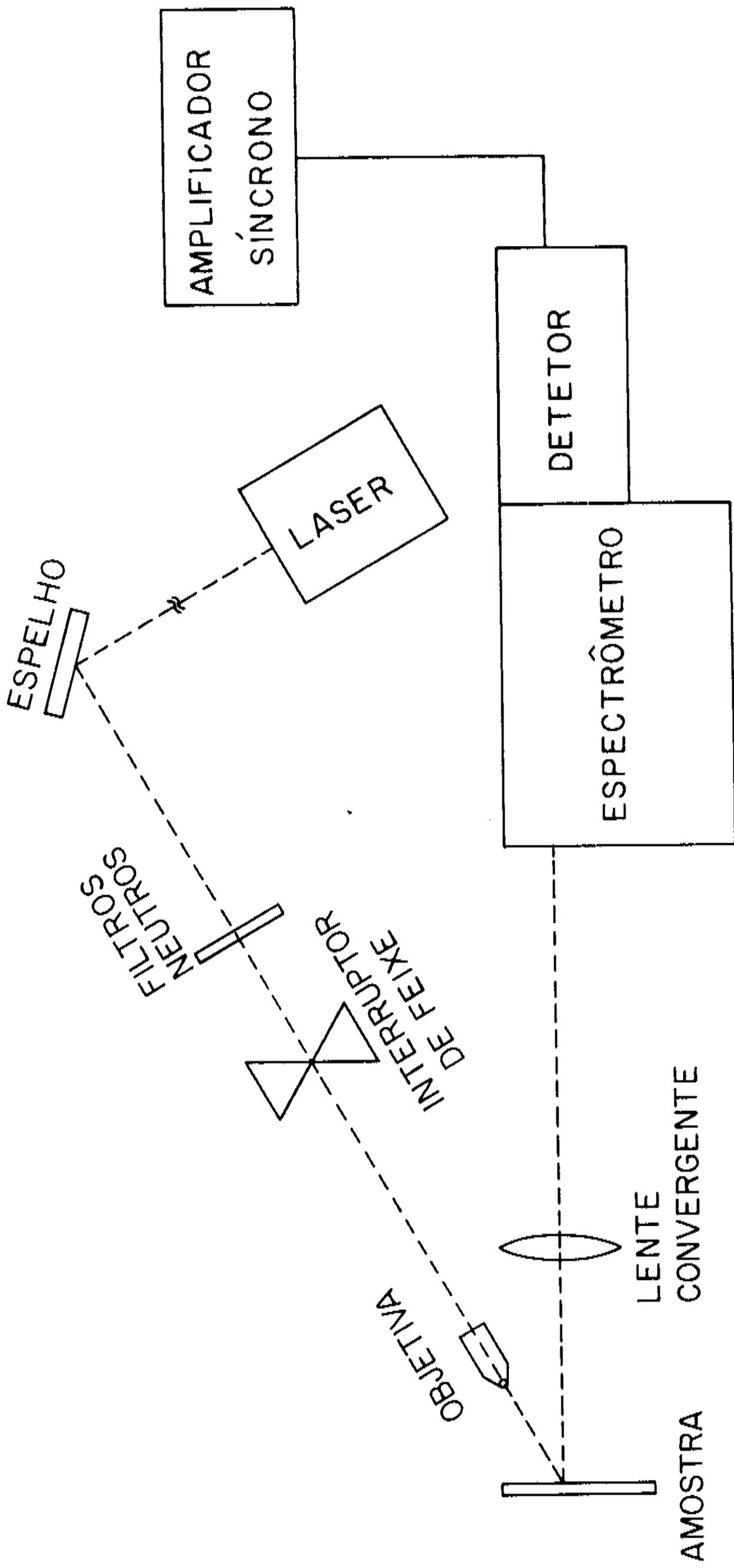


Fig. 5.2-3: Esquema da montagem de fotoluminescência.

x-y-z Klinger sendo, no plano paralelo à superfície da amostra, movimentados por motores de passo. Para medidas a 77K um "dewar" com janela é montado sobre o conjunto de microposicionadores e a amostra fica imersa em Nitrogênio líquido. A intensidade do feixe incidente pode ser variada através de ajuste de corrente na fonte do laser e por filtros de densidade neutra. O sinal de FL é recolhido por uma lente que focaliza o sinal emitido na fenda de entrada de um espectrômetro Spex de 25cm, com grade de 600 linhas/mm, modelo 1681, controlado por um microprocessador CD2A.

As nossas medidas foram feitas com potência de aproximadamente 5mW, correspondendo a uma densidade de potência de $2,5W/cm^2$. A resolução do sistema, utilizando fendas de 0,1mm, é melhor que 0,5meV para a região em torno do GaAs.

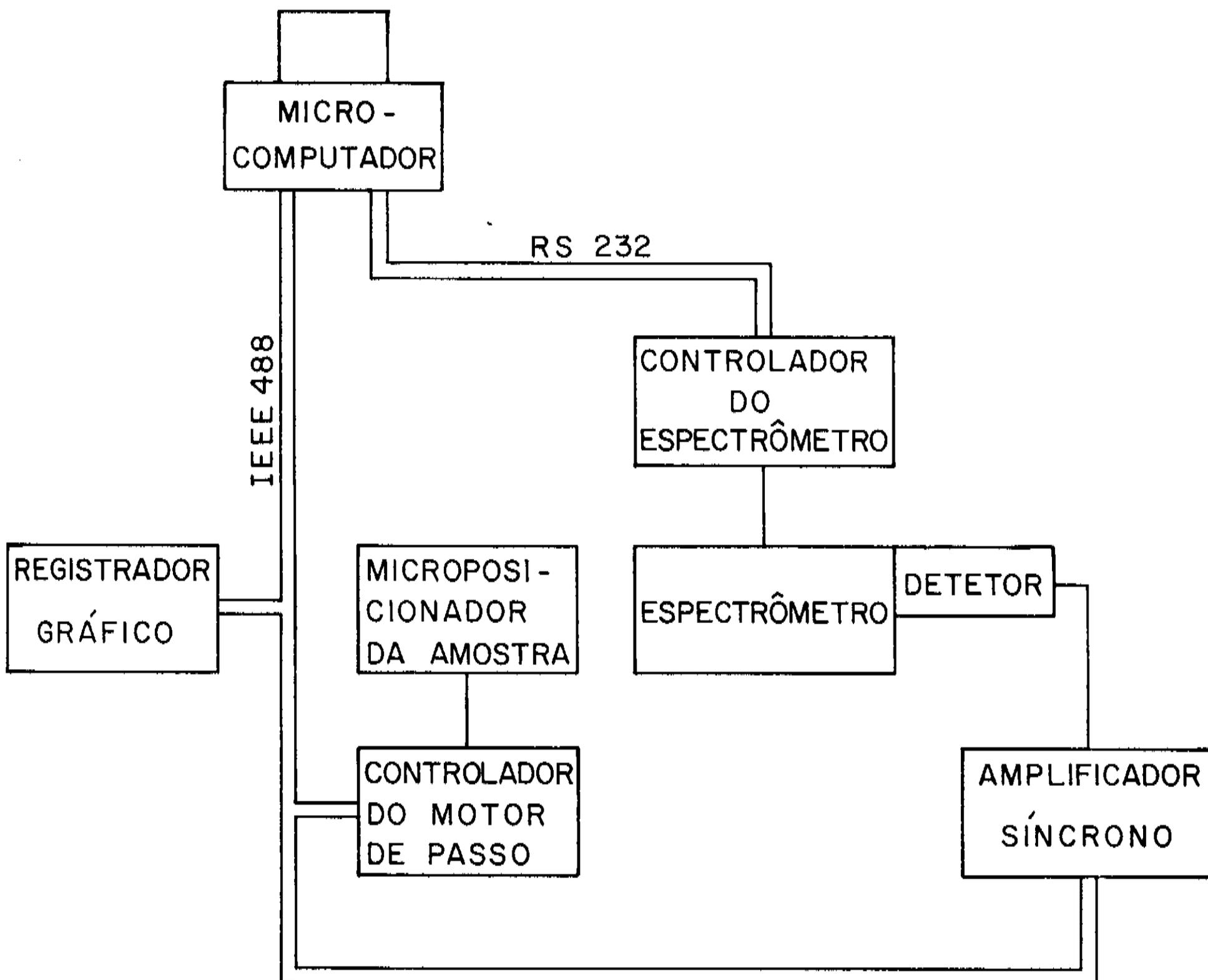


Fig. 5.2-4: Sistema de aquisição de dados de fotoluminescência.

Os detectores utilizadas na fenda de saída podem ser ou uma fotomultiplicadora de GaAs C31034, RCA, polarizada a -1500V para GaAs e GaAlAs ou um detector de Ge resfriado modelo EC617L, North Coast, polarizado a -250V para longos comprimentos de onda. O sinal é medido num amplificador sintonizável ("lock-in") modelo SR510, Stanford.

O controle e a aquisição de dados de FL são feitos, via interfaces IEEE-488 ou RS-232, por um microcomputador Nexus 2800, Scopus. O esquema do sistema está na Fig. 5.2-4. Ao micro, via IEEE-488, estão conectados o "plotter" HP, que registra os espectros, o "lock-in", e o controle dos motores de passo dos microposicionadores x-y para movimentar a amostra. Os ajustes do espectrômetro são feitos via interface RS-232 conectada ao controlador CD2A.

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS ESTUDADOS

Este capítulo tem a finalidade de mostrar as principais características de camadas volumétricas típicas dos reatores nos quais foram crescidas as amostras analisadas neste trabalho.

As duas técnicas de crescimento utilizadas foram epitaxia a partir da fase líquida (LPE) e a partir da fase de vapor (MOVPE).

Foram utilizadas amostras provenientes de três reatores de crescimento epitaxial: dois de epitaxia a partir da fase líquida, LPE, um deles para lasers de GaAs/GaAlAs e o outro para fotodetetores de InGaAs/InP, que originaram as amostras para medidas de descontinuidade de bandas. No terceiro, por fase de vapor a partir de organometálicos, MOVPE, foram crescidos todos os poços quânticos de GaAs/GaAlAs, InGaAs/InP, InAlAs/InGaAlAs/InP e InGaAs/GaAs.

6.1) As técnicas de crescimento.

O crescimento epitaxial a partir da fase líquida distingue-se dos demais por se realizar inteiramente muito próximo do equilíbrio. A Fig. 6.1-1 apresenta um diagrama de fases para o composto binário. Para ilustrar, vamos tomar o exemplo do GaAs. A solução líquida é constituída por GaAs (soluto) dissolvido em Ga (solvente). Para que se tenha crescimento de GaAs sólido sobre um substrato de GaAs é suficiente que se parta de um ponto P_2 onde a solução líquida e o sólido estão em equilíbrio à temperatura T_2 , chamada de temperatura de saturação, e se baixe a temperatura para T_1 chegando-se ao ponto P_1 onde, para as mesmas concentrações iniciais, a solução está super saturada. Essa solução, ao entrar em contato com o substrato, deposita sobre ele o GaAs que está em excesso na solução, iniciando um crescimento que se dá a uma taxa controlada pela concentração do soluto na solução líquida e pela variação da temperatura.

Ligas ternárias como $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ ou $In_{1-x}Ga_xAs/InP$ partem de um diagrama de fases tridimensional de onde se tiram isotermas que fornecem a fração do elemento na solução líquida (Al ou Ga, por exemplo), de acordo com a composição x que se queira⁽¹⁾.

Há algumas variações em torno da técnica de crescimento por

fase líquida. As mais utilizadas são: quase-equilíbrio, resfriamento por degrau, super-resfriamento e crescimento em duas fases⁽¹⁾.

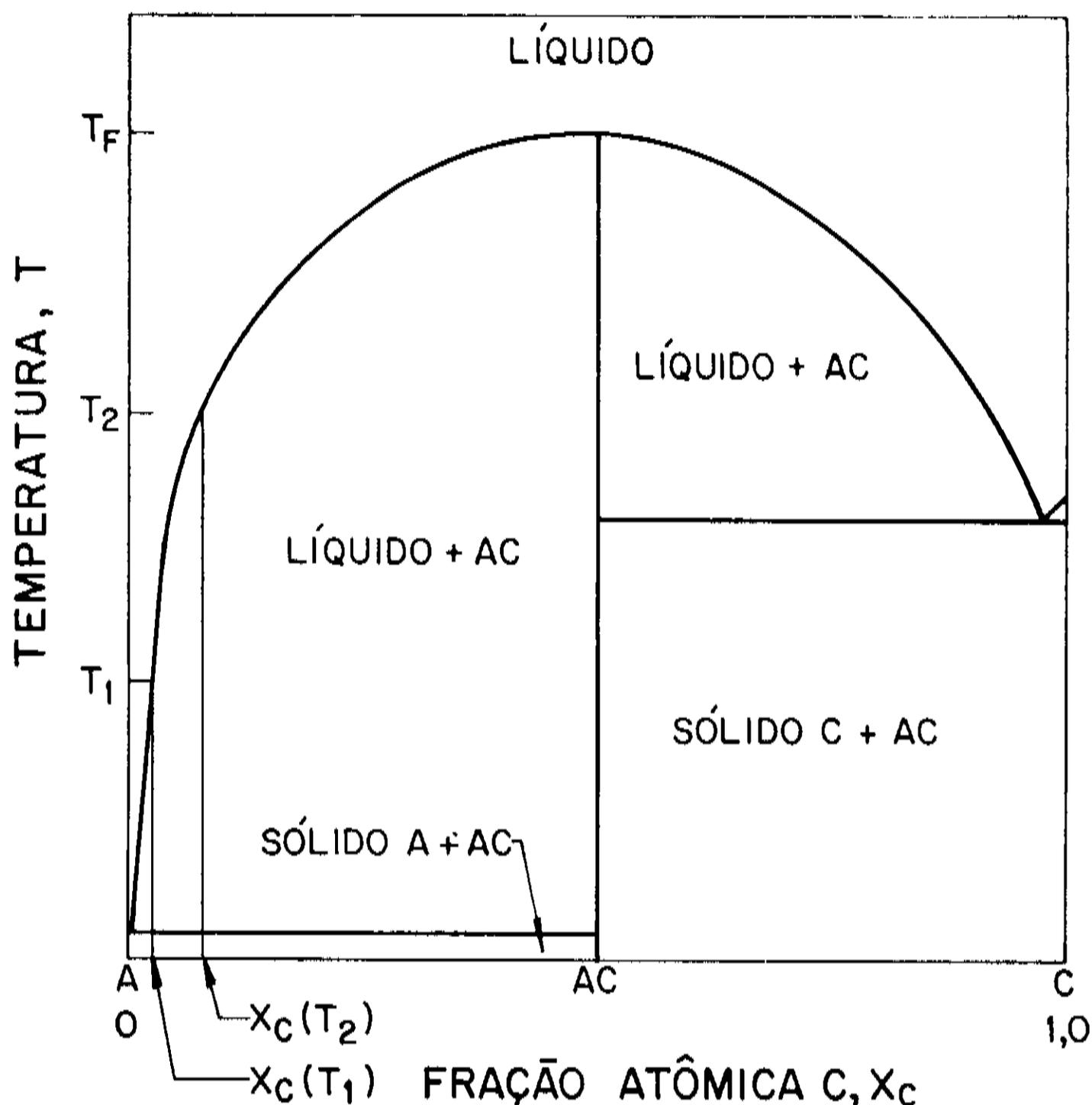


Fig. 6.1-1: Diagrama de fases para um composto binário⁽¹⁾.

As amostras de InGaAs/InP originárias do LPE estudadas neste trabalho são crescidas por super-resfriamento. Consiste em se partir de uma solução à temperatura acima da temperatura de saturação e se resfriar gradualmente até que a mesma fique super saturada, quando é colocada em contato com o substrato. O resfriamento continua uniformemente durante todo o crescimento. Para o ternário $\text{In}_{0.59}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, o solvente é o In e como soluto se usa InAs e GaAs⁽¹¹⁷⁾. As medidas de descontinuidade de bandas em InGaAs/InP foram feitas a partir dessas amostras.

Os crescimentos por LPE de GaAs/GaAlAs utilizados para medidas de descontinuidade de bandas foram feitos com o mesmo procedimento

que se usa para a fabricação de lasers desses materiais. Utiliza-se a solução líquida ("melt") cortada numa espessura de aproximadamente 2mm, colocando-a super saturada em contato com um substrato de GaAs (semente de saturação) sobre o "melt" e, quando se está muito próximo da saturação, coloca-se sob o "melt" o substrato sobre o qual realmente se vai crescer a estrutura, continuando-se a baixar a temperatura até se atingir a espessura desejada. Nesse crescimento utiliza-se ainda um "wash melt" que tem a mesma composição da camada seguinte que se vai crescer e por onde passa o substrato antes de começar o crescimento de cada camada. Isso faz com que se livre a camada anterior de um possível arraste de solução líquida, resultando numa interface de melhor qualidade. Esse procedimento apresenta ainda a vantagem de proporcionar a formação de uma quantidade muito grande de centros de nucleação que favorecem um crescimento uniforme da camada seguinte⁽¹¹⁷⁾.

O LPE possui limitações intrínsecas para crescer camadas epitaxiais muito finas, interfaces abruptas e crescimentos sobre grandes áreas além de não ter a mesma versatilidade do MOVPE para o crescimento de diferentes materiais num mesmo reator com suficiente grau de pureza. Apesar de limitado, o crescimento por fase líquida pode crescer camadas de melhor qualidade e menor incorporação de impurezas nas interfaces de heteroestruturas que o MOVPE.

A técnica de MOVPE, também conhecida como MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition), teve início com os trabalhos pioneiros de Manasevit⁽⁵⁷⁾, em 1968, que demonstrou pela primeira vez as grandes potencialidades do MOVPE. Uma das características mais importantes desta técnica é que, com os seus mais recentes aperfeiçoamentos, consegue-se obter camadas de excelentes qualidades ópticas e elétricas e heterointerfaces mais abruptas que no LPE, com produção maior e melhor uniformidade em espessura. É uma técnica versátil onde se pode utilizar o mesmo reator para crescimento de vários materiais e onde se pode chegar até ao controle de poucas monocamadas atômicas⁽⁵⁸⁾.

Na fig. 6.1-2 mostramos um esquema bastante simplificado do reator de crescimento MOVPE para GaAs. O organometálico (trimetil gálio - TMG) é mantido a uma temperatura próxima de -10°C e é conduzido ao reator pelo gás de arraste, H_2 , onde se localiza o

substrato. O hidreto de arsênio (AsH_3), ou arsina, é estocado em um cilindro sob alta pressão e chega ao reator sem necessidade de gás de arraste. Na região aquecida do reator, o TMG e a arsina sofrem pirólise, catálise e reações químicas diversas com a consequente deposição de Ga e As sobre o substrato colocado sobre o susceptor. O metano produzido é arrastado para fora do reator pelo gás vetor (H_2).

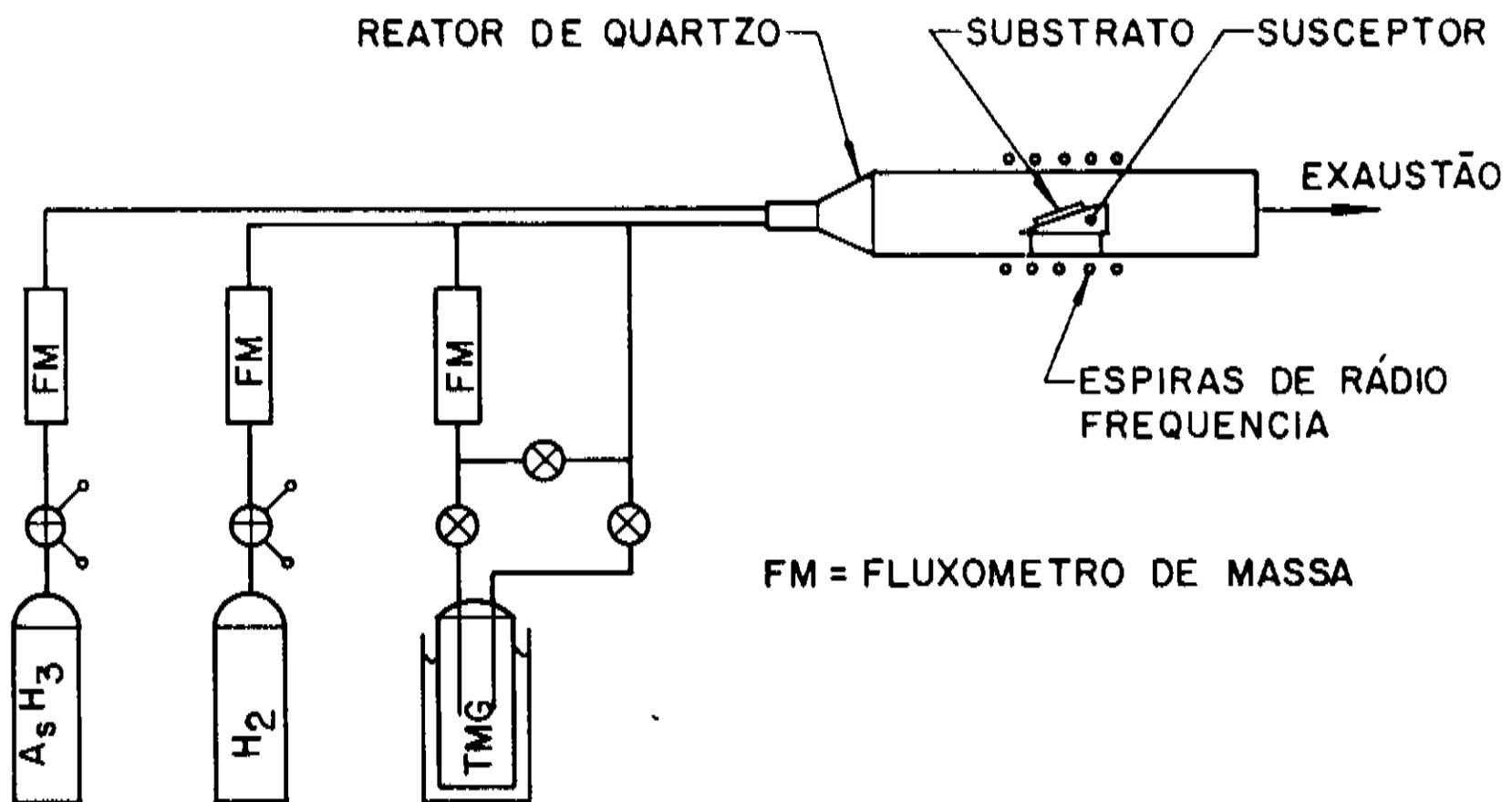
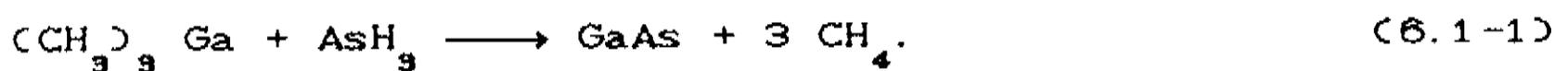


Fig. 6.1-2: Esquema simplificado do reator de crescimento MOVPE

O crescimento epitaxial do GaAs por MOVPE pode ser representado pela equação:



O reator de MOVPE onde foram crescidas as amostras estudadas neste trabalho é um reator horizontal "feito em casa", que opera à pressão atmosférica. Este sistema foi projetado para ligas contendo Ga (TMG e TEG), Al (TMAI), In (TMI), As (AsH_3) e P (PH_3). A célula do reator tem forma retangular otimizada para reduzir seus espaços mortos e seu tempo de resposta. O susceptor de grafite também teve sua forma e sua posição otimizada para obter maior uniformidade.

O crescimento de heterointerfaces abruptas por MOVPE depende de vários fatores que estão relacionados aos parâmetros físicos do

reator: volumes mortos, tempos de trânsito do gás nutriente, difusão através da camada estagnada, adsorção e desorção das moléculas nutrientes nas paredes do reator, tempo de interação, reação e agregação dos elementos à superfície em crescimento.

O transiente ou tempo total de resposta do reator, t_0 , é dado pela soma dos tempos envolvidos em cada fator, ou seja⁽⁵⁹⁾:

$$t_0 = t_v + t_t + t_s + t_v + t_r \quad (6.1-2)$$

onde: t_v é devido aos volumes mortos; t_t é o tempo entre a abertura das válvulas e chegada dos reagentes à parte aquecida do reator; t_v é o tempo de aprisionamento das moléculas nas paredes do reator; t_s é o tempo que a camada estagnante formada próxima ao substrato leva até chegar ao substrato e ser iniciado o crescimento e t_r é o tempo de agregação dos elementos à superfície em crescimento.

Dentre esses termos, pouco se conhece sobre t_s , t_v e t_r . No sistema MOVPE aqui em estudo os tempos t_v e t_t foram minimizados no intuito de se obter heterointerfaces abruptas.

Nos próximos capítulos, estudaremos vários tipos de amostras crescidas pelo reator de MOVPE, especialmente poços quânticos, em função de vários parâmetros de crescimento, com o objetivo de caracterizar o reator, verificando também a influência dos tempos mortos.

6.2) Principais características das camadas de GaAs e GaAlAs.

O composto GaAs e a liga GaAlAs são, dentre os semicondutores compostos, os desenvolvidos há mais tempo e também os mais bem conhecidos em suas propriedades e técnicas de crescimento. Sua aplicação em lasers de semicondutores⁽¹⁾ foi o ponto de partida para a ampla utilização prática de semicondutores III-V. Por estas razões, se constituíram nos primeiros materiais crescidos por LPE e também por MOVPE. Neste último, seguiram-se as primeiras estruturas quânticas dessas ligas. Medidas de fotoluminescência nesses crescimentos de camadas muito finas puderam dar as primeiras informações de que os tempos mortos no reator eram grandes e que a fase gasosa não estava homogênea. Após modificações introduzidas na forma do reator⁽⁵⁹⁾, com a finalidade

de se obter melhor homogeneidade em espessura e interfaces de melhor qualidade⁽⁶⁰⁾, iniciamos os estudos dos poços quânticos característicos do reator, que são apresentados no capítulo 8.

Tabela 6.2-1: Características das camadas de GaAs e GaAlAs

material	dopagem residual n_i (cm^{-3})	mobilidade a 77K μ_{77} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	mobilidade a 300K μ_{300} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
GaAs-MOVPE	3×10^{14}	94.000	9.070
GaAlAs-MOVPE	5×10^{15}	-	1.800
GaAs-LPE	5×10^{15}	21.050	5.680

As principais características das camadas crescidas atualmente neste reator estão na Tabela 6.2-1, onde também se encontram os dados do reator de LPE onde foram crescidas nossas amostras para medidas de descontinuidade de bandas.

O estado da arte em MOVPE para camadas de GaAs mostra mobilidades a 77K entre $75.000^{(61)}$ e $120.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{(62)}$ com densidade de portadores de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3(62)}$. Isto mostra que os resultados do reator estão entre os melhores.

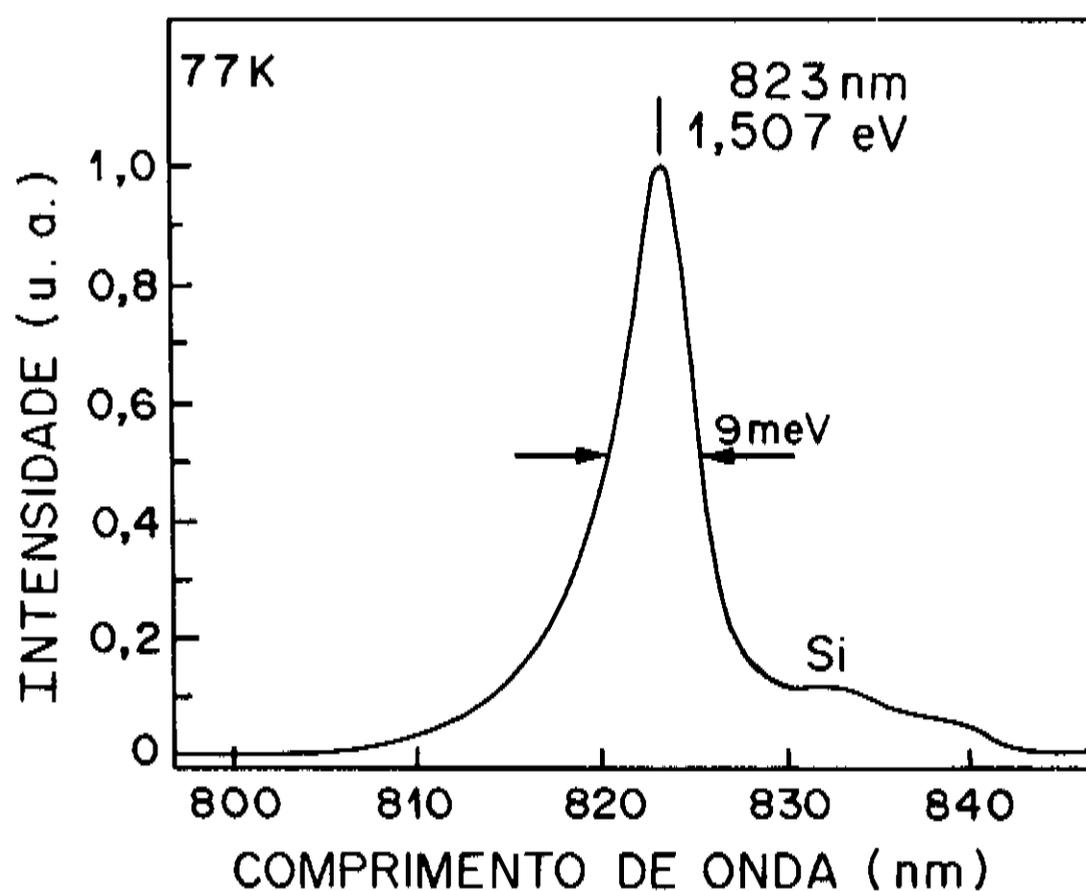


Fig. 6.2-1: Espectro de FL a 77K de uma camada de GaAs não intencionalmente dopado crescida por MOVPE.

Na figura 6.2-1 mostramos um espectro de FL a 77K de uma das amostras de GaAs crescidas por MOVPE em boas condições. A largura a meia altura de 9 meV, muito próxima da energia térmica kT (7meV), mostra que se tem camadas de muito boa qualidade.

Na figura 6.2-2 está o espectro de FL a 77K de um dos crescimentos de GaAlAs em condições otimizadas. É interessante notar que níveis profundos que costumam aparecer no GaAlAs e são intensamente revelados pela FL a 77K não aparecem neste espectro. Já foi realizado um estudo especificamente para este reator de MOVPE⁽⁶⁹⁾ durante o seu desenvolvimento e todos os picos de impurezas dentro da banda proibida foram identificados. O sinal pouco intenso do espectro da figura 6.2-2, próximo de 1,5eV, corresponde ao substrato de GaAs.

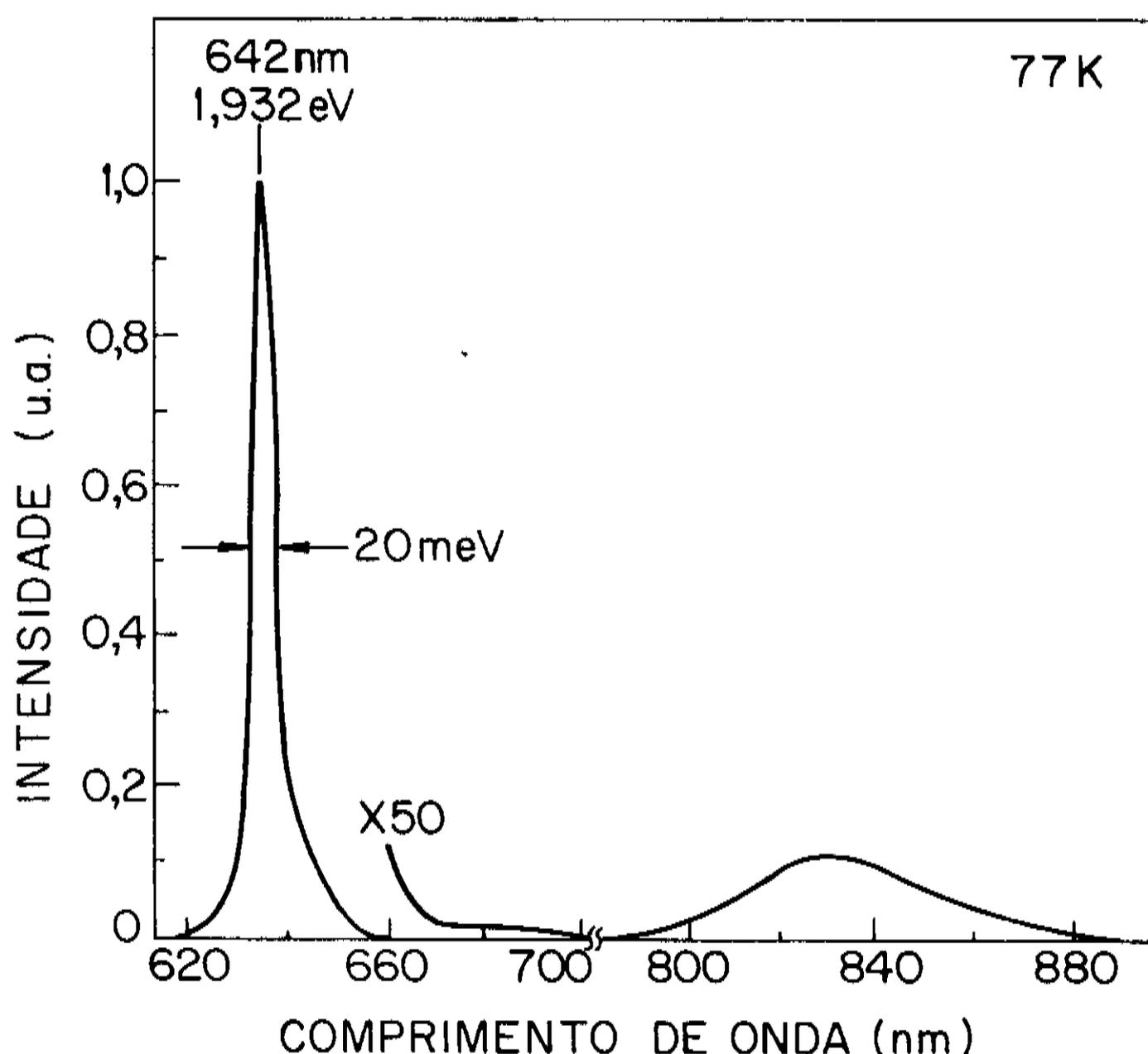


Fig. 6.2-2: Espectro de FL a 77K de um crescimento de GaAlAs com 34% de Al, não intencionalmente dopado, crescido por MOVPE.

6.3) Principais características das camadas de InGaAs/InP

Como já vimos anteriormente no capítulo 2, a liga ternária $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ tem o mesmo parâmetro de rede que o InP para a liga com

a composição $x = 0,467$, que é aproximado por 0,47 apenas por simplicidade de notação. Estas ligas tem interesse para dispositivos de longo comprimento de onda e são utilizadas principalmente como receptores ópticos, sendo, portanto, de grande importância o seu grau de pureza.

Tabela 6.3-1: Características das camadas de InP e InGaAs

material	dopagem residual n_i (cm^{-3})	mobilidade a 77K μ_{77} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	mobilidade a 300K μ_{300} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
InP-MOVPE	1×10^{14}	95.000	4.950
InGaAs-MOVPE	2×10^{15}	56.000	10.800
InP-LPE	5×10^{15}	22.090	4.400
InGaAs-LPE	2×10^{15}	40.280	11.580

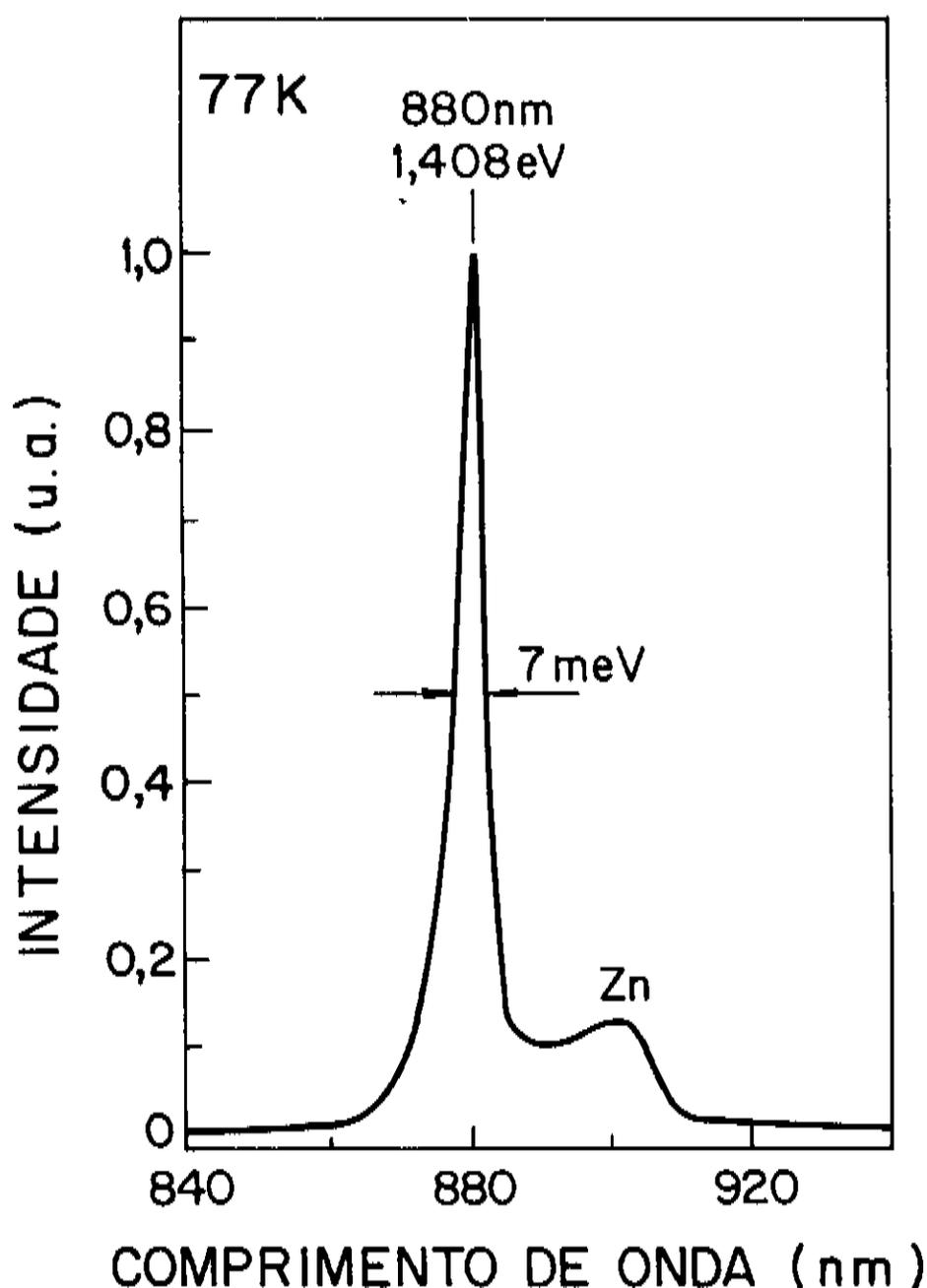


Fig. 6.3-1: Espectro de FL a 77K de uma camada de InP não intencionalmente dopada crescida por MOVPE.

Os melhores resultados obtidos em InP e $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ crescidos sobre substrato de InP para os reatores de MOVPE e de LPE estão na Tabela 6.3-1.

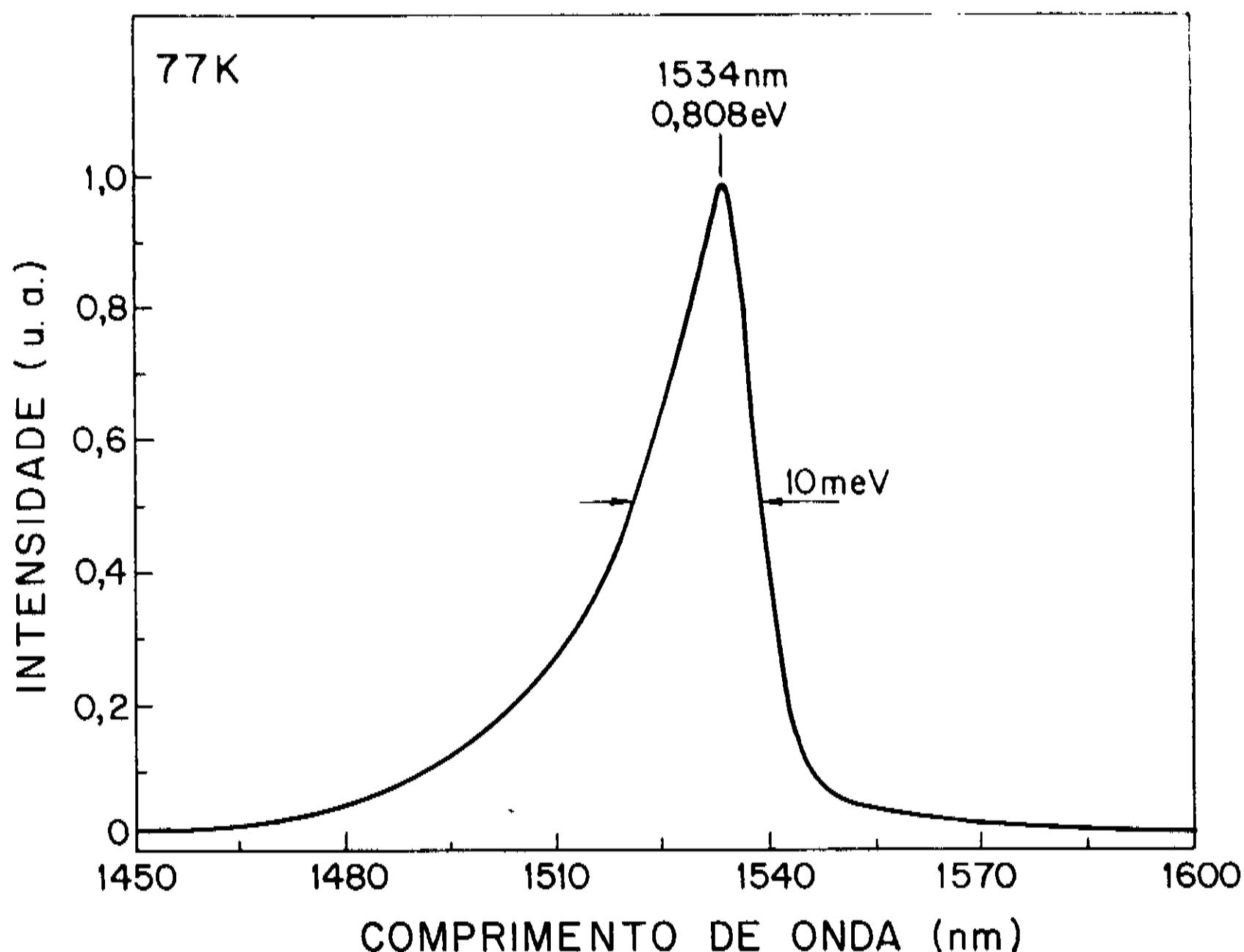


Fig. 6.3-2: Espectro de FL a 77K de uma amostra de InGaAs não intencionalmente dopada crescida por MOVPE.

No InP crescido por MOVPE já se alcançaram⁽⁶⁴⁾ resultados tão bons como $300.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para a mobilidade a 77K com dopagem residual de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, sendo $4.300 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ um resultado típico⁽⁶⁵⁾ entre os publicados para a mobilidade a temperatura ambiente com densidade residual de portadores de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Para o InGaAs temos resultados muito próximos com a técnica de CBE⁽⁶⁶⁾, que relata uma mobilidade a 77K de $60.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ com concentração de portadores de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Das publicações em MOVPE, podemos citar, entre os melhores resultados, os de Duchemin e colaboradores⁽¹⁷⁾, com mobilidade a temperatura ambiente de $7750 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e concentração de portadores de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, podendo-se notar que nossos resultados são melhores.

Os espectros de FL a 77K das amostras de InP e InGaAs

crescidas sobre InP no reator MOVPE estão, respectivamente, nas figuras 6.3-1 e 6.3-2, mostrando larguras muito próximas de kT . Resultado semelhante aparece na figura 6.3-3, com o espectro de InGaAs crescido por LPE.

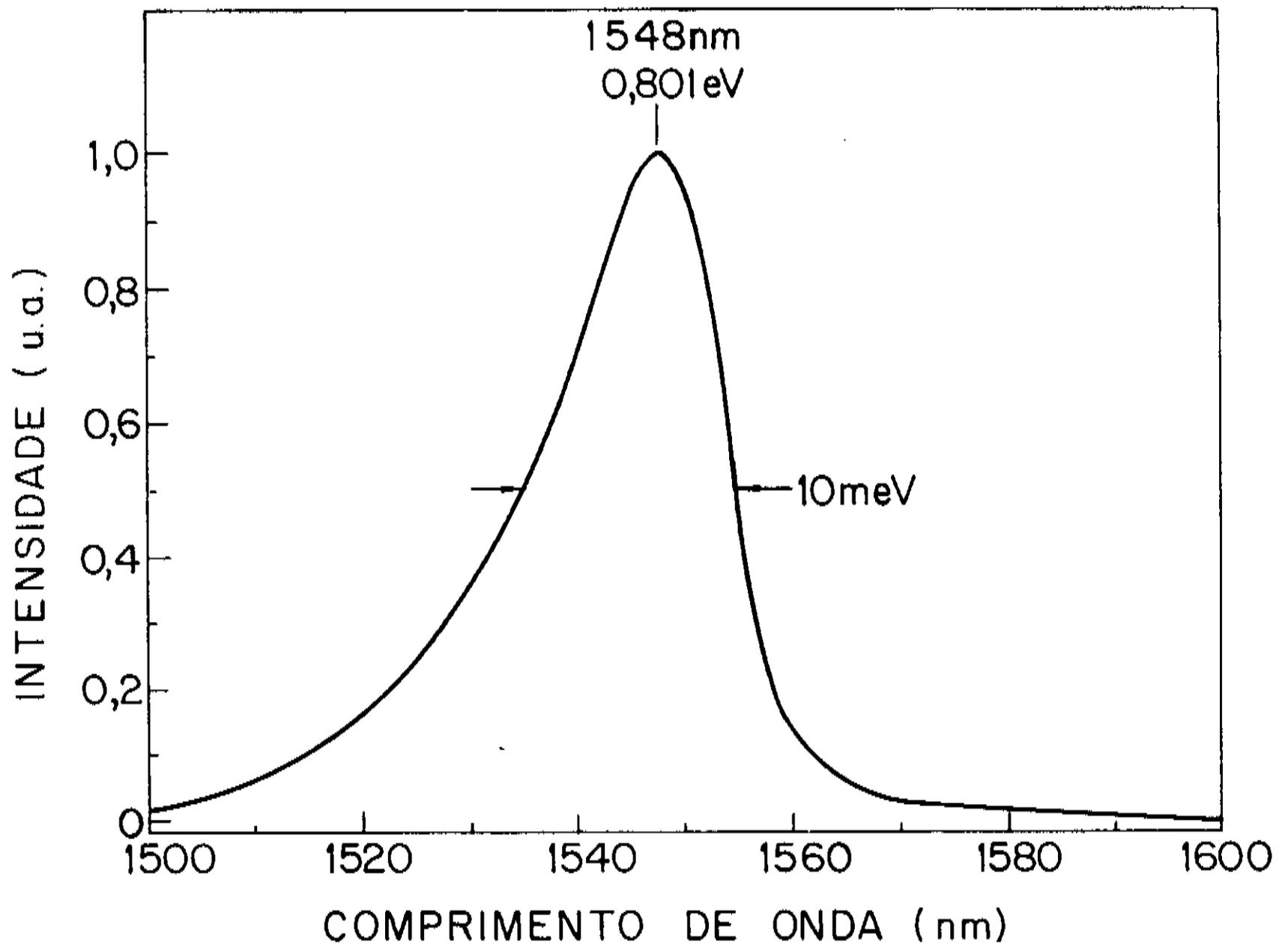


Fig. 6.3-3: Espectro de FL a 77K de uma camada de InGaAs não intencionalmente dopada crescida por LPE.

Na figura 6.3.4 mostramos a posição do pico de emissão de FL de uma camada de InGaAs crescida por MOVPE em diferentes pontos do susceptor. A energia correspondente ao pico de fotoluminescência é dependente da composição e, à temperatura ambiente, é dada por ⁽¹⁵⁾:

$$h\nu = 0,36 + 0,629x + 0,436x^2 \quad (6.3-1)$$

Desta expressão obtemos a energia do pico da recombinação banda-banda para o material casado ($x=0,467$) como sendo $h\nu = 0,749\text{eV}$ ou $\lambda = 1656\text{nm}$, correspondendo a $0,803\text{eV}$ ou 1545nm a 77K. Desvios destes valores vão provocar um descasamento dado por ⁽¹⁵⁾:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a(x) - a(\text{InP})}{a(\text{InP})} = 0,069 (0,467 - x) \quad (6.3-2)$$

1536	1536	1542
1541	1542	1540
1537		1537

Fig. 6.3-4: Variação do pico de FL medido a 77K numa área de 3 x 4 cm² em uma amostra crescida por MOVPE.

A partir das equações 6.3-1 e 6.3-2, pode-se obter para a amostra da figura 6.3-4, uma variação na fração de Ga entre 0,468 e 0,472, correspondente a descasamentos entre -1×10^{-4} e -3×10^{-4} , numa área de 3 x 4 cm².

6.4) Principais características das ligas InAlAs/InGaAlAs/InGaAs/InP

Novos materiais como as ligas ternárias e quaternárias com Al também foram obtidas no reator MOVPE. O $(\text{In}_{0,59}\text{Ga}_{0,47}\text{As})_z$ $(\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As})_{1-z}$ cresce casado sobre o InP para qualquer valor de z, com banda proibida variando desde 1,48 até 0,75eV. Essas ligas, incluindo o InGaAs e crescidas sobre substrato de InP podem substituir os quaternários com fósforo, $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, muitas vezes com vantagens.

O melhor resultado de propriedades elétricas obtido para o InAlAs no nosso reator foi de $\mu_{77} = 19.200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $\mu_{300} = 2.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e dopagem residual de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. O melhor resultado de mobilidade publicado à temperatura ambiente é de $4600 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{(21)}$ em crescimentos LPE. Por MBE chegou-se a apenas $1350 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{(21)}$. Para o quaternário é esperado que as propriedades ópticas e

elétricas melhorem conforme se vai diminuindo o percentual de Al na liga. Ainda não se tem resultados sistemáticos do quaternário para serem apresentados.

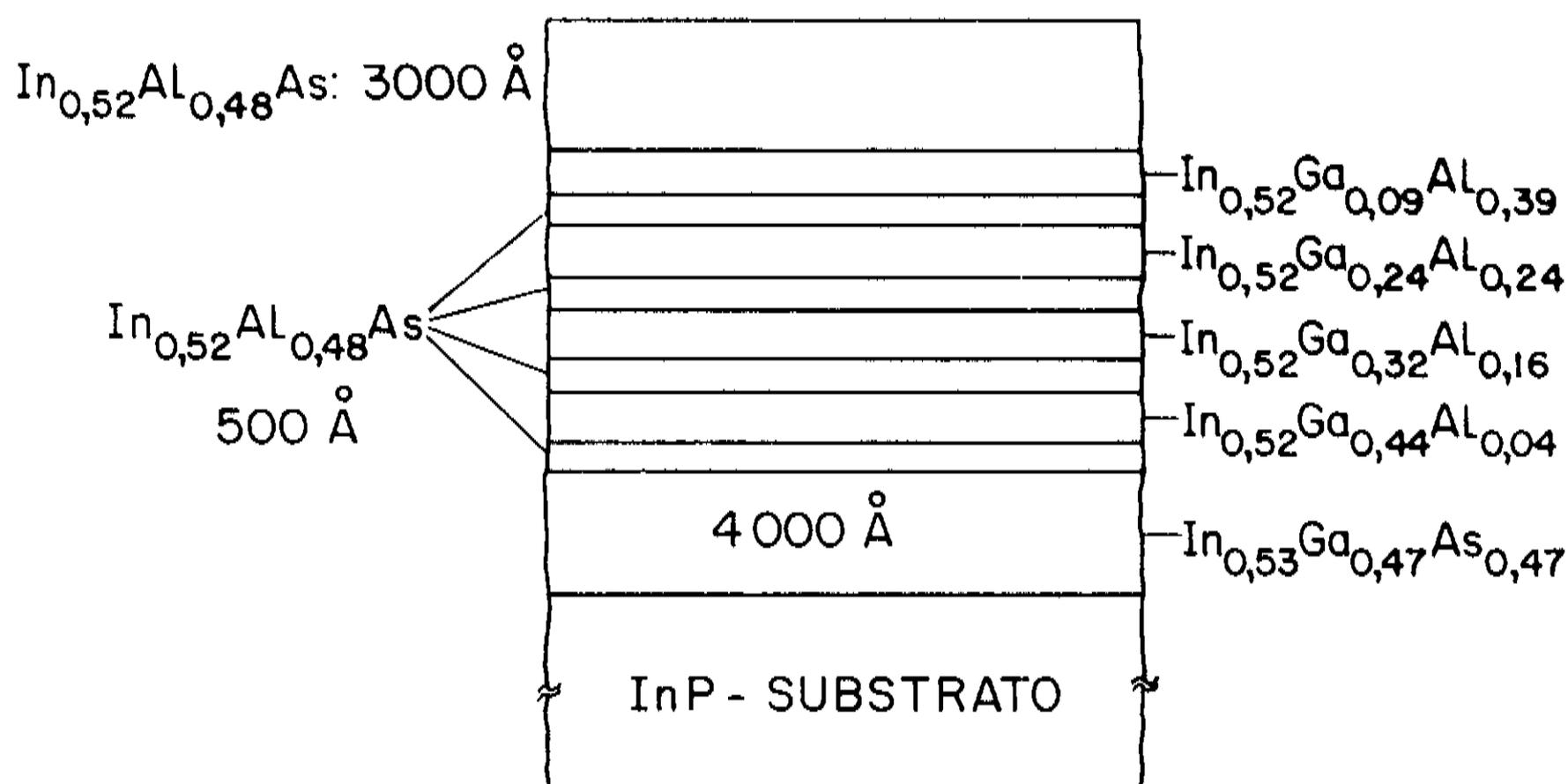


Fig. 6.4-1) Esquema da heteroestrutura de InGaAlAs/InAlAs para quatro valores diferentes para a relação Ga/Al.

Na figura 6.4-1 está esquematizada uma estrutura crescida com diversas composições do quaternário. Foi crescida sobre substrato de InP dopado com Fe, tendo uma camada de InGaAs de 4000Å, uma camada de InAlAs de 300Å seguida da primeira camada de 1000Å de GaAlInAs, sendo quatro no total, alternando-se com camadas de 500Å de InAlAs e terminando com uma camada de 3000Å do mesmo material. As camadas quaternárias tem, na ordem de crescimento, 4, 16, 24 e 39% de Al. Essas composições eram conhecidas a priori a partir de calibrações feitas em camadas espessas. O espectro de FL, a 77K na figura 6.4-2 mostra os picos das diferentes composições do quaternário, demonstrando a possibilidade de crescê-lo com o mesmo parâmetro de rede que o substrato (InP) numa vasta região de comprimento de onda, devendo ser ainda incluídos os dois extremos, InAlAs, em 800nm e InGaAs, em 1544nm, correspondendo a uma faixa entre 830nm e 1658nm à temperatura ambiente..

Na figura 6.4-3 mostramos uma curva empírica dos picos de emissão de FL a 77K que medimos para várias amostras de InAlAs crescidas no reator de MOVPE em estudo em função do descasamento

em relação ao InP. Não temos conhecimento de nenhuma publicação mostrando tais resultados que são, portanto, de grande importância na calibração dos crescimentos desta liga.

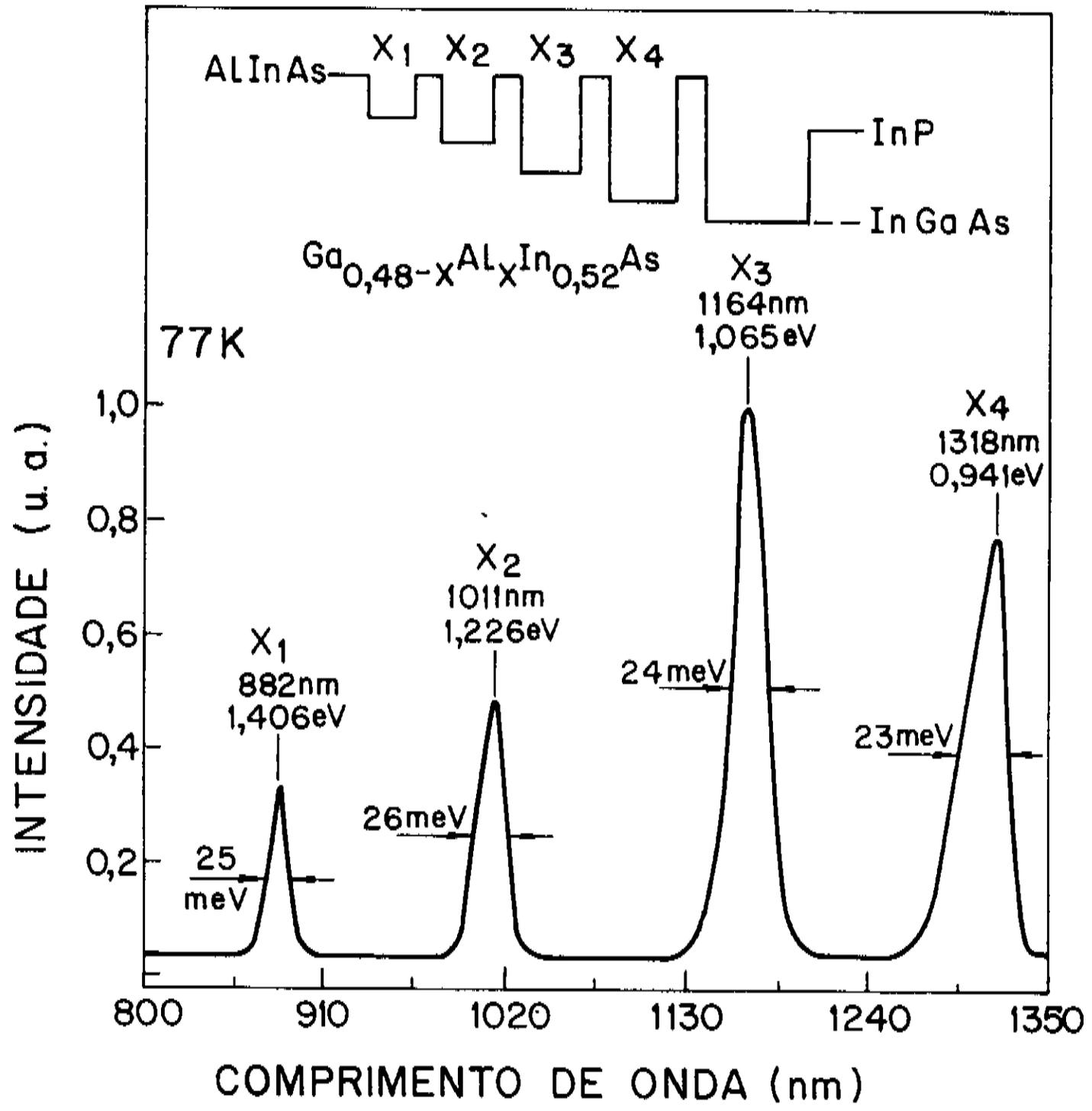


Fig. 6.4-2) Espectro de FL da heteroestrutura esquematizada na Fig. 6.4-1.

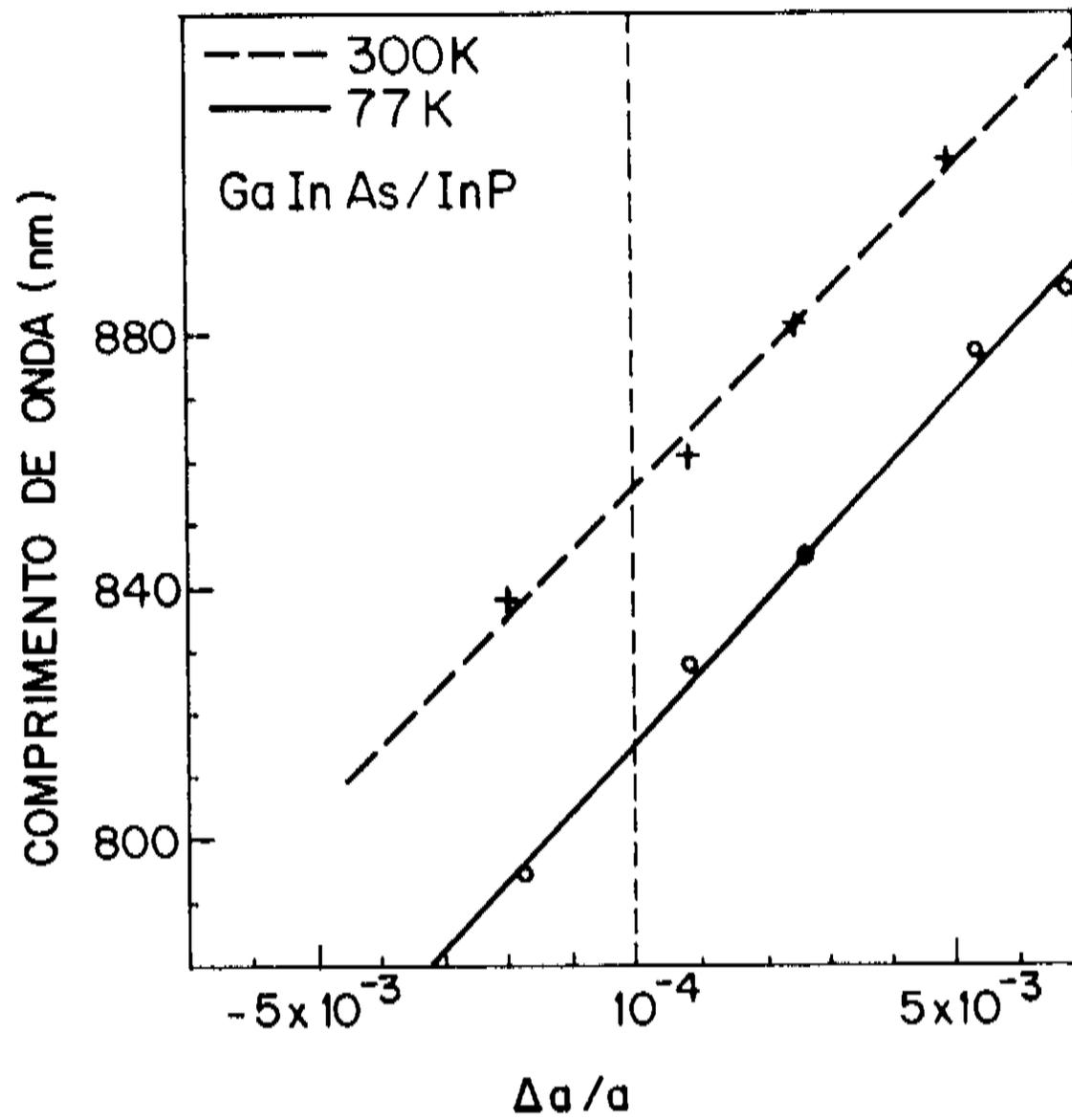


Fig. 6.4-3: Curva empírica do comprimento de onda correspondente ao pico de FL medido a 77K e à temperatura ambiente para InAlAs crescido sobre InP em função do descasamento medido por Raios-X.

RESULTADOS: DESCONTINUIDADE DAS BANDAS EM HETEROJUNÇÕES ISOTIPO

7.1) Resumo.

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais de medidas de perfis de dopagem por C-V eletroquímico feitas em heterojunções (HJs) isotipo e das descontinuidades nas bandas de condução $\Delta E_c / \Delta E_g$ ("band offset") nas interfaces obtidas a partir dos perfis de concentração de portadores. As medidas foram feitas em amostras de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$ e $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{As}$ para $0 \leq x \leq 0,21$ e $y \approx 0,43$, todas crescidas por epitaxia a partir da fase líquida (LPE). Os perfis de portadores foram obtidos por C-V eletroquímico.

Esta técnica foi utilizada por nós^(11,12) pela primeira vez para medidas de descontinuidade de bandas. Seguiram-se os trabalhos de Zhao e outros⁽⁶⁷⁾ em $\text{GaAsSb}/\text{GaAs}$ e de Seabaugh e colaboradores em $\text{InGaAs}/\text{AlGaAs}$ ⁽⁶⁸⁾. Parte dos resultados aqui apresentados já foi publicada em dois trabalhos: o primeiro reportando medidas em $\text{Ga}_{0,94}\text{Al}_{0,06}\text{As}/\text{Ga}_{0,58}\text{Al}_{0,42}\text{As}$ ⁽¹¹⁾ e o segundo com medidas complementares de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ para $0 \leq x \leq 0,21$ e $y \approx 0,42$, incluindo também os resultados de InGaAs/InP ⁽¹²⁾. Os resultados com variação na composição de Al na primeira camada também foram reportados por nós pela primeira vez.

O esquema das estruturas de todas as amostras medidas está na Fig. 7.1-1, para ligas de $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ e InGaAs/InP . A espessura das camadas de InP e $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ é em torno de $2\mu\text{m}$ e das camadas de InGaAs e $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ varia de $0,5\mu\text{m}$ a $1,1\mu\text{m}$.

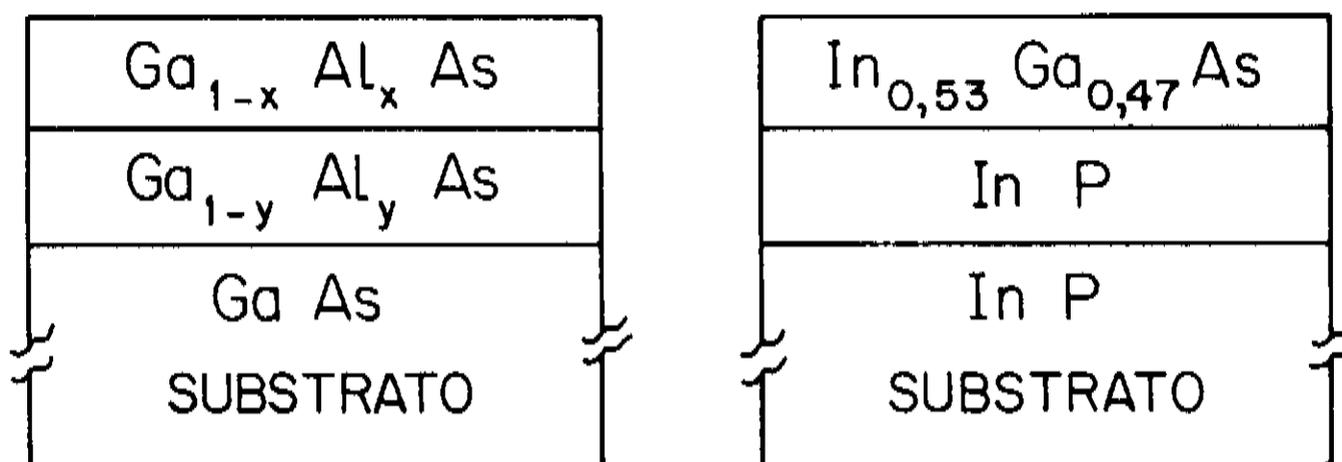


Fig. 7.1-1: Esquema das estruturas utilizadas para medidas de descontinuidade de bandas.

A descontinuidade de bandas entre os dois materiais que compõem a HJ, chamados genericamente de A e B, foi medida a partir da concentração de portadores $\hat{n}(x)$, utilizando as equações já desenvolvidas no capítulo 3, que são resumidas a seguir:

$$\Delta E_g = E_g(B) - E_g(A)$$

$$\Delta E_c = q(\Delta\Phi - \Delta\delta) \quad (7.1-1)$$

onde:

$$\Delta\Phi = \frac{q}{\epsilon} \int_0^{\infty} [N_d(x) - \hat{n}(x)] (x - x_i) dx \quad (7.1-2)$$

x_i é a posição da interface entre os dois materiais, correspondente ao pico da concentração de portadores;

$N_d(x)$ é a concentração de portadores de cada material longe das interfaces; $N_d(x) = N_A = N(1)$ para $x < x_i$; $N_d(x) = N_B = N(2)$ para $x > x_i$; 1 e 2 correspondem respectivamente aos materiais A e B;

$\hat{n}(x)$ é a concentração líquida de portadores medida na posição x ;

$\Delta\delta$ é a diferença entre os níveis de Fermi dos materiais A e B dada por:

$$\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2 = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{N_d(2)}{N_d(1)} \frac{N_c(1)}{N_c(2)} \right] \quad (7.1-3)$$

N_c é a densidade de estados, onde 1 e 2 referem-se, respectivamente aos materiais A e B. Na relação entre as densidades de estados devem ser levados em conta os três mínimos da banda de condução, Γ , L e $X^{(1)}$. No caso do GaAs e do $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ com valores pequenos de x (menores que 0,2), a influência dos mínimos X e L pode ser desprezada, já que estão distantes, em energia, do mínimo $\Gamma^{(1)}$. O mesmo ocorre para o InGaAs/InP, onde a relação entre as densidades de estados fica reduzida à relação entre as massas efetivas no mínimo Γ , $(m_e^*(1)/m_e^*(2))^{3/2}$. Para as heterojunções de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$, no entanto, temos $y \cong 0,42$ e uma média ponderada das densidades de estados nos três mínimos deve ser considerada no material de maior banda proibida.

Das medidas de $\hat{n}(x)$ pode-se também obter a densidade de cargas fixas na interface, σ_i , que é dada por:

$$\sigma_i = - \int_0^{\infty} [N_d(x) - \hat{n}(x)] dx \quad (7.1-4)$$

A medida de $\hat{n}(x)$ é feita a partir da superfície do material A que deve ser sempre o material de banda proibida menor para evitar erros na determinação da posição das interfaces (ver capítulo 3).

A medida de $N_d(1)$ foi sempre confirmada pelo C-V convencional, com a utilização da ponta de mercúrio para o contato metálico. As medidas próximas à superfície por C-V eletroquímico podem apresentar variações do valor real devidas a finas camadas de óxidos que se formam no contato semiconductor-eletrólito durante o tempo de ajuste das medidas. Quando a camada de banda proibida menor é muito fina, ao ser atingida a estabilidade das medidas já se está próximo à interface de forma que a concentração aparente de portadores já está variando em direção ao pico desta concentração, que define a posição da interface e é consequência do acúmulo de cargas que se forma nesta camada, devido à HJ.

Assim que se inicia o ataque eletroquímico, no entanto, os óxidos vão sendo removidos e as medidas por C-V eletroquímico passam a mostrar vantagens sobre aquelas por C-V convencional. A distância entre duas medidas consecutivas pode chegar a até 30Å, o suficiente para fornecer um perfil bem resolvido, apenas limitado pelo comprimento de Debye. A proximidade entre os pontos possibilita também a determinação da posição da interface com muito boa precisão.

A determinação de $N_d(2)$, ao contrário de $N_d(1)$, é feita sem problemas por C-V eletroquímico. Como não há limite para a profundidade atacada eletroquimicamente, pode-se atingir uma posição na camada B, suficientemente distante da interface, onde a concentração de portadores está estabilizada no valor real da dopagem da camada. Isso é mais difícil de ocorrer no C-V convencional, que tem sua profundidade limitada pela tensão de ruptura.

7.2) Principais resultados para $Ga_{1-x}Al_xAs/Ga_{1-y}Al_yAs$.

Vamos apresentar aqui os resultados de $\Delta E_c / \Delta E_g$ obtidos para amostras de $Ga_{1-x}Al_xAs/Ga_{1-y}Al_yAs$, onde $0 \leq x \leq 0,21$ e $y \approx 0,42$ onde a dopagem varia de uma amostra para outra, por dopagem intencional ou por variação na dopagem residual da camada intrínseca.

A relação das amostras medidas com suas respectivas

características está na Tabela 7.2-1, onde d_p indica camada intencionalmente dopada com Sn. $E_g(1)$ e $E_g(2)$ foram determinadas por fotoluminescência à temperatura ambiente, de onde foram calculadas as composições x e y e, também, ΔE_g . A Fig 7.2-1 mostra a fotoluminescência da amostra 2 das tabelas 7.2-1 e 7.2-2. A medida é feita na amostra como crescida para determinar $E_g(1)$, da camada externa, que tem banda proibida menor. A medida de $E_g(2)$, é feita depois do ataque eletroquímico, na região em que foi feito este ataque, já que, devido à sua banda proibida maior, sua emissão não pode ser vista através da camada superficial.

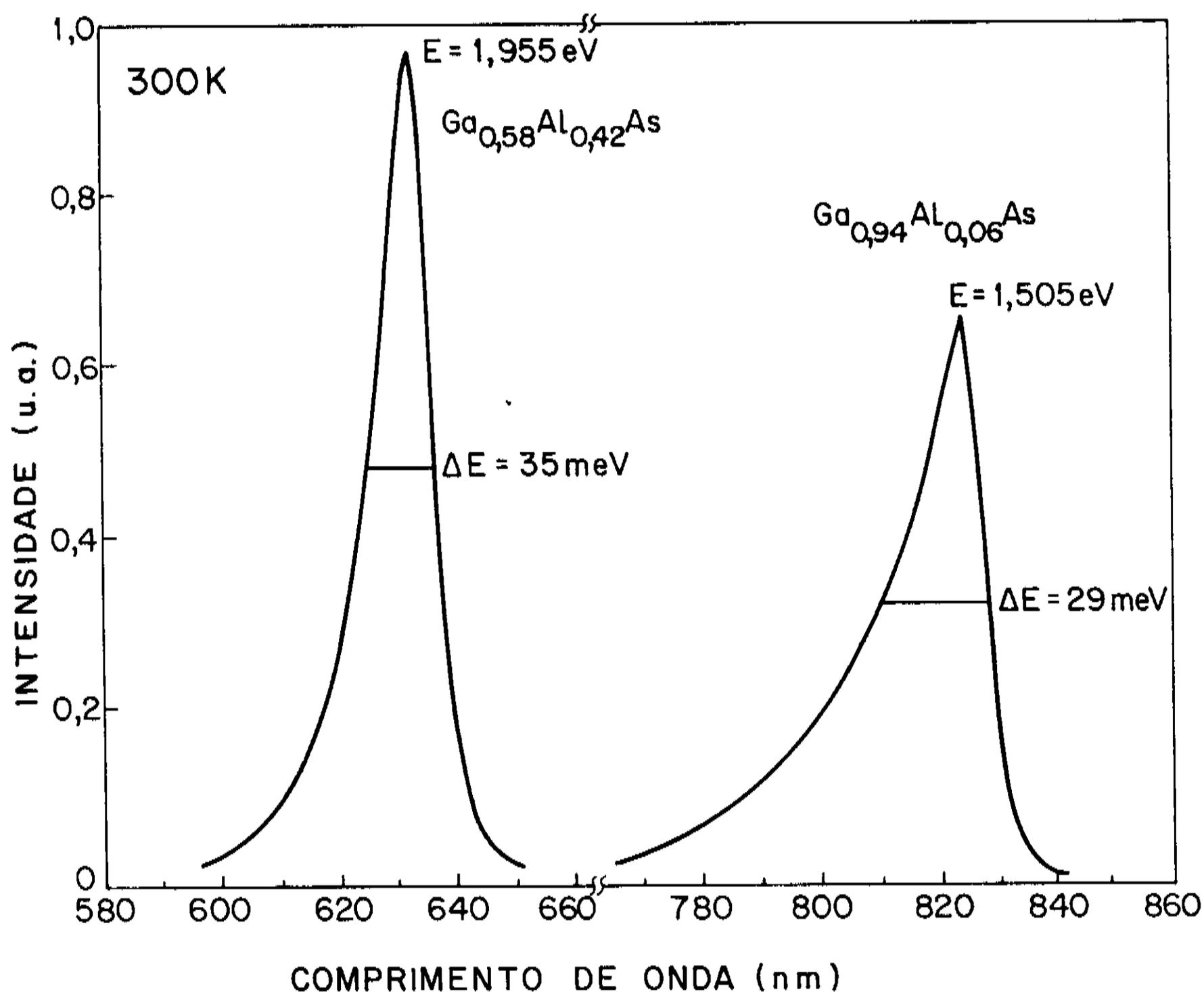


Fig. 7.2-1: Espectro de FL à temperatura ambiente das duas camadas que compõem a HJ $\text{Ga}_{0,94}\text{Al}_{0,06}\text{As}/\text{Ga}_{0,58}\text{Al}_{0,42}\text{As}$ da amostra 2 das tabelas 7.2-1 e 7.2-2.

Nas figuras de 7.2-2 a 7.2-8 mostramos perfis de dopagem típicos das amostras de 1 a 7 listadas na Tabela 7.2-1.

obtidos por C-V eletroquímico. Alguns perfis têm uma linha tracejada que representa a medida da dopagem superficial feita por C-V convencional, devido ao fato de não se ter conseguido estabilizar a medida de C-V eletroquímico antes de se iniciar a subida para o pico de dopagem da primeira camada.

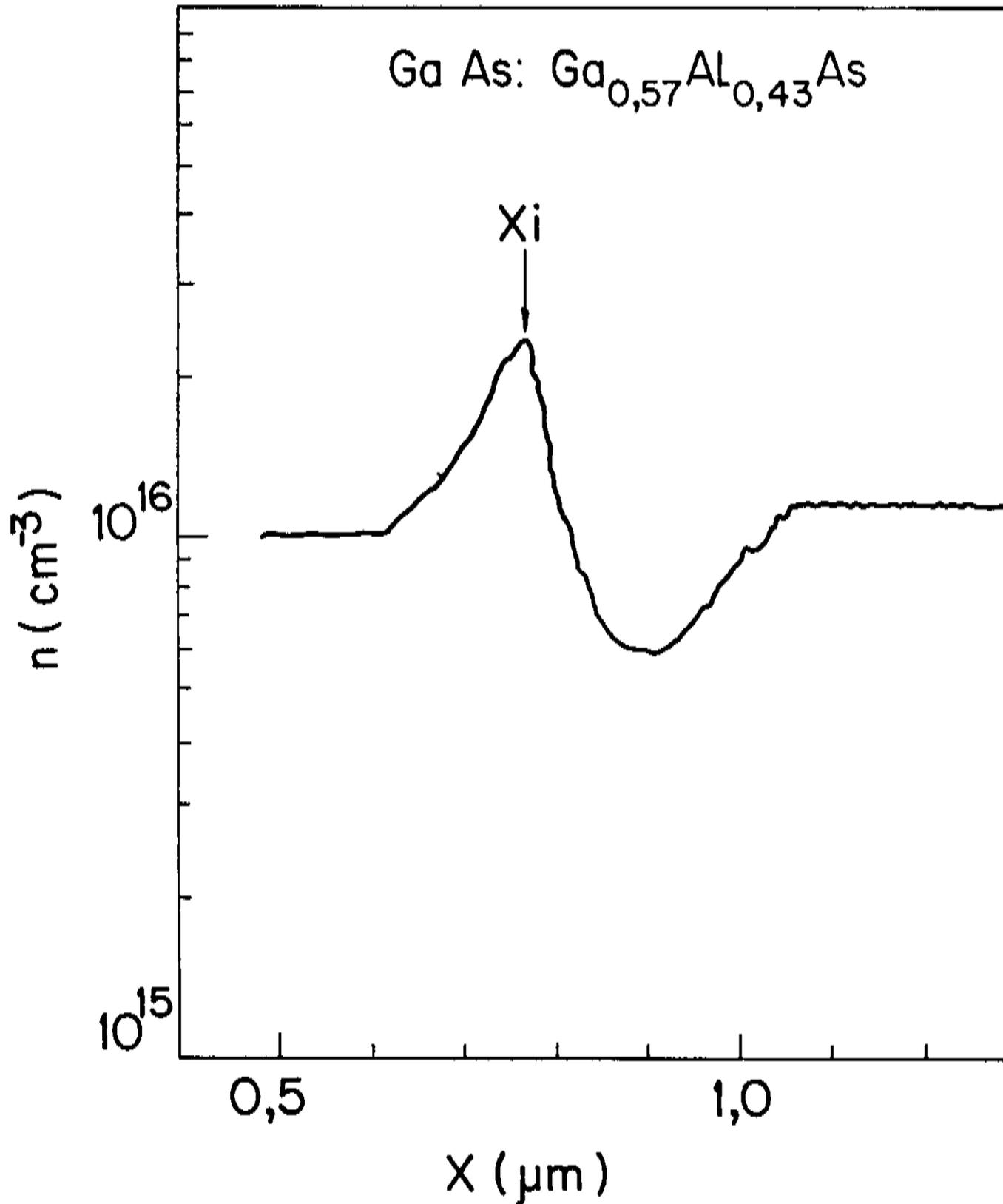


Fig. 7.2-2: Perfil da concentração de portadores na HJ GaAs/
Ga_{0,57}Al_{0,43}As, de onde foi medido $\Delta E_c = 0,306 \text{ eV}$. $\Delta E_g = 0,536 \text{ eV}$ foi
obtido por medidas de FL.

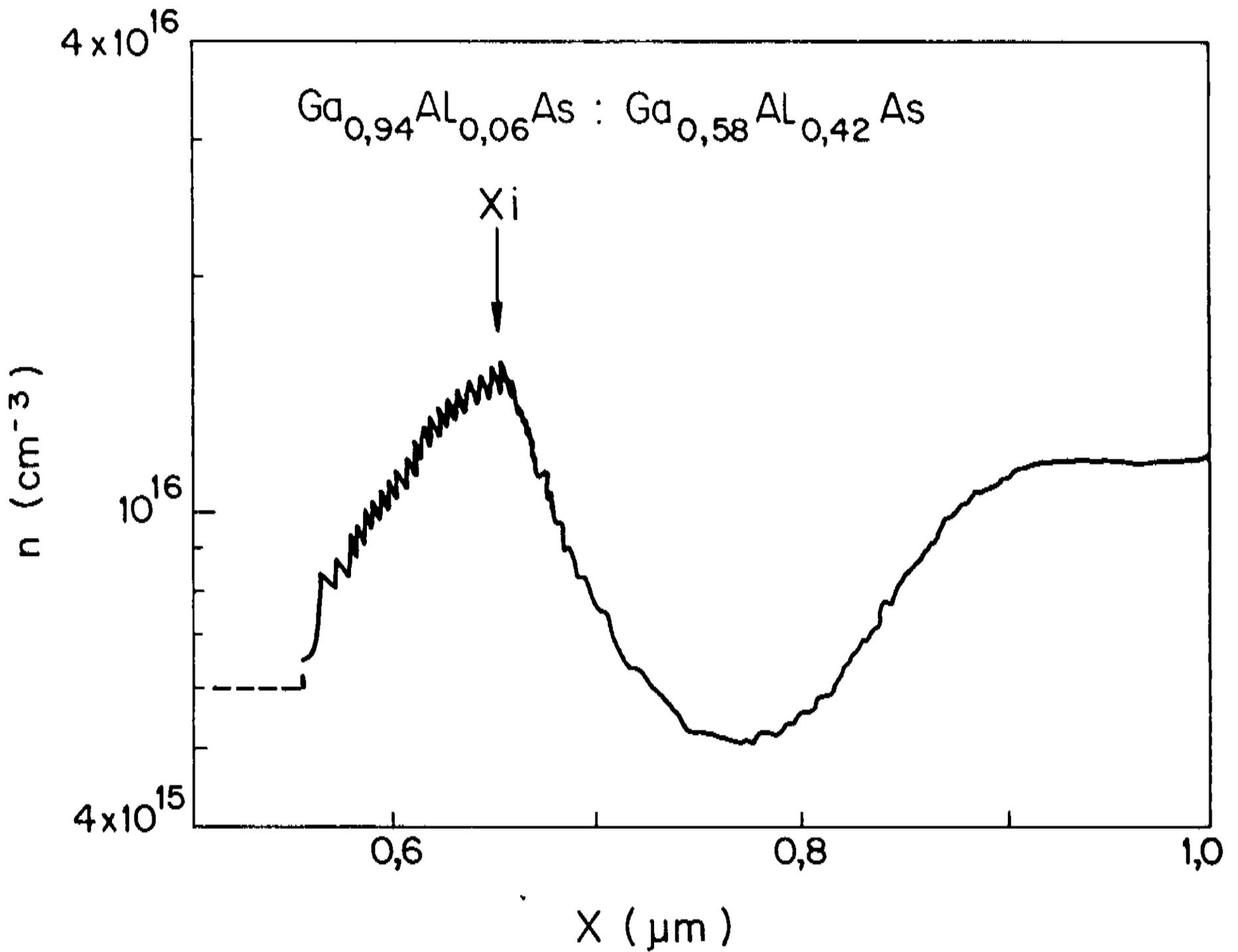


Fig. 7.2-3: Perfil da concentração de portadores na HJ $\text{Ga}_{0,94}\text{Al}_{0,06}\text{As}/\text{Ga}_{0,58}\text{Al}_{0,42}\text{As}$, de onde foi medido $\Delta E_c = 0,247\text{eV}$. $\Delta E_g = 0,450\text{eV}$ foi obtido por medidas de FL.

Tabela 7.2-1 - Principais características das amostras de $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{As}$ utilizadas para medidas de $\Delta E_c/\Delta E_g$.

Amostra	x	y	$N_d(1)(\text{cm}^{-3})$	$N_d(2)(\text{cm}^{-3})$
1	0	0,43	3×10^{15}	5×10^{15}
2	0,06	0,42	6×10^{15}	1×10^{16}
3	0,06	0,43	1×10^{16}	1×10^{17} dp
4	0,06	0,43	9×10^{15}	3×10^{16}
5	0,08	0,44	5×10^{16}	1×10^{17} dp
6	0,15	0,42	5×10^{15}	5×10^{15}
7	0,21	0,43	3×10^{15}	5×10^{15}

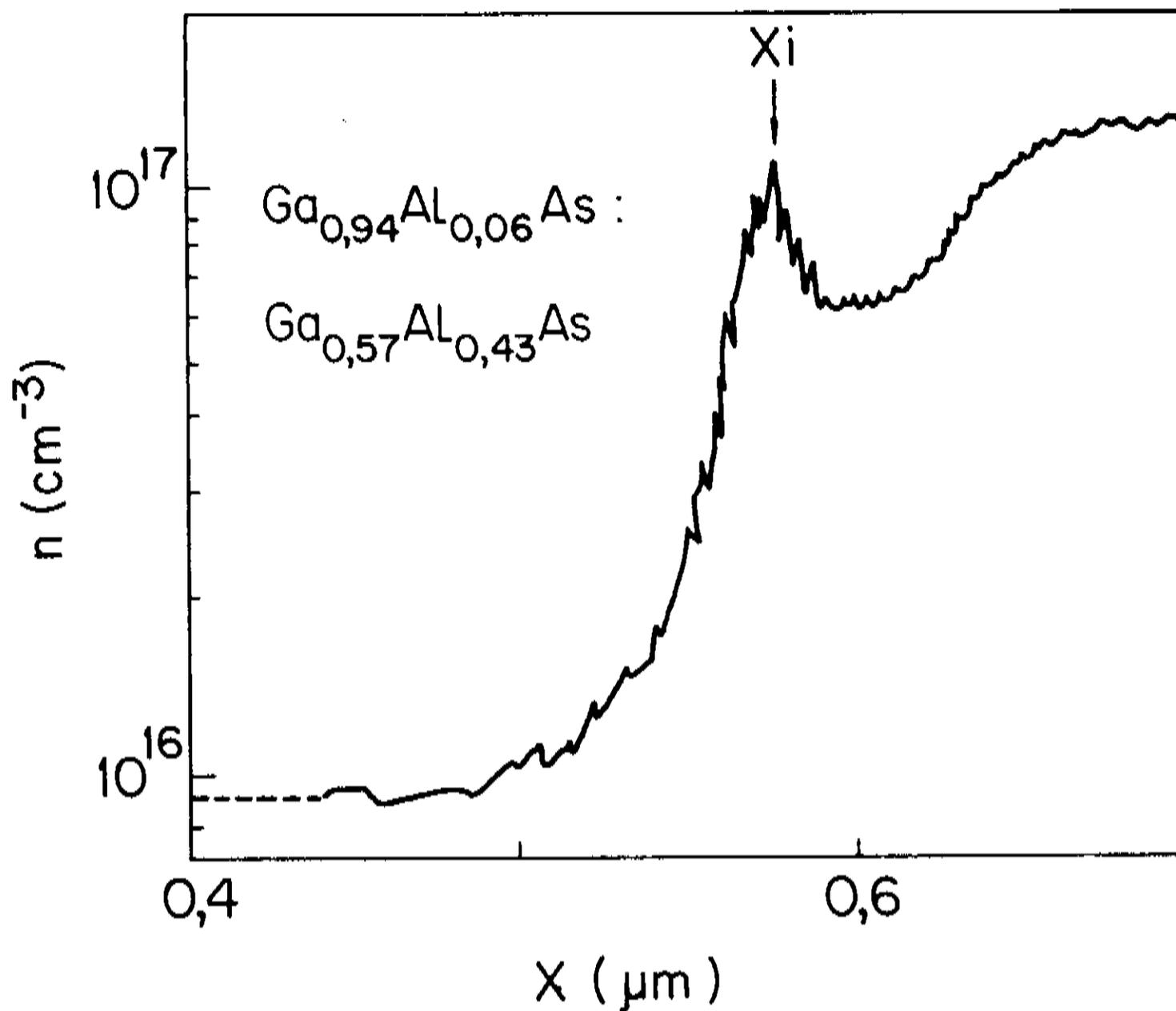


Fig. 7.2-4: Perfil da concentração de portadores na HJ $\text{Ga}_{0,94}\text{Al}_{0,06}\text{As}/\text{Ga}_{0,57}\text{Al}_{0,43}\text{As}$, de onde foi medido $\Delta E_c = 0,263\text{eV}$. $\Delta E_g = 0,467\text{eV}$ foi obtido por medidas de FL.

Todas as medidas foram feitas com passo de 30\AA que é a espessura atacada entre duas medidas consecutivas. O primeiro ponto fica em geral a aproximadamente $0,5\mu\text{m}$ da superfície que corresponde à região depletada a partir da superfície do semicondutor em contato com o eletrólito. A solução eletrolítica faz, no C-V eletroquímico, o mesmo papel do metal nas medidas por C-V convencional, formando uma barreira Schottky com o semicondutor. Por outro lado, quando se induz uma corrente de buracos no semicondutor, o ataque eletroquímico ocorre e o semicondutor é atacado uniformemente e controladamente em uma área bem definida. A área do anel de vedação que restringe o contato do eletrólito com o semicondutor é calibrada para cada solução e o anel tem da ordem de 1mm de diâmetro. O eletrólito usado para estas amostras foi sempre a solução de $\text{NaOH } 1\text{M}$ (ver capítulo 5).

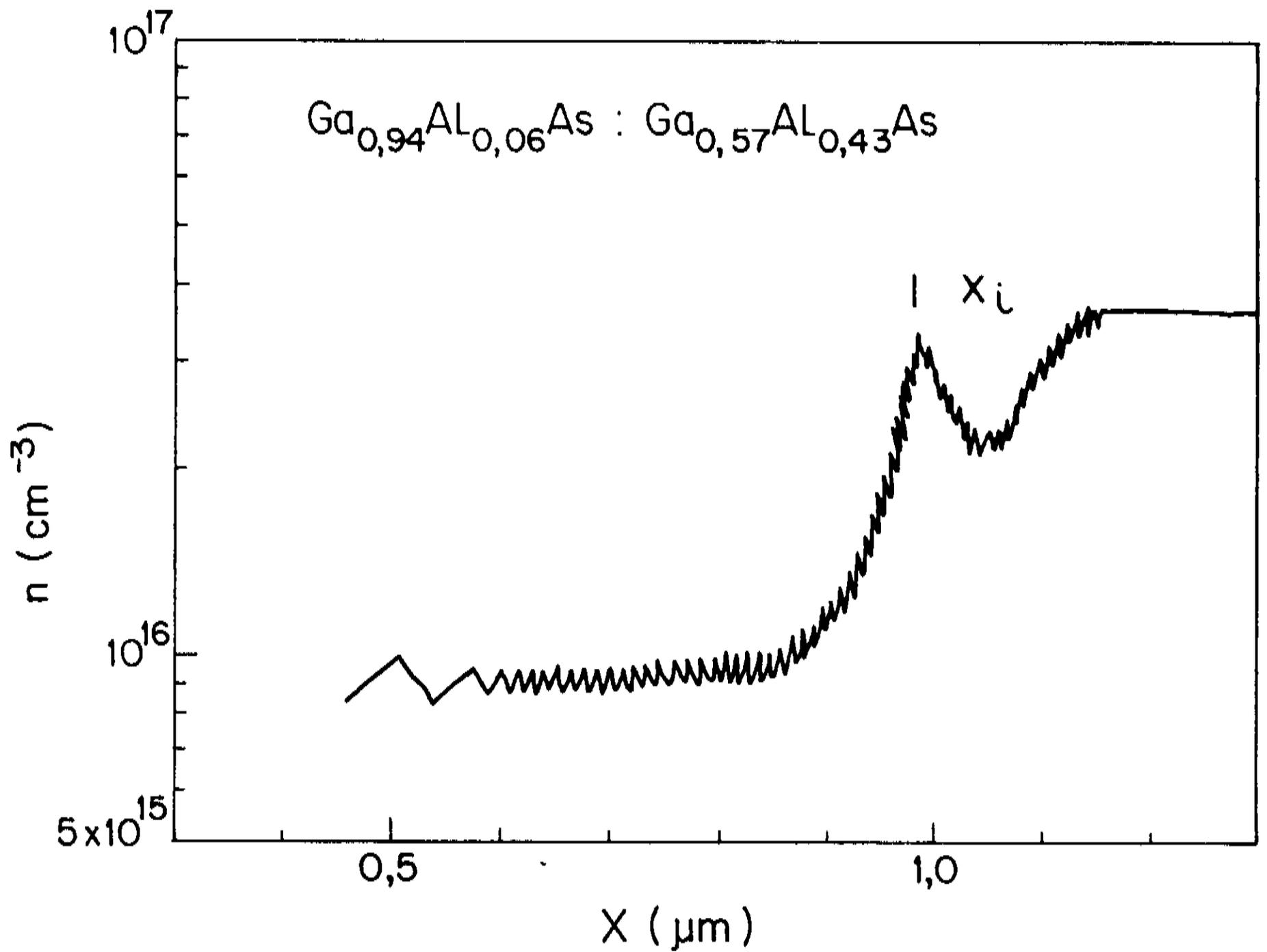


Fig. 7.2-5: Perfil da concentração de portadores na HJ $\text{Ga}_{0,94}\text{Al}_{0,06}\text{As} / \text{Ga}_{0,57}\text{Al}_{0,43}\text{As}$, de onde foi medido $\Delta E_c = 0,275\text{eV}$. $\Delta E_g = 0,481\text{eV}$ foi obtido por medidas de FL.

O cálculo de ΔE_c a partir de $\hat{n}(x)$ é feito a partir das equações 7.1-1, 7.1-2 e 7.1-3. A integral no cálculo de $\Delta\Phi$ é resolvida numericamente pelo método de Simpson; x_i é determinado pela posição correspondente ao pico do perfil $\hat{n}(x)$, como indicado em cada figura.

Os resultados obtidos para ΔE_c , ΔE_g e $\Delta E_c / \Delta E_g$ estão listados na Tabela 7.2-2. Esses são resultados de uma medida entre as várias que foram feitas em cada amostra. Notou-se que variam pouco de um ponto para outro desde que não abranjam regiões com defeitos.

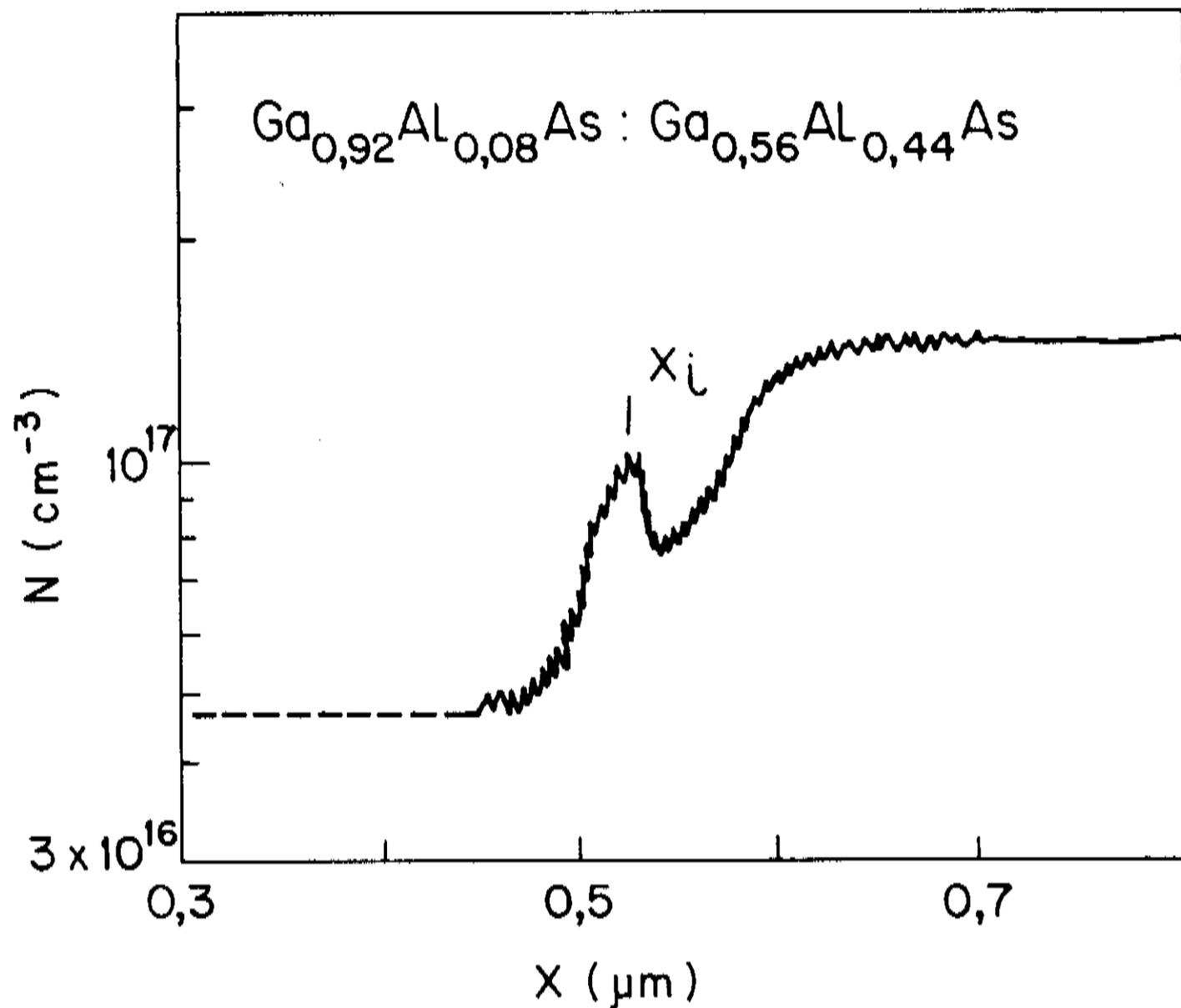


Fig. 7.2-6: Perfil da concentração de portadores na HJ $\text{Ga}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{As}/\text{Ga}_{0,56}\text{Al}_{0,44}\text{As}$, de onde foi medido $\Delta E_c = 0,287\text{eV}$. $\Delta E_g = 0,452\text{eV}$ foi obtido por medidas de FL.

Tabela 7.2-2 - Resultados de descontinuidade das bandas de condução para $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{As}$.

Amostra	x	y	ΔE_c (eV)	ΔE_g (eV)	$\Delta E_c / \Delta E_g$
1	0	0,43	0,306	0,536	0,57
2	0,06	0,42	0,247	0,450	0,55
3	0,06	0,43	0,263	0,467	0,57
4	0,06	0,43	0,275	0,461	0,60
5	0,08	0,44	0,287	0,452	0,64
6	0,15	0,42	0,209	0,337	0,62
7	0,21	0,43	0,156	0,274	0,57

Nota-se da Tabela 7.2-2 que, enquanto os valores de ΔE_c diminuem, acompanhando a redução de ΔE_g , os valores de $\Delta E_c / \Delta E_g$ variam muito pouco para diferentes composições da camada de banda

proibida menor, permanecendo sempre em torno de 0,6, como mostramos no capítulo 3 para HJs GaAs/GaAlAs. Também não dependem da dopagem das camadas, na região de dopagem em que foram realizadas as medidas. A variação de $\Delta E_c / \Delta E_g$ é provavelmente causada por características ou defeitos do próprio crescimento. Embora a gradualidade esperada para as interfaces desses crescimentos seja em torno de 200Å, menor que o comprimento de Debye (L_D), que para a maioria deles está em torno de 500Å, esta gradualidade pode ser maior em alguns casos e deformar o perfil.

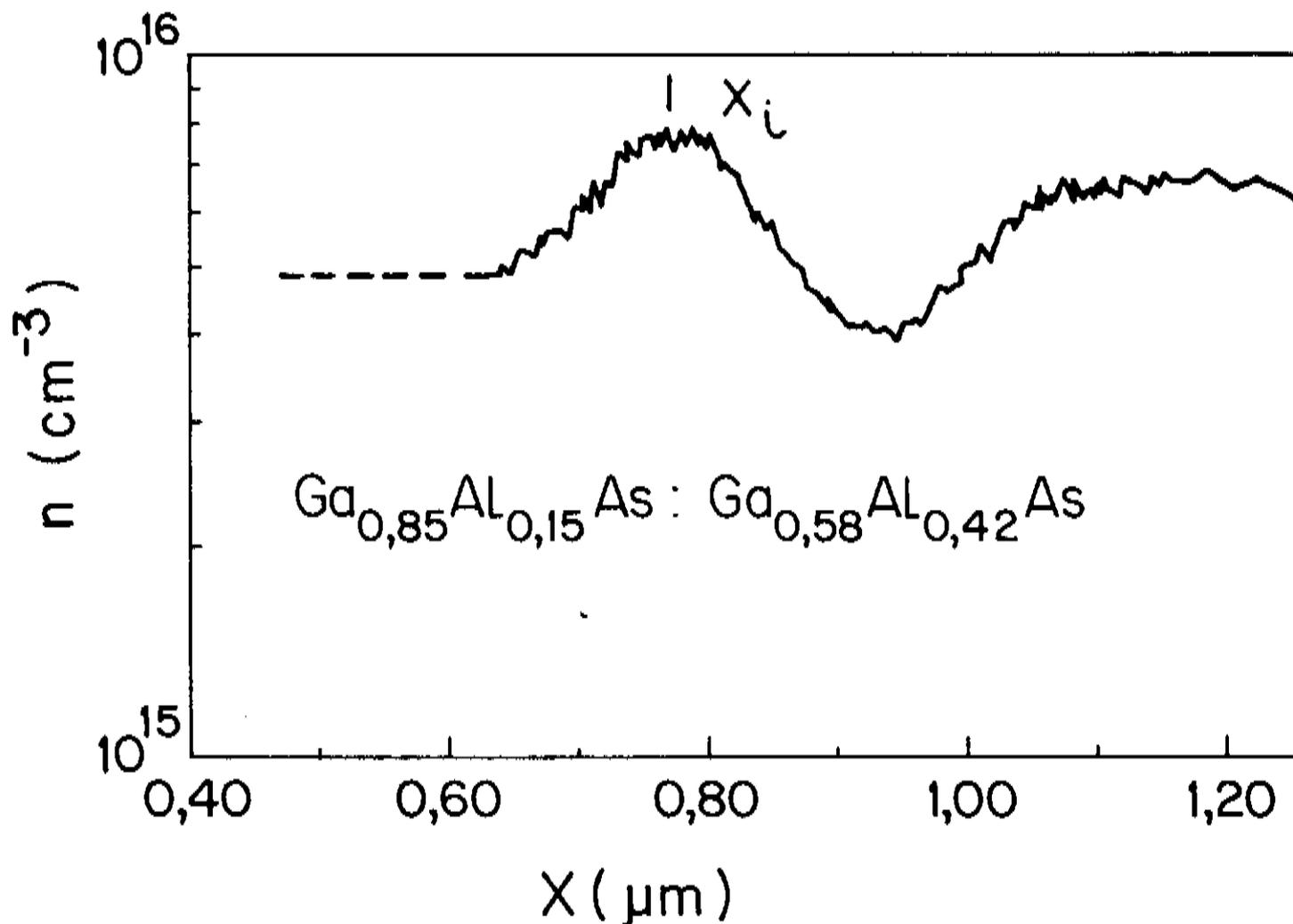


Fig. 7.2-7: Perfil da concentração de portadores na HJ Ga_{0,85}Al_{0,15}As/Ga_{0,58}Al_{0,42}As, de onde foi medido $\Delta E_c = 0,209\text{eV}$. $\Delta E_g = 0,337\text{eV}$ foi obtido por medidas de FL.

Defeitos que criem níveis profundos também podem ocorrer. Nas medidas de C-V eletroquímico eles têm maior probabilidade de serem detetados pelo fato da medida ser feita a baixas frequências. Assim, doadores a 0,35meV da banda de condução, se houverem, serão somados à concentração de doadores, dando resultados errôneos para $\hat{n}(x)$. Verificamos, no entanto, que nas medidas de $N_d(1)$ feitas por C-V convencional, em alta frequência, obtivemos resultados muito próximos aos de $N_d(1)$ medido por C-V eletroquímico em todas as amostras em que esta medida se mostrou possível (quando a primeira camada era suficientemente espessa). Isto significa que os

doadores profundos não são em número suficiente para alterarem o valor da concentração de portadores medida a baixa frequência.

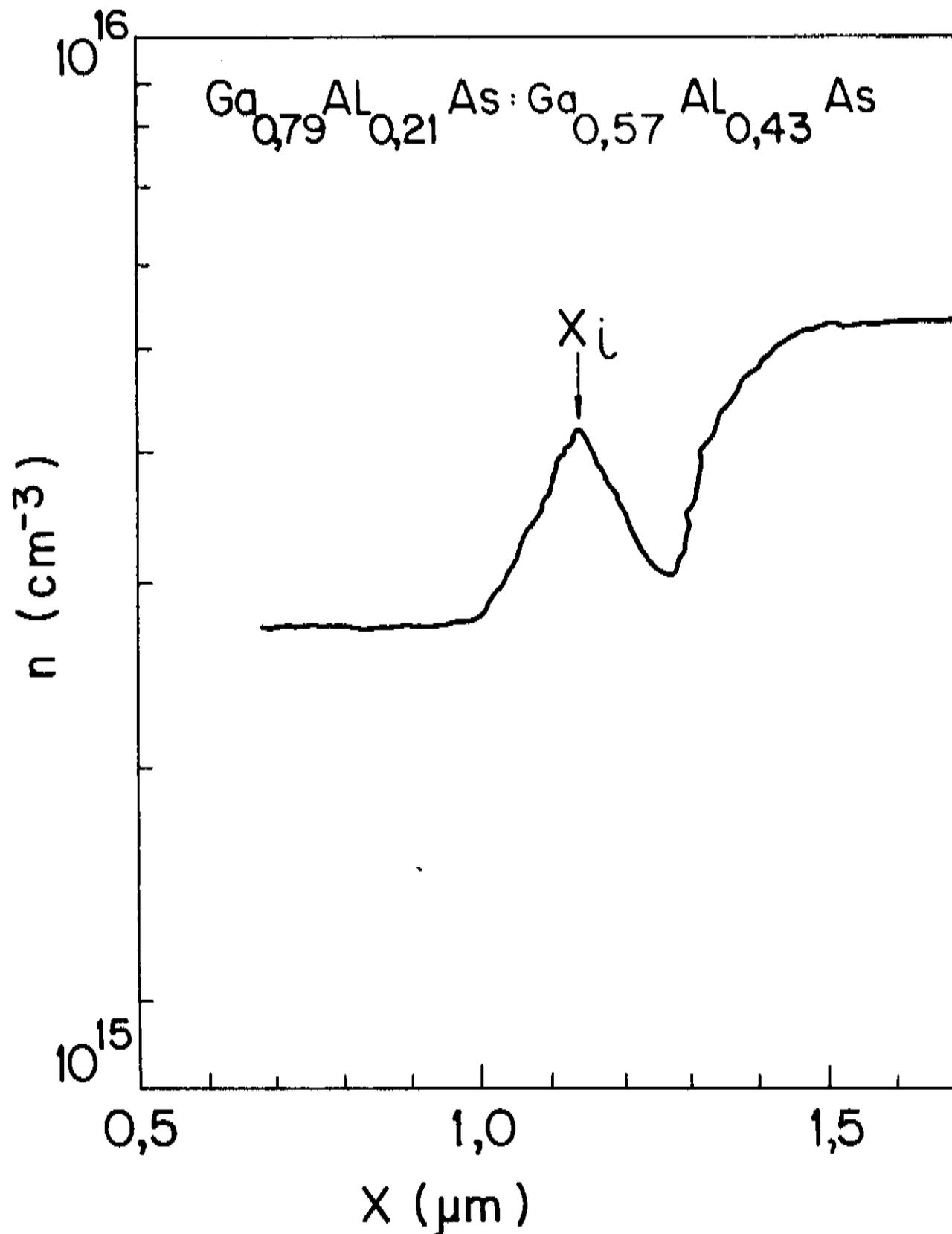


Fig. 7.2-8: Perfil da concentração de portadores na HJ $\text{Ga}_{0,79}\text{Al}_{0,21}\text{As}/\text{Ga}_{0,57}\text{Al}_{0,43}\text{As}$, de onde foi medido $\Delta E_c = 0,156\text{eV}$. $\Delta E_g = 0,274\text{eV}$ foi obtido por medidas de FL.

A Fig. 7.2-9 mostra os resultados da densidade de cargas fixas na interface medida a partir de $\hat{n}(x)$ pela equação 7.1-4 em função da concentração bidimensional de portadores da camada de banda proibida maior. A origem dessas cargas interfaciais pode ser atribuída à existência de impurezas criadas na interface durante o crescimento ou a vários tipos de defeitos estruturais⁽⁷⁰⁾.

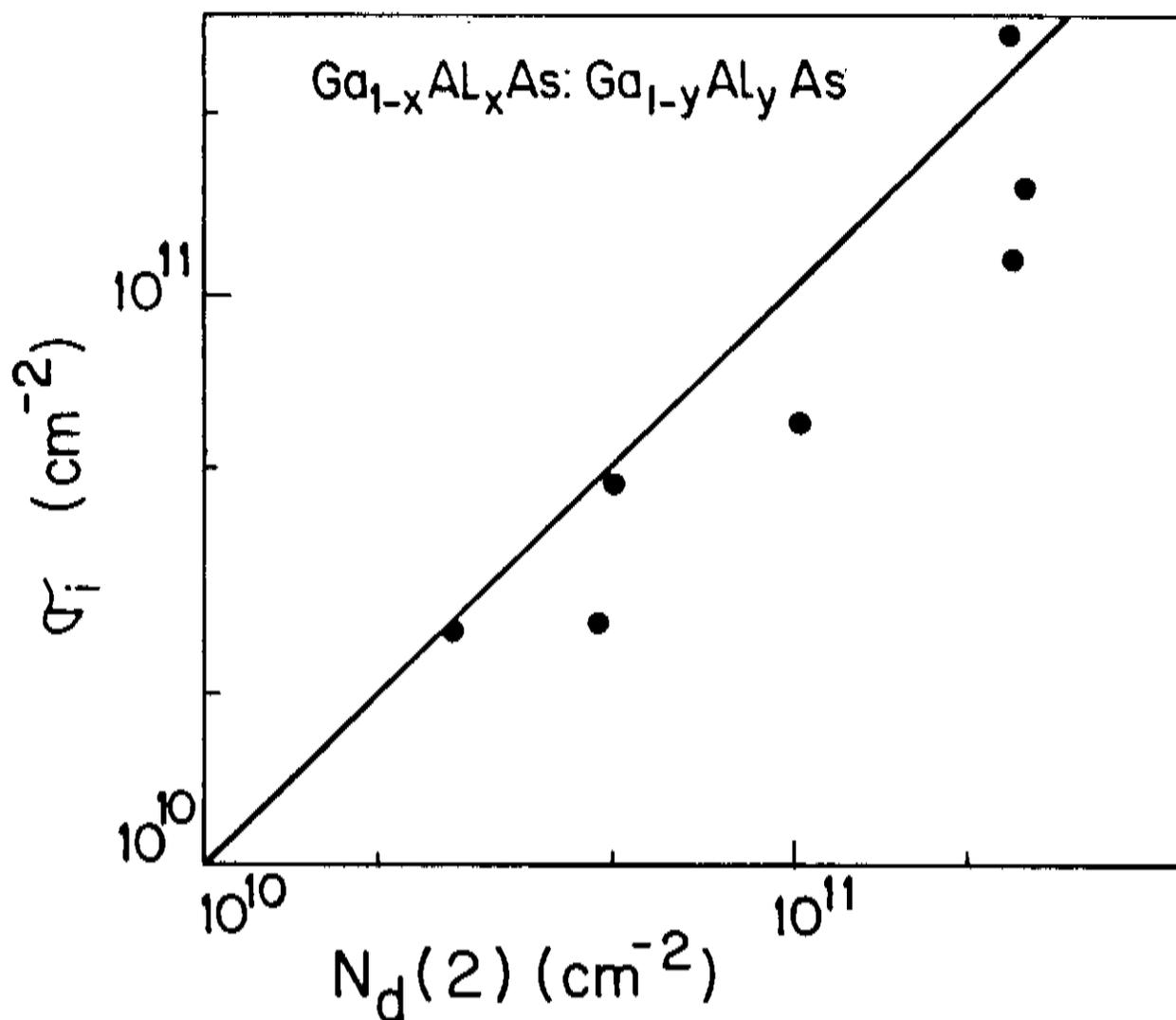


Fig. 7.2-9: Densidade de cargas fixas na interface, σ_f , medida em todas as amostras de $Ga_{1-x}Al_xAs/Ga_{1-y}Al_yAs$ apresentadas acima, em função da dopagem de monocamada do material de banda proibida maior.

A Fig. 7.2-9 mostra também, na linha sólida, a reta $\sigma_f = N_d(2)^{2/3} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$. Nota-se nos pontos experimentais uma boa correspondência entre σ_f e $N_d(2)$. Devido a essa correspondência, as prováveis causas da existência das cargas fixas podem ser atribuídas a impurezas doadoras ou a vacâncias de anion na camada de banda proibida maior^(11,12).

7.3) Resultados de descontinuidade de bandas para InGaAs/InP.

Na Fig. 7.3-1 mostramos um perfil de dopagem para uma HJ $In_{0,53}Ga_{0,47}As/InP$. O InGaAs cresce casado ao InP, isto é, com o mesmo parâmetro de rede. Os dois materiais têm suas massas efetivas relacionadas no capítulo 1, sendo 0,08 para o InP e 0,04 para o InGaAs na banda de condução. Daí se obtém a relação entre as densidades de estado. Da mesma forma que na seção 7.2, determinou-se $\Delta E_g = 0,805 \text{ eV}$, por fotoluminescência, e $\Delta E_c = 0,217 \text{ eV}$ a partir de $\hat{n}(x)$. O resultado obtido foi $\Delta E_c / \Delta E_g = 0,36$.

Esse resultado difere pouco de 0,39 medido por Forrest e outros⁽¹⁹⁾ por C-V convencional. Obtivemos, no entanto, grande

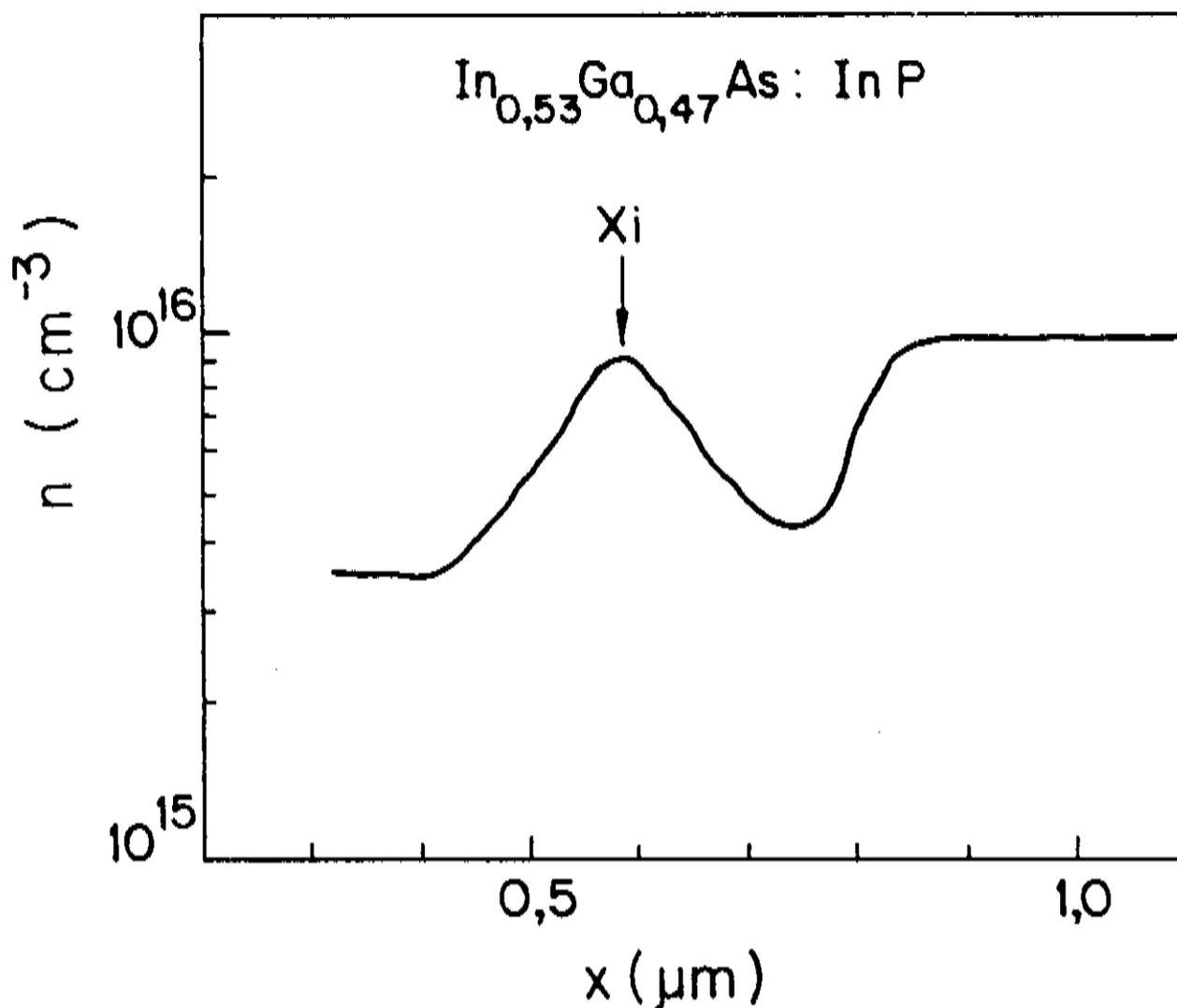


Fig. 7.3-1: Perfil da concentração de portadores na HJ $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$, de onde foi medido $\Delta E_c = 0,217\text{eV}$. Para esta amostra, $\Delta E_g = 0,605\text{eV}$.

espalhamento das medidas resultantes de diferentes crescimentos. Acreditamos que esses desvios podem ser devidos a grandes gradualidades nas interfaces, maiores que o comprimento de Debye

Para σ_i encontrou-se o valor $-5,5 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$. A Fig. 7.3-2 mostra σ_i em função da densidade de portadores da camada de banda proibida maior para as amostras de InGaAs/InP medidas

Devemos observar aqui que houve dificuldades para encontrar a solução eletrolítica que resultasse em medidas repetitivas e confiáveis para o perfil de portadores. Como a liga de InGaAs apresentou dificuldades nas medidas com os eletrólitos utilizados para o InP , procuramos outros que pudessem dar bons resultados tanto para o InP como para o InGaAs e, principalmente, na interface entre eles. O perfil não pode apresentar nenhuma descontinuidade nesta interface devida a fatores externos como oxidação da superfície que ocorre quando se troca o eletrólito ao se mudar o material. Conseguiu-se finalmente na solução de Tartarato de Amônia, o melhor resultado, com ataque uniforme e superfície plana e polida após o ataque (ver capítulo 5).

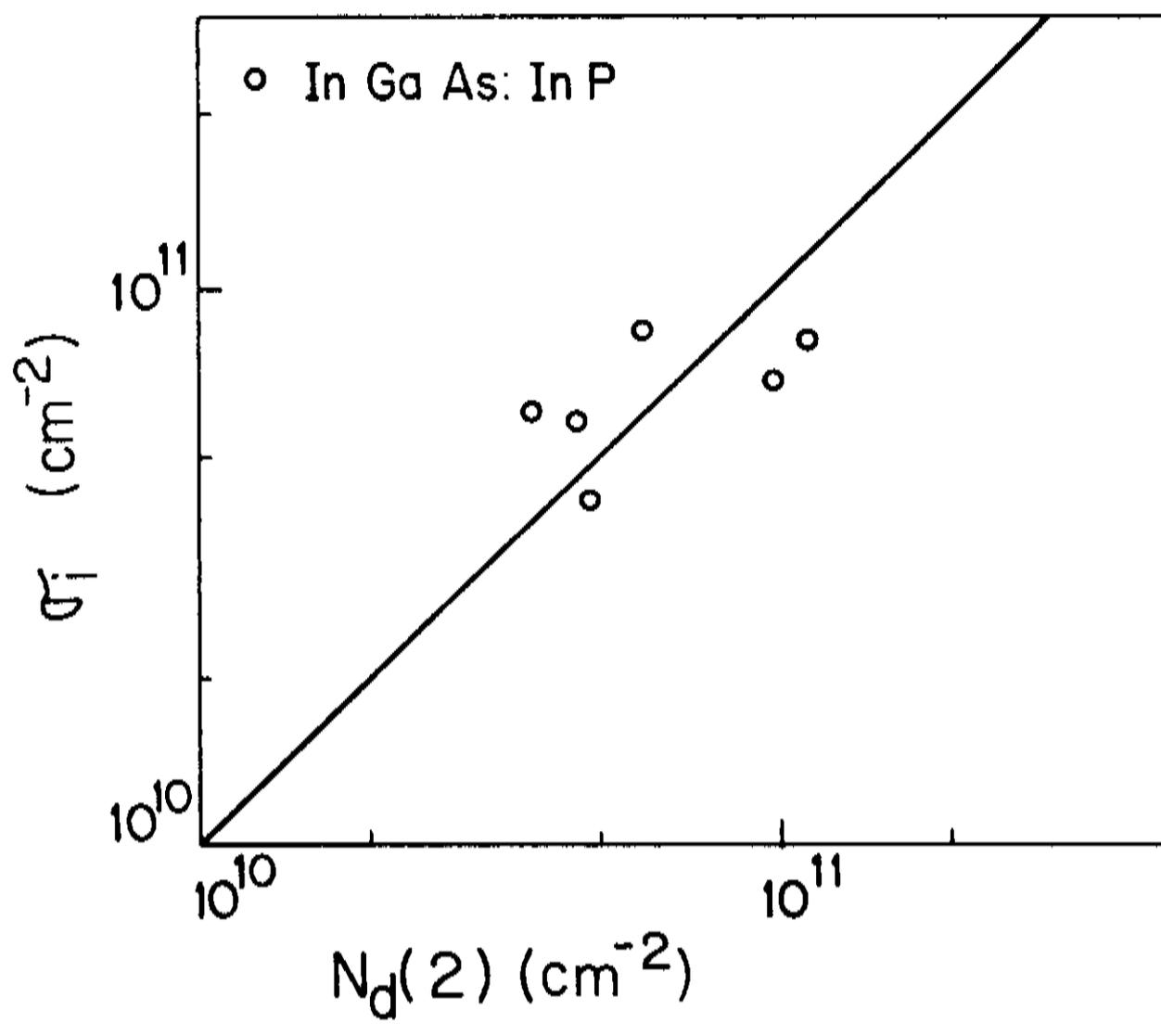


Fig. 7.3-2: Densidade de cargas fixas na interface, σ_f , medida em várias amostras de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As/InP}$ em função da dopagem de monocamada do InP.

RESULTADOS: FOTOLUMINESCENCIA DE POÇOS QUANTICOS

8.1) Introdução.

Nos últimos anos, efeitos quânticos em heterojunções e em heteroestruturas de camadas ultra finas têm sido intensivamente estudadas com vistas à sua potencial aplicação em dispositivos fotônicos e eletrônicos^(71,72). Lasers de poços quânticos, por exemplo, têm demonstrado suas características superiores com relação às heteroestruturas convencionais em termos de baixa corrente limiar e alta eficiência, além de possibilitar variações no seu comprimento de onda de emissão por controle da largura dos poços.

Uma das razões do bom desempenho de lasers de poço quântico se deve à sua alta eficiência na captura de portadores. Além disso, sua densidade de estados em degraus favorece uma emissão monomodo⁽⁷³⁾, tão desejável para telecomunicações.

Outros dispositivos, como detetores⁽³⁾, transistores bipolares de heterojunção (HBTs)^(5,6) e transistores de alta mobilidade eletrônica (HEMTs)⁽⁷⁾ também tem evoluído em seu desempenho a par do aperfeiçoamento das heteroestruturas no que diz respeito a interfaces mais abruptas e melhor controle de espessura nas camadas ultrafinas.

A fotoluminescência (FL) tem sido uma técnica amplamente utilizada para demonstrar o desempenho de reatores de crescimento por epitaxia por feixe molecular (MBE)⁽⁷¹⁻⁷⁹⁾ e epitaxia por fase de vapor a partir de organometálicos (MOVPE)^(61,62,80-88) através da caracterização de poços quânticos em relação à sua forma e largura de linha e, em MOVPE, também à uniformidade das amostras.

Embora seja reconhecida a grande precisão da FL na determinação dos níveis de energia dos poços quânticos⁽⁸⁹⁾, o ajuste da posição dos picos de emissão da FL a cálculos teóricos desses níveis não tem sido a preocupação predominante no estudo de estruturas quânticas. Alguns trabalhos, principalmente em MOVPE, apresentam resultados experimentais comparados às curvas teóricas de $\lambda \times L_z$ calculadas a partir da solução da Equação de Schroedinger e justificam algumas discrepâncias existentes em termos de interfaces graduais^(61,87,88). Poucos estudos de

gradualidade foram feitos por outras técnicas como espectroscopia de elétrons Auger (AES)⁽⁹⁰⁾, que tem uma grande limitação na resolução⁽⁹¹⁾, e Raios-X⁽⁹²⁾ mas a caracterização de interfaces graduais não tem sido feita rotineiramente por nenhuma dessas técnicas.

Neste trabalho, apresentamos a fotoluminescência como uma ferramenta útil, precisa, não destrutiva e de baixo custo para a determinação de gradualidade de interfaces em poços quânticos crescidos num reator MOVPE não comercial, operando à pressão atmosférica. Mostramos que o estudo sistemático por FL de estruturas quânticas crescidas neste reator aliado a cálculos teóricos simples nos dá informações mais completas e mais precisas das características do reator do que medidas diretas de perfis de interfaces.

O estudo mais intenso foi feito em amostras de GaAs/GaAlAs, nas quais se variou a velocidade de crescimento e a altura da barreira (composição de Al nas camadas confinantes). Alguns crescimentos foram feitos com a finalidade de se observar a influência de parada nas interfaces.

Uma extensão do estudo para GaAs/GaAlAs será mostrada também para heteroestruturas de InGaAs/InP e InGaAs/InGaAlAs/InP

8.2) Poços quânticos de GaAs/GaAlAs.

A capacidade do reator MOVPE aqui estudado em crescer camadas espessas de GaAs e GaAlAs de boa qualidade já foi mostrada no capítulo 6. A partir dessas camadas otimizadas, começaram a ser crescidas estruturas quânticas. Dentre as primeiras destas heteroestruturas, destaca-se o crescimento de uma super-rede de GaAs/Ga_{0,65}Al_{0,35}As crescida sobre um substrato de GaAs dopado com Si, $n \cong 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ seguido de uma camada tampão ("buffer") de GaAs de $1 \mu\text{m}$ de espessura dopada com Si, $n \cong 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e uma camada de Ga_{0,65}Al_{0,35}As com $1 \mu\text{m}$ de espessura dopada com Si, $n \cong 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. A espessura total da super rede foi de 920Å com quatro camadas ultra finas de GaAs alternadas com três de GaAlAs. Completando a estrutura, cresceu-se uma camada de Ga_{0,65}Al_{0,35}As dopada com Zn, $p \cong 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e outra camada de GaAs dopada com Zn, $p \cong 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ambas com espessura de $1 \mu\text{m}$. Na fig. 8.2-1a é mostrada esquematicamente esta heteroestrutura e na figura 8.2-1b

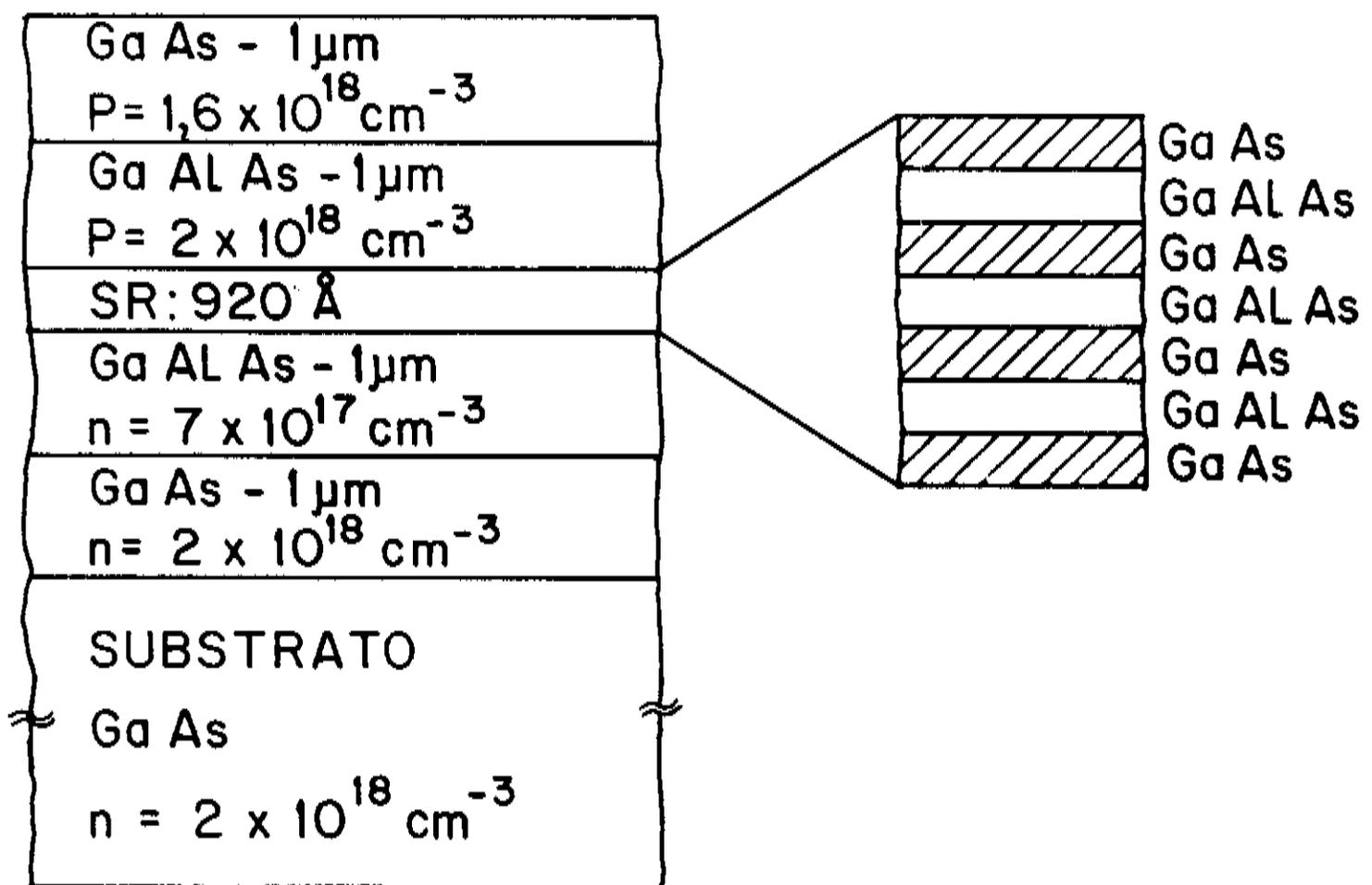


Fig. 8.2-1a) Representação esquemática de uma das primeiras estruturas quânticas crescidas no reator de MOVPE.



Fig. 8.2-1b) Micrografia ao microscópio eletrônico de transmissão da amostra esquematizada na Fig. 8.2-1a, feita na Universidade de Carnegie Mellon, Pittsburgh, U.S.A..

é apresentada uma micrografia ao microscópio eletrônico de transmissão (TEM) desta amostra feita na Universidade Carnegie Mellon (Pittsburgh, USA). Com essa medida por TEM pode-se comprovar, pela primeira vez, a existência da estrutura quântica crescida neste reator.

Posteriormente foi crescida uma série de 20 poços múltiplos. A estrutura está detalhada na Fig. 8.2-2 e consta de uma camada tampão de GaAs não intencionalmente dopada com 2 μm de espessura, sobre substrato de GaAs semi-isolante não dopado seguida da estrutura de camadas alternadas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ e GaAs, terminando com 500Å de GaAlAs, sendo todas as ternárias com $x = 0,27$. A velocidade de crescimento foi de $v = 5\text{\AA}/\text{s}$ para o GaAs, extrapolada das condições de crescimento para camadas espessas. O tempo de crescimento foi o mesmo para o poço e a barreira e igual a 10s, com a finalidade de se obter poços de 100Å. A medida da espessura total da estrutura de poços múltiplos feita ao microscópio eletrônico de varredura resultou em 93Å para a espessura média das camadas de GaAs.

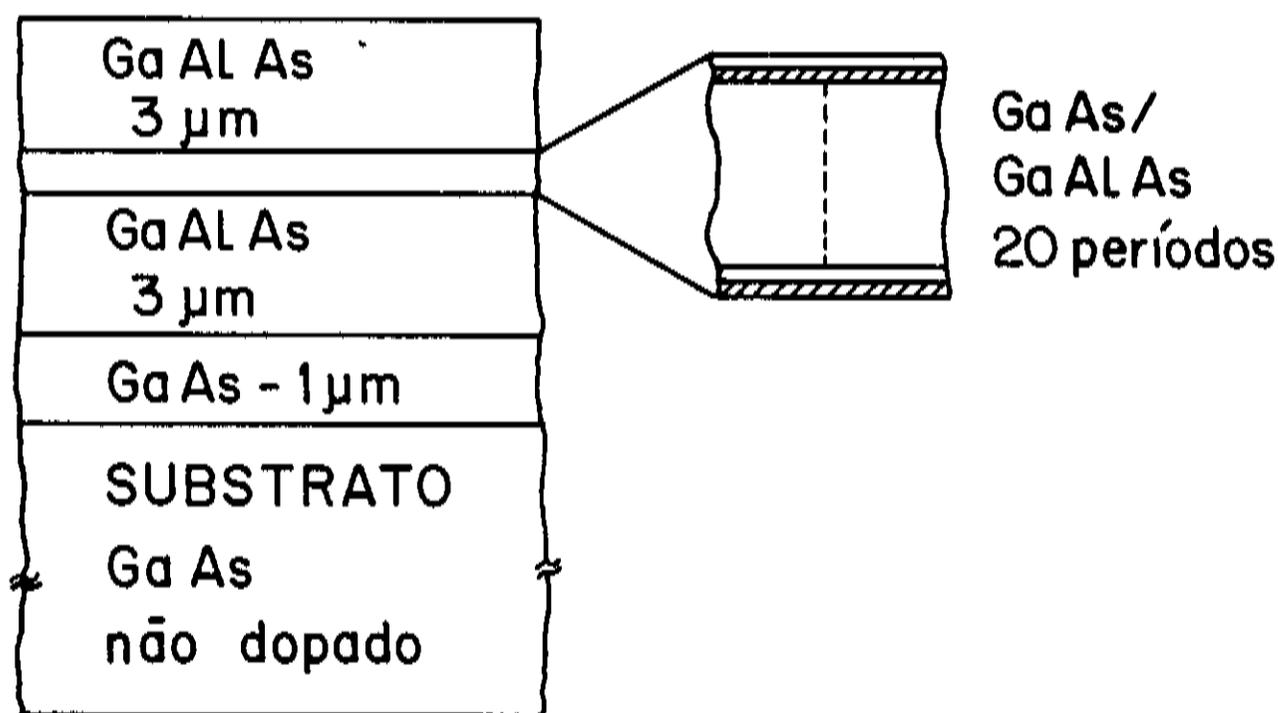


Fig. 8.2-2) Esquema da estrutura de poços múltiplos de GaAs confinados por GaAlAs para estimativa da velocidade de crescimento.

Considerou-se, na medida de espessura, que a velocidade de crescimento da liga ternária é aumentada com relação à binária devida à adição de Al e é dada por⁽⁹⁹⁾:

$$v_{\text{Ga}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{As}} = v_{\text{GaAs}} (1 + x) \quad (9.2-1)$$

L_z pode ser obtido a partir da espessura total medida L_T para os 20 períodos pela relação:

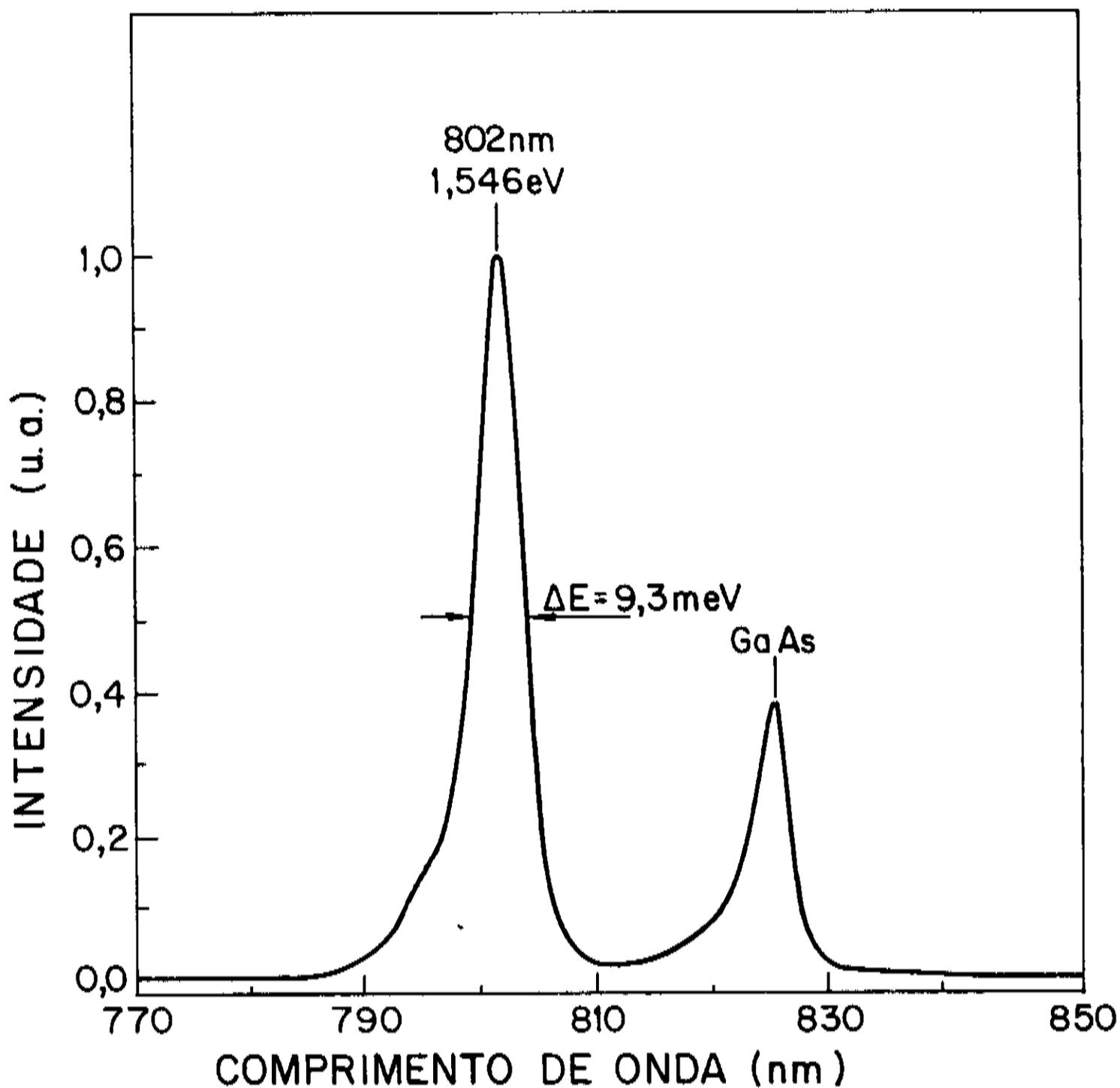


Fig. 8.2-3) Espectro de fotoluminescência de poços quânticos múltiplos 20 períodos de 93Å a 77K. O pico de mais baixa energia vem da emissão da camada tampão ("buffer") de GaAs.

A fração molar de Al foi obtida a partir da posição do pico de FL correspondente à camada confinante (ver variação de E_g em função de x no capítulo 2). Essa medida de L_z resulta num erro de 7% para menos em relação ao L_z esperado. Isso significa que uma extrapolação da velocidade de crescimento para os poços a partir da velocidade conhecida de camadas espessas é uma boa aproximação. A figura 8.2-3 mostra, no espectro de FL a 77K, que o efeito quântico aparece no desvio para altas energias do pico de emissão dos poços múltiplos com relação à emissão do GaAs, que aparece no espectro em torno de 823nm, proveniente da camada tampão. Como pode ser observado nesta figura, o espectro de FL a 77K é bastante estreito, dando a indicação de uma boa repetibilidade no

crescimento, já que o pico de FL representa a soma da emissão dos 20 poços. A variação de largura entre eles certamente é muito pequena considerando-se que todo o chaveamento do reator é controlado manualmente. A posição do pico de FL coincide com a energia $h\nu = E_g + E_{1e} + E_{1p}$ calculada para um poço retangular de GaAs confinado por $Ga_{0,79}Al_{0,27}As$ com $L_z = 93\text{\AA}$.

A possibilidade de se crescer poços muito estreitos (da ordem de 20\AA) no reator em estudo pode ser verificada por perfis obtidos por espectroscopia de elétrons Auger (AES). Essas medidas foram feitas com baixa velocidade de erosão, de $15\text{\AA}/\text{min.}$, sendo tomada uma medida a cada 30 segundos, ou $7,5\text{\AA}$. A resolução dada por este equipamento é de 12\AA . As amostras caracterizadas foram dois crescimentos de 4 poços de larguras diferentes em série, crescidos no sentido do mais largo para o mais estreito. As estruturas possuíam uma camada tampão de GaAs não intencionalmente dopado crescida sobre um substrato de GaAs não dopado semi-isolante. Em cima da camada tampão foram crescidas camadas alternadas de

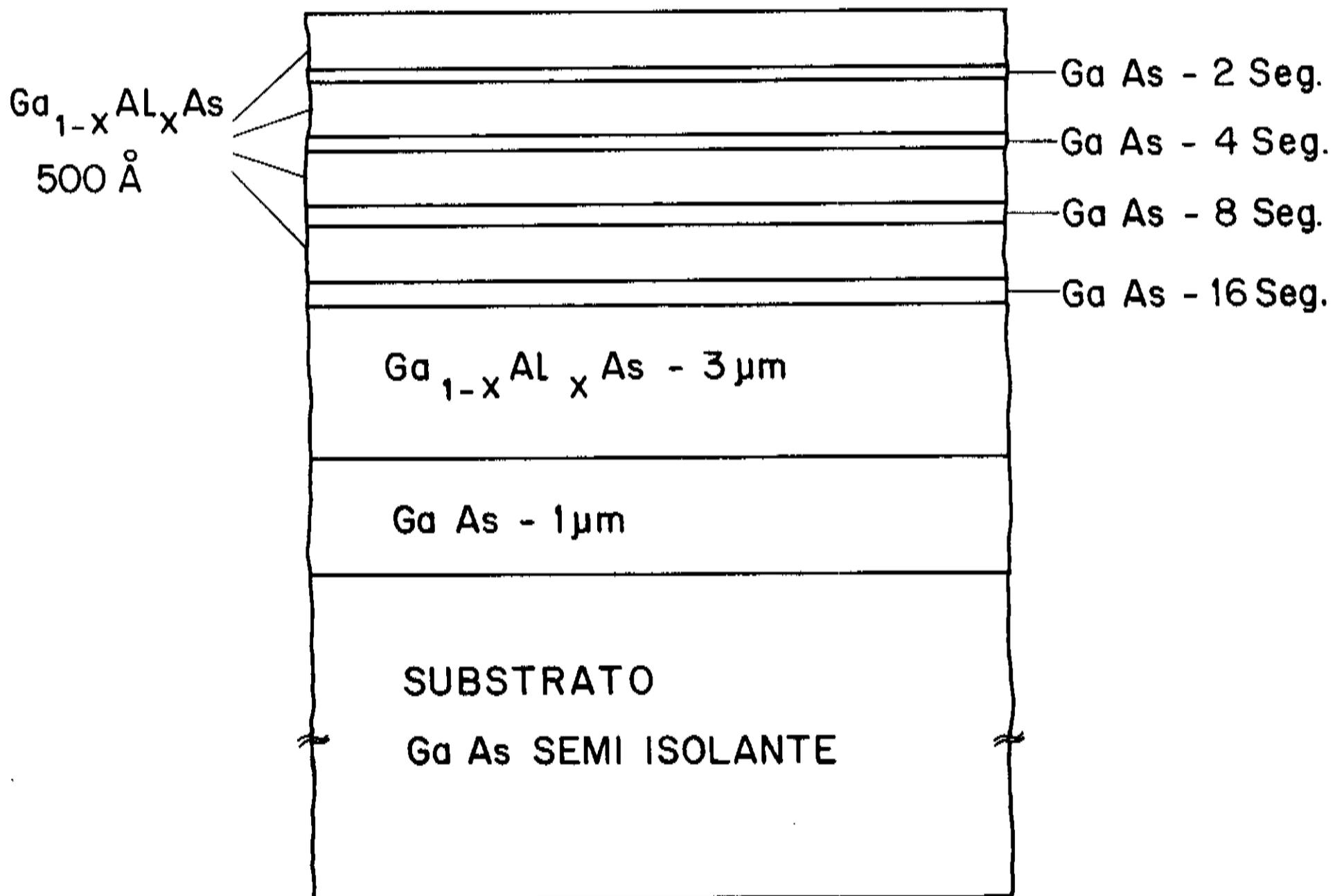


Fig. 8.2-4) Estrutura dos crescimentos com uma série de poços quânticos de diferentes larguras utilizados para determinação de gradualidade.

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ e GaAs, sendo cada camada de GaAs correspondente a um poço, com tempos de crescimento, a partir da camada tampão, de 16, 8, 4 e 2 segundos, sendo a última camada de GaAlAs. A velocidade de crescimento do GaAs, extrapolada de camadas espessas, foi de 10Å/s. Todas as camadas ternárias foram crescidas nas mesmas condições de forma a resultarem todas com a mesma composição e espessura, que é de aproximadamente 500Å. A estrutura está esquematizada na figura 8.2-4. As figuras 8.2-5 e 8.2-6 mostram perfis de AES para duas amostras com a mesma estrutura da figura 8.2-4 com diferentes composições de Al nas barreiras: 41% para a amostra da figura 8.2-5 e 15% para a amostra da figura 8.2-6. Notar que os 4 poços são detetados por AES, mesmo os com tempos de crescimento tão curtos quanto 2 ou 4 segundos. Comparando-se os perfis para as diferentes alturas de barreira, pode-se ver que o crescimento com barreiras mais altas apresenta alumínio no fundo dos poços mais estreitos, não havendo tempo suficiente para esgotar o Al durante o tempo de crescimento do poço. Esse efeito é muito menos pronunciado para a amostra com barreira mais baixa, podendo aparecer apenas devido à baixa resolução da AES, que arredonda os perfis.

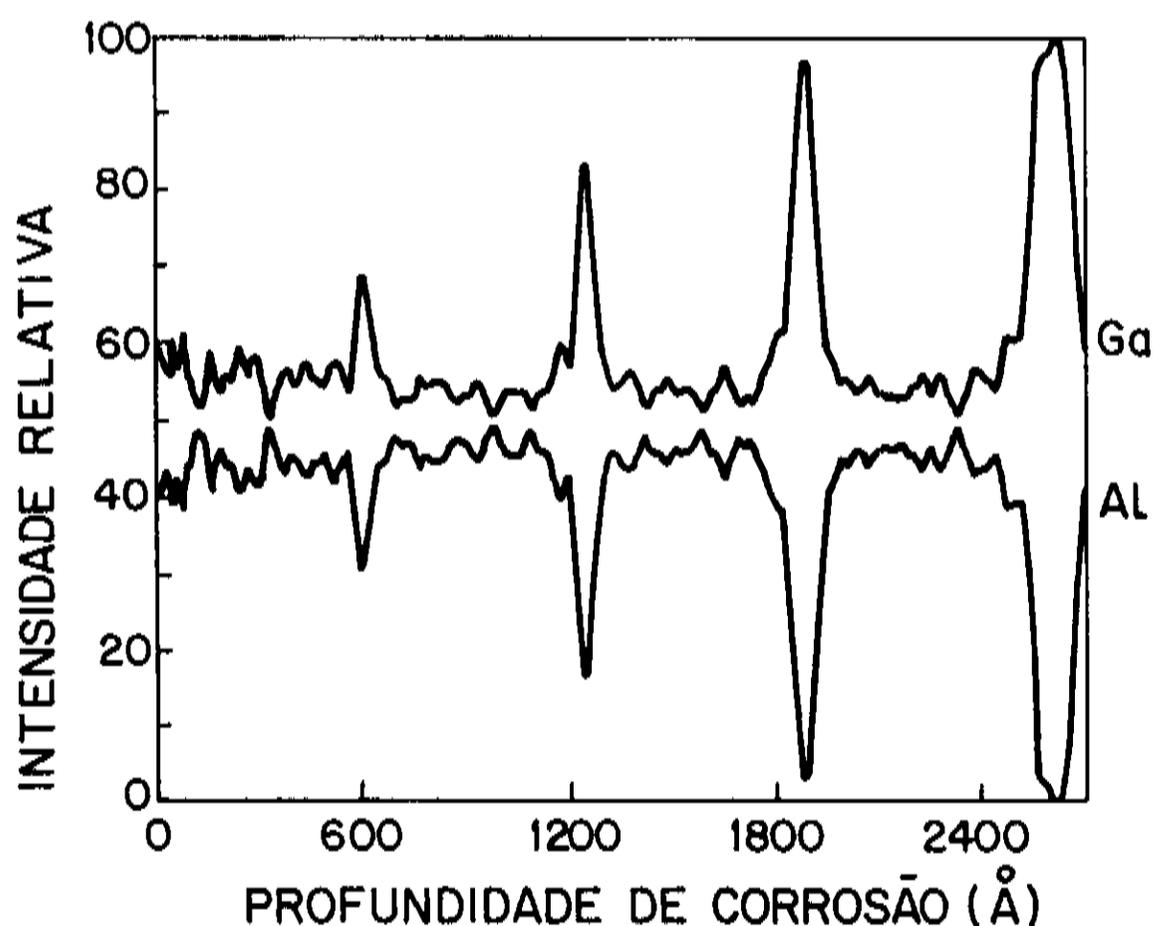


Fig. 8.2-5) Perfil de AES para uma amostra com a estrutura esquematizada na Fig. 8.1-4, com 41% nas camadas confinantes e velocidade de crescimento no poço de 10Å/s.

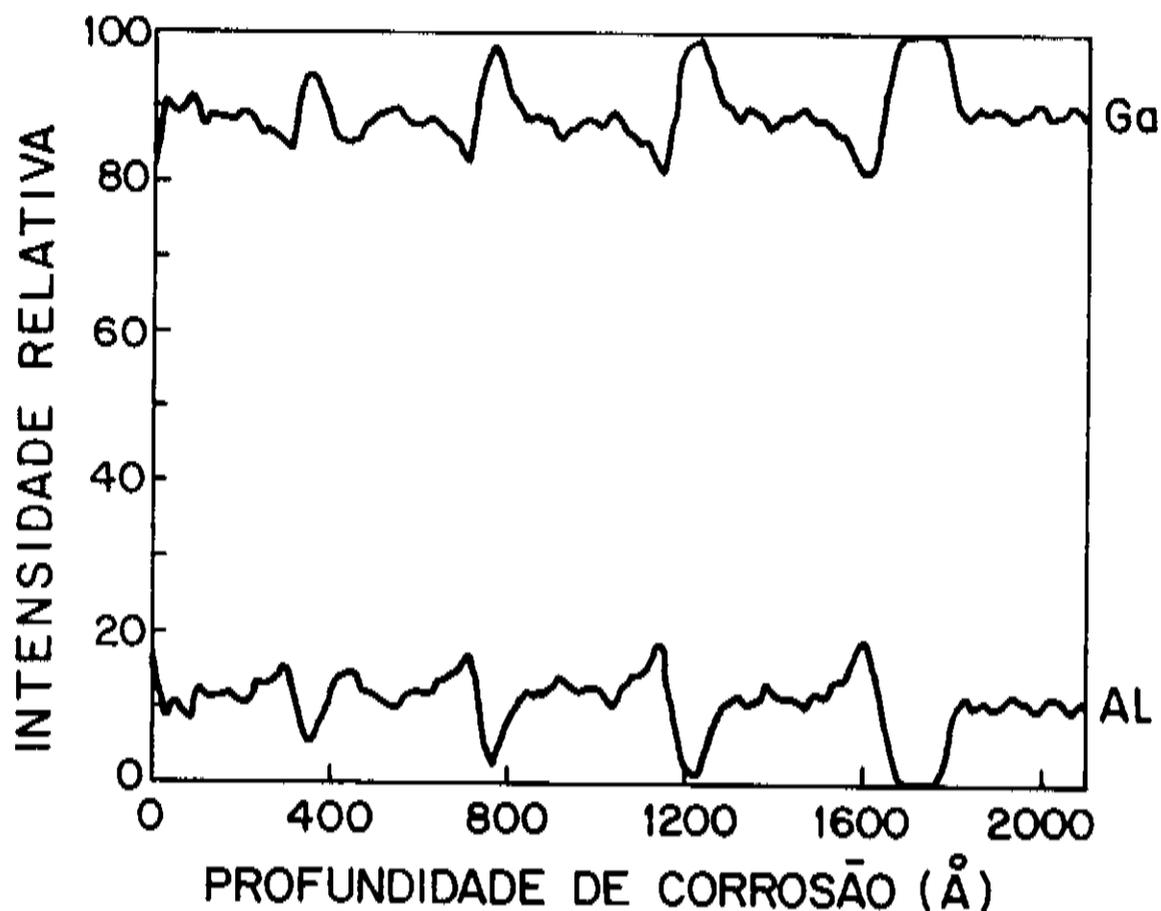


Fig. 8.2-6) Perfil de AES para uma amostra com a estrutura esquematizada na Fig. 8.1-4, com 15% nas camadas confinantes.

As figuras 8.2-7 e 8.2-8 mostram os espectros de FL a 77K da região central das amostras correspondentes, respectivamente, aos perfis de AES das figuras 8.2-5 e 8.2-6. Como pode ser notado, aparecem as emissões de todos os poços, deslocados para altas energias com relação ao GaAs ($\lambda = 823\text{nm}$). Da emissão da camada confinante, que não aparece no mesmo espectro por ser muito menos intensa, obtivemos a composição x da liga $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ das barreiras dos poços.

A partir da velocidade de crescimento v , extrapolada do crescimento de camadas espessas, e do tempo t de crescimento, consideramos a largura de cada poço conhecida pela relação $L_z = v \times t$. Da medida de espessura feita no crescimento de poços quânticos múltiplos citadas acima, podemos dizer que a aproximação é válida dentro de um erro de 7%. Com $v = 10\text{Å/s}$ e tempos de crescimento para os poços de 2, 4, 8 e 16 segundos, construímos as figuras 8.2-9 e 8.2-10, onde colocamos os pontos experimentais medidos por FL a 77K (λ) em função dos L_z estimados. As figuras 8.2-9 e 8.2-10 correspondem, respectivamente, às amostras cujos espectros de FL estão nas figuras 8.2-7 e 8.2-8. Junto com os pontos experimentais está a curva teórica $\lambda \times L_z$ calculada, para a temperatura de 77K, a partir da solução da equação de Schroedinger

para a recombinação nível 1 do elétron - nível 1 do buraco pesado, para poços retangulares com barreiras finitas correspondentes à fração molar de Al de cada amostra. Essa é a recombinação de mais baixa energia e, portanto, a mais intensa e, em geral, a única que aparece a baixas temperaturas. Os valores e expressões para massas efetivas e banda proibida utilizados nos cálculos estão no capítulo 2. Aqui usamos a dependência com a energia da massa efetiva dos elétrons do poço na banda de condução que é dada por⁽¹⁰¹⁾:

$$m_e^{\text{GaAs}}(E) = 0,0665 + 0,0436E + 0,236E^2 - 0,147E^3 \quad (8.2-3)$$

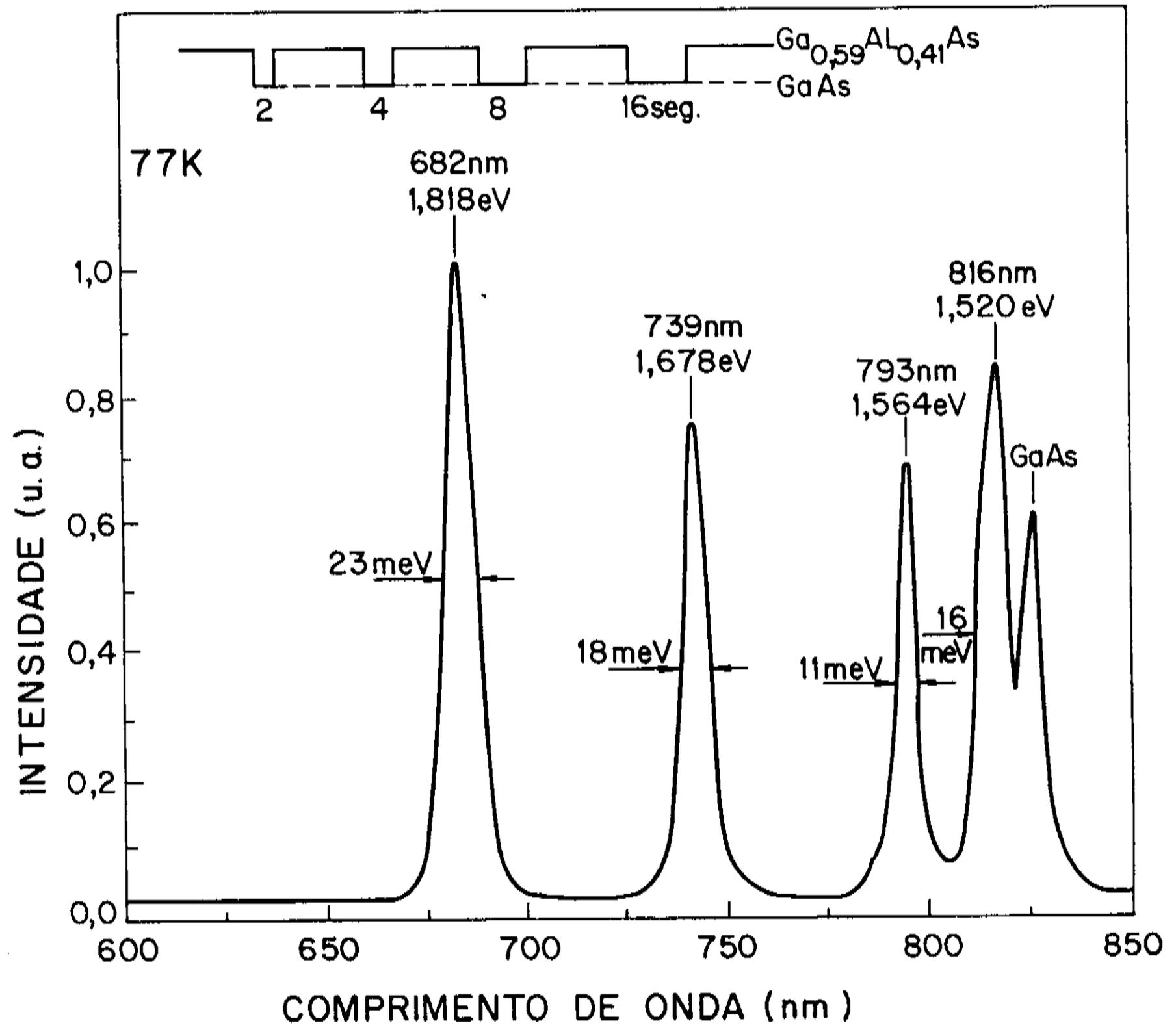


Fig. 8.2-7) Espectro de FL a 77K de uma série de poços quânticos como esquematizada na Fig. 8.1-4, com 41% de Al nas camadas confinantes e cujo perfil de AES está na Fig. 8.2-5.

à uma nova curva $\lambda \times L_z$, calculada para poços graduais, utilizando a mesma gradualidade para toda a série de poços de um mesmo crescimento.

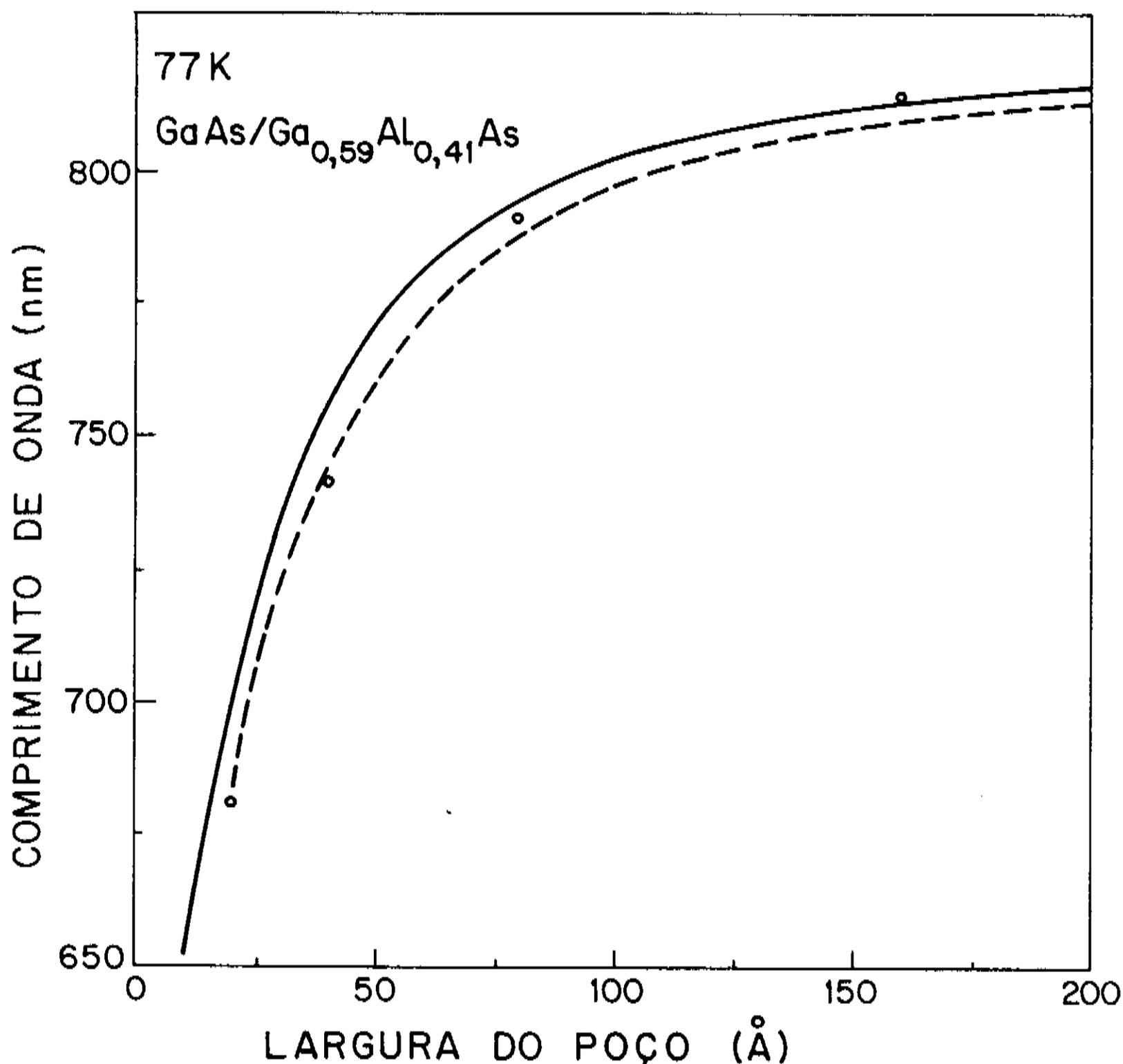


Fig. 8.2-9) Pontos experimentais $\lambda \times L_z$ para a amostra com espectro de FL mostrado na Fig. 8.2-7. A curva contínua corresponde à solução para poço retangular com 41% de Al nas barreiras e a curva tracejada à solução numérica da equação de Schroedinger para poços com interfaces linearmente graduais com gradualidade de 20Å.

Para representar o esgotamento do Al depois do fechamento das válvulas escolhemos, por simplicidade de cálculos, uma função linear, que também foi mostrada no capítulo 4. Alguns autores^(87,88) fizeram cálculos com funções exponenciais para representar o decaimento do Al, apenas para demonstrar que seus resultados estavam muito mais próximos das curvas para poços retangulares que de qualquer curva com gradualidade. Nenhum, no entanto, utilizou gradualidade para ajuste de seus pontos

experimentais com a curva de poços retangulares. Não temos, portanto, nenhum modelo com base em dados experimentais que nos possa indicar o comportamento do decaimento do Al, ou, inversamente, de sua taxa de crescimento ao se retomar o crescimento da segunda barreira. A utilização do modelo linear, por resultar num poço simétrico, nos permite resolver a equação de Schroedinger apenas em metade do poço, tomando como zero do eixo das abcissas (eixo z) o centro do poço e fazendo a convergência da função de onda pelo cálculo numérico do capítulo 4 apenas para z positivo. Como já foi indicado na figura 8.2-9 e poderá ser visto a seguir para outras amostras, este modelo simples consegue descrever muito bem o comportamento dos pontos experimentais.

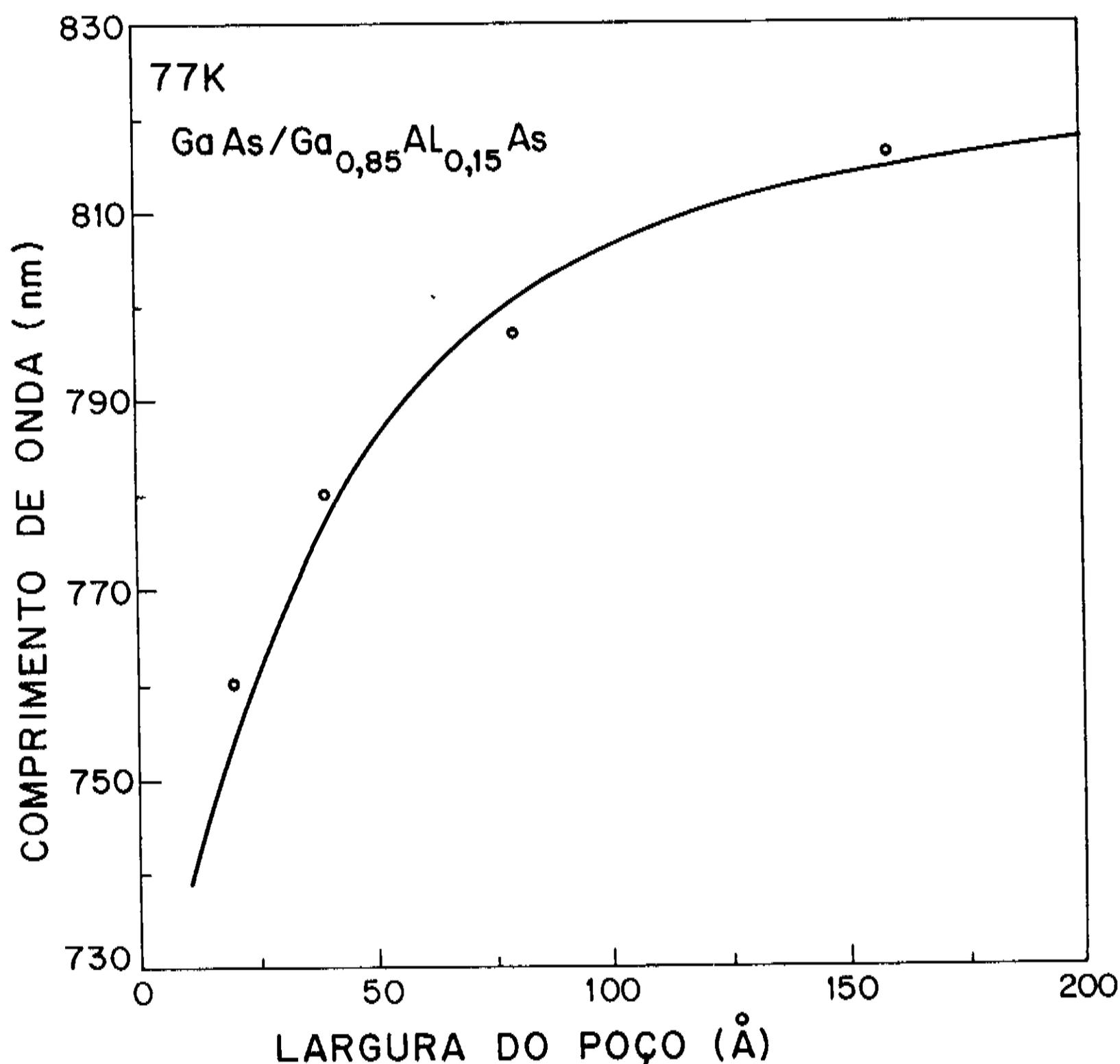


Fig. 8.2-10) Pontos experimentais $\lambda \times L_z$ para a amostra com espectro de FL mostrado na Fig. 8.2-8. A linha cheia corresponde ao cálculo teórico para poços retangulares com 15% de Al nas barreiras.

Na Fig. 8.2-9 aparece, na curva tracejada, o resultado das soluções da equação de Schroedinger pelo método numérico apresentado no capítulo 4, onde foi tomado o valor $G = 20\text{\AA}$ para a gradualidade. Este valor para a gradualidade é encontrado de forma que seja o que melhor se ajusta a todos os pontos experimentais. Para verificação, os mesmos cálculos numéricos foram feitos para gradualidades de 18\AA e 22\AA e, entre os três valores, 18\AA , 20\AA e 22\AA , obteve-se o mínimo desvio médio quadrático para $G = 20\text{\AA}$.

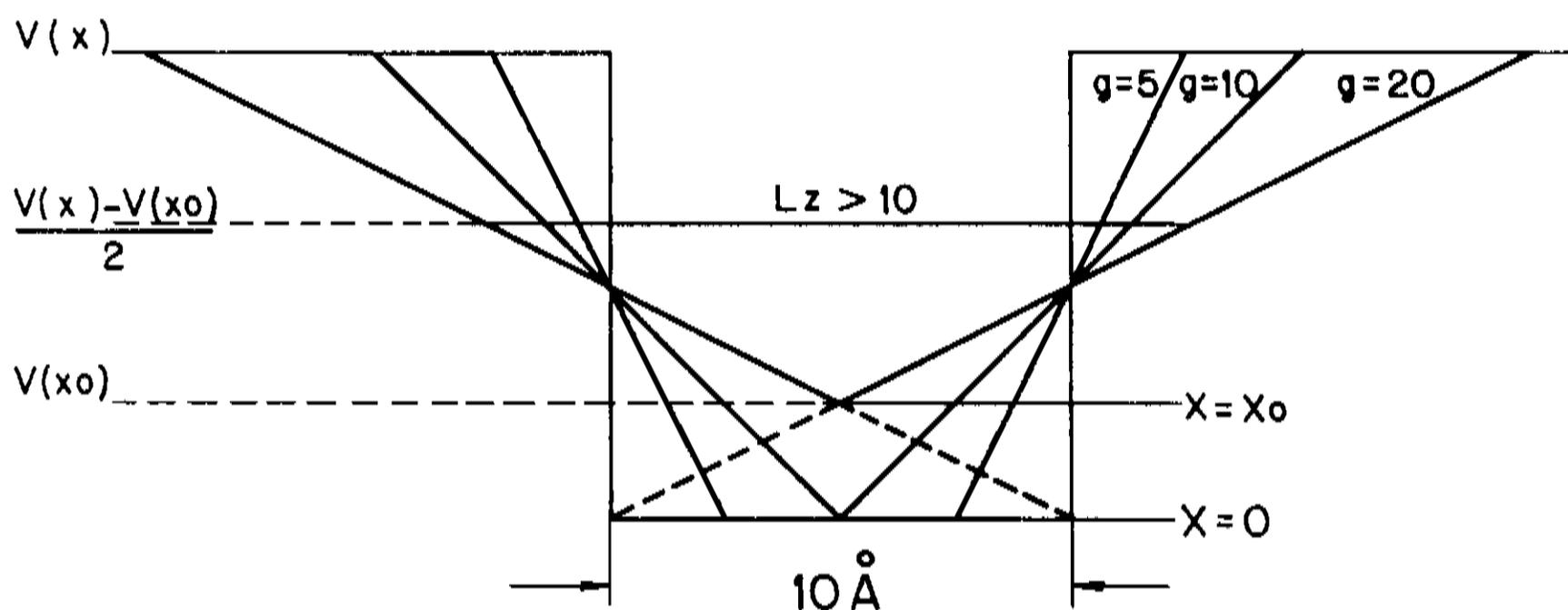


Fig. 8.2-11) Diagrama esquemático das interfaces linearmente graduais em poços quânticos. Pode-se notar que quando $G > L_z$ começa a aparecer Al no fundo do poço.

Na figura. 8.2-11 mostramos que, para o modelo de interfaces lineares, quando a gradualidade G é da ordem de L_z , começa a aparecer alumínio no fundo do poço. Isto está de acordo com o que foi visto em AES, que mostra a presença de Al no fundo dos poços mais estreitos para a amostra com 41% de Al nas barreiras (figura 8.2-5). Ainda na figura 8.2-11 pode-se notar que a largura efetiva dos poços com alumínio no fundo é maior que a largura nominal dada pelo crescimento. A amostra com 15% de Al nas barreiras tem um escoamento mais rápido do Al e, dentro da resolução da AES, podemos dizer que não apresenta Al detetável nos poços (figura 8.2-6). Isto vem confirmar que a gradualidade G das interfaces deve ser menor no caso da amostra com baixa concentração de Al nas barreiras, como já foi discutido nas figuras 8.2-9 e 8.2-10. Convém lembrar aqui que chamamos de gradualidade o valor G correspondente ao intervalo, no eixo z , entre a queda do Al de x ,

valor da composição da barreira, até zero.

Lembramos que os cálculos são feitos em termos de energia e as curvas $\lambda \times L_z$ são obtidas através da relação:

$$E = \frac{h c}{\lambda}, \text{ onde } E \text{ (em eV)} = 1,2389/\lambda \text{ (em } \mu\text{m)}. \quad (8.2-4)$$

Devemos observar também que toda a comparação entre os cálculos teóricos e as medidas experimentais não levaram em conta a energia do exciton. Consideramos, portanto, que as recombinações ocorrem entre os níveis quânticos calculados para as bandas de condução e de valência. Isto se deve ao fato de que nossas medidas são feitas a 77K e, embora tenhamos materiais de boa qualidade, a pureza das camadas e, principalmente, a qualidade das interfaces não são suficientemente altas para justificarem o aparecimento de recombinações via exciton a temperaturas muito mais altas do que a do Hélio líquido.

Há alguns anos já tem sido reportada, principalmente em crescimentos por MBE, a observação do exciton até a temperatura ambiente^(94,95). Em MOVPE, no entanto, não se tem notado o exciton a altas temperaturas. Trabalhos recentes⁽⁹⁶⁾ mostram resultados de 1,7 a 30K onde as recombinações via exciton aparecem em crescimentos de poços quânticos por MOVPE com materiais de alta pureza, mas não reportam medidas a 77K. O MOVPE tinha, até poucos anos atrás, uma fonte intrínseca de impurezas, os organometálicos. Apenas recentemente tornaram-se disponíveis organometálicos mais puros, sendo esta, talvez, uma das causas do menor grau de pureza dos materiais crescidos por esta técnica.

Trabalhos em MOVPE a 77K não têm levado em conta que os excitons permaneçam ligados a esta temperatura, já que as larguras dos picos de FL são em geral muito maiores que a energia do exciton⁽⁸⁹⁾. Esta energia foi justamente estimada por Kawai e colaboradores⁽⁸⁸⁾ a partir de medidas de FL a 75K e a 4,2K, pela diferença observada nos picos de emissão dos poços nas duas temperaturas com relação à curva teórica para poços retangulares. O resultado por eles obtido foi de 9meV para poços de 30Å e de 6meV para poços de 100Å, um pouco menor que os valores de 12 e 9meV obtidos para os respectivos poços por Miller e colaboradores⁽⁹⁷⁾.

8.2-1) Uniformidade do reator

Na figura 8.2-12 mostramos 3 espectros da mesma amostra citada anteriormente, com 41% de Al nas barreiras. A direção examinada é a paralela ao fluxo de gases dentro do reator. As posições em que foram obtidos os espectros estão marcadas no desenho esquemático da amostra representada na mesma figura junto com sua posição no susceptor relativa ao fluxo. Pode-se notar que os espectros vão-se desviando para altas energias (menores comprimentos de onda) no sentido do fluxo. Para melhor visualização da variação no comprimento de onda, esses pontos estão colocados na figura 8.2-13 nas curvas $\lambda \times L_z$. Essa variação no comprimento de onda de emissão dos poços em diferentes locais da amostra reflete uma desuniformidade que muito provavelmente tem origem na variação da velocidade de crescimento sobre o susceptor. Os pontos experimentais, se projetados sobre a curva tracejada, correspondente a 20Å de gradualidade, indicam que a velocidade diminui no sentido do fluxo, o que significa que os gases vão-se esgotando neste sentido.

Foi feito um crescimento no reator em estudo especialmente para se verificar, na maior área possível, a variação de espessura e composição das camadas em função da posição do substrato no reator. Foi crescido um poço quântico de GaAs confinado por GaAlAs com 30% de Al sobre um substrato em forma de um semi-círculo, com diâmetro de 50 mm. A análise por FL foi feita a cada 5 mm, nas direções paralela e perpendicular ao fluxo. A figura 8.2-14 mostra o pico de emissão obtido para cada posição.

Podemos ver que, como já tínhamos observado nas figuras 8.2-12 e 8.2-13, o comprimento de onda varia principalmente na direção do fluxo de gases, diminuindo no sentido deste, indicando uma diminuição na velocidade de crescimento e, conseqüentemente, na espessura. Há uma região central com boa uniformidade. Na direção normal ao fluxo a variação é menor. Nesta direção a variação em comprimento de onda dentro de um retângulo de 2,5cm por 1cm é $\pm 0,5$ nm. Esse resultado levado à curva teórica $\lambda \times L_z$ corresponde a $L_z = (94 \pm 1) \text{ \AA}$, ou seja, à uma variação de espessura de $\pm 1\%$ em 1" na direção normal ao fluxo. Esses resultados apresentam uma variação um pouco maior mas comparável aos reportados em literatura recente^(80,81,84,92), onde os melhores resultados

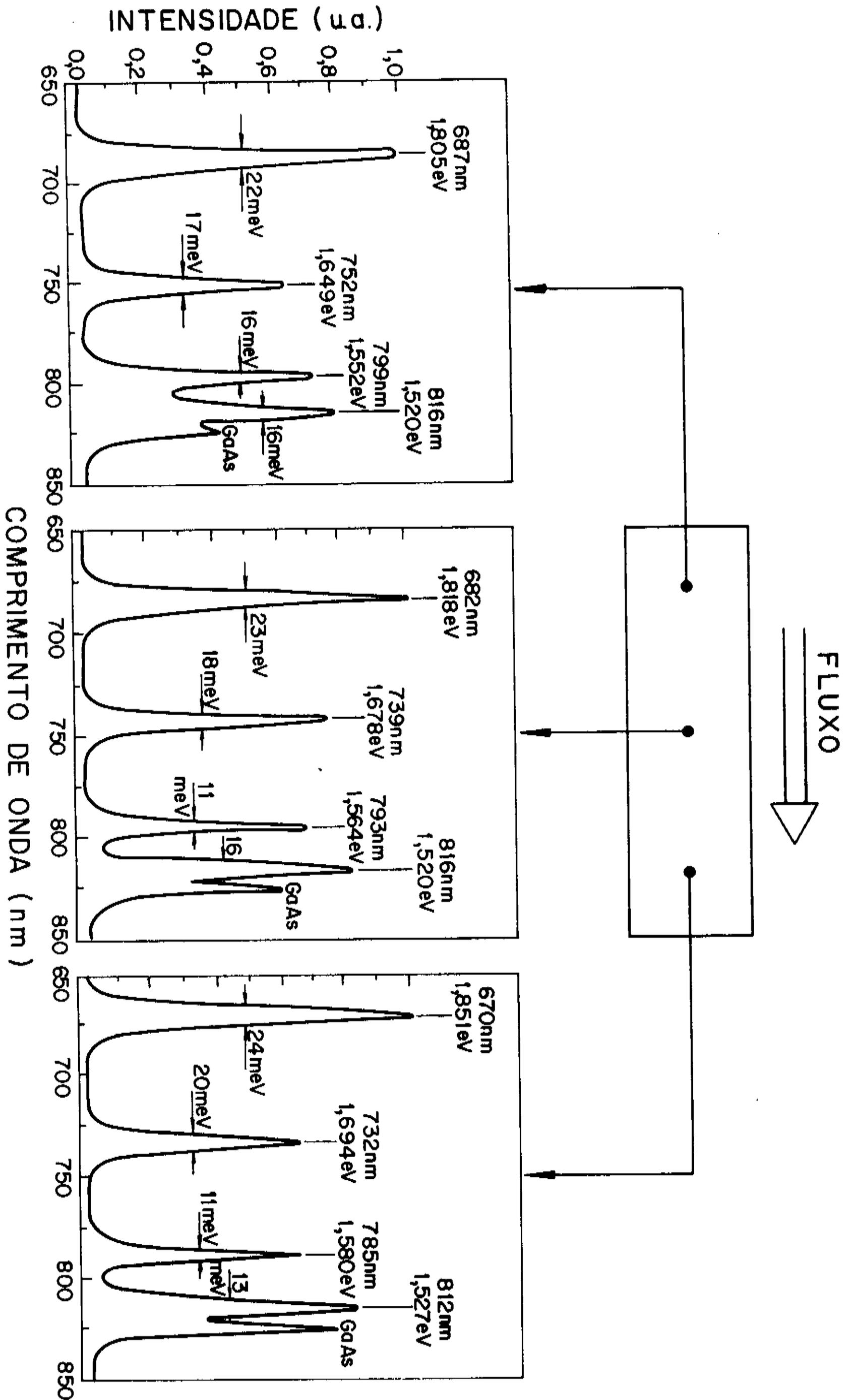


Fig. 8.2-12: Espectros da amostra das Figs. 8.2-5, 8.2-7 e 8.2-9 em três posições diferentes.

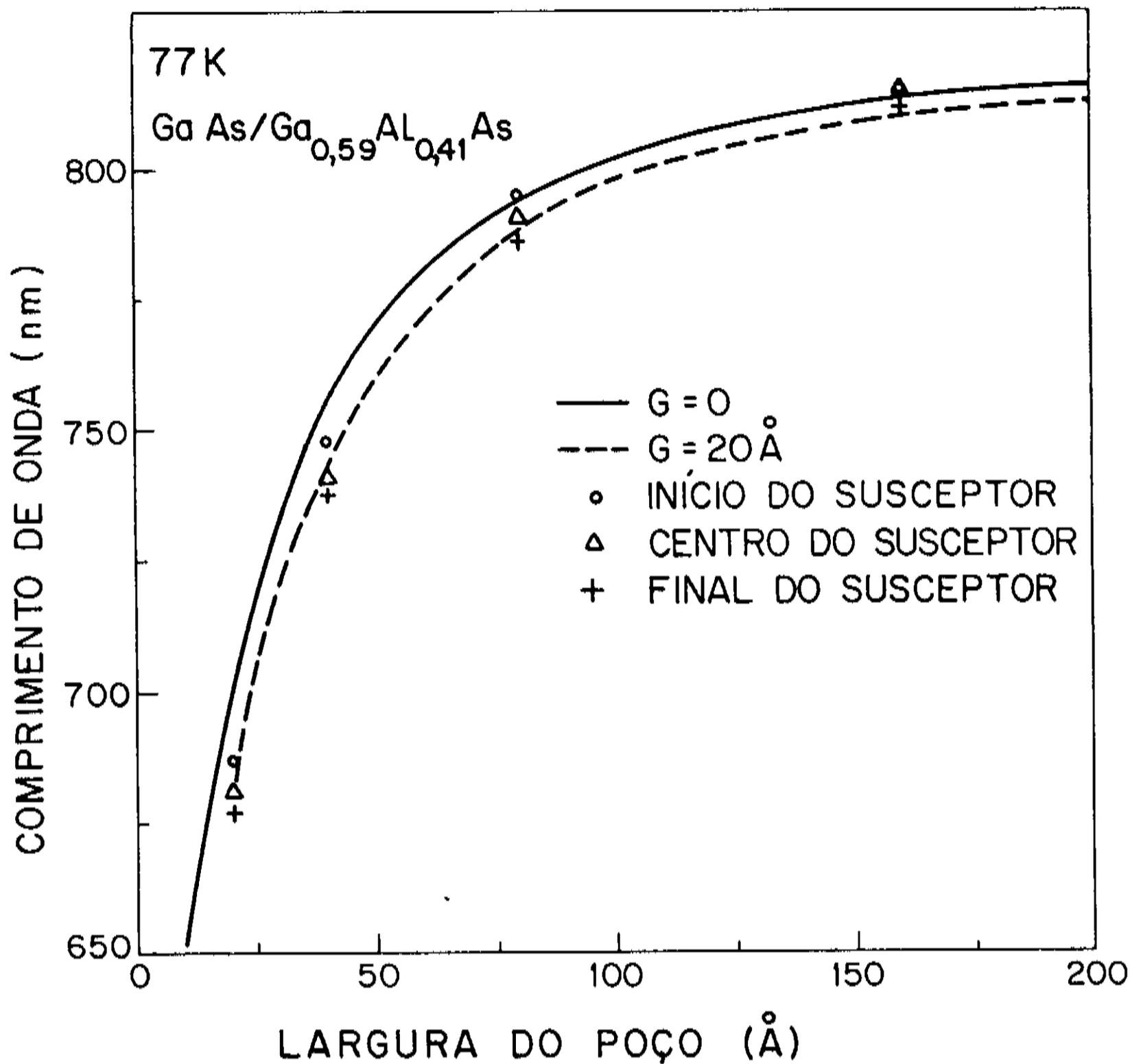


Fig. 8.2-13) $\lambda \times L_z$ para os três pontos da amostra com 41% de Al nas barreiras.

apresentam uniformidades melhores que $\pm 2\%$ em amostras de 2". Essa variação pode ser atribuída a turbulências do fluxo dentro do reator, as quais já haviam sido detetadas em experiências de fumaça para visualização do fluxo⁽⁹⁸⁾.

Se, por outro lado, tomarmos a dimensão maior do retângulo de mesmas dimensões na direção paralela ao fluxo, as variações em espessura vão ser maiores, como indica a figura 8.2-14, dando resultados em torno de $(97,5 \pm 4,5)\text{Å}$, correspondendo a variações de L_z em torno de $\pm 4,5\%$.

A maioria dos trabalhos aqui referidos que apresentam o estado da arte em MOVPE foram feitos em reatores a baixa pressão^(80,83,84), o que possibilita um aumento na velocidade

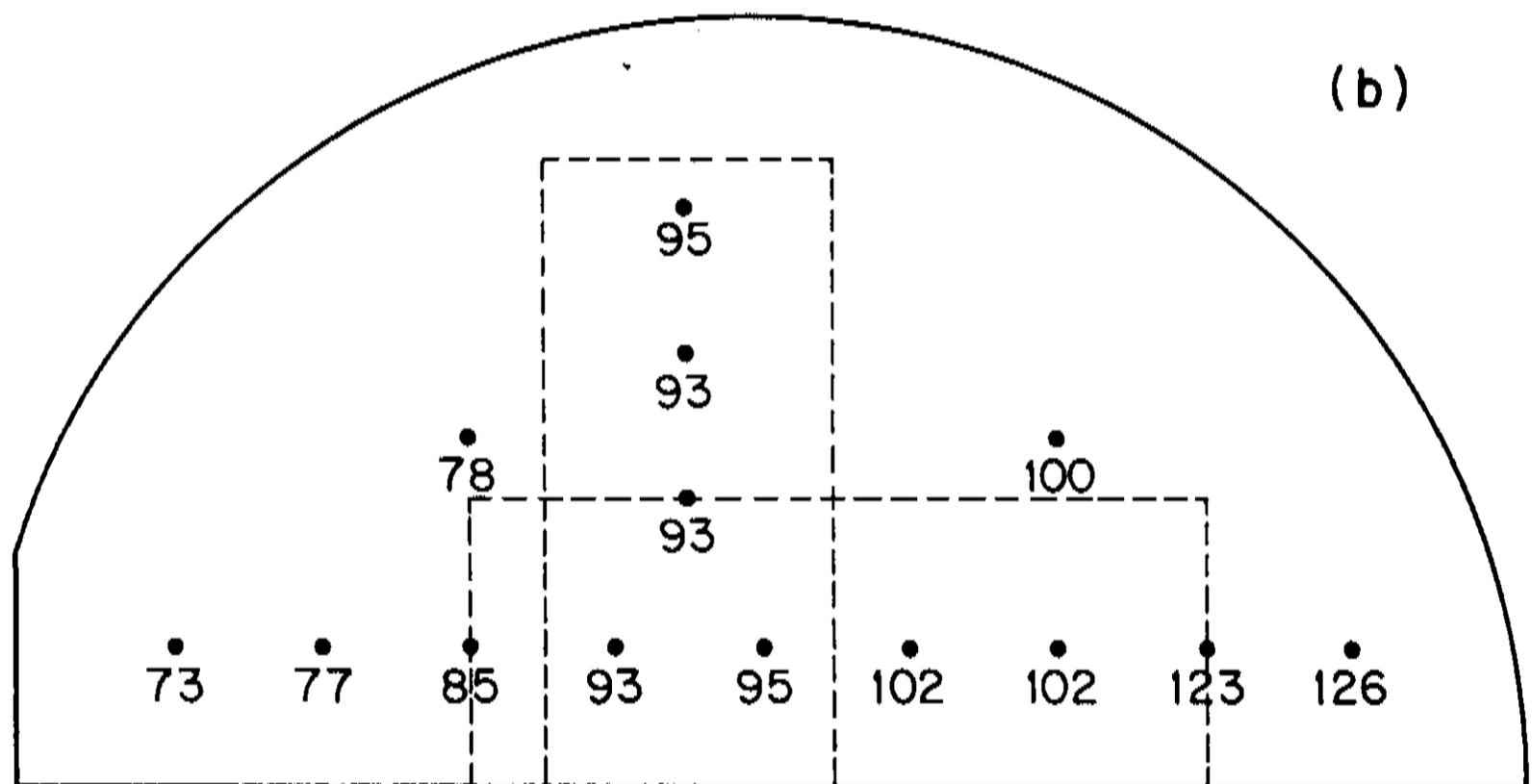
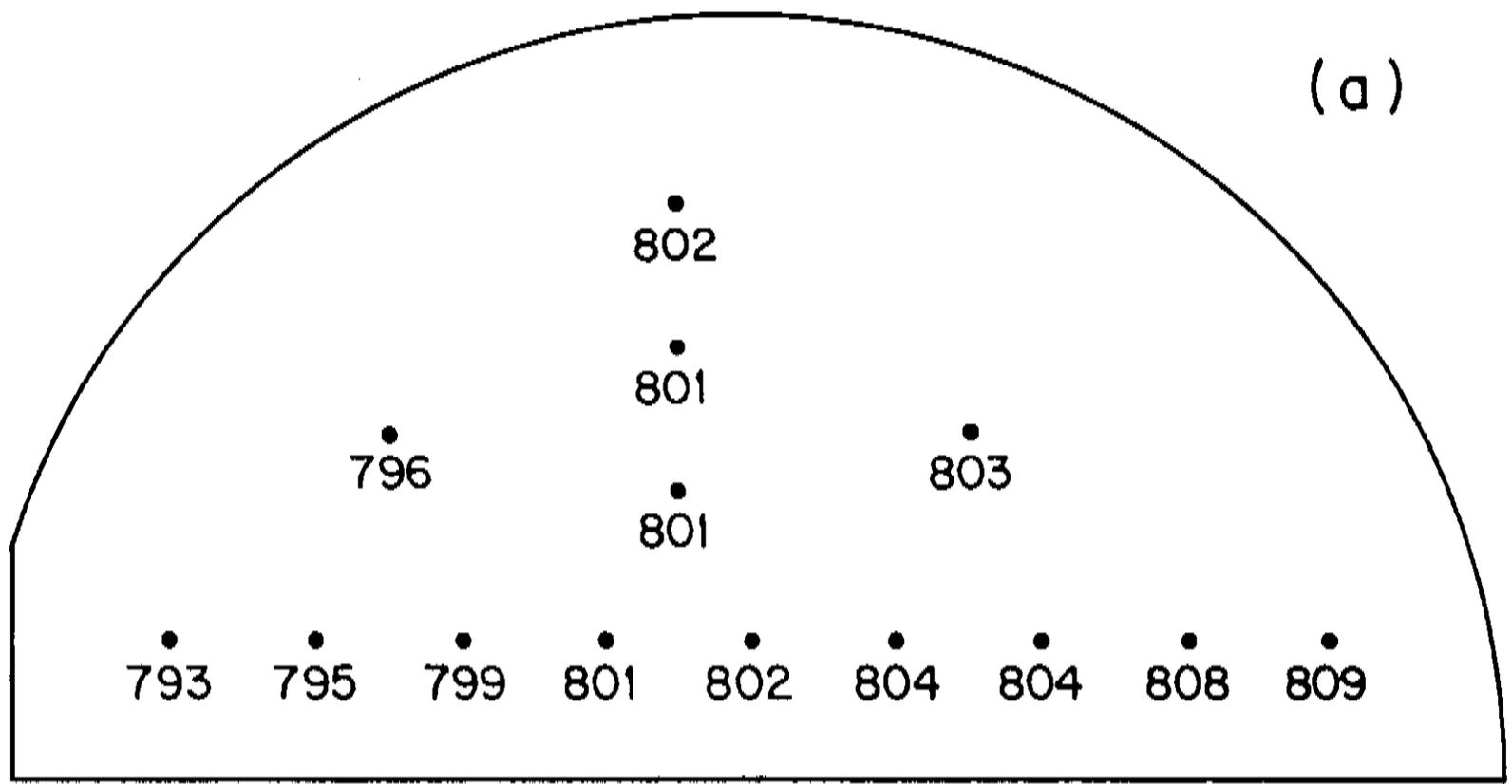


Fig. 8.2-14) Verificação da uniformidade em um crescimento de poço quântico de 100Å de largura nominal sobre um substrato em forma de semi-círculo de 25 mm de raio. Em a, posição dos picos de FL em nm em relação à posição no cristal e em b as larguras obtidas em A da curva teórica.

do fluxo de gases, favorecendo a uniformidade. Reatores que operam à pressão atmosférica^(81,91) conseguiram obter melhores resultados em uniformidade e qualidade de interfaces com instalação de uma base rotativa para o substrato. O reator em estudo opera à pressão atmosférica e, na época em que essas estruturas foram crescidas, não tinha um porta substrato giratório instalado nele. Por este motivo, deve apresentar essa maior desuniformidade na direção do fluxo.

Quanto à composição de Al, a variação observada é da ordem de $\pm 1\%$, comparável aos trabalhos acima citados. Há indícios de variação de espessura da camada confinante, já que a intensidade de FL da camada confinante decresce no sentido do fluxo.

As amostras de poços quânticos múltiplos aqui apresentadas até o momento tem a forma retangular, com dimensões de 25 a 30 mm de comprimento por 10 mm de largura. As medidas extremas foram tomadas a uma distância de aproximadamente 3 a 4 mm das bordas para evitar seus efeitos. Portanto, em média, as medidas foram realizadas dentro de uma distância de 20 mm entre extremos. Os substratos eram colocados no centro do susceptor, de forma a se obter maior uniformidade. Conseqüentemente, a variação de espessura dentro da região medida da amostra deve ser, no máximo, igual à obtida para a região central do reator na amostra crescida para estudo de uniformidade, que é de $\pm 4,5\%$ no máximo, quando a dimensão maior da amostra está paralela ao fluxo.

Durante o desenvolvimento do reator, foram feitas modificações no sentido de se obter fluxos com menor turbulência e maior uniformidade nas amostras. Misturadores de diferentes tipos foram desenvolvidos para se obter maior uniformidade na distribuição dos organometálicos dentro do reator, como o misturador magnético giratório com resultados que já publicamos⁽⁶⁰⁾ anteriormente, onde se relata o aumento da área da região com melhor uniformidade. A turbulência, entretanto, continua a existir, prejudicando a qualidade das interfaces.

Neste ponto, deve-se considerar o erro que se está cometendo devido à imprecisão na medida da velocidade de crescimento tomada por extrapolação de medidas em camadas espessas. Das medidas na amostra de 20 poços múltiplos (ver figura 8.2-2), obteve-se no centro da amostra $L_z = 93\text{Å}$ para um valor esperado de 100Å, isto é, um desvio de 7%. Por outro lado, na amostra da figura 8.2-14, onde

o valor esperado era também de 100Å, obteve-se um valor em torno de 97,5Å na região central, um desvio muito menor. Supondo que o erro que se possa cometer na velocidade seja de 7%, que foi o máximo verificado e ainda que possa ser para mais ou para menos, fizemos os mesmos ajustes de gradualidade já descritos para a amostra com 41% de Al onde, nas curvas $\lambda \times L_z$, colocamos os mesmos valores medidos por FL e modificamos os valores de $L_z = v \times t$ para $0,93L_z$ e $1,07L_z$. Dos cálculos, obtivemos $G = 15\text{Å}$ e $G = 25\text{Å}$, respectivamente, enquanto que o valor calculado para $L_z = v \times t$ foi de $G = 20\text{Å}$. Portanto, o maior erro no cálculo da gradualidade por esse método vem da incerteza na velocidade de crescimento. Partindo-se de uma velocidade bem conhecida, a determinação da gradualidade é extremamente precisa.

8.2-2) Principais resultados para séries de poços quânticos em função da altura das barreiras.

O fato de se ter observado efeitos de gradualidade de interfaces nos picos de emissão de FL em poços com barreira alta e não nos poços com barreira menor, nos levou a fazer um estudo sistemático da influência da altura das barreiras em vários crescimentos de série de poços de diferentes larguras. A FL foi escolhida como a técnica principal neste estudo porque, com ela, podemos obter a energia de recombinação entre os níveis dos poços com muita precisão, assim como a energia das barreiras, sendo muito sensível a variações de largura ou forma dos poços. Além disso é uma técnica não destrutiva, muito acessível, rápida e simples.

A FL pode também dar informações qualitativas sobre eficiência de confinamento das estruturas quânticas quando se comparam as intensidades de emissão destas com as de heteroestruturas tridimensionais. A forma e a largura (ΔE) dos picos de transição dos poços são também bons indicadores de corrugações das interfaces^(99,100). Estudos de ΔE em função de L_z para as nossas amostras serão apresentados na próxima seção.

Poucos trabalhos foram encontrados utilizando outras técnicas de medida de gradualidade. Perfis AES⁽⁹⁰⁾ foram utilizados no início do desenvolvimento da técnica de MOVPE. Medidas por Raios-X⁽⁹²⁾ foram feitas em amostras isoladas originárias de

reatores pouco caracterizados.

Apesar da simplicidade e potencialidade da FL, nenhum trabalho sistemático de ajuste dos picos de FL por curvas $\lambda \times L_z$ calculadas a partir de poços graduais foi feito anteriormente. Alguns cálculos de níveis de poços graduais já foram feitos para construir curvas $\lambda \times L_z$ com a única finalidade de ilustrar o perfeito ajuste dos pontos experimentais obtidos à curva de poços retangulares e o afastamento dos poços graduais^(87,88).

A necessidade de se caracterizar um reator "feito em casa" aliada às primeiras indicações dos efeitos da composição da barreira na gradualidade das interfaces e à disponibilidade e facilidade de utilização da técnica de FL nos levaram a fazer, pela primeira vez, um estudo mais completo de gradualidade dos poços quânticos crescidos num reator MOVPE a partir de medidas de FL e ajuste dos resultados experimentais à cálculos simples para resolver numericamente a equação de Schroedinger. Esse método nos dá, como já mostramos para as primeiras amostras, informações mais precisas de gradualidade e composição de Al no fundo de poços estreitos do que medidas diretas de perfis por AES que, por apresentar resolução muito baixa, fornece resultados menos precisos.

Com o objetivo de caracterizar as interfaces GaAs/GaAlAs do reator em função da composição de Al nas barreiras foi feita uma série de crescimentos com estrutura similar à esquematizada na figura 8.2-4, com 4 ou 5 poços de larguras diferentes em cada crescimento, onde, para algumas amostras, se variou também a velocidade de crescimento.

Após vários crescimentos de ajuste, realizamos o estudo em cinco amostras, descritas na Tabela 8.2-1, onde as amostras 1 e 5 já foram apresentadas na comparação com a medida Auger. Todos os crescimentos foram feitos a 700°C, sem parada nas interfaces, com as condições otimizadas para se obter a camada de GaAs da melhor qualidade possível.

Com os resultados de FL a 77K, fizemos o mesmo procedimento de cálculo de gradualidade citado anteriormente para a amostra 5. Nestes cálculos, supõe-se que a gradualidade seja a mesma para todos os poços de um mesmo crescimento, ajustando-se a gradualidade pela melhor curva que passe pela média dos pontos. O valor do pico de FL foi tomado das medidas realizadas no centro

Tabela 8.2-1: Características das séries de poços quânticos múltiplos.

Amostra	fração de Al na barreira	número de poços	velocidade de cresc. (Å/s)	tempos de cresc. (s)
1	0,15	4	10	2,4,8,16
2	0,25	4	10	2,4,8,16
3	0,37	5	5	2,4,8,16,32
4	0,37	4	10	2,4,8,16
5	0,41	4	10	2,4,8,16

das amostras, que representa um valor médio das medidas por toda a amostra. Efeitos de borda foram descartados. As amostras foram excitadas com a linha 5145Å de um laser de Argônio, com filtros de densidade neutra no caminho do feixe de modo a se ter uma potência de excitação na amostra de 5mW ($2,5W/cm^2$). O arranjo experimental está descrito no capítulo 5. As medidas a 77K foram feitas com fendas de 0,1mm, correspondente a uma resolução de 3Å ou 0,5meV na região de emissão do GaAs.

As Figuras 8.2-15a, 8.2-16a e 8.2-17a apresentam os espectros de FL das amostras 2, 3 e 4, respectivamente. Nas Figuras 8.2-15b, 8.2-16b, 8.2-17b estão os resultados de FL levados às curvas $\lambda \times L_z$ com a curva teórica para poços retangulares correspondente à fração molar de Al das amostras 2, 3 e 4. Para as amostras 1 e 5, os espectros já foram mostrados nas Figuras 8.2-8 e 8.2-7, respectivamente e, as curvas $\lambda \times L_z$, nas figuras 8.2-10 e 8.2-9. Um resumo dos resultados se encontra na Tabela 8.2-2.

A fração de Al também foi medida pelo seu pico de FL, que se distingue dos poços por apresentar intensidade muito menor e maior largura de linha. Em alguns espectros dos poços eles chegam a ser detetados e aparecem como um sinal fraco no lado de altas energias.

As indicações iniciais de que o escoamento de Al levaria mais tempo quando se parte de barreiras com maior quantidade de Al parecem se confirmar. Observa-se a aproximação cada vez maior entre os pontos experimentais e a curva teórica para poços retangulares quando a fração de Al diminui nas barreiras. Isto

Tabela 8.2-2: Resultados dos cálculos de gradualidade.

Amostra	fração de Al na barreira	velocidade de cresc. (Å/s)	gradualidade (Å)
1	0,15	10	0
2	0,25	10	0
3	0,37	5	15
4	0,37	10	15
5	0,41	10	20

também pode ser observado pelos resultados de gradualidade apresentados na Tabela 8.2-2.

Nota-se que, no caso de poços muito estreitos, a curva calculada com gradualidade tende a se afastar dos pontos experimentais. Dois fatores podem nos levar a erros nos poços estreitos. O primeiro é que realmente a aproximação da função envelope já não é boa para esses casos. O segundo fator é que os desvios da linearidade se tornam mais evidentes para poços de menor largura, já que estamos falando em tempos de crescimento muito pequenos. Nessa situação, a imprecisão no tempo devida ao chaveamento manual do reator pode contribuir para grandes variações de espessura; a extrapolação da velocidade de crescimento das camadas espessas começa a não ser mais válida; os tempos mortos e a turbulência dentro do reator passam a influenciar fortemente a espessura das camadas muito finas.

Ressalvados esses pequenos desajustes para poços muito estreitos, o modelo linear para a gradualidade das interfaces, embora simples, se mostra muito bem ajustado aos resultados experimentais. Obtivemos, portanto, com o procedimento aqui apresentado, informações sobre a gradualidade do reator em estudo com uma precisão muito boa, melhor do que poderíamos conseguir com medidas diretas de perfis de composição, como AES. A nossa maior limitação é dada pela imprecisão na velocidade de crescimento que resulta numa incerteza de $\pm 5\text{\AA}$ no cálculo da gradualidade.

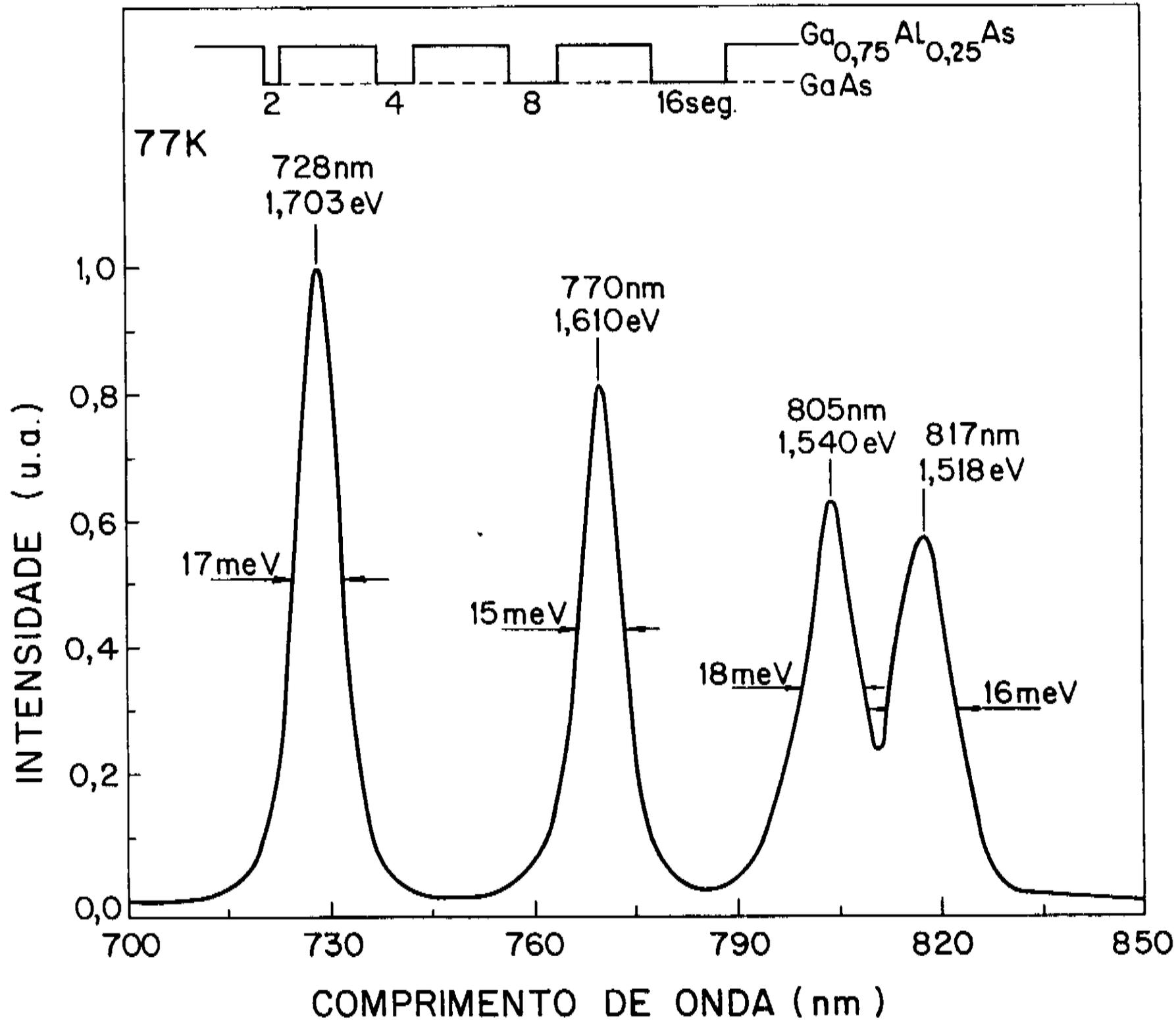


Fig. 8.2-15a) Espectro de FL a 77K de uma série de 4 poços de GaAs/GaAlAs com 25% de Al nas barreiras, crescidos com velocidade de 10Å/s, correspondentes a tempos de 2, 4, 8 e 16 segundos.

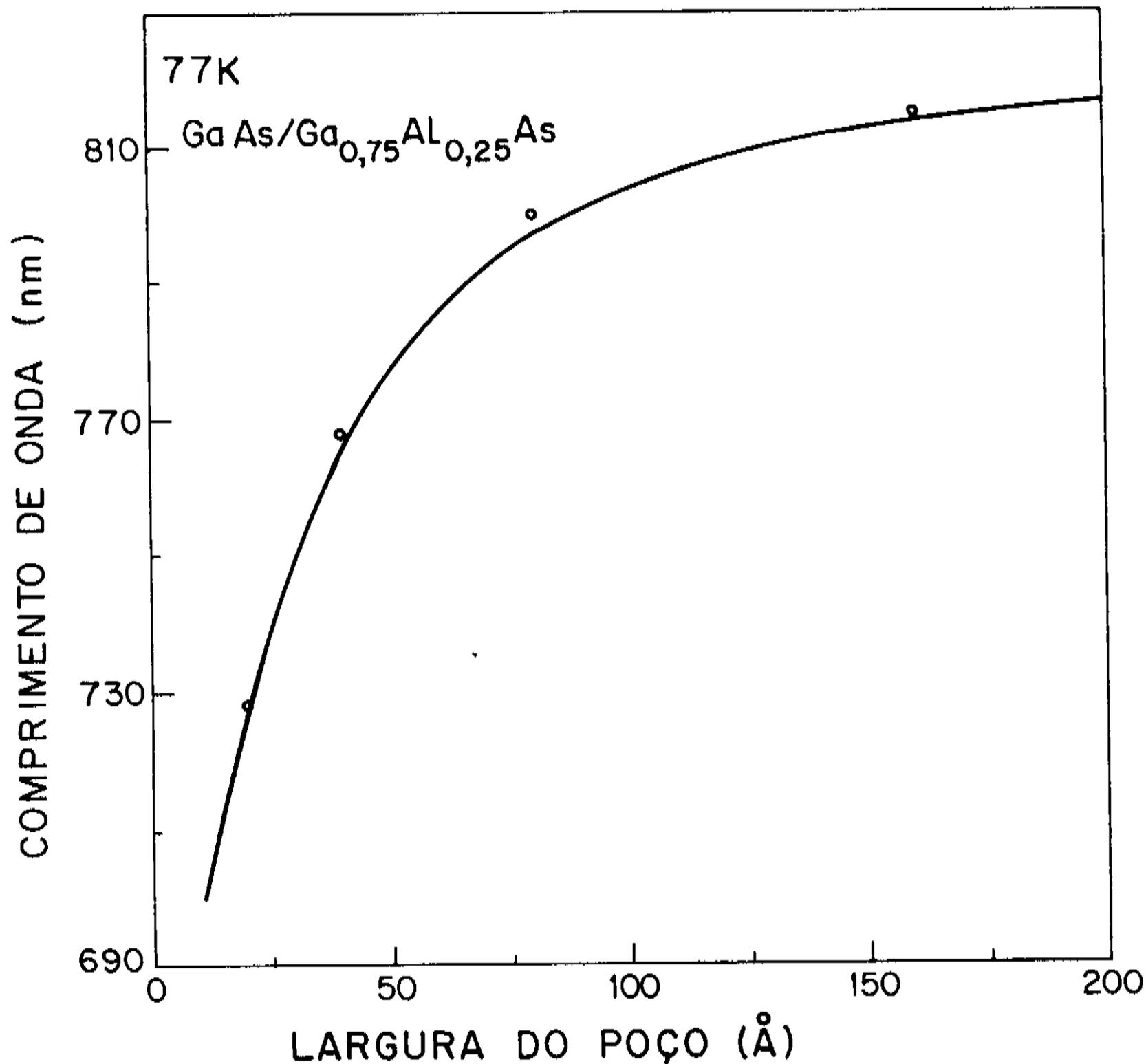


Fig. 8.2-15b) Curva $\lambda \times L_z$ calculada para poços retangulares a 77K com 25% de fração de Al na camada confinante (linha sólida) e pontos experimentais do espectro da fig. 8.2-15a) mostrando um bom ajuste com a curva teórica.

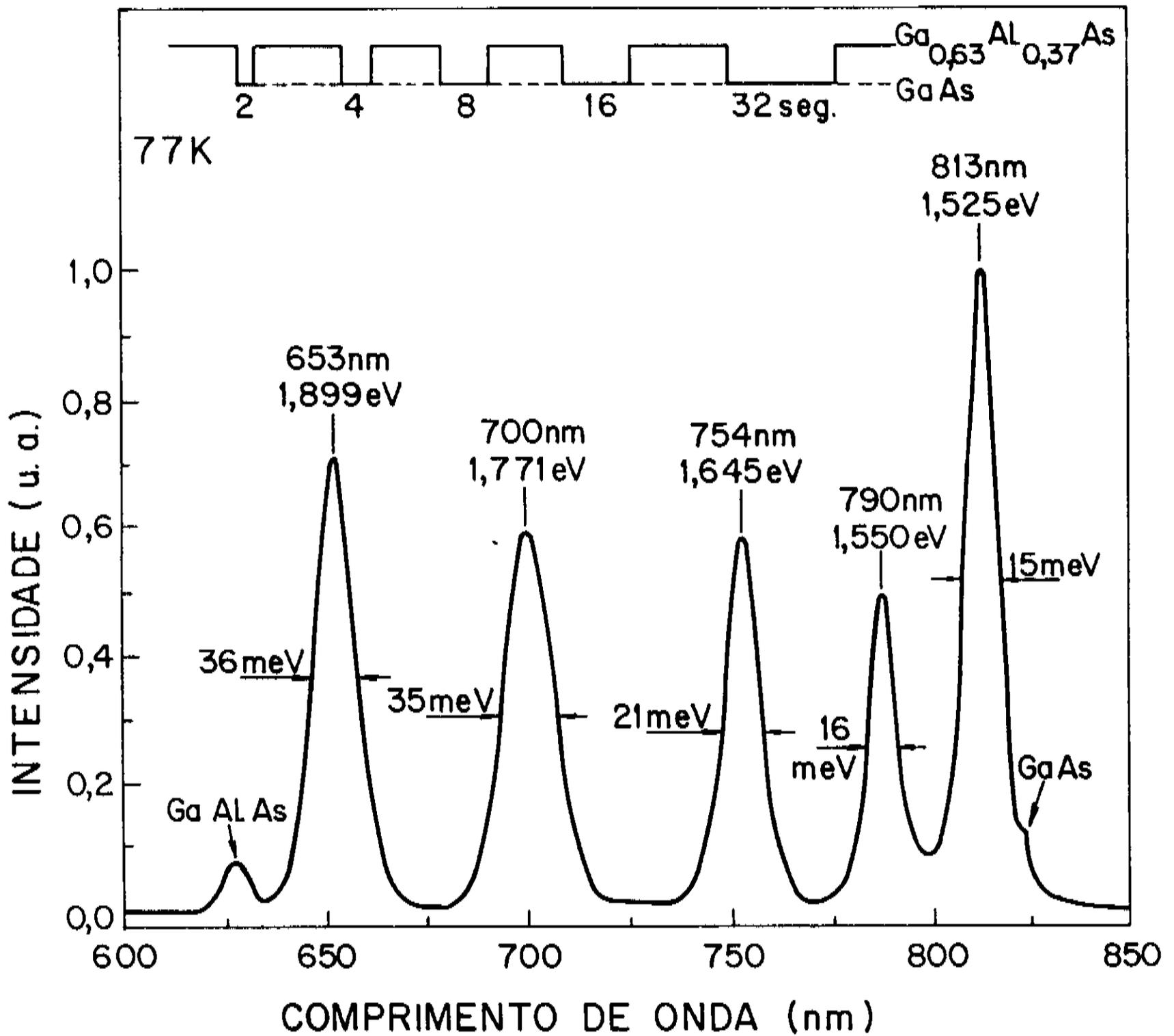


Fig. 8.2-16a) Espectro de FL a 77K de uma série de 5 poços de GaAs/GaAlAs com 37% de Al nas barreiras, crescidos com velocidade de 5Å/s, correspondentes a tempos de 2, 4, 8 e 16 e 32 segundos.

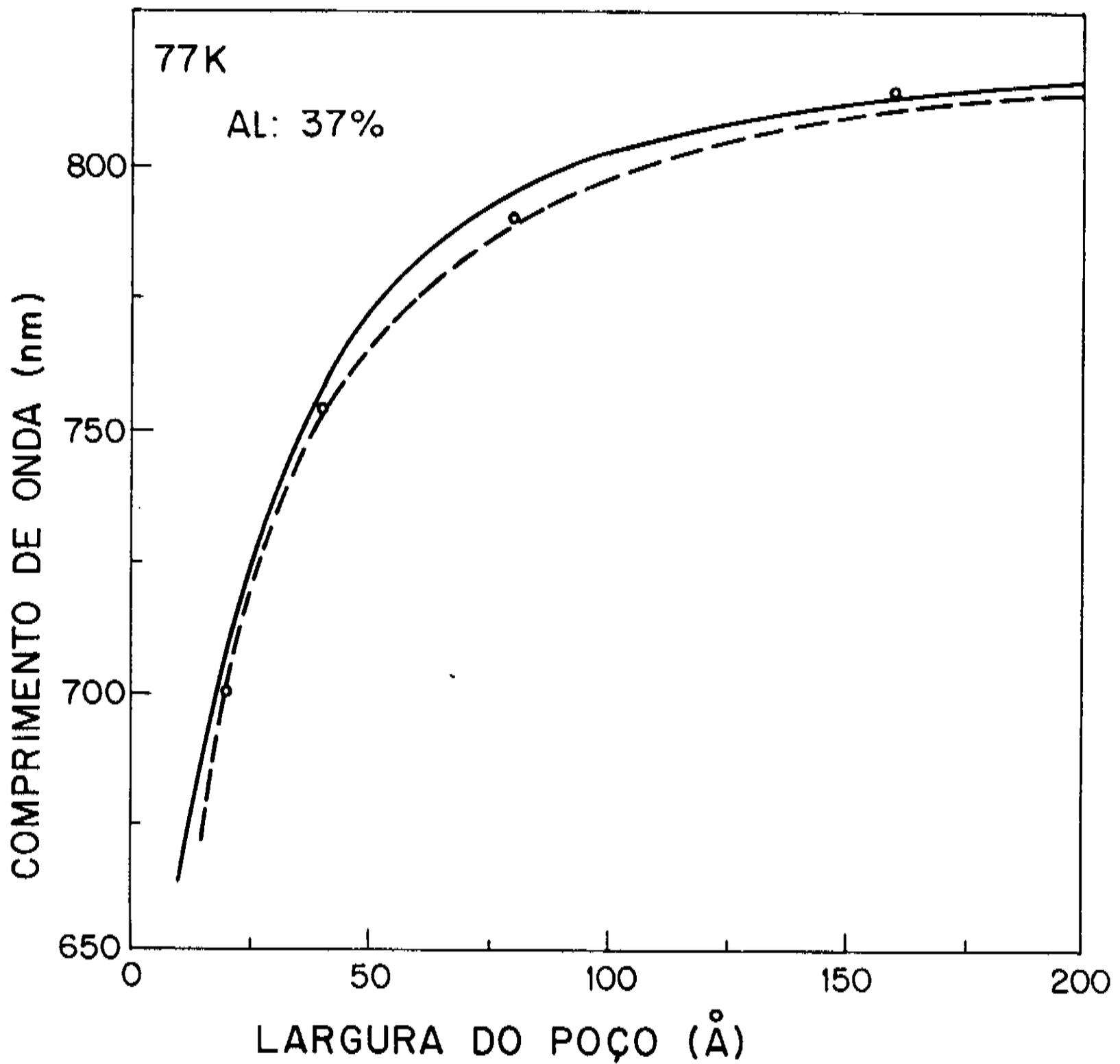


Fig. 8.2-16b) Curva $\lambda \times L_z$ calculada a 77K para poços retangulares com 37% de Al nas barreiras (linha sólida), pontos experimentais do espectro da Fig. 8.2-16a e curva $\lambda \times L_z$ calculada para poços com gradualidade de 15Å (linha tracejada), que melhor se ajusta aos pontos experimentais.

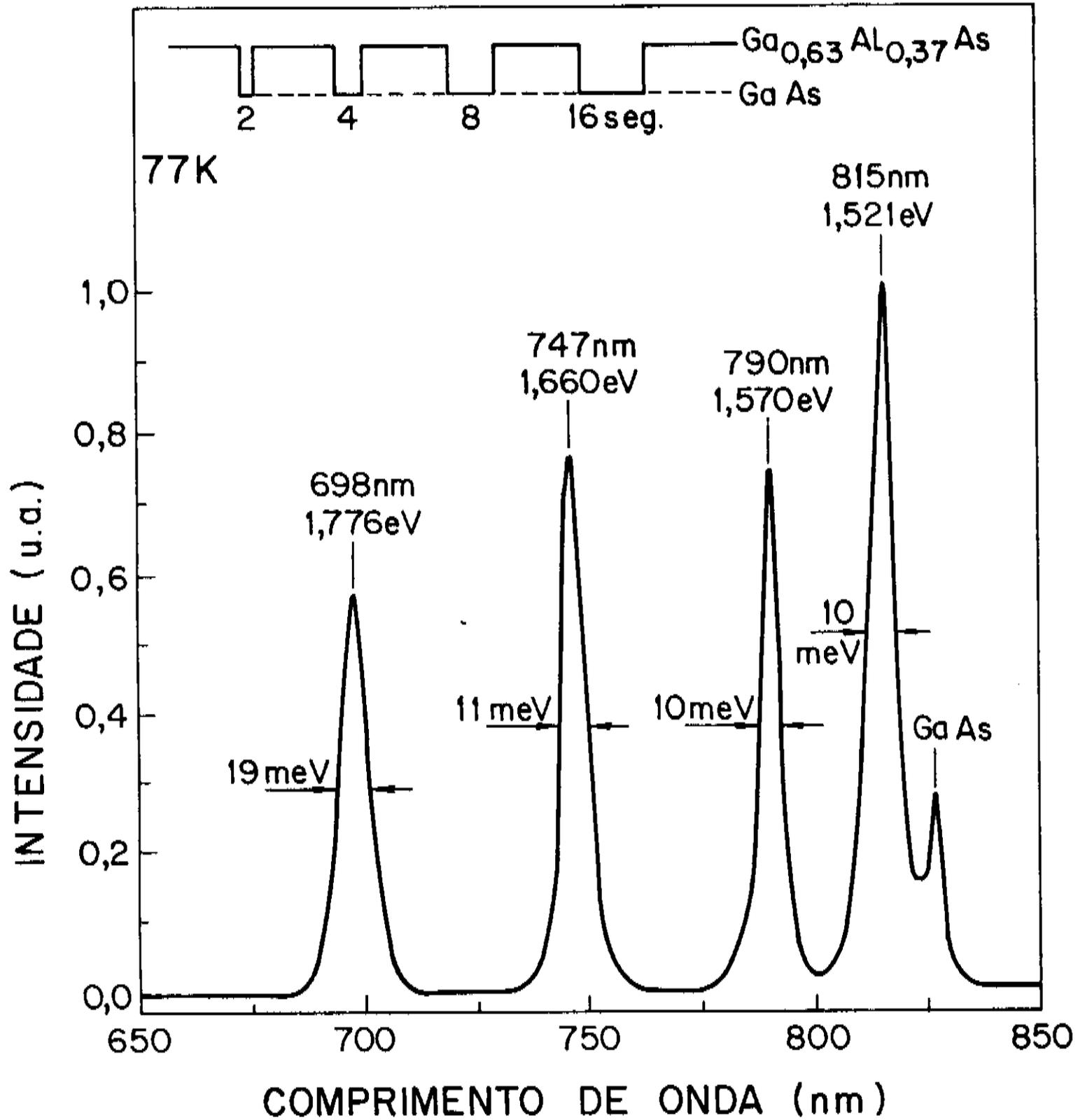


Fig. 8.2-17a) Espectro de FL a 77K de uma série de poços de GaAs/GaAlAs com 37% de Al nas barreiras, crescidos com velocidade de 10Å/s, correspondentes a tempos de 2, 4, 8 e 16 segundos.

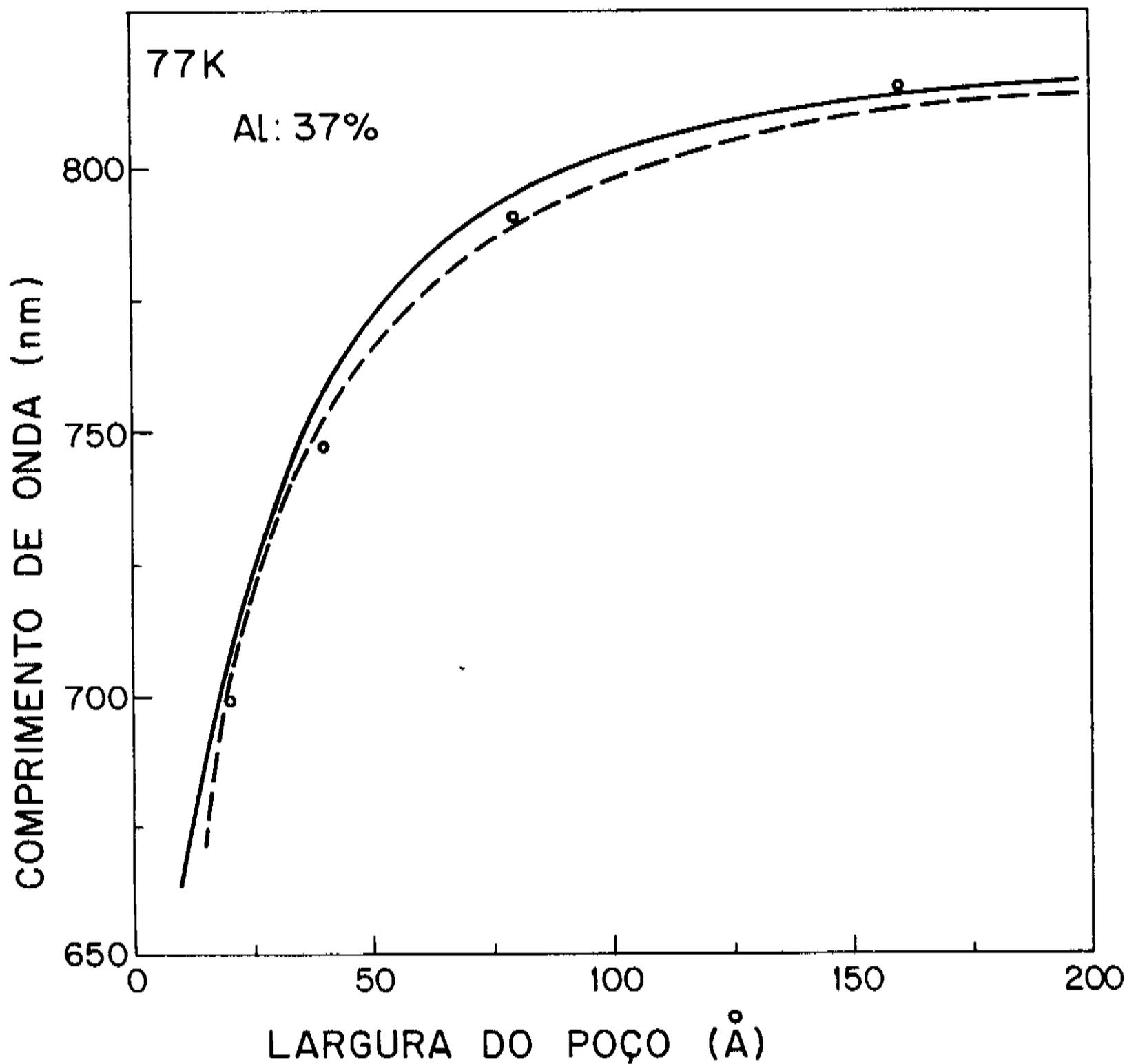


Fig. 8.2-17b) Curva $\lambda \times L_z$ calculada a 77K para poços retangulares com 37% de Al nas barreiras (linha sólida), pontos experimentais do espectro da Fig. 8.2-17a e curva $\lambda \times L_z$ calculada para poços com gradualidade de 15Å (linha tracejada), que melhor se ajusta aos pontos experimentais.

8.2-3) Comportamento de ΔE em função de L_z .

A largura a meia altura (ΔE) dos picos de FL de poços quânticos é amplamente utilizada para mostrar boa qualidade de amostras, com interfaces de excelente qualidade. Devido à facilidade de caracterização *in situ* por RHEED (difração de elétrons de alta energia por reflexão), que acompanha o crescimento camada por camada, variações dentro de dimensões microscópicas (menor que o diâmetro do exciton) na largura dos poços foram associadas ao aumento de ΔE primeiramente em crescimentos por MBE. Foi observado que interrupções do crescimento nas interfaces favoreciam o aumento das regiões com mesmo L_z (ilhas) por um aumento da intensidade do sinal de RHEED. Esse fato foi acompanhado por uma diminuição de ΔE ⁽⁷⁴⁾. A grande maioria dos trabalhos em MBE⁽⁷⁵⁻⁷⁹⁾ se refere ao alargamento ΔE como associado ao tamanho dessas ilhas com variação entre elas de uma monocamada na largura do poço. Alguns consideram que o alargamento de ΔE se deve a variação localizada na composição da liga ternária⁽¹⁰²⁾ na interface; outros, a mecanismos de preenchimento de banda⁽¹⁰³⁾ (band filling), onde ΔE está relacionado com a transferência de portadores das camadas confinantes para o poço.

O estudo de interfaces em termos de variações em L_z da ordem de uma monocamada torna-se mais difícil para crescimentos por MOVPE. O fato desses reatores operarem a pressões próximas à pressão atmosférica, causa turbulências dentro do reator que são difíceis de serem eliminadas e dificultam a obtenção de interfaces uniformemente abruptas, assim como os tempos mortos nele existentes. Com o desenvolvimento de reatores de MOVPE mais sofisticados, que permitiram a obtenção de amostras com grande uniformidade e interfaces mais abruptas, começou-se recentemente a comparar as larguras dos picos de FL aos resultados de ΔE causados por flutuações de uma monocamada na largura dos poços^(80,82,89-85,91).

Flutuações na largura do poço resultam numa dependência de ΔE com L_z^{-3} ⁽¹⁰⁴⁾. Ogale e colaboradores⁽¹⁰²⁾ publicaram uma análise sobre o comportamento de $\Delta E \times L_z$ em crescimentos por MBE para heteroestruturas com interfaces abruptas, da ordem de uma monocamada, e mostraram que, para tais estruturas, o fator

preponderante para o alargamento das linhas de fotoluminescência dos poços vem da variação localizada na composição de Al. que implica numa dependência $\Delta E \propto L_z^{-1}$. Esta relação também tem a influência da extensão da interface onde a composição pode ser considerada constante. Para grandes extensões, podem ser definidos potenciais diferentes para cada região. Para pequenas extensões, essas variações são vistas como uma interface gradual. Os autores demonstraram que seus resultados experimentais de ΔE tinham uma variação com L_z^{-1} e se ajustavam bem a ilhas de mesma composição da ordem de 20Å e variações na composição entre as ilhas de 0,6 a 1%.

Welch e colaboradores⁽¹⁰⁹⁾ mostraram que, em poços de GaInAs/AlInAs crescidos por MBE, o alargamento da linha de FL é proveniente de mecanismos de preenchimento de banda ("band filling"), no caso de poços largos. Para poços menores que 50Å começa a haver uma influência maior da variação em L_z . O efeito de "band filling" consiste na transferência de portadores das camadas confinantes para dentro do poço, fazendo o nível de Fermi ficar dentro da banda de condução, muito acima do seu mínimo. Quando a amostra é excitada por um feixe de laser, os buracos que ficam na banda de valência permitem a recombinação com os elétrons dentro da faixa de energia em que estão distribuídos, entre o primeiro nível permitido no poço e o nível de Fermi. Esse efeito resulta numa dependência de ΔE em função de L_z na forma:

$$\Delta E = \frac{n_s \pi^2 \hbar^2}{L_z m_e (2 m_e E_e)^{1/2}} \quad (8.2-4)$$

onde: n_s é a densidade superficial de portadores da camada de maior banda proibida.

m_e é a massa efetiva do elétron.

E_e é a energia do elétron acima da banda de condução.

Na figura 8.2-18 mostramos o comportamento de nossos pontos experimentais para ΔE em função de L_z , onde são colocadas as várias amostras, com diferentes composições de Al. Os valores de ΔE estão aproximadamente 20% acima dos publicados por Kawai e colaboradores⁽⁸⁷⁾, para as barreiras mais altas. Na mesma figura estão traçadas as curvas de $\Delta E \times L_z$ para o mecanismo de preenchimento de banda, utilizando a equação 8.2-4 para o cálculo

de ΔE . Notamos que, com $x = 0,37$ ou $x = 0,41$, encontramos que, para $n_s = 1,8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, a curva correspondente ao mecanismo de preenchimento de banda se ajusta bem aos nossos dados. Se de ΔE subtrairmos a energia térmica kT (7 meV a 77K) ficamos com $n_s = 1,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, valor bem próximo da concentração volumétrica medida por efeito Hall ou por C-V eletro-químico em camadas espessas de GaAlAs crescidas no reator em questão ($4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), nas condições desses crescimentos.

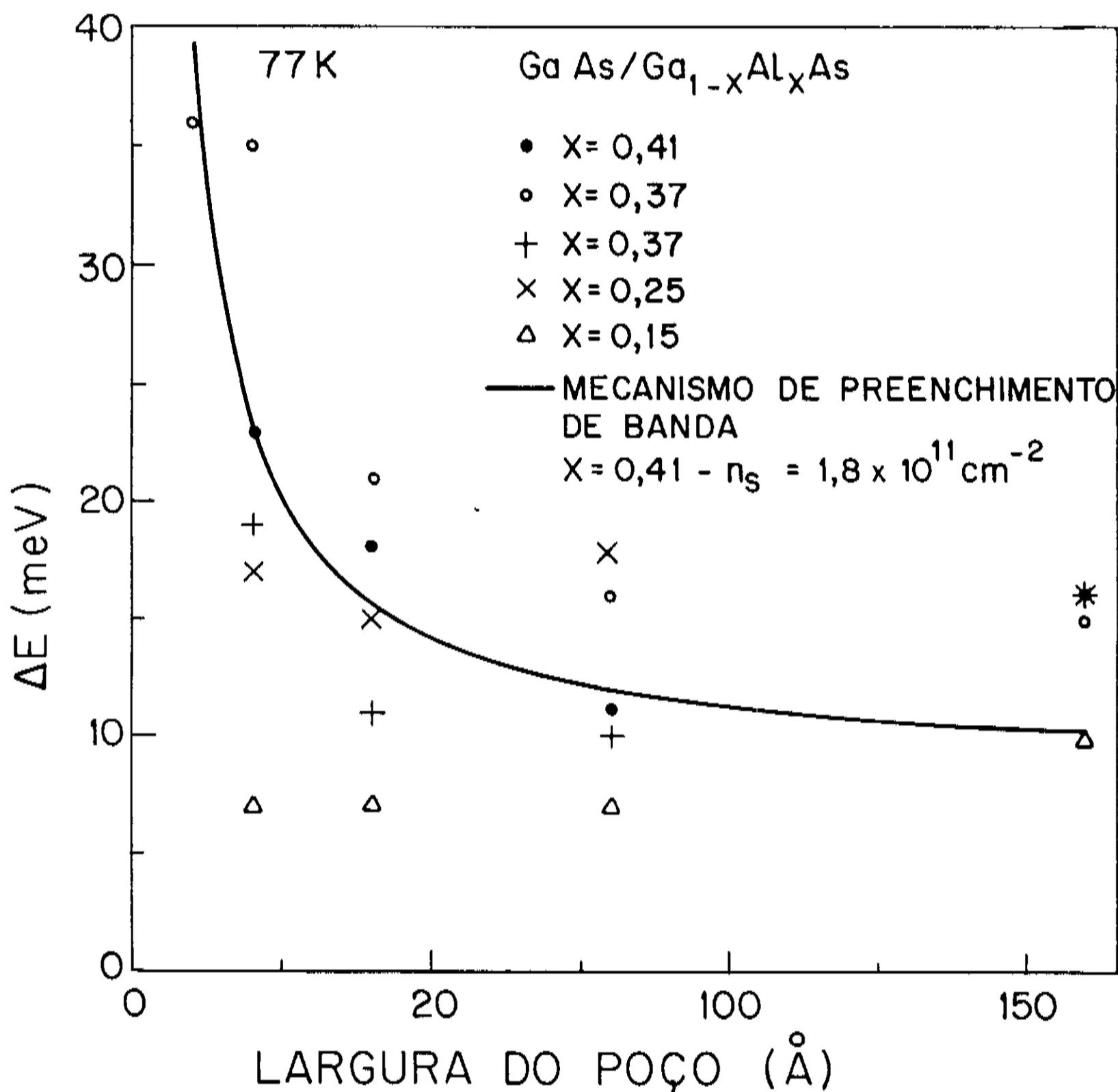


Fig. 8.2-18) Variação de ΔE em função de L_2 a 77K. Comparação de nossos resultados com o mecanismo de preenchimento de banda (linha cheia) para $n_s = 1,8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, correspondendo a uma dopagem residual de $n = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Convém notar aqui que, em geral, o poço de L_2 maior apresenta na FL uma largura a meia altura maior do que a esperada. Isso é

devido ao fato de não se conseguir resolver o pico correspondente a esse poço da emissão da camada tampão de GaAs, que é muito próxima do poço mais largo.

A influência dos mecanismos de preenchimento de banda vai diminuindo à medida em que a concentração de Al das camadas confinantes diminui. Isto se justifica porque a transferência de portadores se torna menos efetiva, devido à concentração de portadores nas camadas de GaAlAs também diminuir com a redução do Al nas barreiras. Para concentrações de Al mais baixas, o valor de ΔE para poços mais estreitos não segue a mesma curva mas também não pode ser bem explicado pelo mecanismo de variação na composição da liga GaAlAs⁽¹⁰⁹⁾. A amostra com 25% de Al na barreira, por exemplo, apresenta picos muito largos para os poços maiores mas não podemos explicar todos os poços deste mesmo crescimento com um aumento de n_s , desde que, para poços menores, ΔE fica praticamente constante. Não podemos explicar esse comportamento a não ser por algum problema não detectado durante o crescimento. Podemos observar também, nesta figura, que para concentrações de Al muito baixas nas barreiras, a largura dos picos de FL para qualquer largura de poço é da ordem de kT (7meV para 77K), indicando poços de excelente qualidade.

Devemos considerar aqui que não se pode descartar a hipótese de haver flutuação na largura dos poços, com formação de pequenas ilhas de mesmo L_z . Foi mostrado estatisticamente por Singh e Bajaj⁽¹⁰⁰⁾ e, posteriormente, confirmado experimentalmente por Maierhofer e colaboradores⁽⁷⁶⁾, que quando essas ilhas são muito pequenas, muito menores que o diâmetro do exciton, este vê uma largura média do poço e a largura do pico de FL é pequena. ΔE vai aumentando para ilhas do tamanho do diâmetro do exciton, diminuindo novamente quando elas vão-se tornando maiores. O que provavelmente ocorre em nossos crescimentos é que o efeito de flutuações em L_z não aparece porque as ilhas são muito pequenas (a largura a meia altura dos poços estreitos é menor do que a prevista pela teoria para poços estreitos). Um fato que reforça esta hipótese é que, no caso do crescimento com velocidade mais lenta, os poços mais estreitos apresentam maior largura a meia altura (ver figura 8.2-18), podendo significar um aumento no tamanho das ilhas da mesma forma que foi observado para o MBE⁽⁷⁶⁾.

8.2-4) Poços quânticos crescidos com parada nas interfaces.

O fato de em crescimentos por MBE com interrupção nas interfaces se conseguir interfaces de melhor qualidade, com ilhas maiores de L_z uniforme e, conseqüentemente, com picos muito estreitos de FL^(74,75,77) fez com que algumas tentativas de parada nas interfaces fossem feitas em crescimentos por MOVPE^(62,61-63). Diferentemente do MBE, as publicações em crescimentos com interrupção por MOVPE nem sempre reportam grandes vantagens com relação aos crescimentos sem parada. Na técnica MOVPE, devido ao fato da pressão parcial dos compostos com oxigênio ser bem maior que para o MBE, uma interrupção do crescimento na interface GaAlAs/GaAs pode causar uma contaminação por oxigênio⁽⁵⁹⁾ prejudicando, assim, a qualidade da interface. Por outro lado, as corrugações tão evidentes nos crescimentos por MBE, não são tão acentuadas no MOVPE para justificar paradas nas interfaces.

No reator em estudo foram crescidas algumas amostras de poços quânticos simples para verificação de efeitos causados por parada nas interfaces. Os primeiros crescimentos são do início do funcionamento do reator, quando se tinha pouco controle dos parâmetros como velocidade de crescimento e o reator tinha seção circular, acarretando baixa velocidade dos gases e grandes volumes mortos. Mostramos aqui duas amostras dessa época, uma com parada do crescimento por um minuto em cada interface e outra sem parada. Os dois crescimentos foram feitos nas mesmas condições. Os espectros de FL a 77K dessas amostras estão nas figuras 8.2-19a e b, respectivamente. Pode-se notar que, para as mesmas condições de excitação e detecção, a intensidade de emissão do poço crescido sem parada é aproximadamente 2,5 vezes a do poço com parada. Isso significa que o crescimento com parada produziu um poço menos eficiente, com interfaces de pior qualidade, possivelmente devido à formação de centros não radiativos durante a parada.

Os espectros de FL a temperatura ambiente das mesmas amostras estão nas figuras 8.2-20a e b, respectivamente para a amostra crescida com e sem parada. Novamente pode-se observar a melhor qualidade do crescimento sem parada, onde aparece a recombinação nível 1 do elétron - nível 1 do buraco leve, E_{1l} , 16meV distante do pico correspondente à recombinação E_{1p} , do lado de altas energias. No crescimento com parada, a recombinação correspondente

ao buraco leve não se resolve, indicando pior qualidade de interfaces. O pico a aproximadamente 60meV da recombinação E_{1p} que aparece no crescimento com parada corresponde a $E_{12p}^{(10)}$ entre nível 1 do elétron e nível 2 de buracos pesados. Esta seria uma transição proibida para poços perfeitamente simétricos e é uma indicação que a simetria não é perfeita para os nossos poços⁽¹⁰⁵⁾. Nota-se também uma grande diferença em energia dos picos de FL. Isso se deve ao fato da velocidade de escoamento dos gases ser muito lenta e durante a parada o crescimento continua, alargando o poço com parada em relação ao sem parada. Além disso, a baixa velocidade dos gases deve resultar em crescimentos com grandes gradualidades, o que também levaria o pico de FL para altas energias.

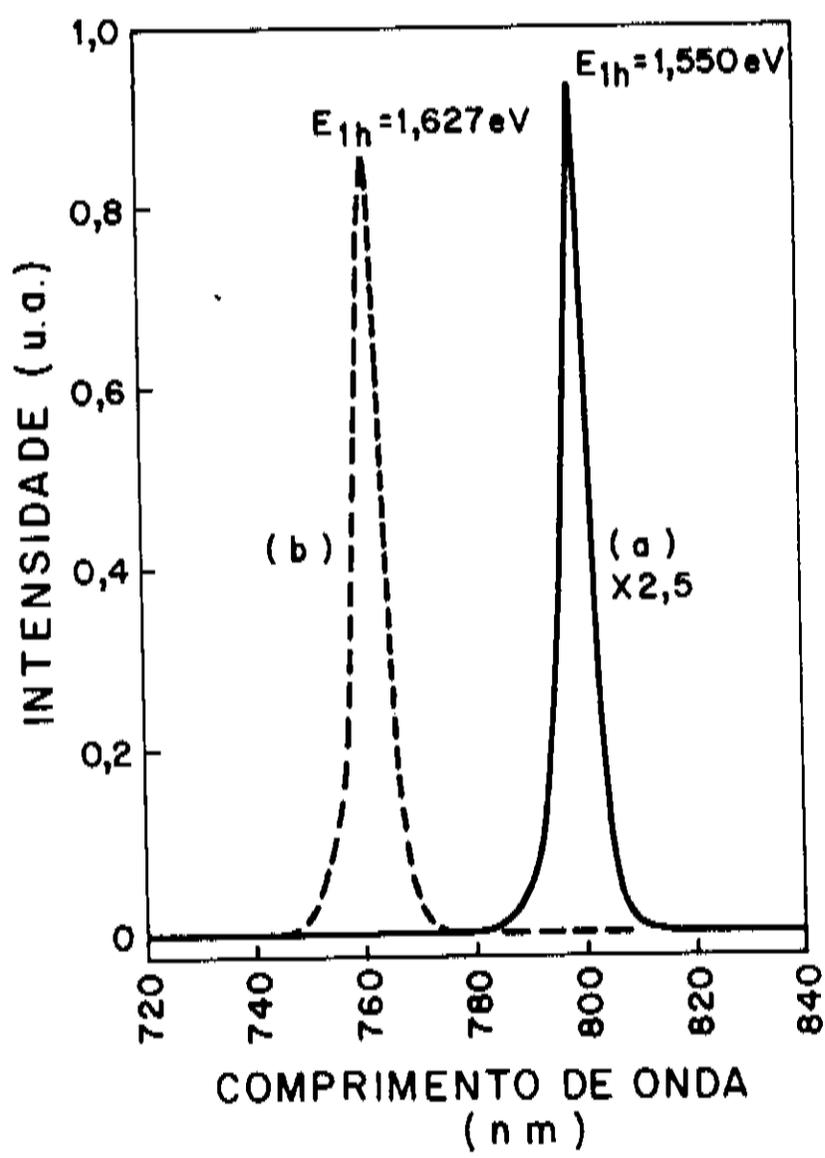


Fig. 8.2-19) Espectros de FL a 77K de dois poços quânticos com mesmo tempo e mesma velocidade de crescimento de GaAs/GaAlAs e 35% de Al na barreira para dois crescimentos com: a) parada no crescimento de 1 min. entre as interfaces e b) sem parada nas interfaces, crescidos no reator antigo, de seção cilíndrica.

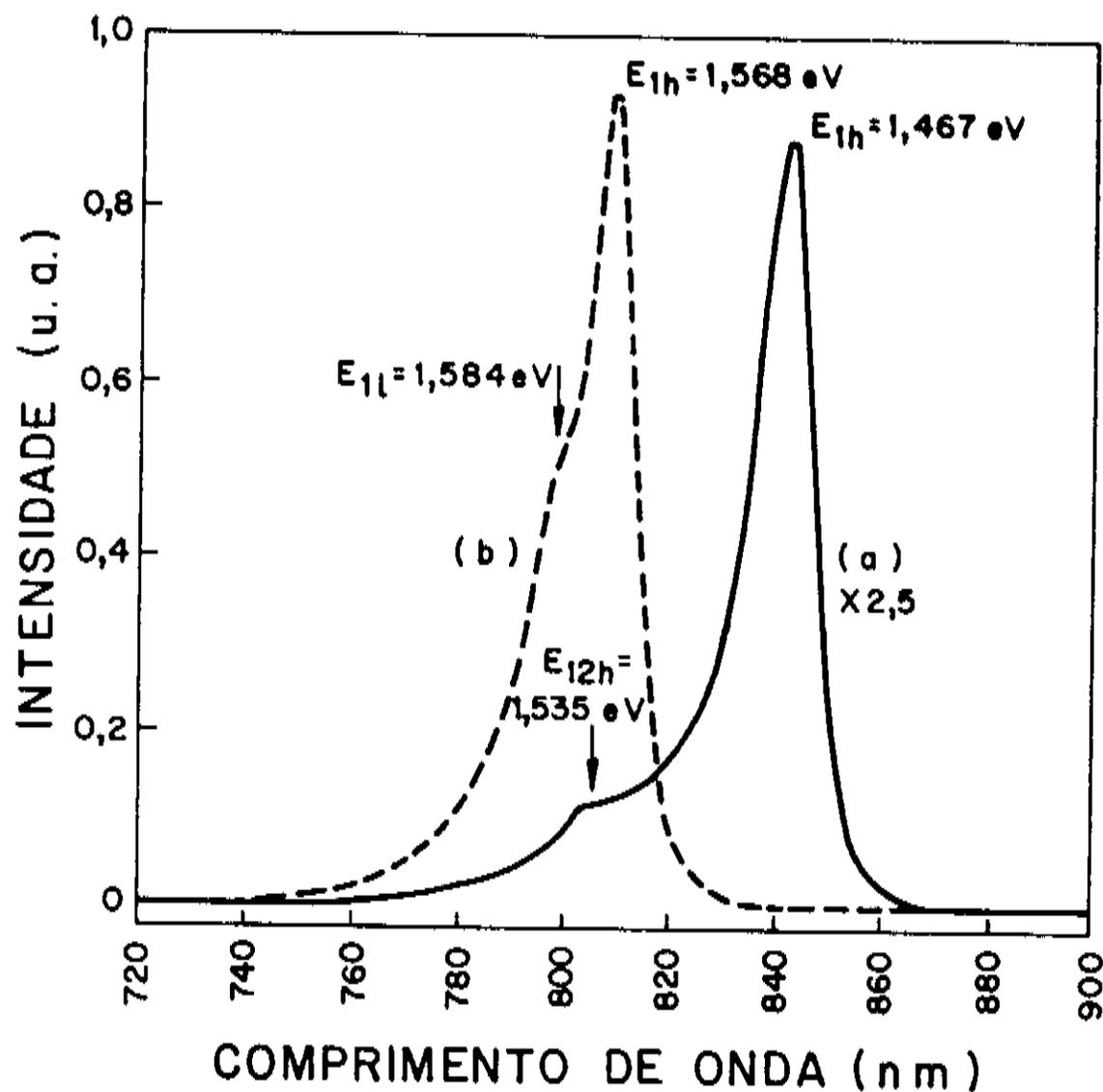


Fig 8.2-20) Espectros de FL à temperatura ambiente das duas amostras da Fig. 8.2-19. Notar a recombinação elétron-1 - buraco leve-1 que aparece no lado de altas energias junto ao pico principal (elétron-1 - buraco pesado-1) do crescimento sem parada. A recombinação de mais alta energia para o crescimento sem parada está muito distante do pico principal e não corresponde ao buraco leve mas à transição de mais alta energia E_{12p} .

A figura 8.2-21 mostra espectros de FL à temperatura ambiente de crescimentos posteriores de poços quânticos feitos com parada (a) e sem parada (b). Os crescimentos foram feitos nas mesmas condições, com velocidade de crescimento para o GaAs de 10Å/s e tempo de crescimento para os poços de 10s. Nesta nova fase, quando também foram crescidas as séries de poços múltiplos apresentadas nas seções 8.2-2 e 8.2-3, o reator foi totalmente modificado. Anteriormente de seção circular passou a ter seção retangular, com um ângulo de entrada muito menor que o anterior. Aumentou-se, assim, a velocidade do gás vetor e reduziram-se os espaços mortos. Foi também introduzido o misturador giratório⁽⁶⁰⁾ para a fase gasosa, contribuindo para maior uniformidade. Podemos notar que as melhorias introduzidas no desenvolvimento do reator contribuíram para que passasse a haver melhor controle da velocidade de crescimento, notando-se a posição semelhante dos picos

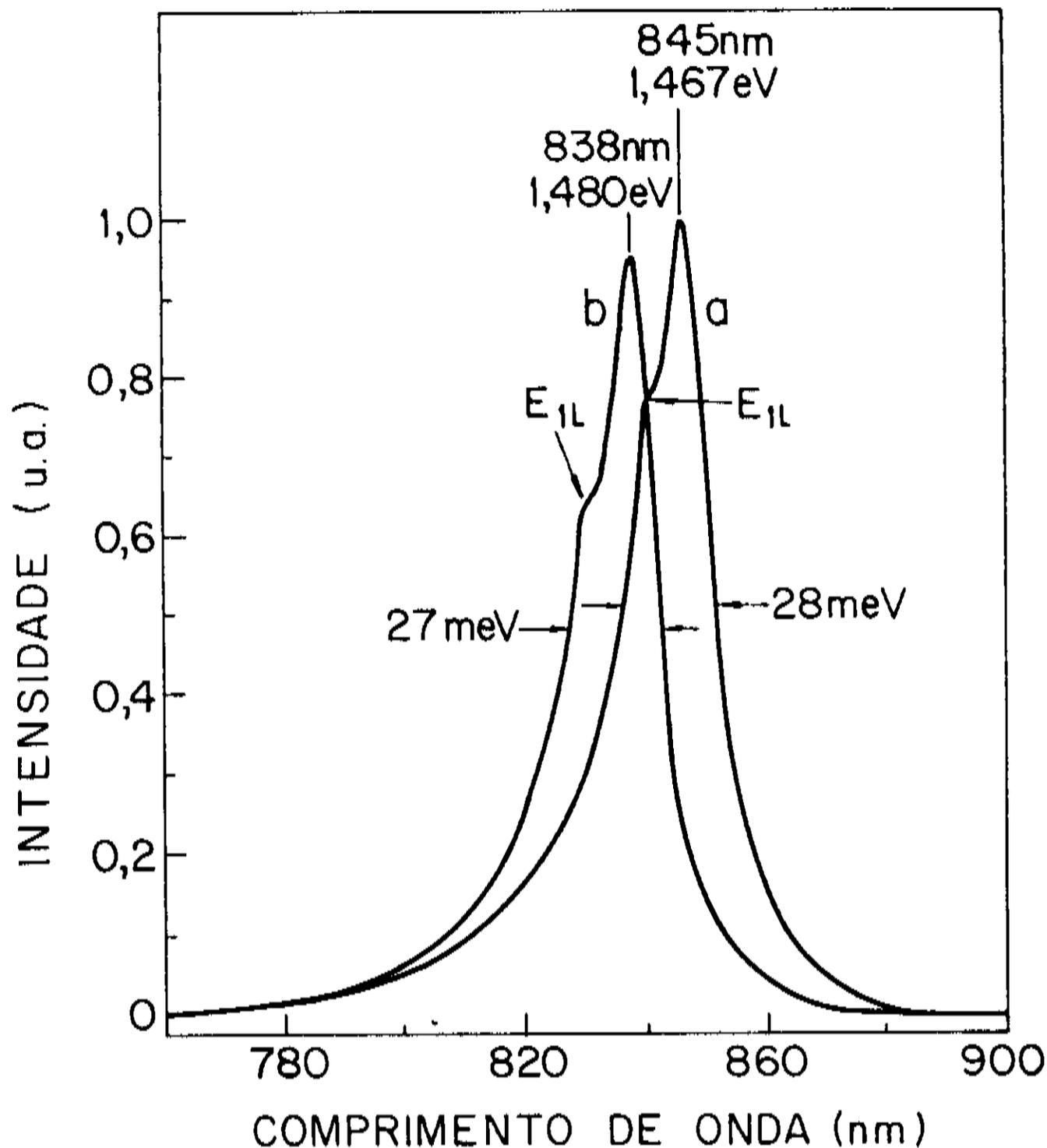


Fig. 8.2-21) Espectros de FL a temperatura ambiente de dois crescimentos de poços simples de GaAs confinados por GaAlAs com 35% de Al. Note-se que os picos de emissão dos dois poços estão muito mais próximos que na Fig. 8.2-20, devido às mudanças para o novo reator, de seção retangular e com misturador para a fase gasosa.

correspondentes às duas amostras. Pode-se notar que a parada não causa mais diminuição na intensidade e que também se consegue resolver os picos E_{1p} e E_{1l} , indicando que as modificações foram eficazes. Não se teve, entretanto, nenhuma indicação de que parada nas interfaces melhorava sensivelmente a qualidade dos poços como no caso do MBE, não se observando diminuição sensível na largura do pico de fotoluminescência.

8.3) Poços Quânticos de InGaAs/InP.

Materiais emitindo em longos comprimentos de onda têm despertado interesse, principalmente na área de comunicações ópticas, quando podem ser ajustados para emitirem nos mínimos de dispersão da fibra óptica, em $1,3\mu\text{m}$ e $1,55\mu\text{m}$.

As ligas quaternárias de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ podem ser crescidas com bom casamento (mesmo parâmetro de rede) sobre o InP em toda região entre $1,1\mu\text{m}$ e $1,55\mu\text{m}$. O ternário $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ só cresce casado sobre o InP na composição $x = 0,467$, emitindo em $1,656\mu\text{m}$.

Uma alternativa para se cobrir toda a região do quaternário é construir estruturas quânticas com o ternário. O controle de espessura de camadas ultra-finas de InGaAs permite que se obtenham dispositivos emitindo numa ampla região com as vantagens de estruturas quânticas já citadas para o caso do GaAs/GaAlAs. No caso de lasers, por exemplo, a redução da corrente limiar e a emissão mais estreita são bons atrativos para a sua utilização⁽¹⁰⁶⁾, assim como menor sensibilidade à temperatura⁽¹⁰⁷⁾. O maior interesse no InGaAs, no entanto, está na confecção de detetores⁽⁶⁴⁾, onde a pureza das camadas e a qualidade das interfaces são as propriedades mais importantes para o bom desempenho dos dispositivos.

O crescimento por LPE tem se mostrado uma boa técnica no que diz respeito à pureza de camadas. É, no entanto, limitado em área e na confecção de estruturas quânticas. MOVPE⁽¹⁷⁾ e CBE (Chemical Beam Epitaxy)⁽⁶⁹⁾ têm demonstrado os melhores resultados em qualidade de material, uniformidade em grandes áreas e versatilidade no crescimento de heteroestruturas.

Alguns crescimentos de poços quânticos de InGaAs confinados por InP foram feitos no reator de MOVPE que está em estudo neste trabalho. Já mostramos no capítulo 6 que a qualidade das camadas espessas desses materiais é muito boa em termos de baixa dopagem residual e alta mobilidade.

Apresentamos nesta seção os resultados de medidas de FL feitas em um crescimento de poços múltiplos com diferentes tempos de crescimento.

A figura 8.3-1 mostra a estrutura de quatro poços de InGaAs de diferentes larguras confinados por InP analisada por FL. Os tempos de crescimento dos quatro poços foram de 3, 7, 11 e 16 segundos e

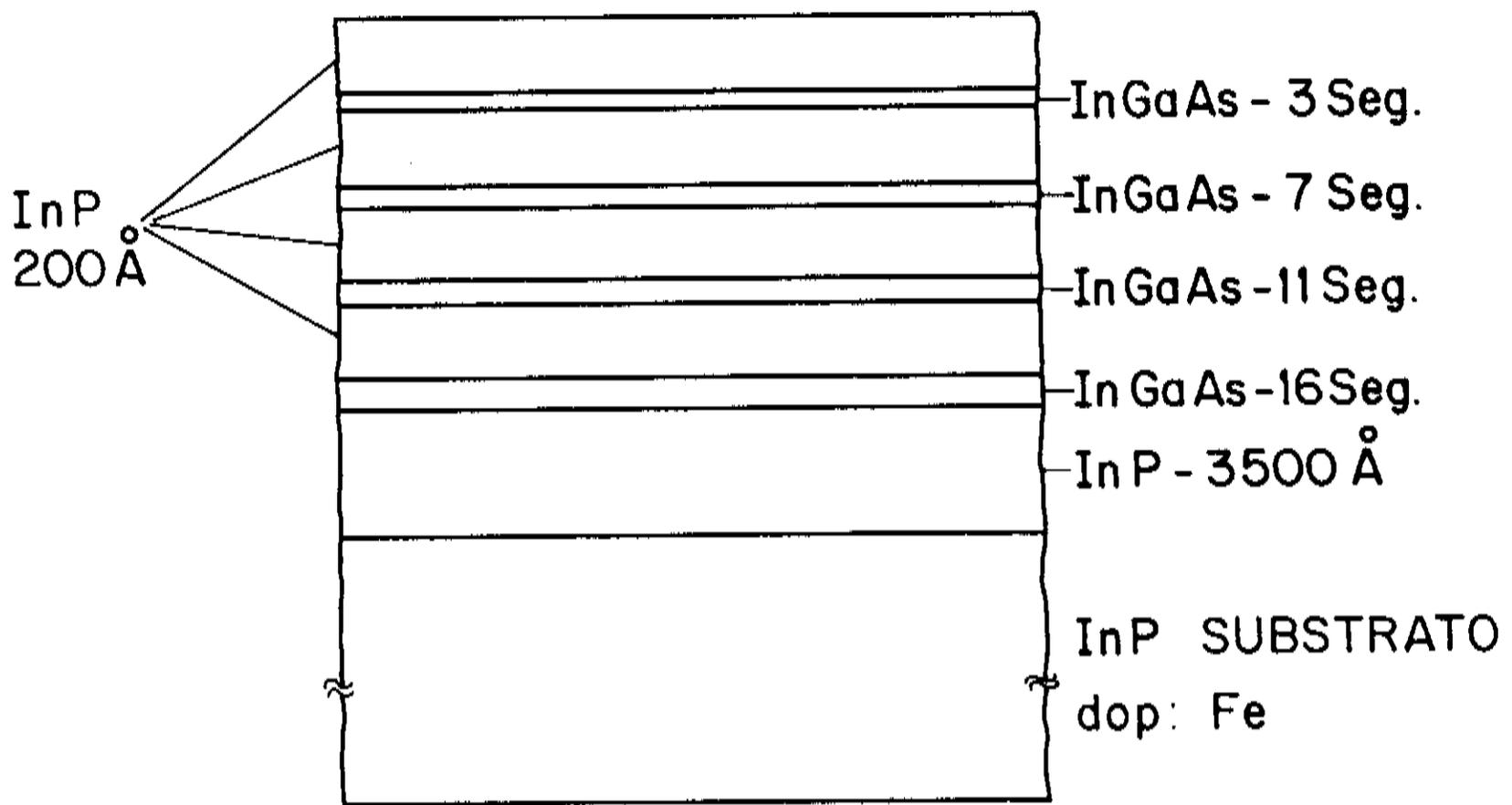


Fig. 8.3-1) Esquema da estrutura de quatro poços quânticos de larguras diferentes de InGaAs confinados por InP.

considerou-se que se tinha uma velocidade média de crescimento, extrapolada de camadas espessas, de aproximadamente $6,3\text{Å/s}$. Se, como fizemos para o GaAs, tomarmos as larguras dos poços como $L_z = v \times t$, teremos poços com 19, 44, 70 e 100Å . Um resultado de espectroscopia de elétrons Auger (AES) para este crescimento está na figura 8.3-2. Nota-se a existência dos quatro poços, sem resolução para determinação de largura e composição.

A Fig. 8.3-3 mostra o espectro de FL da mesma amostra esquematizada na figura 8.3-1 e na figura 8.3-4 colocamos os pontos experimentais medidos por FL em função do L_z estimado. Na mesma figura se encontra a curva $\lambda \times L_z$ calculada para a recombinação E_{1p} para poços retangulares onde se considerou a heteroestrutura perfeitamente casada. Os cálculos foram feitos para temperatura de 77K com os valores das massas efetivas e band offset já apresentados no capítulo 2. Nota-se um bom ajuste dos pontos experimentais com a curva teórica.

Embora esse fato seja sinal de bom controle de crescimento e boa qualidade de interfaces, não podemos concluir diretamente que os poços não sejam graduais, como no caso dos poços de GaAs. A banda proibida do InGaAs, por ser uma liga de dois semicondutores

compostos, InAs e GaAs, não tem a composição exata da liga casada podendo variar de um crescimento para outro, de um ponto para outro, pela superfície da amostra.

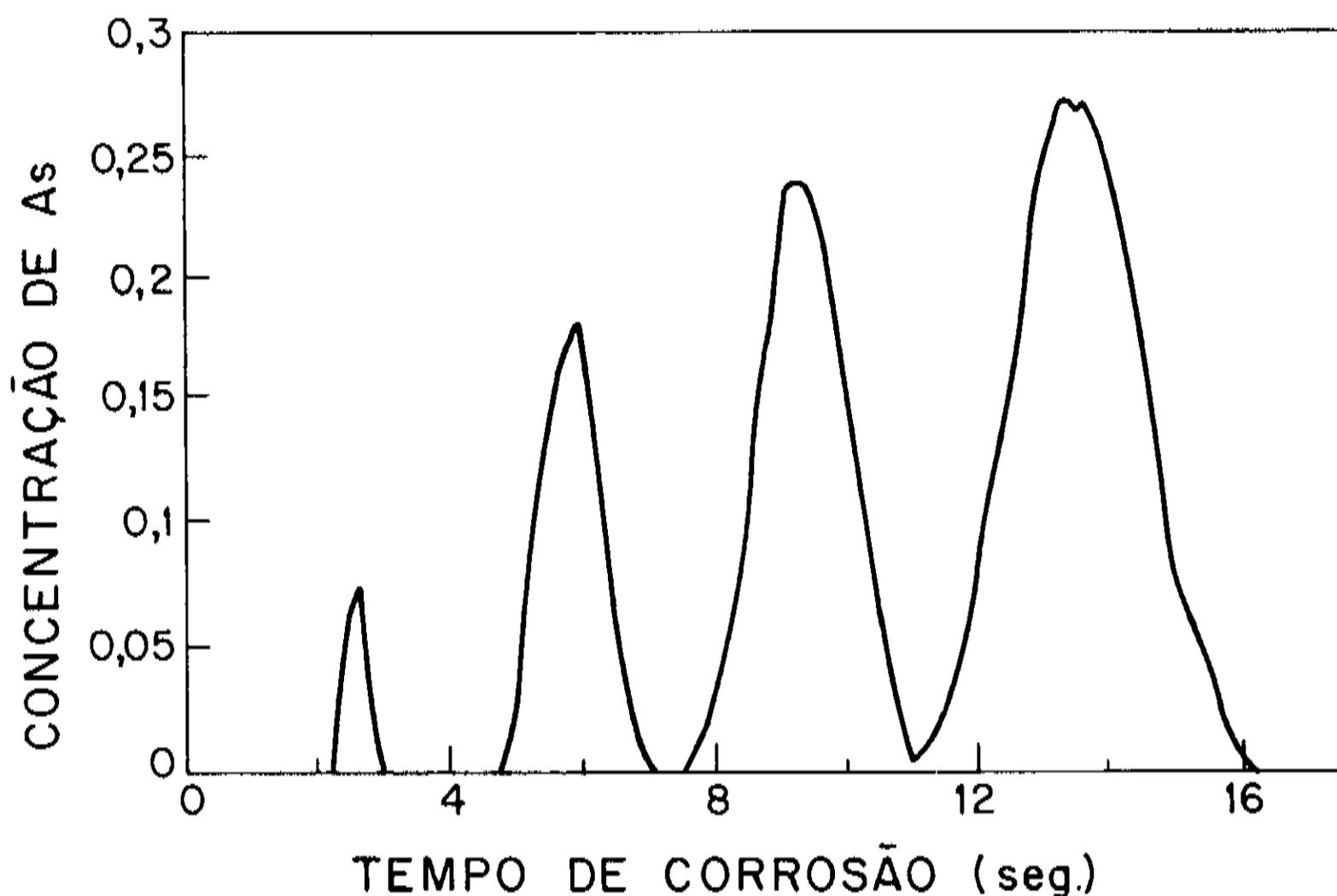


Fig. 8.3-2) Resultado de medidas de Espectroscopia de Elétrons Auger da amostra esquematizada na Fig. 8.3-1.

Já foi visto no capítulo anterior que há uma pequena variação na composição do InGaAs pela superfície da amostra, no plano das camadas, normal à direção de crescimento. Mais que isto, já foram observadas variações de composição também na direção do crescimento. As camadas apresentadas no capítulo anterior são espessas e o pico de FL mostra uma média da composição. A variação observada pode, portanto, ser muito menor do que a que realmente ocorre na direção do crescimento. A camada de InGaAs fica comprimida ou distendida, conforme se tenha excesso ou falta de In, respectivamente, na liga. Isto significa que vão aparecer dois efeitos no material: o primeiro é a redução (ou o aumento) na banda proibida devido ao excesso (ou falta) de In; o outro é a redução (ou aumento) na mesma banda devida à compressão (ou distensão) do material⁽⁴⁹⁾. Esses dois efeitos são opostos mas o resultante é significativo para causar modificações na banda

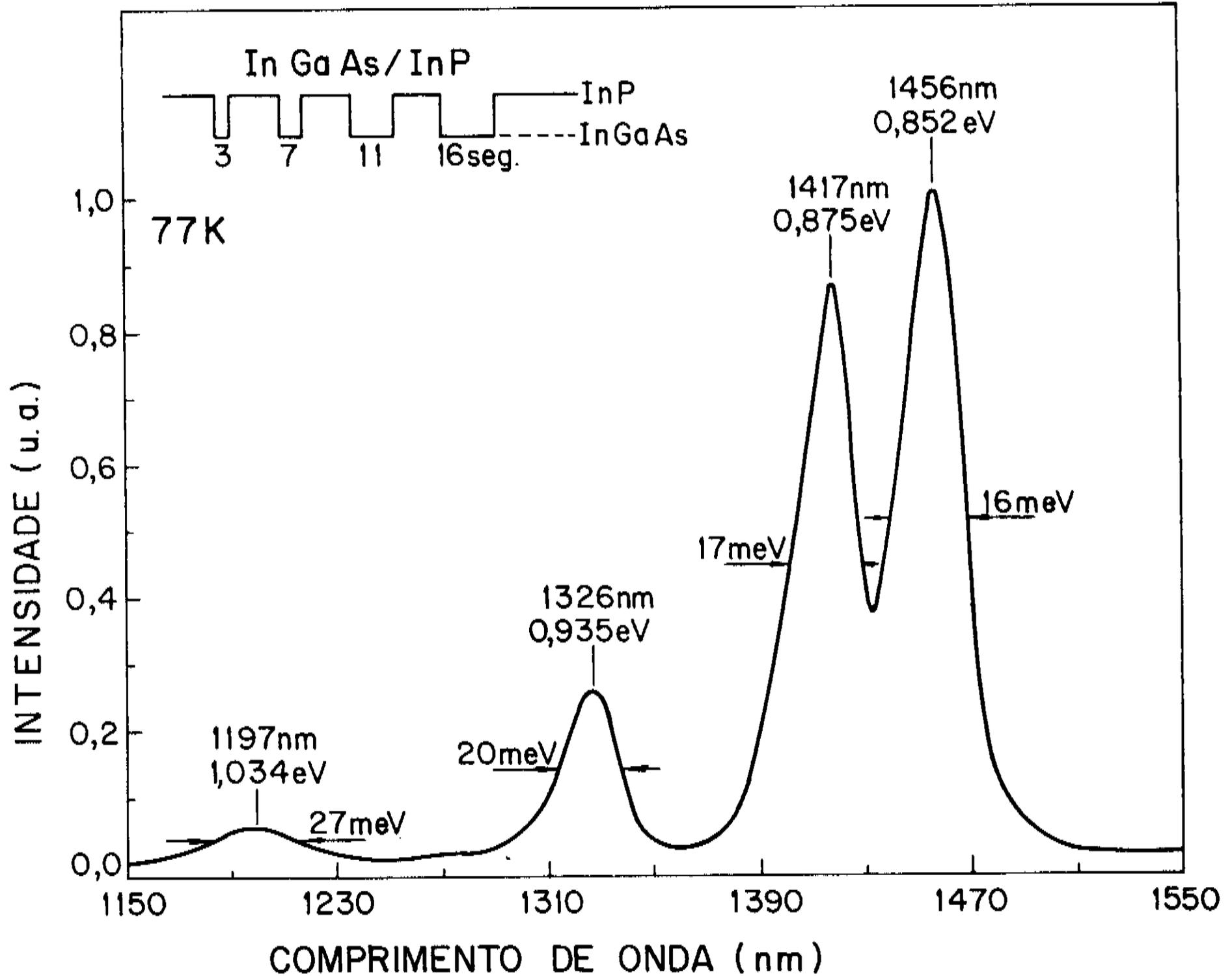


Fig. 8.3-3) Espectro de FL de um crescimento mostrado na Fig. 8.3-1 e 8.3-2, de poços quânticos múltiplos de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$, a 77K.

proibida. Conseqüentemente, tem-se variações na recombinação E_{1p} . Todas essas variações podem eventualmente se compensar de maneira a trazer os pontos próximos da curva para poços retangulares.

Deve-se notar aqui que, embora apareçam as emissões de todos os poços, os mais estreitos apresentam muito pouca eficiência de FL. Isso vem reforçar o fato de que temos interfaces de má qualidade. De fato, é sabido que a troca de hidretos, como ocorre nas interfaces InGaAs/InP por causa da troca de elementos V, não é tão simples como a troca de elementos III, que envolve organometálicos. Nessas interfaces devemos ter material descasado

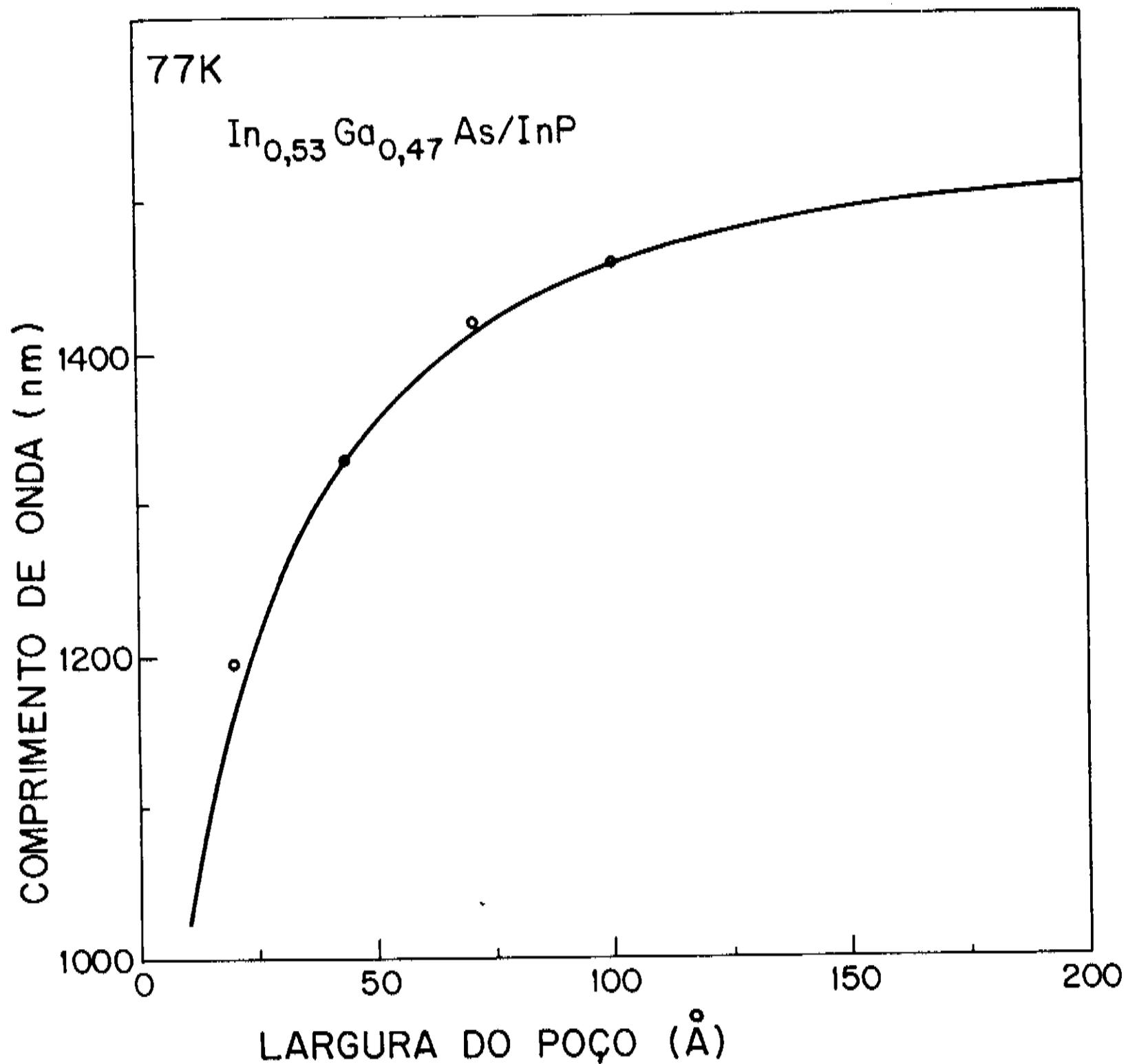


Fig. 8.3-4) Curva $\lambda \times L_z$ para poços retangulares de In_{0,53}Ga_{0,47}As confinados por barreiras de InP calculada para 77K. Os pontos são correspondentes aos resultados experimentais, onde foi considerado $L_z = v \times t$.

e, muito provavelmente, um quaternário, InGaAsP, descasado. Esse fato prejudica enormemente a qualidade das interfaces.

Quanto à variação de ΔE com L_z mostrada na figura 8.3-5, podemos dizer que os mecanismos predominantes para o alargamento de linha parecem continuar sendo os de preenchimento de banda, como para o GaAs, neste caso com $n_s = 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, ou, subtraindo a energia térmica, $n_s = 7,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ($n = 2,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). No entanto deve haver uma contribuição em ΔE decorrente da variação da barreira de potencial, que fica mascarada pelo outro mecanismo. Além das considerações já feitas a respeito da variação de composição do

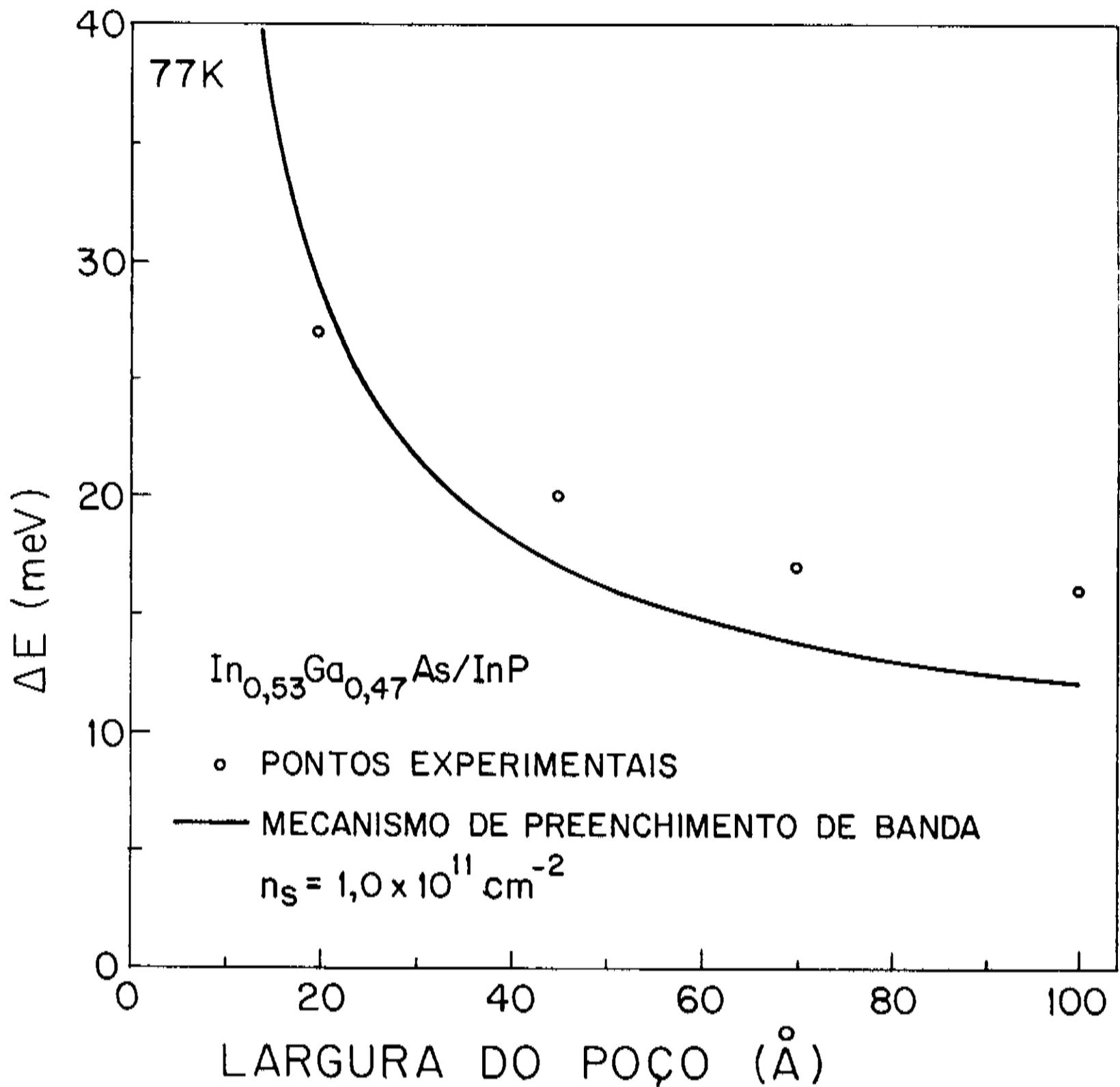


Fig. 8.3-5) Largura do pico de FL em função de L_z para a estrutura esquematizada na Fig. 8.3-1, com FL na Fig. 8.3-3. A linha cheia indica cálculos de alargamento do pico pelo mecanismo de preenchimento de banda.

InGaAs crescido por MOVPE, o InGaAs intrinsecamente apresenta uma desordem⁽²⁾ na liga que ocorre dentro de distâncias comparáveis ao parâmetro de rede. Dessa forma, quem provoca as variações na barreira é o próprio material do poço, que é uma liga ternária e pode ter composição variável, enquanto que a da barreira, que é um composto binário, não varia.

8.4) Poços Quânticos de InGaAs/InGaAlAs.

As ligas $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ e $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ tem, na região de energias que cobre o intervalo entre os dois ternários, 1,48eV (830nm) e 0,7495eV (1656nm), o quaternário formado a partir deles e escrito como $(\text{InAlAs})_z(\text{InGaAs})_{1-z}$, que pode ser crescido casado sobre o InP em toda a região (para z de 0 a 1). Essas ligas, tanto a ternária com Al como a quaternária, começaram a ser estudadas com maior interesse nos últimos anos devido a apresentarem maior descontinuidade entre as bandas de condução ($\Delta E_c/\Delta E_g \approx 0,7$) nas interfaces InGaAs/InGaAlAs, InGaAs/InAlAs ou InGaAlAs/InGaAs. Isso proporciona um confinamento melhor dos elétrons no semiconductor de banda proibida menor e, assim, torna-os mais eficientes em poços quânticos ou em dispositivos de alta velocidade. As heteroestruturas e estruturas quânticas confeccionadas com esses ternários e quaternários, juntamente com o $\text{In}_{0,53}\text{Al}_{0,47}\text{As}$, já

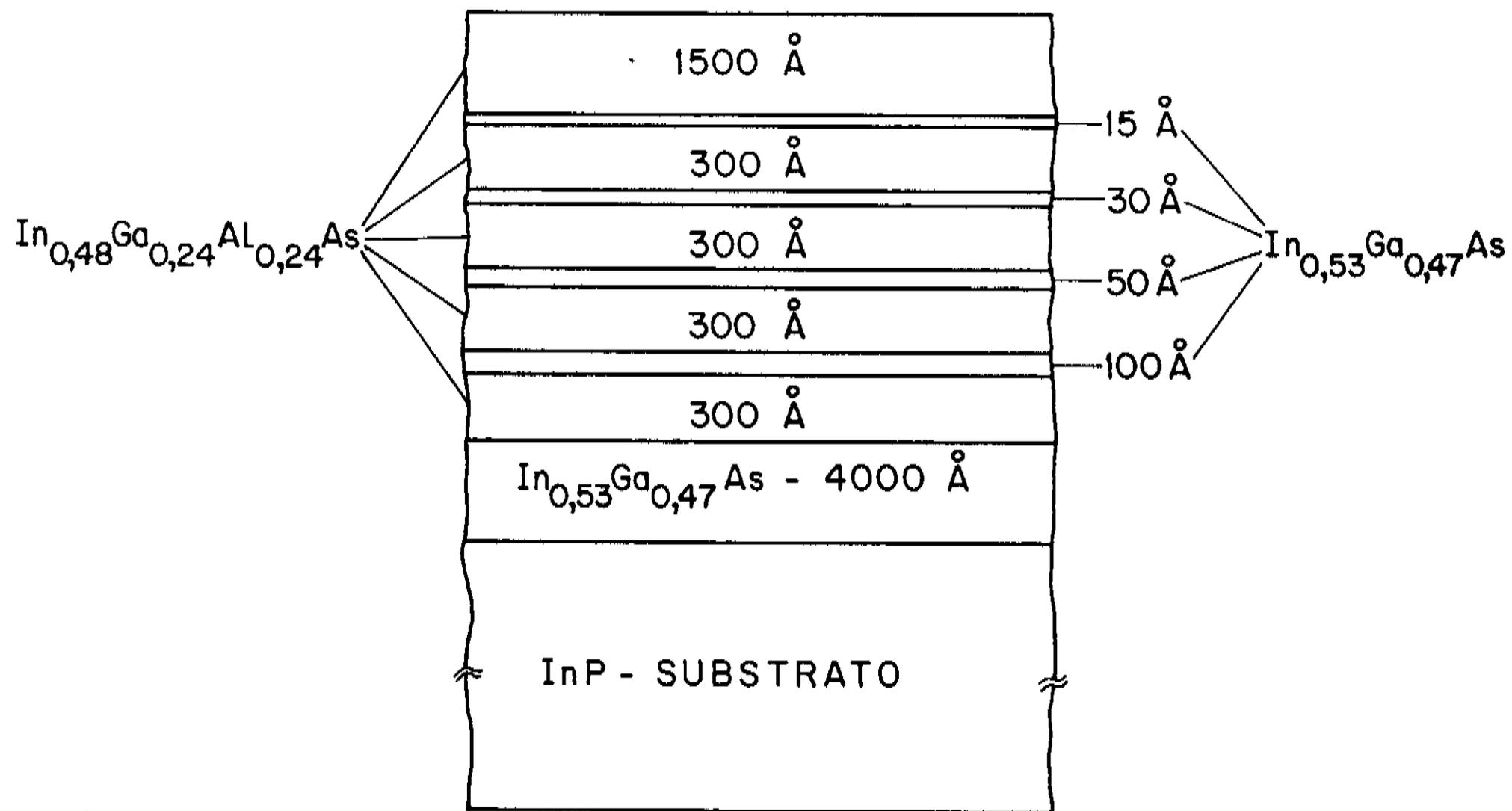


Fig. 8.4-1) Esquema da estrutura de poços quânticos múltiplos de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ com diferentes tempos de crescimento confinados por $(\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As})_{0,5}(\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As})_{0,5}$.

tiveram seu desempenho demonstrado em diodos de tunelamento, lasers e guias de onda⁽¹⁰⁸⁾. No caso de crescimento por MOVPE essas ligas apresentam ainda a vantagem de não necessitarem de fosfina como uma das fontes de hidretos, que se torna indispensável quando as heteroestruturas tem camadas confinantes de InP ou camadas ativas ou confinantes de InGaAsP, que são materiais alternativos para a mesma região de energia.

Já mostramos no capítulo anterior que o nosso reator tem a possibilidade de crescer essa ligas ternárias e quaternárias com Al com boa qualidade, comparada aos padrões internacionais. Neste capítulo vamos mostrar alguns resultados de medidas feitas em um crescimento de poços quânticos múltiplos.

Na Fig. 8.4-1 apresentamos o esquema da estrutura de poços quânticos como crescida. Consta de quatro de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ com diferentes tempos de crescimento confinados por camadas de $(\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As})_{0,5}$ $(\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As})_{0,5}$. A Fig 8.4-2 é um resultado de medidas Espectroscopia de Massa de Ions Secundários (SIMS) da

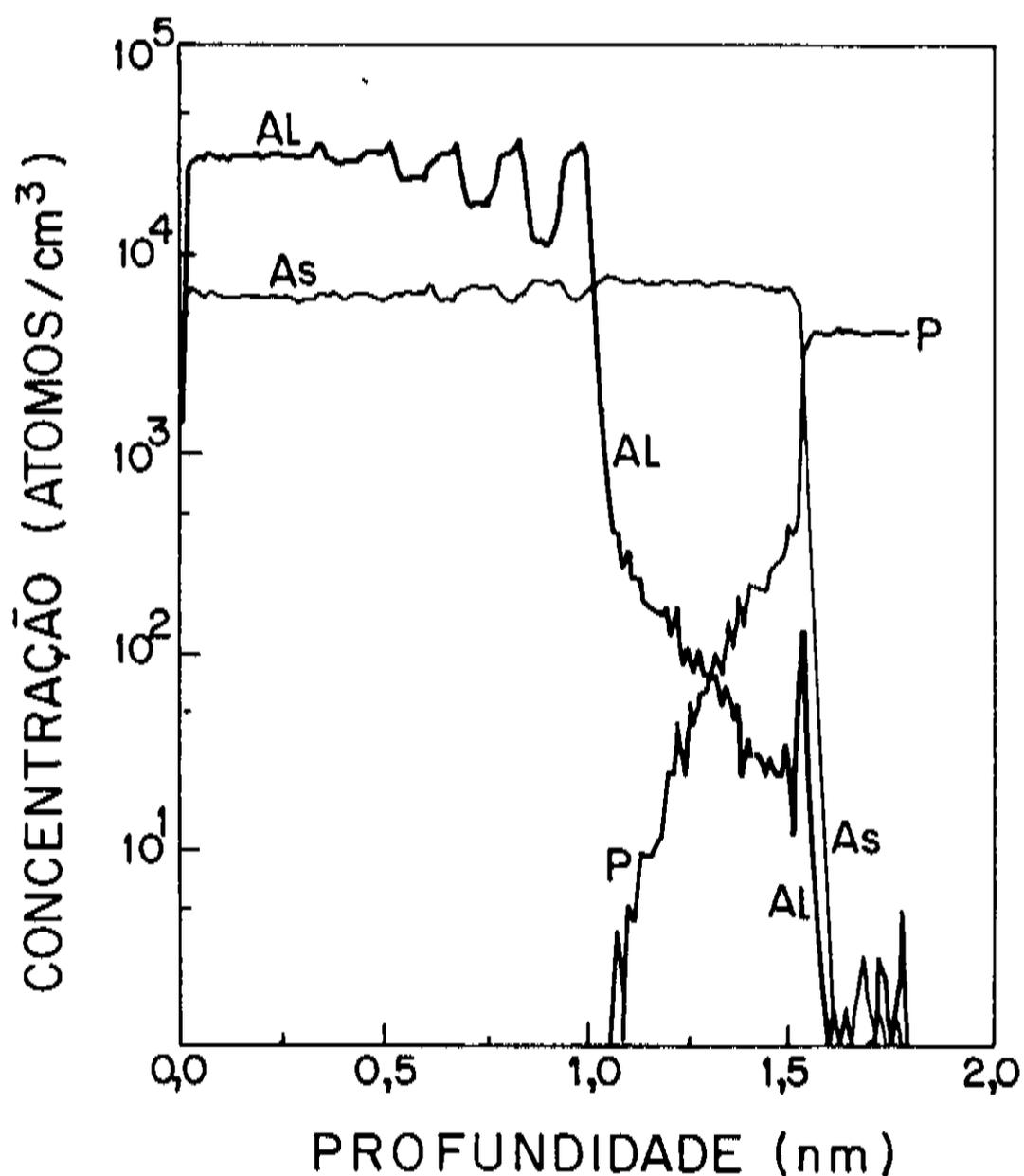


Fig. 8.4-2) Resultado de medidas SIMS para a série de poços esquematizada na Fig. 8.4-1.

mesma estrutura. A resolução do SIMS é muito baixa, menor ainda que do Auger, para a ordem de grandeza das espessuras com as quais estamos trabalhando, fornecendo-nos apenas a informação de que os poços foram realmente crescidos, embora o mais estreito apareça muito mal. Aparece, entretanto, bastante intenso no espectro de FL a 77K mostrado na figura 8.4-3. Isso vem confirmar que a troca de organometálicos não é tão danosa às interfaces quanto a de hidretos como mostra a queda de intensidade de FL dos poços de InGaAs confinados por InP, da figura 8.3-3.

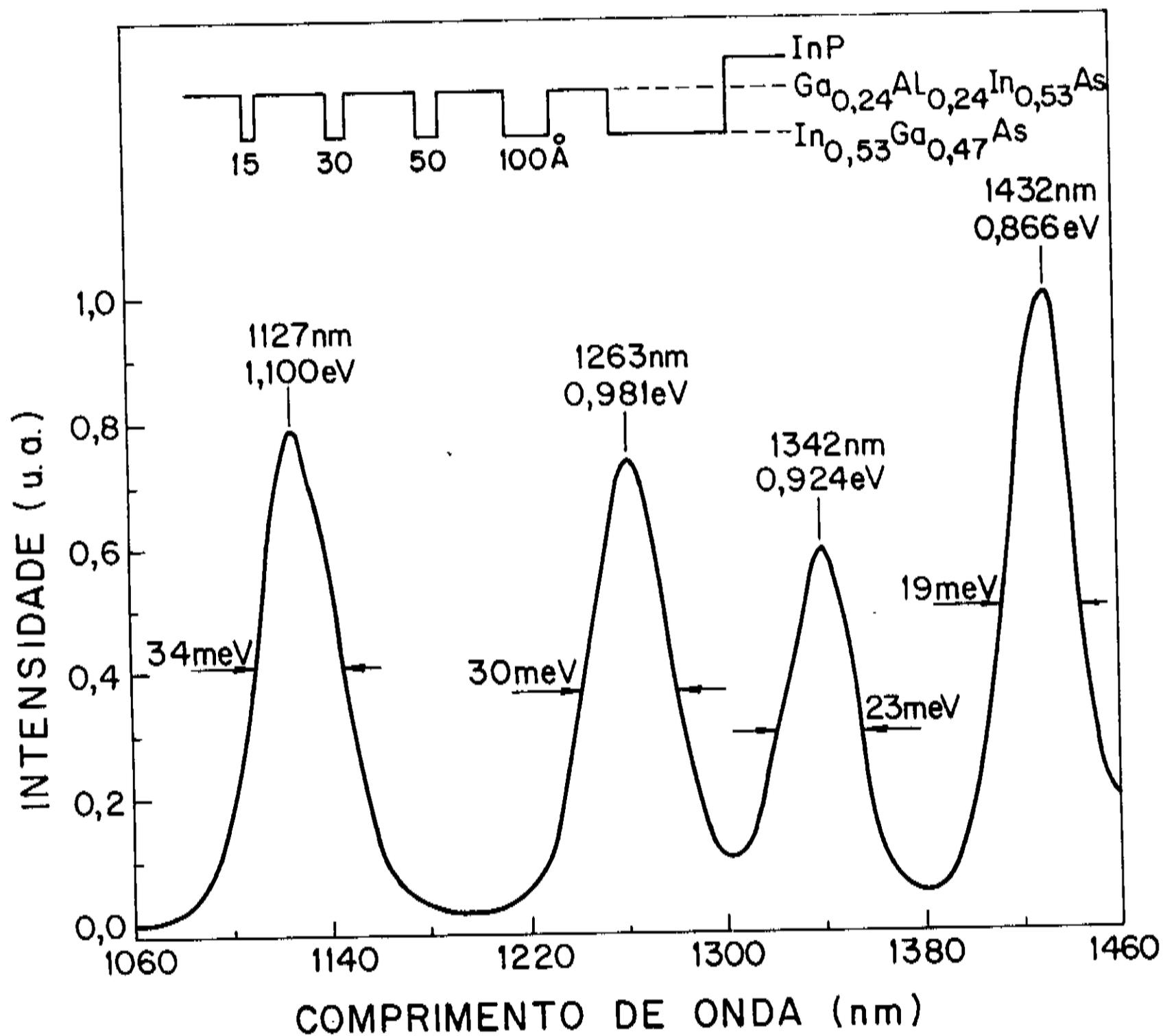


Fig. 8.4-3) Espectro de FL da amostra da Fig. 8.4-2, mostrando a emissão dos quatro poços da Fig.8.4-1.

A liga quaternária na composição $(\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As})_{0,5}$ $(\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As})_{0,5}$ tem banda proibida a 77K de 1,14 eV. As larguras dos poços pretendidas no crescimento foram de 15Å, 30Å, 50Å e 100Å. Os picos da figura 8.4-3 foram levados à figura 8.4-4

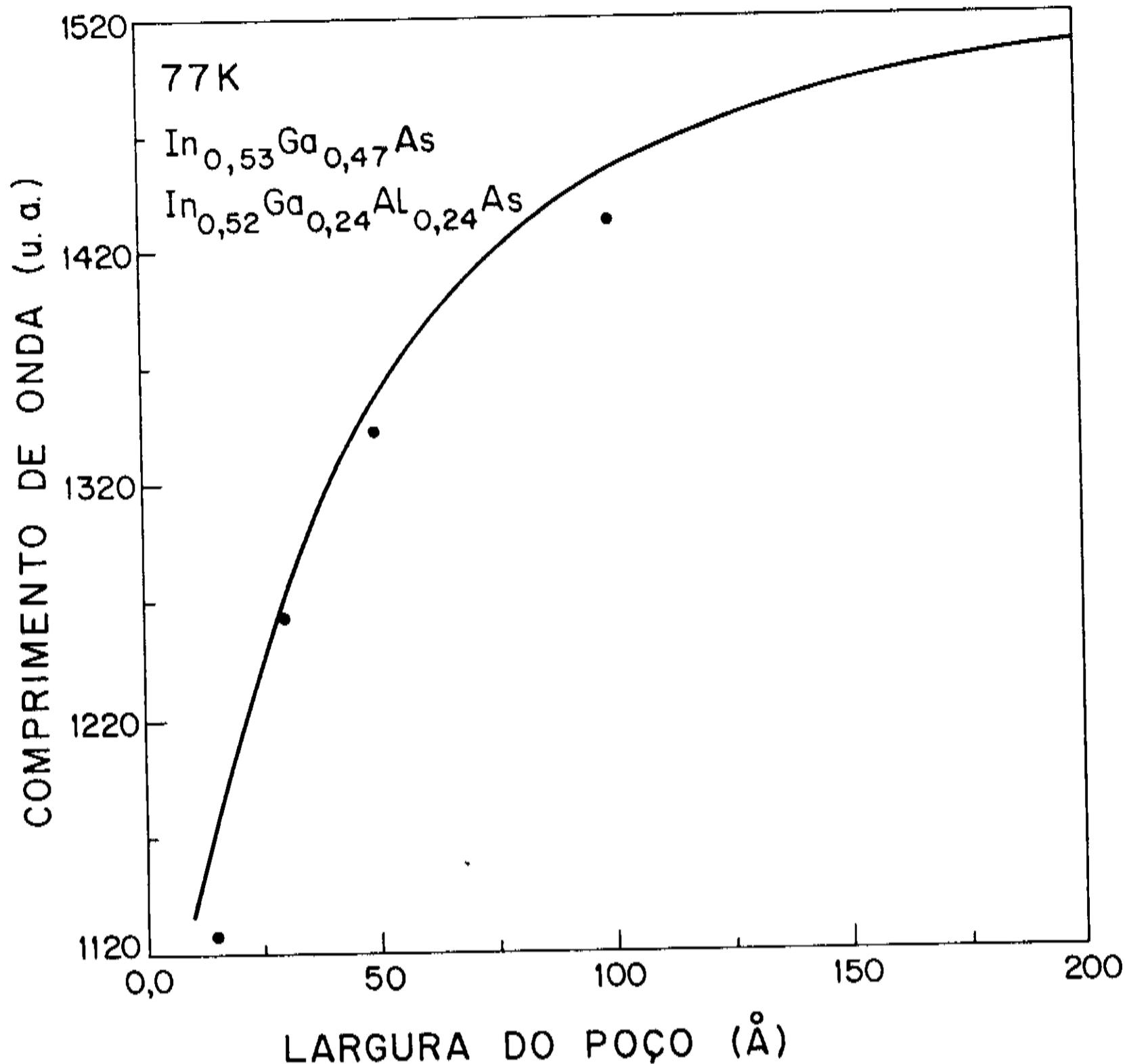


Fig. 8.4-4) Picos de emissão de FL da Fig. 8.4-3 colocados numa curva $\lambda \times L_z$ considerando as larguras dadas pelo crescimento. A linha sólida indica o cálculo para poços retangulares.

e mostra como se ajustam os picos de FL com a curva $\lambda \times L_z$ para poços retangulares desses materiais. Nota-se, neste caso, uma tendência dos pontos experimentais para altas energias com relação à curva teórica.

Não podemos, entretanto, por motivos semelhantes aos dos poços de InGaAs/InP, concluir diretamente que os poços são graduais e calcular uma gradualidade. Como nos poços de InGaAs/InP, o material do poço está sujeito a variações de composição e, conseqüentemente a tensões ou compressões, que podem contribuir para um desvio da banda proibida do InGaAs para maiores ou menores

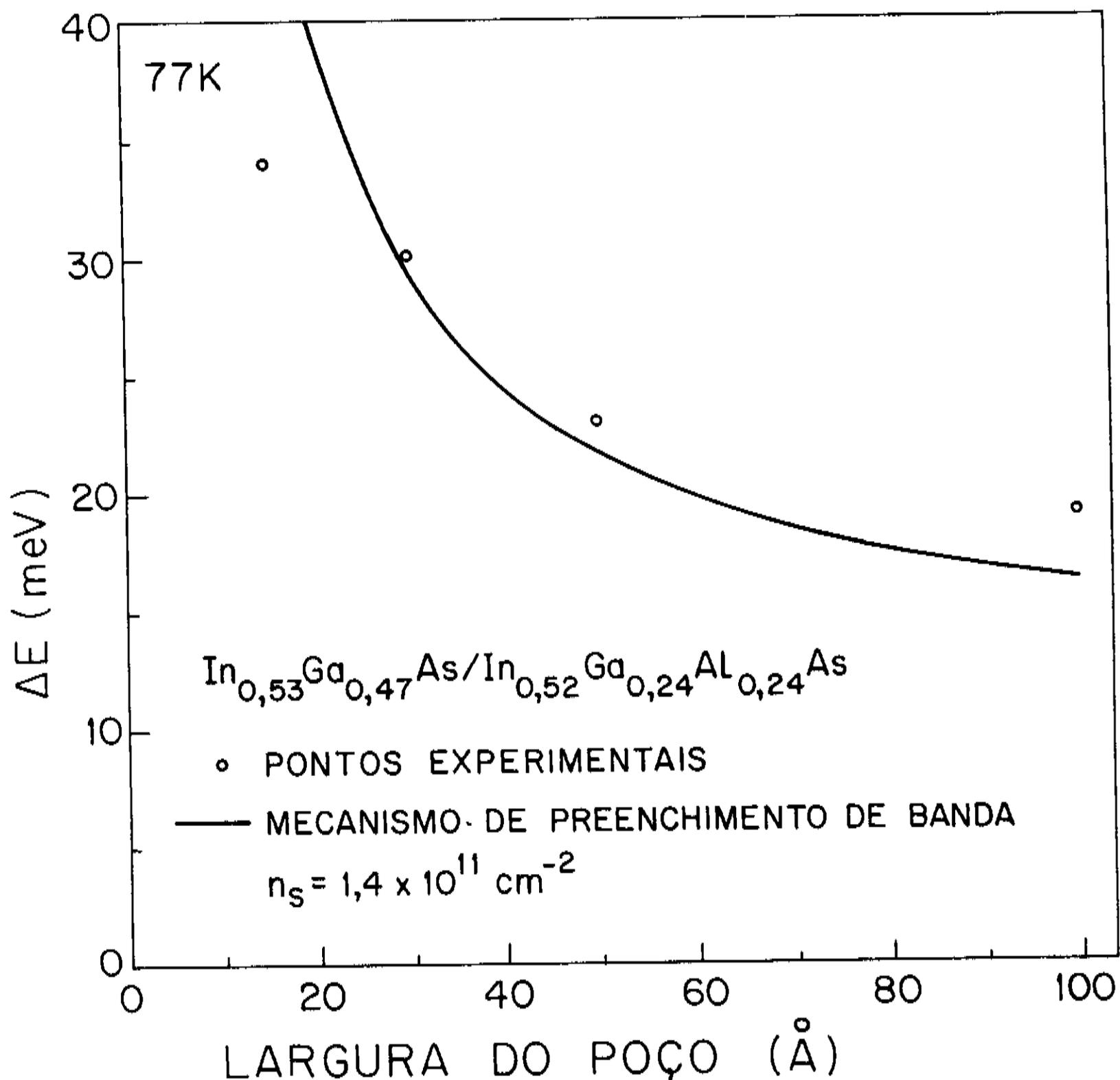


Fig. 8.4-5) Largura do pico de FL em função de L_z para a estrutura esquematizada na Fig. 8.4-1, com FL na Fig. 8.4-3. A linha cheia indica cálculos de alargamento do pico pelo mecanismo de preenchimento de banda.

O comportamento da largura a meia altura dos picos de FL é mostrado na figura 8.4-5. Podemos ver que a variação é melhor explicada por mecanismos de preenchimento de banda⁽¹⁰³⁾, para uma densidade superficial de cargas de $1,4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ou, subtraindo a energia térmica, a $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, correspondendo a $n = 3,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Neste caso, embora deva haver também a contribuição da variação de composição das ligas, como a dopagem residual do quaternário é sempre alta o mecanismo de preenchimento de banda é esperado ser o predominante.

INTERDIFUSÃO DE Ga-In INDUZIDA POR DOPANTE E TEMPERATURA

9.1) Estruturas pseudomórficas de InGaAs/GaAs.

As estruturas pseudomórficas de $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}/\text{GaAs}$ apresentam certas propriedades que despertam o interesse no seu estudo. Quando a camada de InGaAs é muito fina, abaixo da espessura crítica⁽⁴⁰⁾, ela cresce comensurada com o GaAs. Tem seu parâmetro de rede no plano x-y ajustado (comprimido) ao do GaAs e tensionado (expandido) na direção z de crescimento. Nestas condições, ela cresce com muito boa qualidade, sem deslocamentos, que começam a aparecer em grande número acima da espessura crítica. Para $x \approx 0,2$, a espessura crítica é maior que 100Å e a energia da banda proibida está em torno de 1,12eV (1100nm), podendo ser controlada simultaneamente pela composição da camada tensionada, pela própria tensão decorrente desta composição (ver equações 4.7-1 a 4.7-5 da seção 4.7 do capítulo 4) e pela espessura desta camada que vai determinar os níveis quânticos possíveis. Essas heteroestruturas tensionadas podem substituir a liga quaternária de InGaAsP crescido sobre InP nesta região, com a vantagem de formar uma barreira maior com o GaAs na banda de condução ($\Delta E_c/\Delta E_g = 0,7$)⁽⁴⁴⁾, proporcionando um melhor confinamento de elétrons. Além disso, esses materiais não apresentam a recombinação Auger tão fortemente presente no InGaAsP.

Uma particularidade dessas estruturas tensionadas é que, com a mudança na simetria da rede cristalina que passa de cúbica para tetragonal, a degenerescência em $k = 0$ entre as bandas de buracos leves e pesados é levantada, podendo favorecer recombinações preferencialmente polarizadas TE ou TM com relação ao guia formado pela heteroestrutura. No caso do GaAs/InGaAs/GaAs, a recombinação de mais baixa energia vai ser entre a banda de condução e a banda de valência v_1 correspondente aos buracos pesados (ver seção 4.7 do capítulo 4), favorecendo, assim, o modo $\text{TM}^{(42,49)}$. Os dispositivos feitos a partir dessas estruturas vão ter suas propriedades de polarização também modificadas de acordo com o tipo de tensão (compressão ou distensão) a que a camada está sujeita.

A partir das equações para E_g da camada tensionada (ver

equações de 4.7-1 a 4.7-5 do capítulo 4) e da solução de poços retangulares dada pela aproximação da função envelope, calculamos uma família de curvas $\lambda \times L_z$ para poços quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ confinados por GaAs com x variando de 0,18 a 0,28. Os resultados estão na figura 9.1-1 e, na figura 9.1-2, a mesma família de curvas, desta vez em função da energia ($E \times L_z$), que corresponde à transição nível 1 do elétron - nível 1 do buraco pesado, todas para a temperatura de 77K.

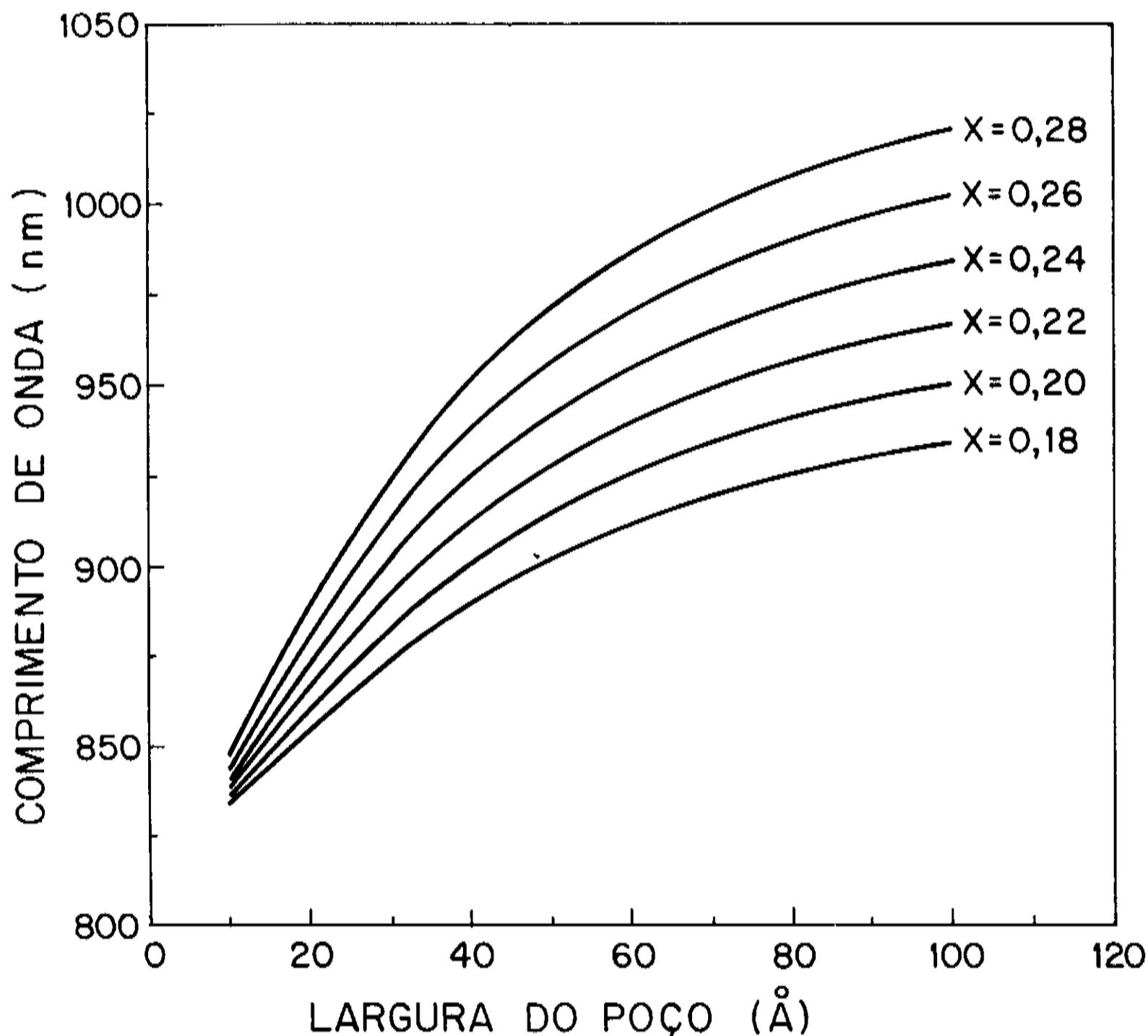


Fig. 9.1-1: Curvas $\lambda \times L_z$ calculadas para temperatura de 77K para poços retangulares tensionados de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ confinados por GaAs para vários valores de x .

9.2) Interdifusão In-Ga ativada por difusão de Zn e tratamento térmico.

Já é sabido que difusão profunda de impurezas, em particular de Zn, em dispositivos com estruturas de faixa provoca uma

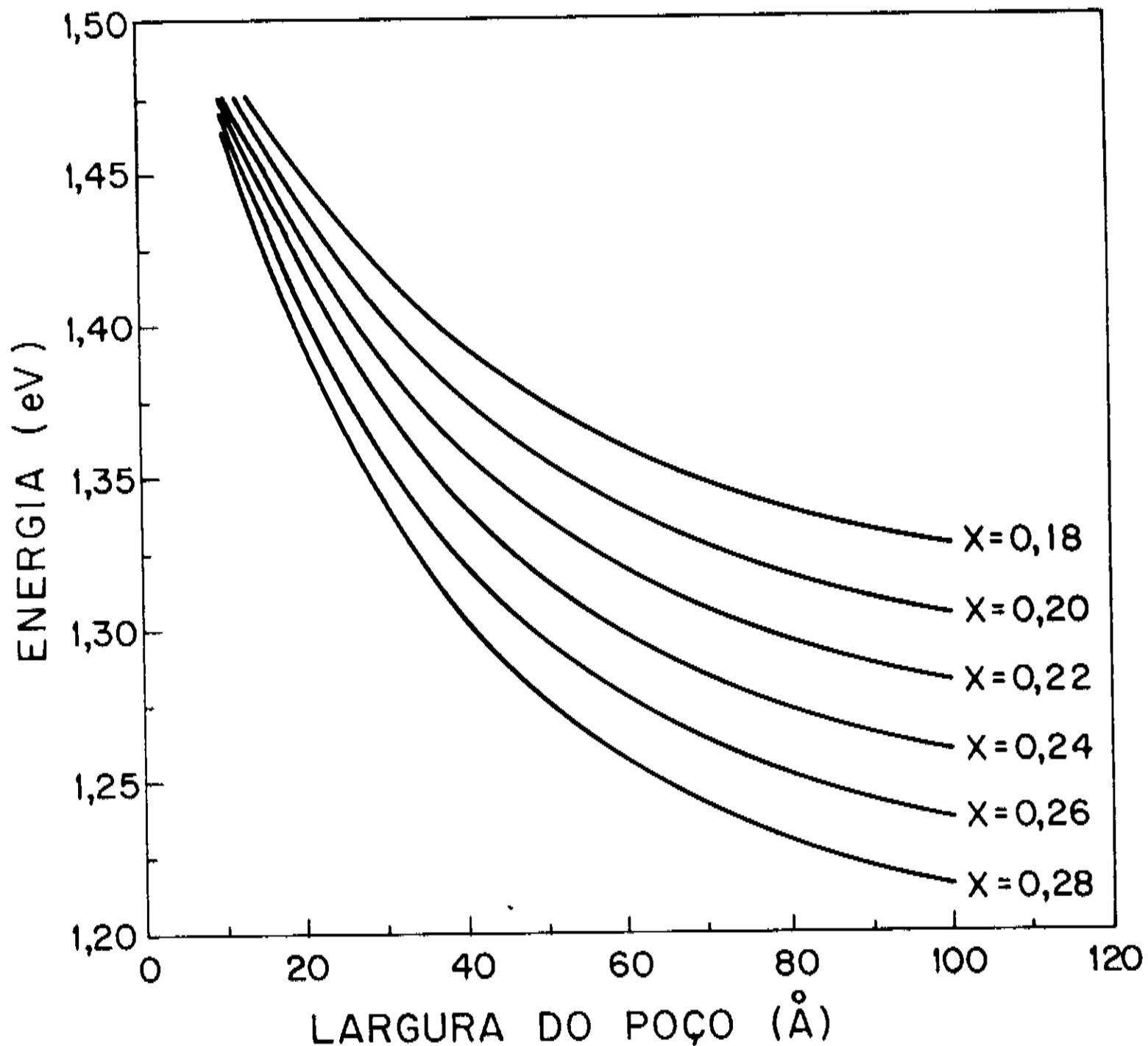


Fig. 9.1-2: Curvas $E \times L_z$ correspondentes às da Fig. 9.1-1.

variação lateral de índice de refração⁽¹⁰⁹⁾ entre as faixas difundidas e as não difundidas. Há, portanto, grande interesse no estudo dos efeitos da difusão em estruturas para aplicação em guias de onda passivos e lasers⁽¹¹⁰⁾, entre outros.

O efeito da desordem provocada pela difusão de Zn e acelerada por tratamento térmico é estudado aqui utilizando-se as propriedades de poços quânticos. A alteração nos níveis dos poços causada pela gradualidade, consequência da interdifusão In-Ga induzida pelo Zn e por temperatura, é medida por fotoluminescência e o comprimento de difusão L_D é obtido. A figura 9.2-1 mostra a variação observada no pico de FL ($h\nu - h\nu_0$) antes e depois da interdifusão. A interdifusão In-Ga, resultante de uma fuga de In em direção às interfaces e consequente entrada de Ga para dentro do poço, vai tornar o perfil de In gradual, sendo este perfil descrito pela

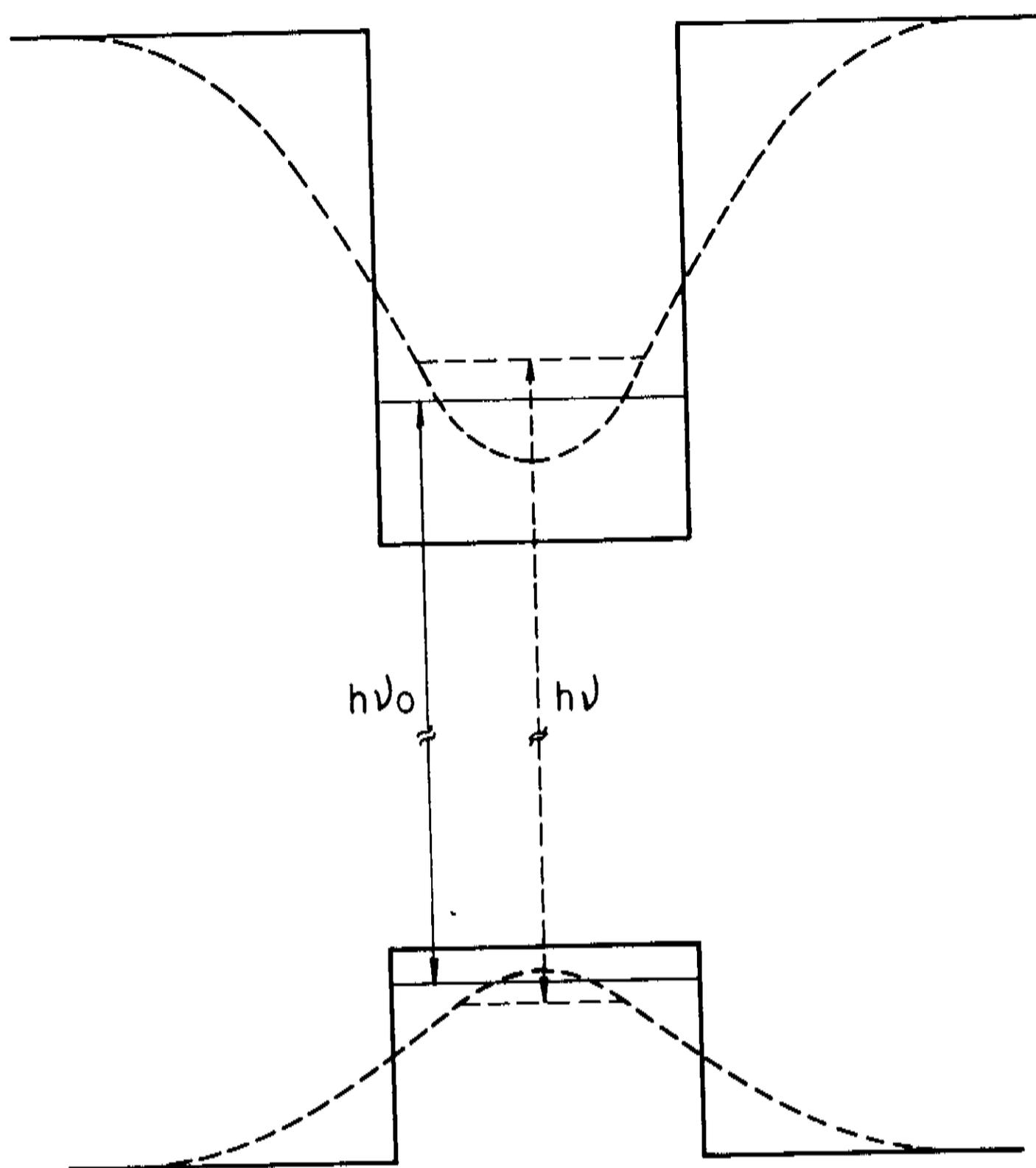


Fig. 9.2-1: Variação na energia de emissão entre os picos de fotoluminescência correspondentes à recombinação E_{ip} observada em poços quânticos de InGaAs/GaAs antes e depois da interdifusão Ga-In.

combinação de funções erro como descrito na seção 4.7 do capítulo 4, equação 4.7-6.

Alguns trabalhos a respeito de interdifusão Ga-Al em poços quânticos de GaAs/GaAlAs provocada por temperatura^(89,111) ou difusão de dopantes⁽¹¹⁰⁾ já foram publicados, assim como para interdifusão In-Ga em estruturas pseudomórficas por tratamento térmico⁽⁴⁵⁾. Os resultados aqui apresentados para interdifusão induzida por difusão de Zn na camada confinante e temperatura são, no entanto, originais, tendo sido em parte apresentados e

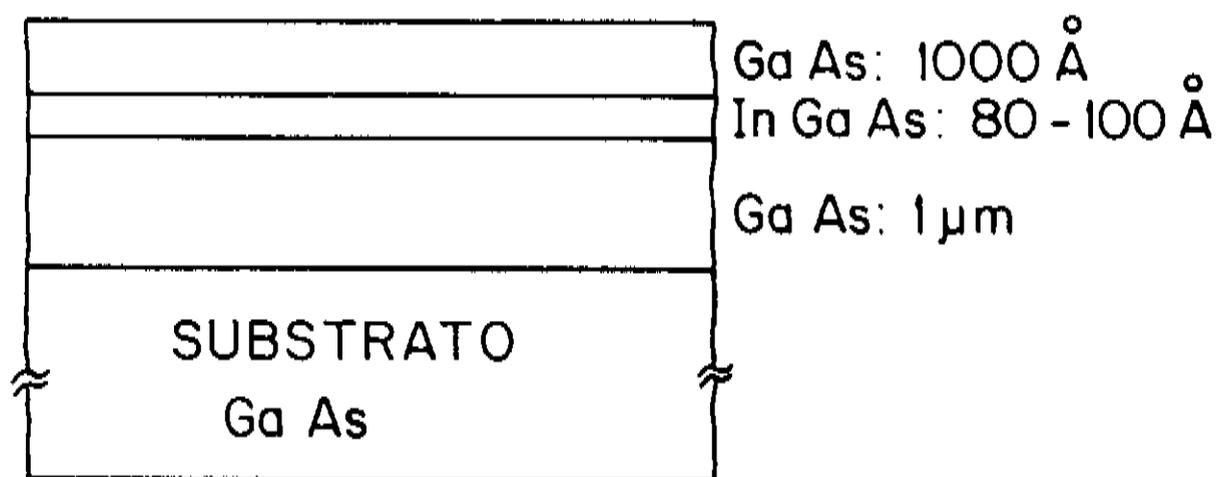


Fig. 9.2-2: Diagrama esquemático das estruturas de InGaAs/GaAs.

As amostras aqui estudadas foram crescidas por MOVPE e têm a estrutura esquematizada na figura 9.2-2, constando de uma camada de InGaAs de 80 ou 100Å confinada por duas de GaAs onde a última camada confinante tem aproximadamente 1000Å de espessura. Pela superfície desta camada foram feitas difusões muito rasas de Zn. A profundidade de cada difusão foi estimada a partir da medida da resistividade de folha na camada de GaAs após a difusão, ajustando-a a curvas de calibrações feitas em camadas espessas⁽¹¹³⁾. Após a difusão, foi feito tratamento térmico a 785°C por 10 min no reator de MOVPE com a finalidade de induzir a interdifusão.

A composição x do ternário foi calibrada por FL em crescimentos de camadas espessas, assim como a velocidade de crescimento. A partir do L_z da camada tensionada dado pelos parâmetros do crescimento e de medidas de FL a 77K nas amostras como crescidas, antes da difusão, foi ajustada a composição x do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ levando o pico de FL de cada uma delas às curvas das figuras 9.1-1 e 9.1-2, considerando-se os poços inicialmente retangulares.

A figura 9.2-3 mostra espectros de FL de um poço de InGaAs de 80Å com 24% de In, antes e depois do tratamento térmico. Não foi feita difusão de Zn neste caso. A figura 9.2-4 mostra os espectros de FL para um poço de 100Å de InGaAs com 23% de In nas várias etapas: da amostra como crescida, depois de uma difusão de 600Å e depois do tratamento térmico. Pode-se notar que apenas a

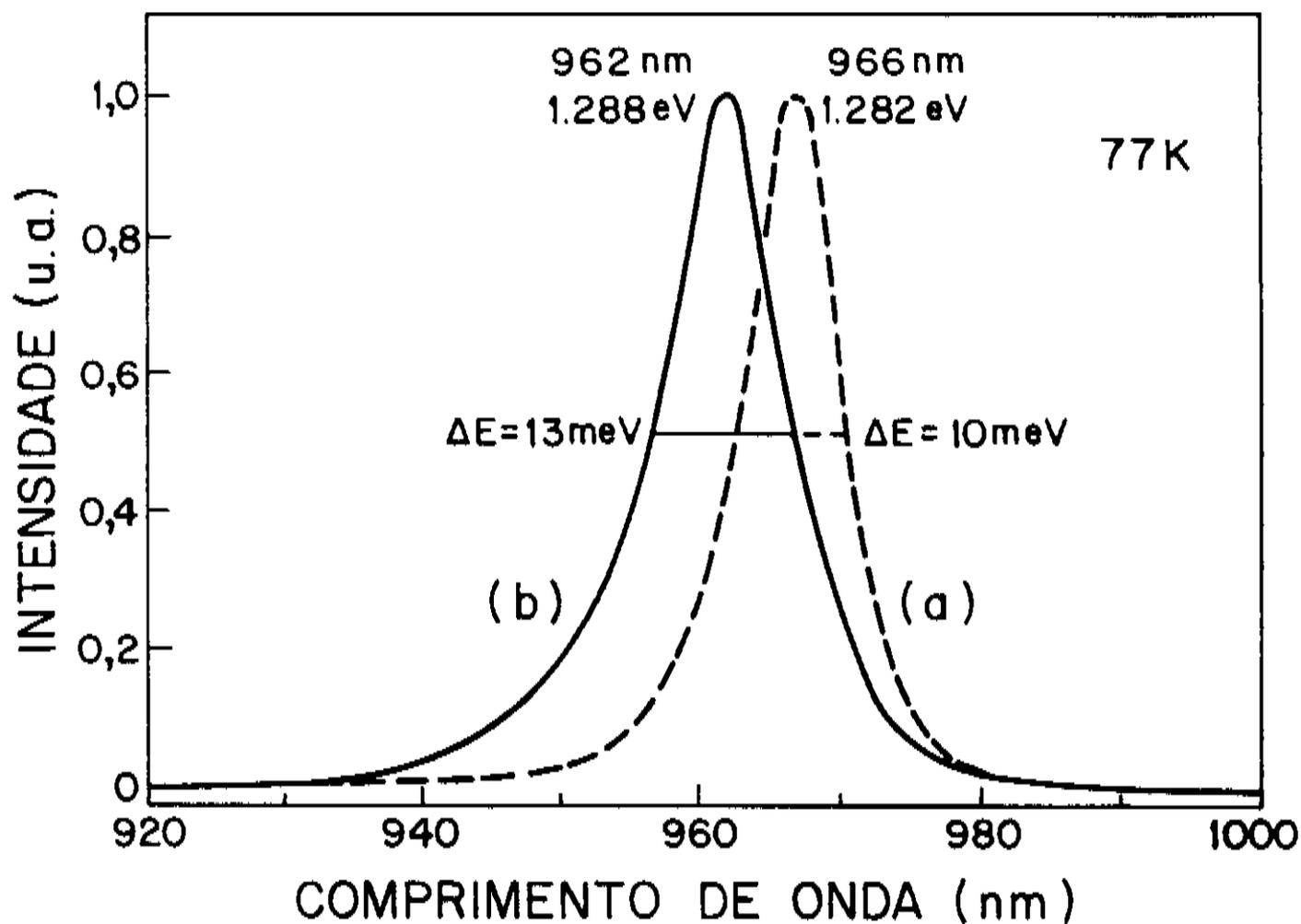


Fig. 9.2-3: Espectro de FL de um poço quântico de 80Å de $\text{In}_{0,29}\text{Ga}_{0,77}\text{As}/\text{GaAs}$ antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 785°C por 10 min.

difusão muda pouco a posição do pico. Como pode ser observado, há um pequeno desvio do pico para baixas energias, que pode ser interpretado de duas maneiras: (i) efeito Stark devido à presença da junção p-n próxima do poço, (ii) relaxação da rede parcialmente acomodada pela geração de defeitos. O pequeno aumento de ΔE indica um aumento da dopagem mas, como não foi observada variação na intensidade do pico após a difusão, consideramos o caso (i) predominante⁽¹¹⁸⁾. A figura 9.2-5 mostra espectros de um poço de InGaAs de 100Å com 24% de In como crescido e após difusão de Zn de 300Å e tratamento térmico.

Nota-se, dos espectros mostrados acima, que uma grande diferença entre os picos de FL ocorre após a difusão seguida do tratamento térmico. Passamos, então, a calcular o comprimento de difusão (L_D) e o coeficiente de difusão D , onde $L_D = \sqrt{Dt}$, para a interdifusão In-Ga nas amostras das figuras 9.2-3 a 9.2-5.

O comprimento de difusão L_D é calculado diretamente da diferença em energia dos picos de FL da amostra como crescida e da mesma amostra após interdifusão In-Ga induzida por difusão de Zn e

tratamento térmico. O método utilizado para cálculo de gradualidade devida à interdifusão é o mesmo descrito no capítulo 4, onde L_D é ajustado para se obter a nova energia de transição ($h\nu$) do poço após difusão e tratamento térmico medida por FL.

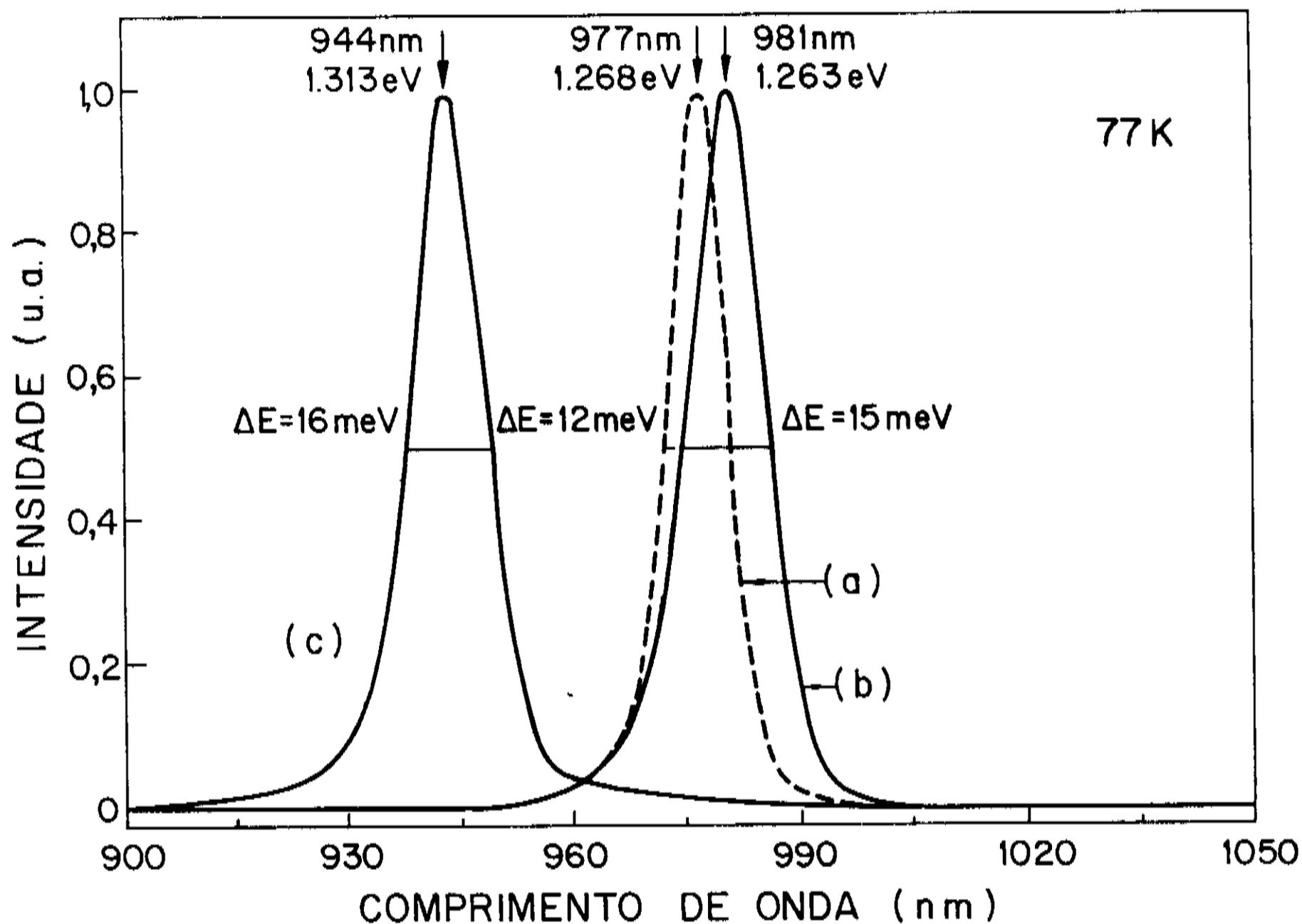


Fig. 9.2-4: Espectro de FL de um poço quântico de 100Å de $\text{In}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}/\text{GaAs}$ como crescido (a), após difusão de Zn de 600Å de profundidade (b) e após difusão e tratamento térmico (c).

O perfil utilizado neste caso é descrito pela combinação de funções erro desde que, como já havia sido mencionado, ela descreve bem interdifusões de elementos numa camada confinada⁽⁷⁷⁾. O L_D encontrado para a amostra da figura 9.2-4 foi de 25Å e para a amostra da Fig. 9.2-5 foi de 18Å, sendo L_D menor para a difusão mais rasa (menor concentração de Zn no poço), como esperado. A tabela 9.2-1 mostra os valores obtidos para o coeficiente de difusão D relacionados à profundidade difundida.

A figura 9.2-6 mostra, na linha contínua, o perfil do poço

retangular do qual partimos (correspondente ao espectro a), o perfil de In obtido (em linha pontilhada) e a forma do poço de potencial após difusão de Zn e tratamento térmico (em linha tracejada) para a amostra da figura 9.2-4. Pode-se notar a diminuição na concentração de In no fundo do poço, de 0,23 para

Tabela 9.2-1: Resultados obtidos para o coeficiente de interdifusão In-Ga, variando-se a profundidade de Zn difundido.

x	L_z (Å)	prof. de Zn difundida (Å)	$\Delta h\nu$ (meV)	L_D (Å)	D (cm^2/s)
0,24	80	-	6	3	$1,5 \times 10^{-18}$
0,24	100	300	33	18	$5,4 \times 10^{-17}$
0,23	100	600	50	25	$1,04 \times 10^{-16}$

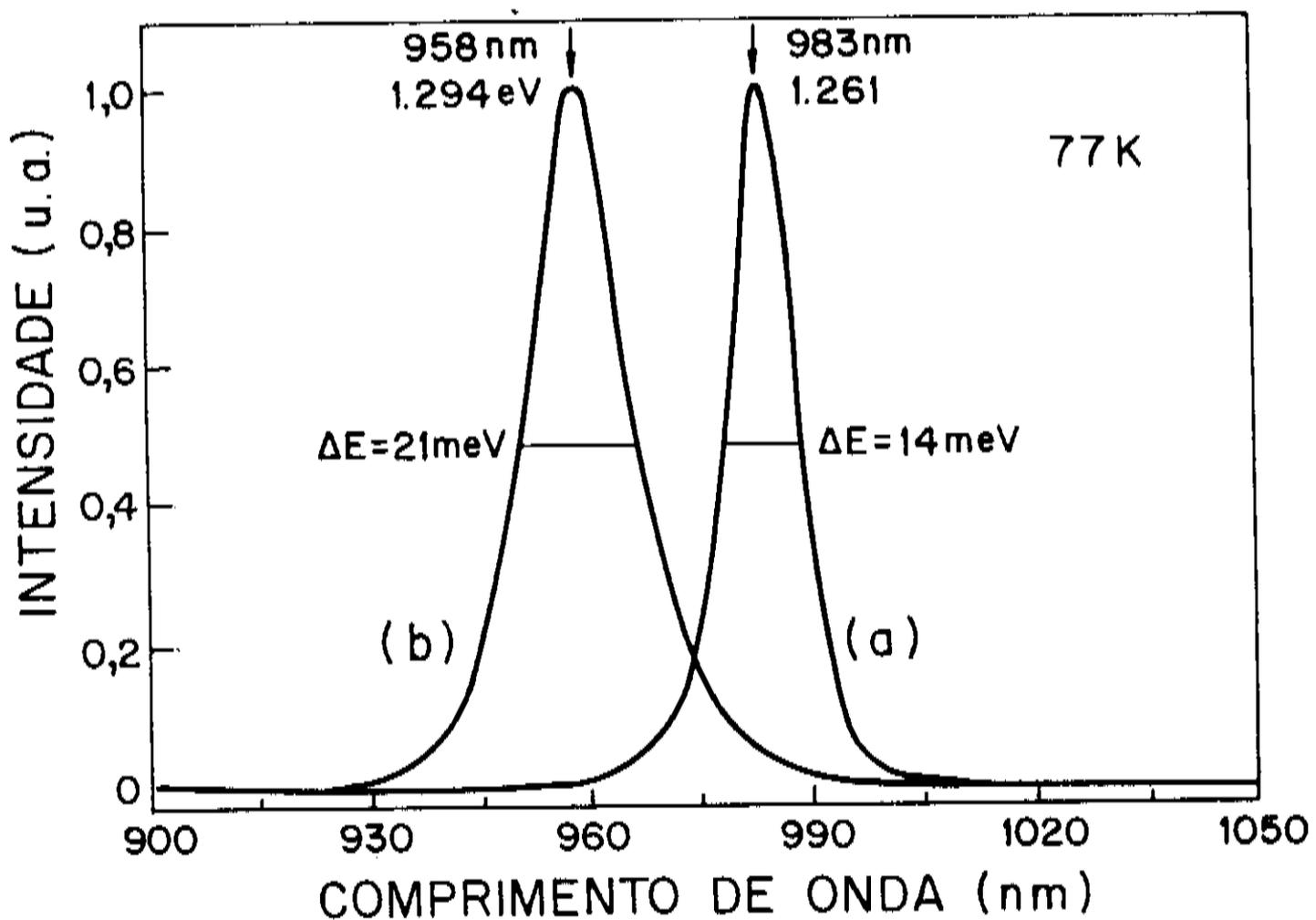


Fig. 9.2-5: Espectro de FL de um poço quântico de 100 Å de $\text{In}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}/\text{GaAs}$ como crescido (a) e após difusão de Zn de 300 Å e tratamento térmico.

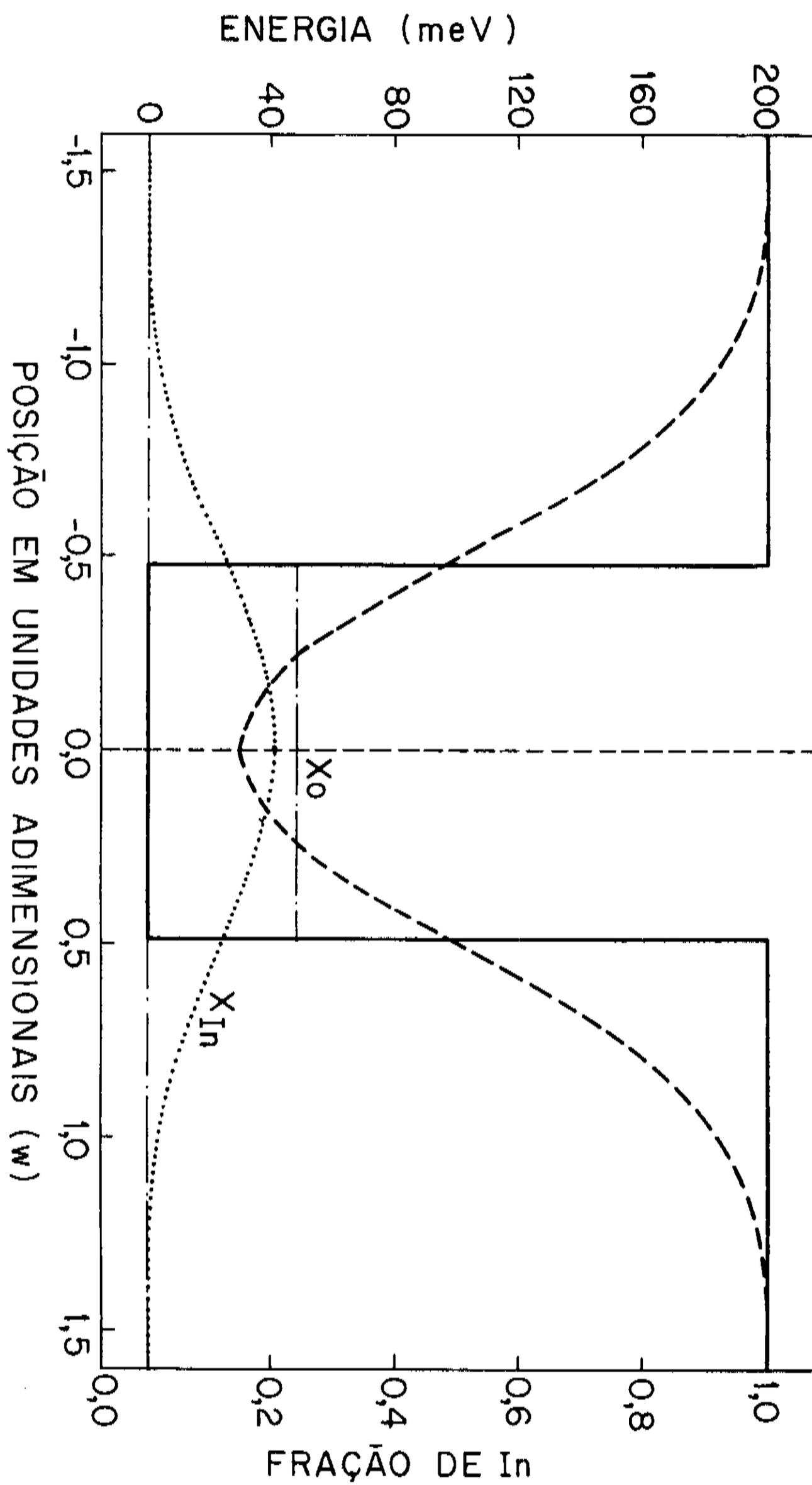


Fig. 9.2-6: Perfil de In e perfil de potencial do poço da Fig. 9.2-4 da amostra como crescida (em linha cheia) e depois da difusão de Zn de 600Å e tratamento térmico (em linhas tracejadas).

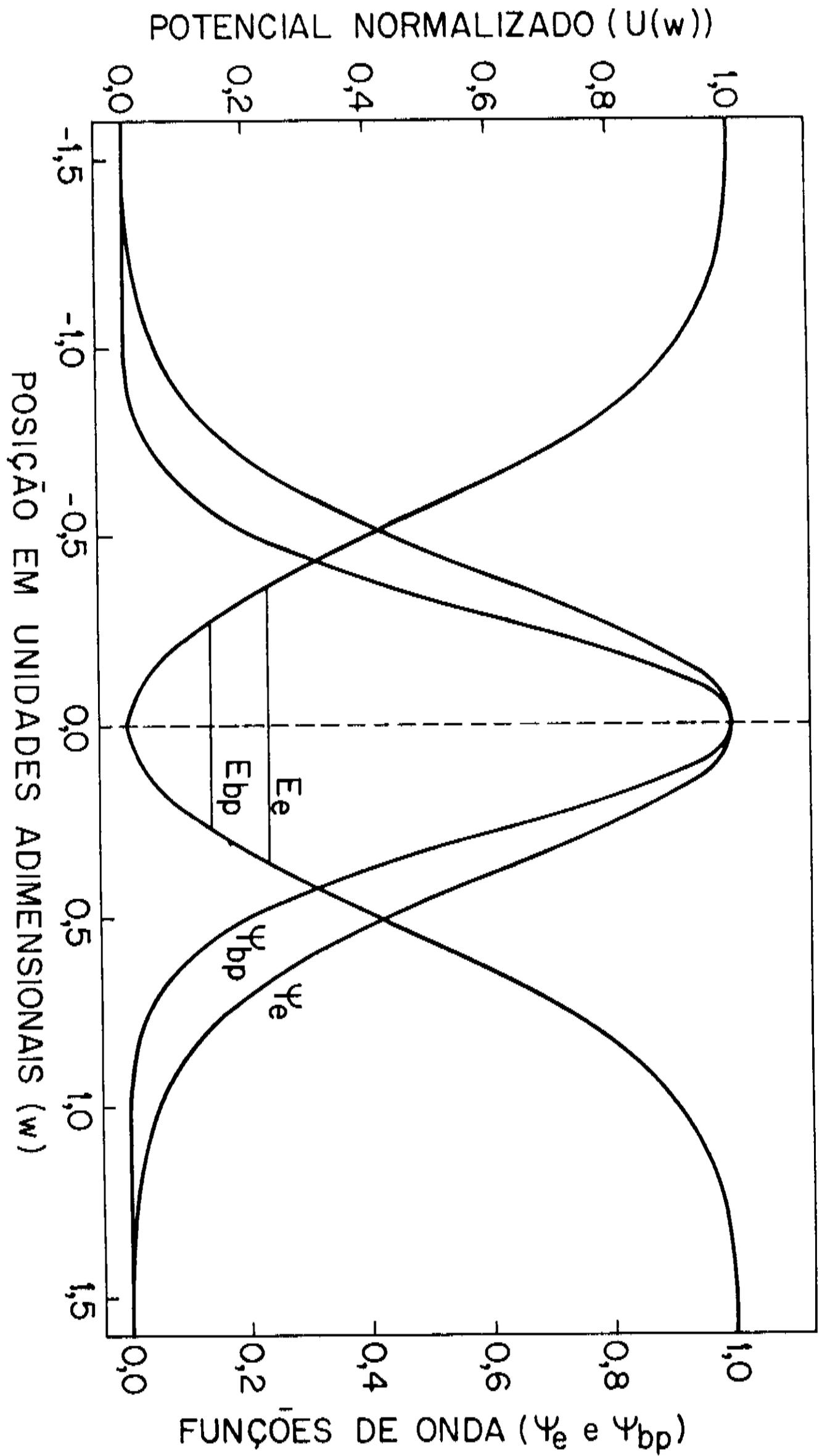


Fig. 9.2-7: Níveis de energia e funções de onda para o elétron (E_e , Ψ_e) e para o buraco pesado (E_{bp} , Ψ_{bp}) dentro do poço de potencial correspondente à Fig. 9.2-6.

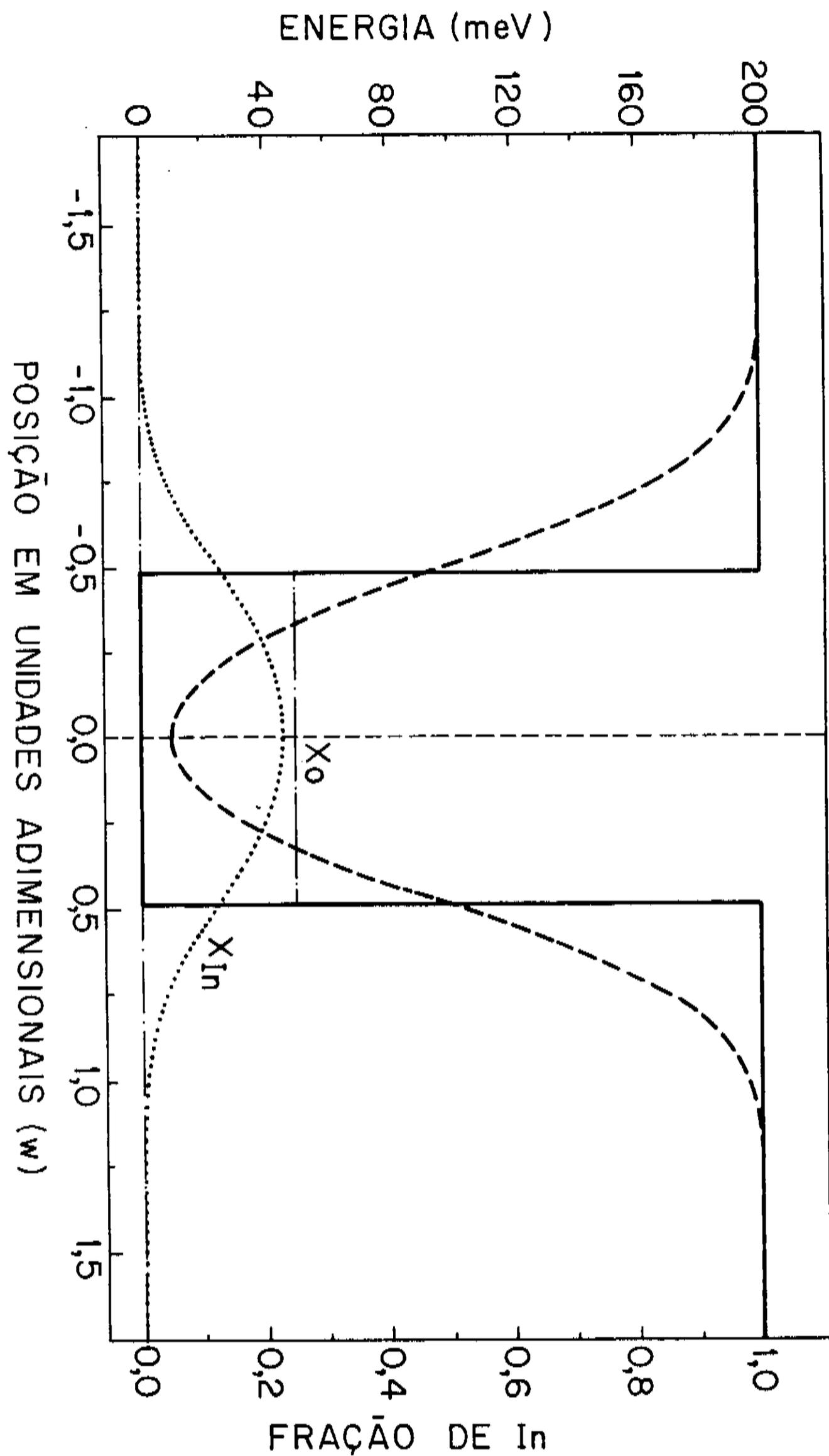


Fig. 9.2-8: Perfil de In e perfil de potencial do poço da Fig. 9.2-5 da amostra como crescida (em linha cheia) e depois da difusão de Zn de 300Å e tratamento térmico (em linhas tracejadas).

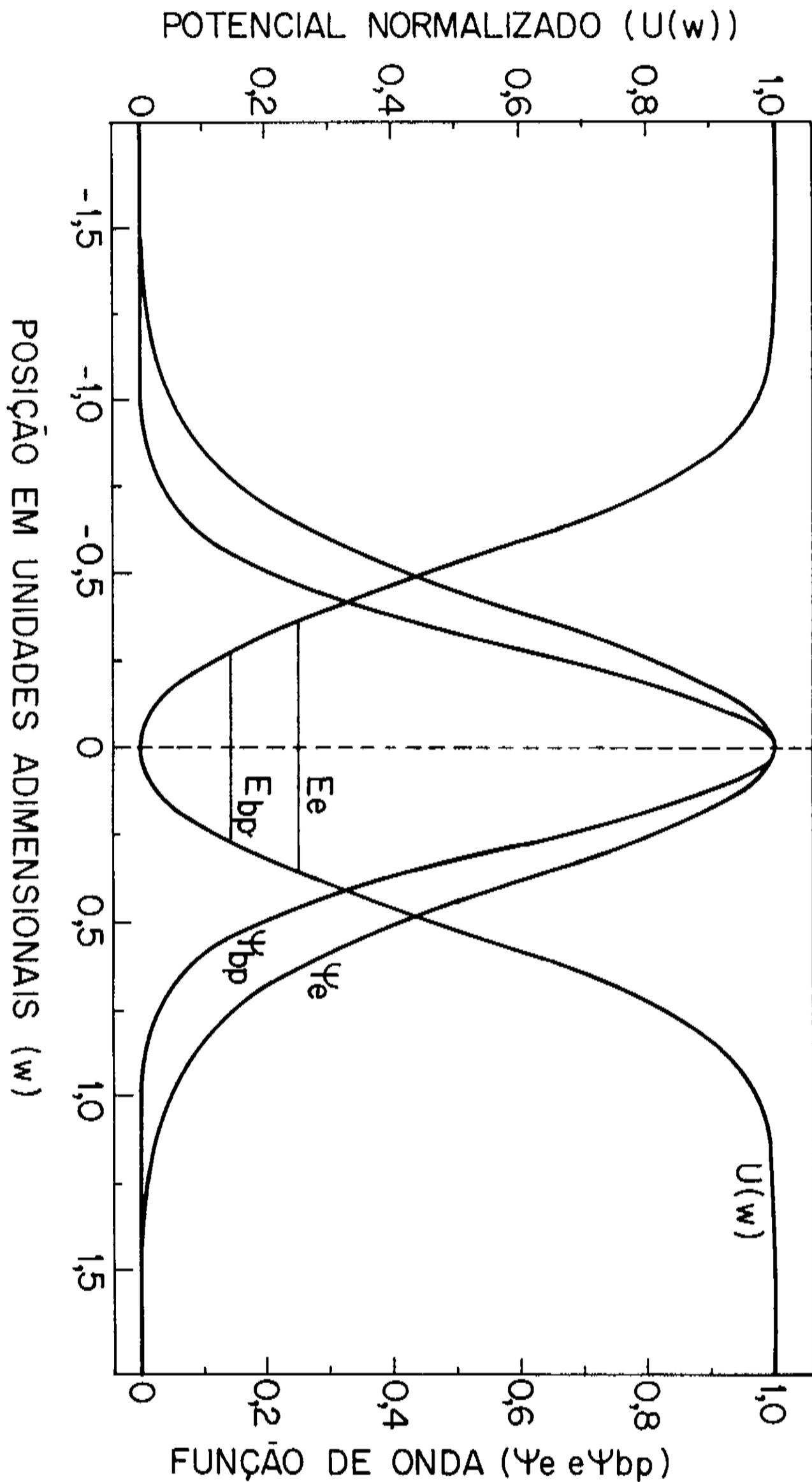


Fig. 9.2-9: Níveis de energia e funções de onda para o elétron (E_e , Ψ_e) e para o buraco pesado (E_{bp} , Ψ_{bp}) dentro do poço de potencial correspondente à Fig. 9.2-8.

0,20. A mudança no perfil do poço vai alterar sua largura efetiva, medida a meia altura da barreira, que passa de 100 para 113Å. As curvas de potencial estão normalizadas a 1 na barreira (GaAs) como foram utilizadas para a solução numérica da equação de Schroedinger adimensional.

A figura 9.2-7 mostra as funções de onda também normalizadas a 1 no centro do poço, para o elétron (Ψ_e) e para o buraco pesado (Ψ_{bp}) no poço de potencial deformado pela interdifusão In-Ga. Mostra também os níveis de energia normalizados a 1. Como todas as curvas estão normalizadas a 1, tanto para o elétron como para o buraco, podem ser, elétrons e buracos, representados na mesma figura.

Resultados similares se encontram nas figuras 9.2-8 e 9.2-9 para a amostra da figura 9.2-5. Neste caso, como a difusão foi mais rasa e, conseqüentemente, o L_D menor, o In diminui em menor proporção dentro do poço, passando de 0,24 para 0,23. O L_z neste caso passa de 100 a 103Å.

Em publicações recentes⁽¹¹³⁾ foi mostrado que a energia de ativação para o processo de interdifusão térmica induzida por difusão do dopante Zn é similar à de poços formados por camadas não dopadas⁽⁴⁵⁾ e tem um valor pequeno (2,23 eV), consistente com o mecanismo intersticial-substitucional proposto por Gösele e Morehead⁽¹¹⁴⁾. Neste modelo, a interdifusão In-Ga induzida por Zn se deve a um mecanismo onde o Zn intersticial se move para o sítio de um cation (Ga ou In), arrancando-o e gerando um cation intersticial:



onde i e III referem-se respectivamente a elementos intersticiais e sítios na sub-rede de cation e h é um buraco. O In intersticial, assim como o Ga, move-se rapidamente do poço para a barreira de GaAs e desloca átomos de sua rede pela seguinte reação:



Por este modelo, um aumento na concentração de Zn vai contribuir para um aumento na interdifusão, aumentando a gradualidade dos poços e diminuindo a concentração inicial de In no fundo do poço.

Este trabalho foi todo desenvolvido dentro de um grupo de dispositivos optoeletrônicos de um centro de pesquisa e desenvolvimento de telecomunicações. Nosso objetivo era criar métodos relativamente rápidos e fáceis para a caracterização de materiais semicondutores III-V e suas ligas com a finalidade de otimizá-los para a aplicação em dispositivos. O grande número de amostras e as diferentes técnicas de crescimento disponíveis permitiram-nos fazer um estudo sistemático de diversas propriedades dos materiais e heteroestruturas. Duas delas foram apresentadas neste trabalho por serem de grande interesse para Física de Semicondutores e de Dispositivos:

- 1) Medidas de descontinuidade de bandas em heterojunções isotipo.
- 2) Propriedades ópticas de poços quânticos crescidos por MOVPE.

As medidas de descontinuidade de bandas em heterojunções (HJs) isotipo foram feitas em HJs de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ para x variando entre 0 e 0,21, mantendo-se y em torno de 0,42, e também em HJs de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$.

Tais medidas foram realizadas a partir do perfil da concentração de portadores, obtido por nós pela primeira vez em heterojunções pela técnica de C-V eletroquímico^(11,12). Também pela primeira vez essas medidas foram feitas variando-se a fração de Al da camada de banda proibida menor.

Nossas medidas para $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$ mostraram uma relação $\Delta E_c/\Delta E_v \cong 0,6$, de acordo com os resultados mais recentemente publicados para GaAs/GaAlAs que foram propostos por Miller e colaboradores⁽¹⁰⁾. Valores próximos já haviam sido anteriormente publicados por Kroemer e outros⁽⁹⁾. Não observamos mudança deste valor quando se acrescentou Al na camada de banda proibida menor, até a composição de 21% de Al no GaAlAs desta camada.

Para a heterojunção $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$, o valor encontrado de $\Delta E_c/\Delta E_g = 0,36$ está muito próximo a 0,39 obtido por Forrest e colaboradores⁽¹⁹⁾ e a 0,41 obtido por Lang e outros⁽¹¹⁵⁾.

A caracterização por fotoluminescência (FL) de poços quânticos crescidos num reator MOVPE "feito em casa" foi feita através de medidas sistemáticas em vários crescimentos, cada um com uma série de 4 ou 5 poços de larguras diferentes. Os poços eram de GaAs confinados por camadas de GaAlAs com a composição de Al constante num mesmo crescimento mas variando de um crescimento para outro.

Utilizando a aproximação da função envelope foram calculadas as curvas teóricas $\lambda \times L_z$ para a recombinação entre os níveis de mais baixa energia dos poços, E_{1p} : nível 1 do elétron - nível 1 do buraco pesado, em poços retangulares com interfaces perfeitamente abruptas, para as diferentes composições da camada confinante.

A partir de medidas de FL foram construídas as curvas experimentais $\lambda \times L_z$ com os picos de FL medidos e com os L_z conhecidos pela relação $L_z = v \times t$. A velocidade v foi extrapolada de medidas de camadas espessas e t foi o tempo de crescimento de cada poço. A partir do afastamento da curva experimental com relação à teórica foi feito o ajuste do valor da gradualidade G que melhor representasse a curva experimental. O cálculo foi feito resolvendo-se a equação de Schroedinger por métodos numéricos.

Os resultados obtidos mostraram uma dependência de G com a fração de Al na barreira, sendo desprezível para composições de Al até 25%, chegando a 15Å para 37% e a 20Å para 41%. Foi verificado, portanto, que os tempos de escoamento do Al da barreira após o fechamento das válvulas e de recuperação da composição de Al na barreira após a abertura das mesmas não são zero mas desprezíveis para barreiras baixas (com pouco Al), tornando-se significativos para composições de Al acima de 35%.

A gradualidade G obtida desse ajuste foi verificada ser a que resulta num desvio médio quadrático mínimo dentro do intervalo $G \pm 2\text{Å}$. Portanto, as medidas de FL, que são muito precisas na determinação dos níveis, e os cálculos para ajuste de G dão resultados para a gradualidade com desvio muito pequeno. Essa resolução não é alcançada por nenhuma outra técnica de medida direta de perfil, como Espectroscopia de Elétrons Auger ou Espectroscopia de Massa de Ions Secundários. Das medidas de velocidade média de crescimento apresentadas nesse trabalho verificou-se que o maior desvio entre a velocidade nominal e a medida foi de 7%, acarretando uma incerteza de $\pm 5\text{Å}$ na determinação de G . Portanto, a incerteza na velocidade de crescimento, ou em

L_z , é a que pode resultar no maior erro em nossos cálculos de gradualidade.

Obtivemos ainda informações a respeito do controle e repetibilidade da velocidade de crescimento e uniformidade da amostra. A uniformidade de espessura ao longo de uma amostra de 1" foi encontrada ser melhor que $\pm 4,5\%$ em torno do valor esperado, justificável para um reator a pressão atmosférica sem rotação do substrato. Os melhores reatores mostram uma variação de $\pm 2\%$ em 2".

A análise da largura do pico de FL em função da largura do poço mostra o preenchimento de bandas como mecanismo preponderante de alargamento. Variações na largura do poço ao longo das interfaces e variações na composição, embora muito provavelmente presentes, têm seu efeito mascarado pelo primeiro.

Poços de InGaAs confinados por InP e por InGaAlAs também foram medidos, mostrando a possibilidade do reator estudado em crescer diferentes materiais. A eficiência dos poços de InGaAs/InP foi verificada ser menor que para InGaAs/InGaAlAs, confirmando que a troca de hidretos na heterojunção é menos favorável a obtenção de interfaces de boa qualidade.

Uma extensão do método numérico para cálculo de gradualidade foi feita no estudo de interdifusão Ga-In induzida por difusão de Zn e temperatura em estruturas pseudomórficas de InGaAs/GaAs. Essa difusão de In para fora do poço de InGaAs e de Ga para dentro vai resultar num poço de perfil gradual, descrito por funções erro, que são utilizadas para representar mecanismos de difusão em geral e caracterizadas por um comprimento de difusão, $L_D = \sqrt{Dt}$, onde D é o coeficiente de difusão. Da mesma forma que nos poços de GaAs, foi feito o ajuste de L_D a partir do afastamento dos picos de FL do poço como crescido e após interdifusão induzida. Os resultados obtidos para D em poços de 100Å, profundidades de difusão de Zn de 300Å e 600Å e tratamento térmico a 785°C por 10min. foram $9,5 \times 10^{-17}$ e $2,2 \times 10^{-16}$ cm²/seg. respectivamente, indicando um aumento da desordem no poço provocada pela maior proximidade do Zn difundido na camada confinante. De nosso conhecimento, nossas publicações^(112, 119) são as primeiras a respeito de desordem induzida por dopante Zn e tratamento térmico em estruturas pseudomórficas.

O resultado mais importante e original da segunda parte deste

trabalho está no fato de que, com medidas bastante acessíveis de FL a 77K e com cálculos simples para a solução numérica da Equação de Schroedinger para poços linearmente graduais, estabelecemos um método para cálculo de gradualidade de interfaces em heterojunções crescidas num reator MOVPE. Este método é mais preciso que os métodos mais conhecidos para medida direta do perfil de composição e pode ser aplicado na caracterização de interfaces de amostras crescidas em qualquer reator em desenvolvimento, fornecendo informações para se minimizar os volumes mortos e tempos de trânsito do gás nutriente dentro do reator. O método também se mostrou aplicável para poços com perfis graduais não-lineares, como os que ocorrem quando se induz desordem por difusão de Zn e tratamento térmico. Nestes casos, o ajuste do comprimento de difusão permite obter o coeficiente de interdifusão dos elementos da coluna III.

Os métodos que desenvolvemos para a caracterização das propriedades das heteroestruturas estudadas são bastante genéricos. Podemos estendê-los para outros compostos e ligas semicondutoras ainda pouco conhecidas ou investigadas.

Valores de descontinuidade de bandas em heterojunções de ligas quaternárias com base em GaSb não são bem conhecidos, embora sejam de grande interesse para aplicação em lasers e detetores de longos comprimentos de onda. As HJs dos ternários e quaternários com Alumínio, InAlAs e InGaAlAs, também tem que ser melhor investigadas. A pesquisa em soluções eletrolíticas para se realizar medidas confiáveis de perfil de portadores por C-V eletroquímico pode resultar na obtenção de informações importantes a respeito de HJs desses e outros novos materiais.

Por outro lado, o método apresentado neste trabalho para caracterização de gradualidade em heterointerfaces por caracterização óptica de poços quânticos também pode ser aplicado a qualquer reator, a outros materiais e diferentes perfis sem maiores dificuldades de cálculo ou de medida. A FL a 77K é uma ferramenta simples, rápida e de baixo custo mas muito poderosa e versátil, adaptando-se a qualquer tipo de heterojunção ou sistema.

REFERENCIAS

1. H. C. Casey and M. B. Panish, "Heterostructure Lasers", Academic Press Inc, New York, 1978.
2. T. P. Pearsall, "GaInAsP Alloy Semiconductors", John Wiley & Sons Inc., 1982.
3. F. Capasso in "Heterojunction Band Discontinuities", Eds. F. Capasso and G. Margaritondo, North-Holland, Amsterdam, 1987.
4. H. Kroemer, Proceedings of the IEEE, 70, 13, 1982.
5. P. M. Asbeck, M. F. Chang, J. A. Higgins, N. H. Sheng, G. J. Sullivan and K. Wang, IEEE Trans. Electron. Dev., 36, 2032, 1989.
6. M. C. Wu and W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett., 55, 1771, 1989.
7. H. Sakaki, IEEE J. Quantum Electron., QE-22, 1845, 1986.
8. P. Blood, Semicon. Sci. Technol, 1, 7, 1986.
9. H. Kroemer, W. Y. Chien, J. S. Harris and D. D. Edwal, Appl. Phys. Lett., 36, 295, 1980.
10. R. C. Miller, D. A. Kleinman and A. C. Gossard, Phys. Rev. B, 29, 7085, 1984.
11. M. T. Furtado, M. S. S. Loural and A. C. Sachs, J. Appl. Phys., 62, 4926, 1987.
12. M. T. Furtado, M. S. S. Loural, A. C. Sachs and P. J. Shieh, Superlattices and Microstructures, 5, 507, 1989.
13. S. R. Forrest, P. H. Schmidt, R. B. Wilson and M. L. Kaplan, Applied Phys. Lett. 45, 1119, 1984.
14. C. Kittel in "Introduction to Solid State Physics", 4.th Ed., John Wiley & Sons Inc., 1971.
15. E. Kuphal, Journal of Crystal Growth 67, 441 1984.
16. G. P. Agrawal and N. K. Dutta, "Long Wavelength Semiconductor Lasers", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1986.
17. J. P. Duchemin, J. P. Hirtz, M. Razeghi, M. Bonnet and S. D. Hersee, J. Crystal Growth, 55, 64, 1981.
18. H. Temkin, K. Alavi, W. R. Wagner, T. P. Pearsall and A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett., 845, 1983.
19. Y. Sugiyama, T. Inaia, T. Fujii, Y. Nakaia, S. Muio and S. Hiyamizu, Japan. J. Appl. Phys., 25, 1648, 1986.
20. D. Olego, T. Y. Chang, E. Silberg, E. A. Caridi and A. Pinczuk, Appl. Phys. Lett., 41, 476, 1982.
21. J. Praseuth, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1987.
J. Praseuth, J. Appl. Phys, 63, 400, 1988.

22. K. Masu, T. Mishima, S. Hiro, M. Konogai and K. Takahashi, J. Appl. Phys., 53, 7558, 1982.
23. J. S. Blakemore, "Semiconductor Statistics" Dover Publications Inc., New York, 1987.
24. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, New York, 1969.
25. J. Tersoff in "Heterojunction Band Discontinuities", Eds. F. Capasso and G. Margaritondo, North-Holland Physics Publishing Amsterdam, The Netherlands, 1987.
26. R. L. Anderson, Solid State Electronics, 5, 341, 1962.
27. S. R. Forrest in "Heterojunction Band Discontinuities", Eds. F. Capasso and G. Margaritondo, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, The Netherlands, 1987.
28. R. Dingle, Festkörperprobleme in "Advances in Solid State Physics", Ed. H. J. Queisser, 15, 21, Pergamon-Vieweg, 1975.
29. H. Kroemer and W. Y. Chien, Solid State Electron., 24, 655, 1981.
30. G. W. t'Hooft and S. Colak, Appl. Phys. Lett., 48, 1525, 1986.
31. H. Kroemer, Surf. Sci. 132, 543, 1983.
32. E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids, 1, 249, 1958.
33. G. Bastard and J. A. Brum, IEEE J. Quantum Electron., QE-22, 1625 1986.
34. G. Bastard, "Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures", Les Éditions de Physique, 1988.
35. D. J. Ben Daniel and C. B. Duke, Phys. Rev. B, 152, 683, 1966.
36. A. S. Davydov, "Quantum Mechanics", Addison Wesley Publishing Company Inc., 1968.
37. R. M. Ribeiro, Tese de Mestrado, PUC/RJ, 1989.
38. A. P. French and E. F. Taylor, "An Introduction to Quantum Physics" W. W. Norton & Company Inc., New York, 1978.
39. R. People, K. W. Wecht, K. Alavi and A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett., 43, 118, 1983.
40. T. J. Dummond, W. D. Laidig and N. G. Anderson, Appl. Phys. Lett., 46, 967, 1985.
41. P. Melman, B. Elman, C. Jagannath, E. S. Koteles, A. Silletti, and D. Dugger, Appl. Phys. Lett., 55, 1436, 1989.
42. M. S. Sartorio e P. Brosson, Rev. Bras. Fis., 10, 209, 1980.
43. F. H. Pollak and M. Cardona, Phys. Rev. B, 172, 816, 1968.
44. R. M. Kolbas, N. G. Anderson, W. G. Laidig, Y. Sin, Y. C. Lo. K. Y. Hsieh and Y. J. Yang, IEEE J. Quantum Electronics, QE-24, 1605, 1988.

45. F. Iikawa, P. Motisuke, J. A. Brum, M. A. Sacilotti, A. P. Roth and R. A. Masut, J. Crystal Growth, 93, 336, 1988.
46. G. Ji, D. Huang, U. K. Reddy, T. S. Henderson, R. Hondré and H. Morkoç, J. Appl. Phys., 62, 3366, 1987.
47. D. Gershoni and H. Temkin, J. Luminescence, 44, 381, 1989.
48. D. J. Arent, K. Deneffe, C. Van Hoof, J. De Boeck and G. Borghs, J. Appl. Phys., 66, 1739, 1989.
49. H. Asai and K. Oe, J. Appl. Phys., 54, 2052, 1983.
50. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, 1975.
51. T. Ambridge and M. M. Faktor, J. Appl. Electrochem. 4, 135, 1974.
52. T. Ambridge and M. M. Faktor, J. Appl. Electrochem. 5, 319, 1975.
53. J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover, New York, 1976.
54. A. Mooradian and H. Y. Fan, Phys. Rev. 148, 873, 1966.
55. B. Monemar in "Treatise on Materials Science and Technology", 19A, Ed. H. Herman, Academic Press Inc., 1980.
56. H. B. Bebb and E. W. Willians in "Semiconductors and Semimetals" vol. 8, Eds. K. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, 1972.
57. H. M. Manasevit and W. I. Simpson, Journal of Electrochemical Society 116, 1725, 1969.
 idem 118, 664 (1971).
 idem 122, 444 (1975).
58. D. Schmitz, G. Strauch, J. Knauf, H. Jürgensen, M. Heyen and K. Wolter, Journal of Crystal Growth, 93, 312, 1988.
59. M. A. Sacilotti e A. C. Bordeaux Rego, Rev. Bras. de Fis. Apl. e Instr., 4, 189, 1989.
60. J. Decobert, L. K. Horiuchi, M. S. S. Loural, A. C. Lamas and M. T. Furtado, Proc. First Int. Conf. on Epitaxial Crystal Growth, Trans. Tech. Publications, Zurich, 508, 1991.
61. S. Zemon, J. Black, P. Norris, J. Lee and G. Lambert, Japan. J. Appl. Phys., 23, 1925, 1984.
62. D. C. Bertolet, J. K. Hsu and K. M. Lau, J. Appl. Phys., 64, 6562, 1988.
63. M. T. Furtado, E. Conforto, M. S. S. Loural, A. M. Machado and M. A. Sacilotti, Proc. 4th Brazilian School of Semiconductors

Physics, Eds. A.S.Chaves, A.G.Oliveira and C.E.T.Gonçalves da Silva, World Scientific, 292, 1990.

64. E.J.Thrush, C.G.Cureton and A.T.R.Briggs, J. Crystal Growth, 93, 870, 1988.

65. J.P.Hirtz, M.Razeghi, M.Bonnet and J.P.Duchemin in "GaInAsP Alloy Semiconductors", Ed. T.P.Pearsall, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1982.

66. W.T.Tsang, J. Crystal Growth, 81, 261, 1987.

67. J.H.Zhao, A.Z.L, T.E.Schlesinger, A.G.Milnes, J. Electron. Mater., 17, 255, 1988.

68. A.C.Seabaugh, W.R.Frensley, R.J.Maty, G.E.Cabaniss, IEEE Trans. on Electron Dev., 36, 309, 1989.

69. G.Duggan, J. Vac. Sci. Technol. B3, 1224, 1985.

70. H.Kroemer, Surface Science, 132, 543, 1983.

71. H.Okamoto, Japan. J. Appl. Phys., 26, 315, 1987.

72. F.Capasso in "Semiconductor and Semimetals" vol.24, Eds. R.K.Willardson and A.C.Beer, Academic Press, New York, 1987.

73. N.K.Dutta in "Heterojunction Band Discontinuities", Eds. F.Capasso and G.Margaritondo, North Holland Physics Publishing, Amsterdam, The Netherlands, 1987.

74. C.Deparis, J.Massies and G.Neu, Appl. Phys. Lett, 56, 233, 1990.

75. K.Fujiwara, K.Kanamoto and N.Tsukada, J. Appl. Phys., 66, 1488, 1989.

76. Ch.Maierhofer, S.Munnix, D.Bimberg, R.K.Bauer, D.E.Mars and J.N.Miller, Appl. Phys. Lett., 55, 50, 1989.

77. C.W.Tu, R.C.Miller, B.A.Wilson, P.M.Petroff, T.D.Harris, R.F.Kopf, S.K.Sputz and M.G.Lamont, J.Crystal Growth, 81, 159, 1987.

78. M.Tanaka, H.Sakaki, J.Yoshino and T.Furuta, Surf. Sci., 174, 65, 1986.

79. L.Goldstein, Y.Horikoshi, S.Tarucha and H.Okamoto, Japan. J. Appl. Phys., 22, 1489, 1983.

80. R.T.Huang, D.Kasemset, N.Nouri and D.Ackley, J. Electron. Mat., 18, 603, 1989.

81. P.M.Frijlink, J. Crystal Growth, 93, 207, 1988.

82. C.A.Wang, S.Patnaik, J.W.Caunt and R.A.Brown, J. Crystal Growth, 93, 228, 1988.

83. F.J.Stützel, S.Fujieda, M.Mizuta and K.Ishida, Appl. Phys. Lett., 53, 1923, 1988.

84. D. Schmitz, G. Strauch, J. Knauf, H. Jürgensen and M. Heyen, *J. Crystal Growth*, 93, 312, 1988.
85. D. C. Bertolet, J. K. Hsu and K. M. Lau, *J. Appl. Phys.*, 62, 120, 1987.
86. N. Kobayashi and Y. Horikoshi, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 909, 1987.
87. H. Kawai, K. Kaneko and N. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, 56, 463, 1984.
88. P. M. Frijlink and J. Maluenda, *Japan. J. Appl. Phys.*, 21, L574, 1982.
89. T. E. Schlesinger and T. Kuech, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 519, 1986.
90. L. L. Chang and A. Koma, *Appl. Phys. Lett.*, 29, 138, 1976.
91. R. Azoulay, B. Jusserand, G. Le Roux, P. Ossart and L. Dugrand, *J. Crystal Growth*, 77, 546, 1986.
92. A. H. Hamdi, V. S. Speriosu, M. A. Nicolet, J. L. Tandon and Y. C. M. Yeh, *J. Appl. Phys.*, 57, 1400, 1985.
93. M. A. Sacilotti, comunicação particular.
94. D. S. Jiang, H. Jung and K. Ploog, *J. Appl. Phys.*, 64, 1371, 1988.
95. K. Fujiwara, N. Tsukada and T. Nakayama, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 675, 1988.
96. B. J. Skromme, R. Bhat and M. A. Koza, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 990, 1988.
97. R. C. Miller, D. A. Kleinman, W. T. Tsang and A. C. Gossard, *Phys. Rev. B*, 24, 1134, 1981.
98. J. Decobert, L. K. Horiuchi, A. M. Machado, M. S. S. Loural, A. Lamas, M. T. Furtado, J. C. M. Brandão e M. A. Sacilotti, apresentado no X CBRAVIC, São José dos Campos, julho de 1989.
99. T. Fukunaga, K. L. I. Kobayashi and H. Nakashima, *Japan. J. Appl. Phys.*, 24, L510, 1985.
100. J. Singh, K. K. Bajaj and S. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.*, 44, 805, 1984.
101. B. A. Vojak, N. Holonyak, Jr., W. D. Laidig, K. Hess, J. J. Coleman and P. D. Dapkus, *Solid State Comm.*, 35, 477, 1980.
102. S. B. Ogale, A. Madhukar, F. Voillot, M. Tomsen, W. C. Tang, J. Y. Kim and P. Chen, *Phys. Rev. B*, 36, 1662, 1987.
103. D. F. Welch, G. W. Wicks and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.*, 46, 991, 1985.

104. C. Weisbuch, R. C. Miller, R. Dingle, A. C. Gossard and W. Weigmann, *Solid State Commun.*, 38, 709, 1981.
105. P. Ossart, M. J. S. P. Brasil, L. P. Cardoso, J. D. Ganière, L. Horiuchi, J. Decobert and M. A. Sacilotti, *Japan. J. Appl. Phys.* a ser publicado (Fev. 1991).
106. D. Grützmacher, K. Wolter, M. Zachau, H. Jürgensen, H. Kurz and P. Balk, *Inst. Phys. Conf. Ser.* no. 91, chapter 7, 613, IOP Publishing Ltd., 1988.
107. S. Takano, T. Sasaki, H. Yamada, M. Kitamura, I. Mito and T. Susuki, *J. Crystal Growth*, 91, 857, 1988.
108. J. I. Davies, A. C. Marshall, M. D. Scott and R. J. M. Griffiths, *J. Crystal Growth*, 93, 782, 1988.
109. T. Wolf, C. L. Shieh, R. Engelmann, K. Alavi and J. Mantz, *Appl. Phys. Lett.* 55, 1412, 1989.
110. J. S. Major Jr., L. S. Guido, K. C. Haloh, N. Holonyak Jr., W. Stutius, P. Gavrilovic and J. E. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, 54, 913, 1989.
111. M. D. Camras, N. Holonyak Jr., R. D. Burnham, W. Streifer, D. R. Scifres, T. L. Paoli and C. Lindström, *J. Appl. Phys.*, 54, 5637, 1983.
112. M. T. Furtado, M. S. S. Loural, E. A. Sato and M. A. Sacilotti, *Proc. 5th Brazilian School of Semiconductor Physics*, 1991 (a ser publicado).
113. M. T. Furtado, E. A. Sato and M. A. Sacilotti, *Superlattices and Microstructures* (a ser publicado).
114. U. Gösele and F. Morehead, *J. Appl. Phys.*, 52, 4617, 1981.
115. D. V. Lang, M. B. Panish, F. Capasso, J. Allam, R. A. Hamm and A. M. Sergent, *J. Vac. Sci. Technol.* B5, 1215, 1987.
116. G. Margaritondo and P. Perfetti in "Heterojunction Band Discontinuities", Eds. F. Capasso and G. Margaritondo, North-Holland, Amsterdam, 1987.
117. A. C. Sachs, W. Carvalho Jr. e P. J. Shieh, comunicação particular.
118. M. T. Furtado, M. S. S. Loural, E. A. S. Sato and M. A. Sacilotti, a ser publicado.
119. M. T. Furtado, M. S. S. Loural, E. A. Sato and M. A. Sacilotti, *Proc. 4th Brazilian School of Semiconductors Physics*, Eds. A. S. Chaves, A. G. Oliveira and C. E. T. Gonçalves da Silva, World Scientific, 292, 1990.