

"ESTUDO DE PROCESSOS DE DOPAGEM EM ZnSe POR MBE"

SUHAILA MALUF SHIBLI

Orientadora: Thereza Cristina Robalinho Penna

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" para obtenção do título de Doutor em Física.

Março/91

Este exemplar consta de 10 pedacos
jud da tese defendida pela autora
Suhaila Maluf Shibli e aprovada pela
comissão julgadora.
Campinas, 10/05/91
Thereza Penna

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

IF 9104596

À minha tia Maria Maluf (in memoriam)

À minha filha Sâmia

A G R A D E C I M E N T O S

- À Thereza Penna e Maria Tamargo, pela orientação, apoio e principalmente pela oportunidade que me ofereceram em participar deste projeto na BELLCORE.
- Ao Antonio Carlos, por ter "topado esta parada".
- Ao Bob Nahory, pelo estímulo nas horas difíceis.
- Ao José Luís De Miguel e Carol Moore, pelo "empurrão" inicial.
- Ao Al Weaver, por tornar minha estadia agradável.
- Ao Brian Skromme, pelas medidas de fotoluminescência.
- Ao Steve Schwarz, pelas medidas de SIMS.
- À Therezinha Matos, pelas "dicas" na preparação dos seminários e redação da tese.
- À Dete, Alberto, Fernanda, Marcelo e Carolina, por estarem sempre lá.
- Aos meus pais e irmãs, pelo apoio que sempre me deram.
- À Sihame e Cia., por terem "segurado todas as barras" que ficaram aqui.
- Ao CNPq, CAPES e Telebrás, pelo suporte financeiro.
- A todos os amigos e colegas que não puderam ser mencionados neste pequeno espaço, meus agradecimentos.

R E S U M O

Seleneto de zinco, um importante semiconductor do tipo II-VI, é um excelente candidato para fabricação de dispositivos que emitam no azul, devido a sua larga banda proibida de 2,7 eV. No entanto, a aplicação prática deste material em dispositivos de junções p-n requer técnicas de dopagem eficientes que possam produzir materiais dos tipos n e p de baixa resistividade e cuja luminescência perto da borda da banda, a temperatura ambiente, emita predominantemente no azul. Gálio é conhecido como um bom dopante do tipo n para ZnSe, particularmente para epitaxia por feixes moleculares (MBE). A utilização de técnicas de dopagem convencional, com altas concentrações de Ga, introduz níveis de aceitadores profundos, que ocasionam a saturação e correspondente decréscimo nos valores da concentração de portadores e da mobilidade. A descoberta de novas técnicas de dopagem é imprescindível na melhoria da qualidade do material ZnSe. Estudaremos nesta tese o avanço obtido com a técnica de dopagem planar para dopagem tipo n bem como novos dopantes do tipo p para ZnSe.

A B S T R A C T

Zinc selenide, an important II-VI semiconductor compound, is of great potential interest for blue light-emitting devices due to its large band gap of 2.7 eV. However, practical application of this material in p-n junction injection devices demands effective doping techniques which can produce low-resistivity n- and p-type material, whose luminescence at room temperature is predominantly band edge (blue) in nature. Gallium is known to be a useful n-type dopant for ZnSe, particularly for molecular beam epitaxy (MBE). Using conventional doping techniques, however, high concentrations of Ga introduce deep acceptor levels which cause the carrier concentration to saturate and even decrease, with a corresponding drop in mobility. Thus, new doping techniques are necessary to enhance the quality of ZnSe material. We will study a new technique, planar doping, as well as a p-type dopant for ZnSe.

Í N D I C E

Introdução.....	1
Capítulo I: Compostos Semicondutores do Tipo II-VI.....	3
I.1) Introdução.....	3
I.2) Propriedades do Composto Seleneto de Zinco.....	4
I.3) Dopagem em ZnSe: Problemas e Progressos.....	7
Bibliografia.....	10
Capítulo II: Crescimento de ZnSe por MBE.....	13
II.1) Descrição do Sistema de Crescimento.....	13
II.2) Preparação do Substrato.....	18
II.3) Técnicas de Análises e Medidas "In Situ".....	19
II.3.1) Espectrômetro de Massa Quadrupolar.....	19
II.3.2) Calibrador Iônico.....	20
II.3.3) Difração de Elétrons de Alta Energia de Reflexão.....	21
II.4) Procedimento Prático do Crescimento de ZnSe.....	31
II.5) Parâmetros do Crescimento.....	33
II.5.1) Mecanismos de Crescimento.....	33
II.5.2) Mecanismos de Incorporação dos Elementos.....	36
II.5.3) Taxa e Temperatura de Crescimento.....	40
II.6) Processos de Dopagem em ZnSe por MBE.....	46
II.6.1) Dopagem Convencional de ZnSe.....	48
II.6.2) Dopagem de ZnSe pela Técnica de "Planar Doping".....	49
A) Descrição da Técnica de "Planar Doping".....	49
II.6.3) Dopagem Tipo p de ZnSe.....	52
II.7) Conclusão.....	54
Bibliografia.....	55

Capítulo III: Fundamentos Utilizados na Caracterização.....	58
III.1) Efeito Hall.....	58
III.2) Propriedades de Transporte das Amostras de ZnSe.....	62
III.3) Semicondutores Dominados por Níveis de Impureza.....	66
III.4) Fotoluminescência.....	68
III.4.1) Tipos de Emissão Radiativa.....	69
A) Radiações Intrínsecas.....	72
1- Emissão Banda a Banda.....	72
2- Emissão Excitônica.....	73
B) Radiações Extrínsecas.....	74
1- Emissão de Banda a Impureza.....	75
2- Emissão Doador-Aceitador.....	77
3- Emissão a partir de Éxcitons Ligados.....	78
III.4.2) Luminescência de Camadas de ZnSe Não Dopadas.....	79
III.5) Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS).....	86
III.5.1) Aplicações.....	86
Bibliografia.....	88

Capítulo IV: Caracterização de Nossas Amostras de ZnSe.....	92
IV.1) Descrição dos Aparelhos de Medidas.....	92
IV.2) Medidas Elétricas.....	94
IV.2.1) Resultados Experimentais.....	94
IV.2.2) Discussão e Análise.....	100
IV.2.3) Conclusões.....	110
IV.3) Fotoluminescência.....	111
A) Espectro de Fotoluminescência de ZnSe Dopado Conven-	
cionalmente com Ga pela Técnica de Crescimento MBE.....	111
A.1) Comportamento Global.....	111
A.2) Espectro Excitônico.....	115
A.3) Picos de Aceitadores Rasos.....	119
B) Espectro de Fotoluminescência de ZnSe com Dopagem	
Planar com Ga.....	119

B.1) Comportamento Global.....	119
B.2) Espectro Excitônico.....	120
B.3) Picos de Aceitadores Rasos.....	124
IV.3.1) Discussão e Análise.....	126
A.1) Natureza dos Níveis de Aceitadores Profundos Relacionados a Ga.....	126
A.2) Natureza dos Níveis de Aceitadores Rasos Relacionados a Ga.....	128
A.3) Efeitos de Tipo de Superfície em "Planar Doping".....	129
IV.3.2) Conclusões.....	130
IV.4) ZnSe Dopado com Zn_3As_2 ou As_2	131
IV.4.1) Resultados Experimentais.....	131
IV.4.2) Conclusões.....	143
Bibliografia.....	146

I N T R O D U Ç Ã O

Uma nova técnica de dopar amostras de seleneto de zinco (ZnSe) será introduzida neste trabalho. Esta técnica de dopagem em planos, que chamaremos de "*planar doping*", consiste na deposição do elemento dopante em planos atômicos separados espacialmente. Será discutida a eficiência desta dopagem com relação às diferentes terminações de superfície (rica em Zn ou Se). Foram realizadas caracterizações elétricas e ópticas através de medidas Hall em função da temperatura e espectroscopia de fotoluminescência a baixa temperatura, respectivamente.

Os resultados mostraram uma grande melhora nas propriedades deste material se contrastado com os resultados obtidos nas amostras dopadas convencionalmente (uniforme).

Notaremos que as amostras de ZnSe tipo n, dopadas com Ga, pela técnica "*planar doping*" com superfícies estabilizadas com Zn alcançaram níveis de concentração de portadores da ordem de $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, resultado este jamais verificado anteriormente para ZnSe.

As amostras de ZnSe tipo p, foram dopadas com arseneto de zinco (Zn_3As_2) como fonte dopante de As. Estudaremos a incorporação de As como função das superfícies estabilizadas tanto com Zn quanto com Se. Foram realizadas dopagem do tipo "*modulation doping*" neste caso, onde o elemento dopante é introduzido em regiões alternadas. Opticamente, verificou-se a introdução de níveis aceitadores rasos nestas amostras de ZnSe. No entanto, eletricamente, elas continuam muito resistivas.

No primeiro capítulo introduzimos um histórico do que já foi estudado em ZnSe e suas principais propriedades.

No segundo capítulo descrevemos detalhadamente o equipamento experimental e os mecanismos de crescimento e processos de dopagem utilizados.

No terceiro capítulo encontram-se as teorias das caracterizações experimentais realizadas nestas amostras.

No quarto capítulo apresentamos os resultados experimentais e a análise feita em cima deles.

COMPOSTOS SEMICONDUTORES DO TIPO II-VI

Este capítulo descreve o progresso alcançado nos últimos anos na preparação e caracterização do composto ZnSe. Os recentes resultados de crescimentos de ZnSe através das técnicas de deposição química de vapores organometálicos (MOCVD) e epitaxia por feixe molecular (MBE) mostram a possibilidade de se produzir junções p-n, com um controle confiável na qualidade e na incorporação dos dopantes.

I.1) INTRODUÇÃO

Os semicondutores II-VI são semicondutores que apresentam uma ampla variação na escala da banda proibida de 0,02 a 4,0 eV. A qualidade desses materiais II-VI ainda é de difícil controle e a sua aplicação em dispositivos com junções p-n, tem sido dificultada pelo problema encontrado no crescimento de materiais condutores dos tipos p e n. Nos últimos anos, têm sido concentrados esforços na resolução da questão da formação de junções p-n pela incorporação de doadores e aceitadores rasos, através de diferentes técnicas de crescimento que incluem um cuidadoso controle da estequiometria¹⁻⁵. Em todos estes estudos, embora vários doadores e aceitadores tenham sido identificados e suas energias de ionização medidas¹, o controle da condutividade do material nunca foi totalmente esclarecido. Isto ocorre pela razão de que as principais propriedades do material tais como concentração de portadores majoritários e minoritários, condutividade e mobilidade são difíceis de serem verificadas através de medidas, devido ao controle ineficiente da qualidade do material dopado. A baixa qualidade elétrica do material está relacionada (i) à falta de controle da estequiometria e sua consequente implicação na densidade de defeitos intrínsecos e

extrínsecos e, (ii) à questão da pureza do material crescido. As impurezas adquiridas durante o crescimento devido ao "background" são incorporadas em grande número. Esta incorporação se faz muito mais facilmente nos compostos II-VI do que nos semicondutores dos grupos III-V ou IV^{6,7}.

Para diminuir o papel das impurezas extrínsecas e dos defeitos intrínsecos nas propriedades ópticas e elétricas destes compostos II-VI, foram desenvolvidas técnicas de crescimentos a baixas temperaturas. Desenvolveu-se também o crescimento de filmes epitaxiais finos usando epitaxia por feixe molecular (MBE)^{2,3} e deposição química de vapores organometálicos (MOCVD)⁴. Estas novas tecnologias de crescimento de cristais, quando aplicadas aos materiais II-VI, resultaram em significativos progressos na preparação e caracterização destes materiais. A redução da temperatura de crescimento resultou em uma menor incorporação das impurezas residuais ("background"). A redução das impurezas residuais permitiu a identificação dos doadores e aceitadores particularmente em ZnSe.

As técnicas desenvolvidas para obter ZnSe tipos n e p mostram que a dopagem pode ser realizada através do (i) controle das impurezas residuais e, (ii) aumento na incorporação de dopantes apropriados.

Este trabalho mostra os recentes resultados obtidos na dopagem de ZnSe. As amostras utilizadas foram crescidas pela técnica MBE. As aplicações dos resultados, que tratam da incorporação de doadores e aceitadores rasos, na preparação de junções p-n são discutidas no final do trabalho. Veremos que, no caso de ZnSe tipo p, não atingimos o resultado esperado. Entretanto, uma nova direção foi indicada neste tipo de dopagem, transformando este trabalho numa peça chave no controle definitivo do processo de dopagem deste material.

I.2) PROPRIEDADES DO COMPOSTO SELENETO DE ZINCO

Nos últimos anos, um grande interesse científico tem sido dirigido ao seleneto de zinco (ZnSe), um importante semiconductor do grupo II-VI, devido as suas significativas propriedades. Entre muitas delas, a mais notada é a larga banda proibida (E_g) de 2,7 eV, à temperatura ambiente. Este material também possui recombinação direta de banda a banda, permitindo que eficientes dispositivos de emissão de luz sejam fabricados. ZnSe é especialmente importante para a fabricação de dispositivos com emissão de luz azul¹ pois sua emissão, perto da borda da banda, ocorre a 4600Å. Além de possuir uma larga banda proibida, ZnSe tem também um parâmetro de rede próximo do arseneto de gálio (GaAs), o que faz do GaAs um forte candidato, como substrato, para crescimentos de camadas epitaxiais de ZnSe. O casamento do parâmetro de rede entre ZnSe ($a_{\text{ZnSe}} = 5,6676 \text{ \AA}$) e GaAs ($a_{\text{GaAs}} = 5,6533 \text{ \AA}$) é aproximadamente 0,25%.

Cada técnica de crescimento tem características que podem afetar as propriedades extrínsecas do material. ZnSe foi crescido, no passado, por epitaxia de fase líquida (LPE) e deposição de vapor químico (CVD) que são processos conduzidos sob condições de equilíbrio a altas temperaturas de crescimento (750 - 950°C).⁸ Tipicamente, as camadas de ZnSe são crescidas em substratos de GaAs pois o desacasalamento de parâmetros de rede entre eles é pequena, o que minimiza os defeitos proveniente da interface entre dois semicondutores. Sob altas temperaturas de crescimento, Ga, As e outras impurezas difundem do substrato de GaAs para a camada de ZnSe e dopam, não intencionalmente, o material. Além disso, ZnSe crescido a elevadas temperaturas, contém frequentemente muitos defeitos não-estequiométricos ou residuais, tais como, vacância de zinco e de selênio ou átomos de zinco e selênio delocalizados (intersticiais). Estes defeitos dificultam a dopagem de ZnSe, por compensação. Essencialmente, os defeitos não-estequiométricos causam somente condução do tipo n em ZnSe e tornam a conversão deste, para tipo p, muito difícil de ser realizada².

Os compostos II-VI (CdTe, ZnTe e ZnSe) preparados por epitaxia por feixe molecular (MBE), têm apresentado uma sensível melhora nas propriedades destes materiais. Esta melhora ocorre devido à minimização na geração de defeitos residuais e na incorporação de impurezas de origem. Isto se dá devido à baixa temperatura de crescimento (250 - 400°C) necessária no crescimento de materiais II-VI em MBE. A epitaxia por feixes moleculares (MBE) é uma tecnologia de ultra alto vácuo que envolve a reação de feixes térmicos com uma superfície cristalina (substrato de GaAs). A condição de ultra alto vácuo dos sistemas de MBE permite o acoplamento de equipamentos de análise de superfície ao sistema, facilitando o estudo dos semicondutores durante todas as etapas do crescimento.

Uma outra importante vantagem do MBE, além do ultra alto vácuo, é que este opera com fontes de material de altíssima pureza. Fontes de material elementares de zinco (Zn) e selênio (Se) contém tipicamente menos de 1 impureza em 1 milhão de partes. Estes dois fatores favorecem a redução de contaminação de impurezas em ZnSe. Foi verificado² que a purificação da fonte de material Se provoca um decréscimo na intensidade dos éxcitons ligados associados com impurezas e um aumento na emissão de éxcitons livres. Isto sugere que fontes II-VI purificadas, em crescimentos de MBE, têm um importante impacto nos materiais e dispositivos.

Assim sendo, as propriedades do composto ZnSe têm sido melhoradas pelo MBE particularmente no controle da contaminação de impurezas e de defeitos não-estequiométricos, por causa das baixas temperaturas de crescimento, alta pureza das fontes de material, e ambiente de ultra alto vácuo, resultando em filmes de ZnSe de alta qualidade.

Muitos parâmetros podem ser usados na avaliação da qualidade dos filmes de ZnSe dopados. Eletricamente, estes devem ter alta condutividade e altos valores para a mobilidade e a concentração de portadores mostrando, assim, um baixo grau de

compensação que pode ser provocado pelos dopantes quando os átomos destes não são devidamente incorporados à rede do cristal. Opticamente, deve ter um espectro de fotoluminescência de emissão bem definido no azul e nenhum sinal de níveis profundos à temperatura ambiente. A linha de éxciton livre deve ser bem estreita, indicando então um cristal de boa qualidade.

I.3) DOPAGEM EM ZnSe: PROBLEMAS E PROGRESSOS

Para o desenvolvimento de diodos emitindo no azul, é necessário a preparação de cristais do tipo n altamente condutores, que sejam capazes de, à temperatura ambiente, emitir na região próxima a borda da banda. Todavia, é particularmente difícil preparar cristais de ZnSe que exibam uma intensa emissão próxima a borda da banda. Foi verificado⁹ que a geração de complexos compostos profundos de uma vacância de zinco (V_{Zn}) e uma impureza doadora rasa tais como Ga ou Al reduzem a intensidade da emissão próxima da borda da banda. A luminescência auto-ativada, associada ao complexo geralmente produz um espectro amarelo-laranja.

Embora muitos pesquisadores tenham investigado a emissão auto-ativada, as publicações relatando emissões próximas da borda da banda à temperatura ambiente^{10,11}, antes dos adventos MBE e MOCVD, são poucas. A identificação das impurezas ou defeitos envolvendo ZnSe foram realizadas através do estudo detalhado dos espectros de fotoluminescência à baixas temperaturas publicados por Dean et al.¹², Merz et al.^{13,14}, e Roppischer et al.¹⁵ e foi verificado^{10,11} que a incorporação de Ga ou In em ZnSe resulta em um aumento da parte azul da emissão. Portanto, é de grande importância o entendimento do comportamento dos elementos do grupo III, tais como Ga ou In, em cristais de ZnSe.

Atualmente, ZnSe condutor do tipo n pode ser obtido usando Al, Ga, In ou Cl como dopante¹⁶. Veremos neste trabalho que altos níveis de condutividade podem ser alcançados quando

determinados procedimentos de crescimento são utilizados, como por exemplo o "*planar doping*". Este método de dopagem, nunca utilizado anteriormente em materiais II-VI, resultou em camadas dopadas com Ga com baixas concentrações de V_{Zn} e conseqüentemente espectros de luminescência com uma intensa banda de emissão no azul à temperatura ambiente.

Aven¹⁷ publicou resultados de ZnSe condutor do tipo n com baixas resistividades. Nesse caso os cristais eram tratados por longos períodos com aquecimento de Zn fundido. Isto foi atribuído à remoção de aceitadores profundos, particularmente àqueles associados com V_{Zn} , Cu e Ag. Um estudo detalhado das propriedades elétricas de ZnSe dopado com diferentes tipos de doadores rasos realizado por Jones e Woods¹⁸ também confirmou a hipótese acima descrita. A mais alta condutividade tipo n obtida por Bouley et al.¹⁰ em cristais de ZnSe tratados por aquecimento de soluções do tipo Ga/Zn foi associada à extração de Cu por esta solução. Filmes finos monocristalinos de ZnSe crescidos por MBE⁹ e MOCVD¹⁹ obtiveram alta condutividade tipo n. O melhor resultado elétrico de ZnSe que consta na literatura é: condutividade de $100 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, mobilidade de $200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ e concentração de portadores de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.¹⁶ Através do método "*planar doping*", por nós utilizado, estes valores melhoraram sensivelmente, conforme ficará demonstrado no decorrer do trabalho.

Em contraste com os excelentes resultados obtidos com ZnSe tipo n, continua a busca por cristais de ZnSe com alta condutividade do tipo p. A incorporação de lítio (Li) e sódio (Na) em materiais "bulk" de ZnSe resultou em materiais dopados do tipo p altamente resistivos ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}$).²⁰ O problema da alta resistividade foi associado à compensação de aceitadores de Li e Na pelos seus correspondentes interstícios ($\text{Li}_{\text{int}}, \text{Na}_{\text{int}}$) os quais são identificados como doadores rasos²¹. Recentemente, Nishizawa et al.⁵, usando o sistema de crescimento MOCVD, obteve uma condutividade de $0,5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ em ZnSe dopado com Li. A qualidade do material tipo p não está claramente estabelecida,

particularmente em relação a confiabilidade e a fabricação de eficientes junções p-n. A incorporação de nitrogênio (N) em cristais "bulk" de ZnSe, por MOCVD²² e por implantação²³ resultou em aceitadores rasos de $E_A = 10$ meV. Entretanto, devido a sua limitada solubilidade e à compensação proveniente de doadores do "background", a incorporação de N não resultou em ZnSe tipo p.

Estudos recentes feitos em materiais de ZnSe dopados com fósforo (P) e arsênio (As) possibilitaram a identificação dos níveis de ionização dos seus correspondentes níveis aceitadores. Experimentos recentes realizados em camadas de ZnSe dopadas com P, crescidas por MBE, demonstraram que as camadas fracamente dopadas resultam em um nível de aceitador raso com energia de ionização $E_A \approx 80-92$ meV. Materiais altamente dopados resultam em níveis aceitadores com energias correspondentes a um intervalo de 600-700 meV²⁴.

A incorporação de As foi anteriormente identificada e sua energia de ligação foi estabelecida em $E_A = 110$ meV²⁵. Recentemente, a energia de ligação de um aceitador de As foi estimada da ordem de ≈ 60 meV em materiais crescidos por MOCVD e a dopagem dos materiais crescidos também foi associada a um nível profundo²⁶. Com os resultados sobre a incorporação de aceitadores rasos à baixa temperatura, particularmente de N e As, esperava-se obter ZnSe condutível do tipo p. No entanto, a redução da resistividade destes materiais, tornando-os eletricamente condutivos, continua sendo um problema sem solução para os pesquisadores da área. Em nosso trabalho utilizamos As como dopante do tipo p para ZnSe. As era o único elemento do grupo V ainda não utilizado em crescimentos de ZnSe através de MBE. Veremos que os resultados obtidos são encorajadores principalmente utilizando-se arseneto de zinco (Zn_3As_2) como fonte dopante.

B I B L I O G R A F I A

- 1) R. N. Bhargava, J. Crystal Growth, 59, 15 (1982).
- 2) T. Yao, "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy", editado por E. H. C. Parker (Plenum, New York (1985), Cap.10 e suas referências.
- 3) T. Yao, J. Crystal Growth, 72, 31 (1985).
- 4) W. Stutius, J. Crystal Growth, 59, 1 (1985).
- 5) J. Nishizawa, K. Itoh, Y. Ogura e F.Sakurai, J. Appl. Phys., 57, 2210 (1985).
- 6) C. J. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick, S. P. Herko, R. N. Bhargava e P. J. Dean, Appl. Phys. Lett., 38, 540 (1981).
- 7) K. Yoneda, Y. Hishida, T. Toda, H. Ishii e T. Niina, Appl. Phys. Lett., 45, 1300 (1984).
- 8) E. H. C. Parker, ed. "Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy", Plenum Press: New York (1985), Caps. 1-5.
- 9) S. Fujita, H. Mimoto e T. Noguchi, J. Appl. Phys., 50, 1079 (1979).
- 10) J .C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, Ph. Ged, P. Henoc e J.P.Noblanc, J. Appl. Phys. 46, 3549 (1975).
- 11) M. Yamaguchi, A. Yamamoto e M. Kondo, J. Appl. Phys., 48, 196 (1977).

- 12) P. J. Dean e J. L. Merz, Phys. Rev., 178, 1310 (1969).
- 13) J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau e J. W. Shiever, Phys. Rev., B6, 545 (1972).
- 14) J. L. Merz, K. Nassau e J. W. Shiever, Phys. Rev., B8, 1444 (1973).
- 15) H. Roppischer, J. Jacobs e B. V. Novikov, Phys. Status Solidi, A27, 123 (1975).
- 16) K. Okhawa, T. Mitsuyu e O. Yamazaki, "Extended Abstracts 18th Intern. Conf. on Solid State Devices and Materials", Tokyo, 635 (1986).
- 17) M. Aven, J. Appl. Phys., 42, 1024 (1971).
- 18) G. Jones e J. Woods, J. Phys. D (Appl. Phys.) 9, 799 (1976).
- 19) P. Blanconnier, J. F. Hogrel, A. Jean-Louis e B. Sermage, J. Appl. Phys., 52, 6895 (1981).
- 20) G. F. Neumark e S. P. Herko, J. Crystal Growth, 59, 604 (1982).
- 21) G. F. Neumark, S. P. Herko, T. F. McGee e B. J. Fitzpatrick, Phys. Rev. Lett., 53, 604 (1984).
- 22) P. J. Dean, W. Stutius, G. F. Neumark, B. J. Fitzpatrick e R. N. Bhargava, Phys. Rev., 27, 2419 (1983).
- 23) Z. L. Wu, J. L. Merz, C. J. Werkhoven, F. B. Fitzpatrick e R. N. Bhargava, Appl. Phys. Lett., 40, 345 (1982).
- 24) T. Yao e Y. Okada, Japan J. Appl. Phys., 25, 821 (1986).

- 25) K. Kosai, B. J. Fitzpatrick, H. G. Grimmeiss, R. N. Bhargava e G. F. Neumark, Appl. Phys. Lett., 35, 194 (1979).
- 26) M. Okajima, M. Kawachi, T. Sato, K. Hirahara, A. Kamata e T. Beppu, "Extended Abstracts 18th Intern. Conf. on Solid State Devices and Materials", Tokyo, 647 (1986).

CRESCIMENTO DE ZnSe POR MBE

Descreveremos neste capítulo o sistema de crescimento de epitaxia por feixe molecular (MBE), bem como, as técnicas de análise "in situ" utilizadas. Procedimentos de limpeza dos substratos e parâmetros do crescimento serão apresentados. Encontra-se também a descrição das técnicas de dopagem utilizadas para o crescimento de nossos cristais.

II.1) DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE CRESCIMENTO

Nossos filmes de ZnSe foram crescidos em um sistema MBE 2300P da Riber. Este sistema, esquematizado na Fig.1, é composto por: câmara de introdução (1), câmara de análises (2), câmara de pré-crescimento (3), câmara de crescimento de componentes do grupo III-V (4), câmara de crescimento de componentes do grupo II-VI (5) e câmara de metalização (6), que não foi usada neste trabalho. Estas câmaras são conectadas entre si por uma linha de transporte em alto-vácuo ($\approx 3 \times 10^{-10}$ Torr). O sistema é evacuado com bombas iônicas na razão de 400 l/s. Às câmaras de crescimento também está acoplado uma bomba sublimadora de titânio com painel criogênico.

A câmara de introdução (load-lock chamber), assim como todas as outras câmaras, é isolada da linha de transporte por uma válvula portão que permite um bom isolamento entre ela e o resto do sistema. Essa câmara tem ligação com a parte exterior por uma porta fechada apenas pelo vácuo, o que permite que a câmara seja facilmente aberta à pressão ambiente. Através dessa câmara de introdução os substratos são introduzidos sem a necessidade de se

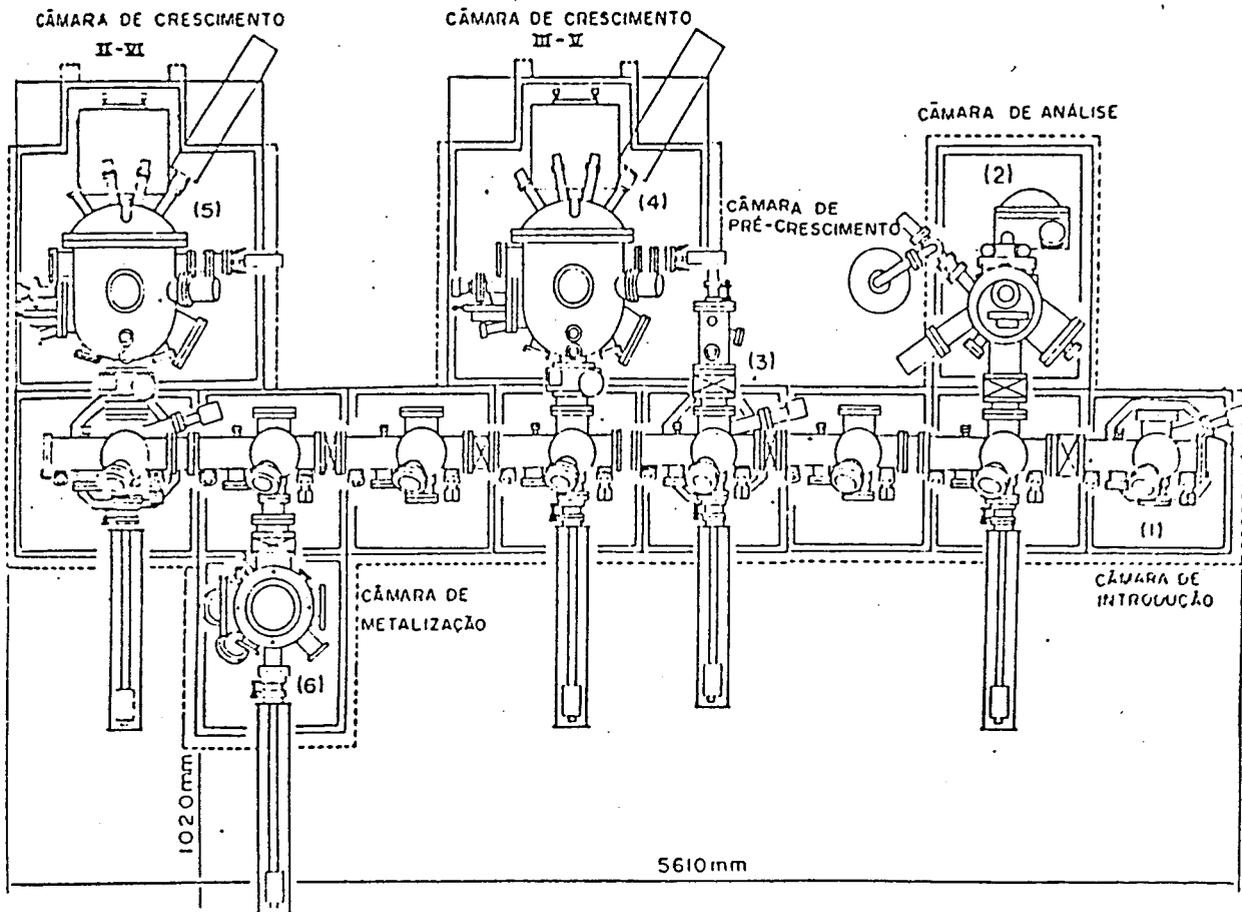


Figura 1: Esquema do Sistema de Crescimento MBE de Múltiplas Câmaras

quebrar o ultra alto-vácuo do resto do sistema.

A câmara de análise contém várias ferramentas capazes de diagnosticar a composição e a qualidade da superfície do cristal. No "*planar doping*", a concentração de Ga em cada folha dopante pode ser medida através de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raio X (XPS). Apesar de não ter sido utilizado neste trabalho, a câmara de análise também contém um espectrômetro de Auger.

A câmara de pré-crescimento é utilizada para degasificação de substratos antes destes serem transportados para as câmaras de crescimento, prevenindo com isto a contaminação destas câmaras. A câmara de pré-crescimento também é utilizada para degasificar novos blocos e células antes destes serem utilizados nas câmaras de crescimento. Esta câmara tem pressão da ordem de 10^{-10} Torr, quando está em uso, e a resistência de aquecimento, geralmente fabricada com tântalo (Ta) altamente puro, pode atingir temperaturas de até 2400°C.

Como o próprio nome diz, a deposição de material tem lugar na câmara de crescimento (Fig.2). Similar à câmara de análise, a de crescimento contém vários sistemas de medida que analisam, no local de crescimento ("in situ"), o cristal que está sendo crescido. Esses sistemas são: difração de elétrons de alta energia de reflexão (RHEED), esquematizado na Fig. 2, e espectrômetro de massa quadrupolar. Um calibrador iônico está situado no manipulador, onde também se encontram a resistência de aquecimento e o segurador do bloco que carrega o substrato. O manipulador pode rodar continuamente a uma velocidade que varia de $\approx 0,1$ a 5 rpm assegurando, durante o crescimento, a deposição de camadas epitaxiais bem uniformes sobre a superfície do substrato. Os blocos são feitos de molibdênio e podem acomodar substratos de

CÂMARA DE CRESCIMENTO MBE

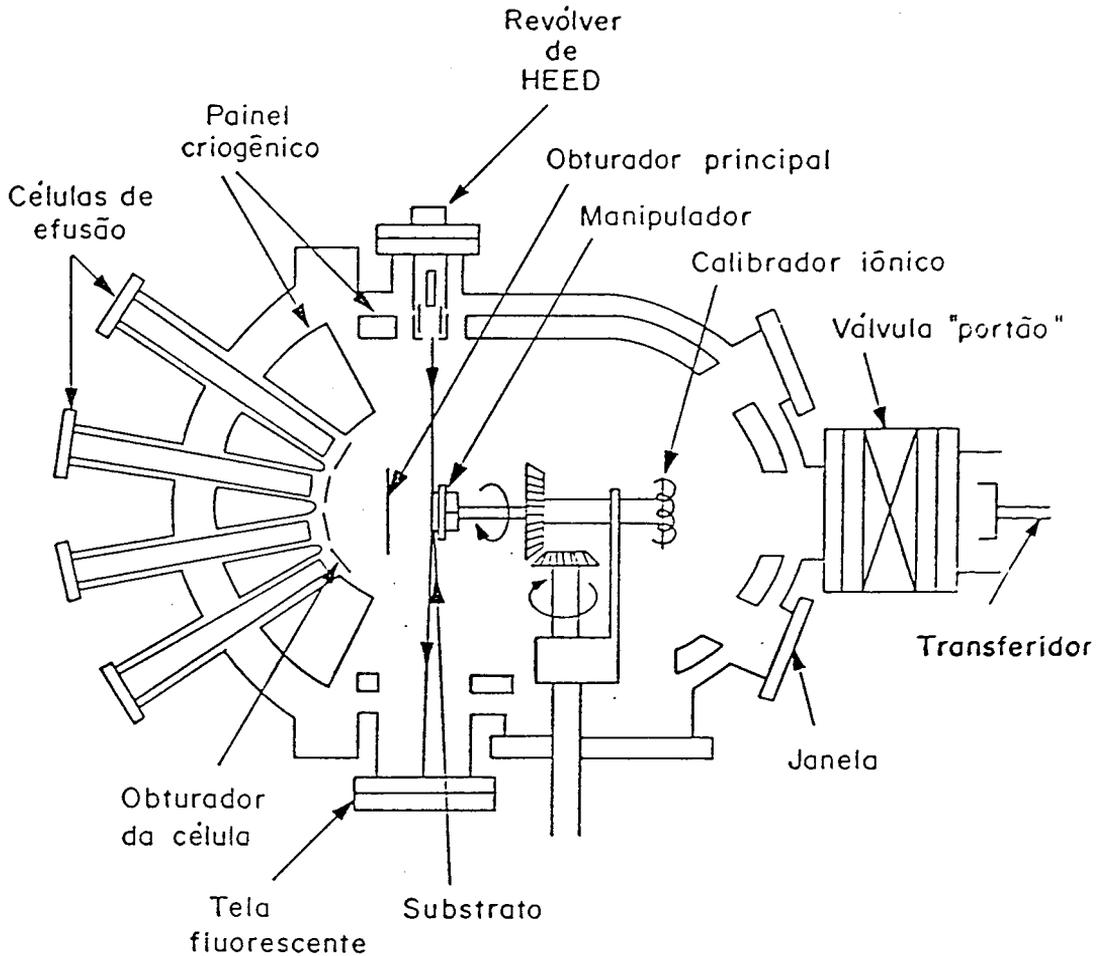


Figura 2: Esquema do Interior da Câmara de Crescimento

5 cm de diâmetro. O substrato é aquecido à temperatura desejada através de uma resistência de aquecimento posicionada atrás do bloco de molibdênio. Estas câmaras de crescimento são circundadas por nitrogênio líquido durante o crescimento minimizando assim a incorporação de impurezas não-intencionais nas camadas depositadas. Quando estas câmaras estão frias, a pressão é tipicamente 5×10^{-11} Torr.

A cada exposição da câmara de crescimento à condições ambientais segue-se um ritual de desoxidação das fontes de material aquecendo-se as células a altas temperaturas a fim de eliminar qualquer óxido ou tipo de contaminação, antes que a deposição ocorra. Os materiais Zn e Se são de alta pureza, especificação 6-N, e foram fornecidos pela Mitsui Co. A cada nova carga de materiais no sistema é realizada uma desoxidação em todas as células de no mínimo duas horas à temperaturas superiores as utilizadas durante o crescimento. As temperaturas do substrato e das células são monitoradas durante o crescimento utilizando-se termopares do tipo 5% e 26% W-Re (tungstênio-rênio), que não são reativos a altas temperaturas.

As fontes de materiais citadas acima são evaporadas por células de efusão que geram os feixes moleculares. Oito diferentes elementos ou compostos podem ser evaporados simultaneamente em uma mesma câmara de crescimento. Estes materiais estão alojados separadamente em cadinhos de nitreto de boro pirolítico de 2,5 cm de diâmetro e 7,5 a 12 cm de comprimento. A fonte de material é aquecida por uma corrente elétrica que passa através de fios aquecedores, feitos de Ta altamente puro, que circundam os cadinhos. Um termopar, em conjunto com um controlador "feedback" do tipo proporcional-integral-derivativo (PID), mantém as temperaturas das células (180 - 1000°C) a $\pm 1^\circ\text{C}$ do ponto desejado. Para elementos do grupo V, que neste trabalho foram usados como dopantes, uma célula de dissociação ("cracker cell") foi utilizada. Esta célula dissocia termicamente os tetrâmeros, isto é

As₄, em dímeros, As₂. O uso de dímeros aumenta o coeficiente de incorporação do elemento permitindo, assim, crescimentos epitaxiais a altas temperaturas. Este procedimento também melhora a qualidade do cristal quando o crescimento ocorre a baixas temperaturas. Para minimizar a contaminação e aquecimento entre as diferentes células, cada uma é circundada por uma segunda linha de nitrogênio líquido, como visto na Fig.2.

Cada célula tem um obturador que é operado através de motores acoplados do lado exterior das células. Os obturadores permitem que os fluxos sejam rapidamente interrompidos. Usando-se um computador podemos programar: a operação dos obturadores (abrir e fechar), o ajuste da temperatura de cada célula, o controle da temperatura do substrato e a rotação do manipulador. Em conjunto com a baixa taxa de crescimento em MBE, o controle de abrir e fechar dos obturadores ajuda a realizar crescimentos de semicondutores com camadas ultra finas (várias monocamadas). A habilidade de controlar o fluxo dos feixes é uma das muitas vantagens que o sistema MBE tem sobre outros sistemas de crescimento epitaxial.

II.2) PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

O sucesso do crescimento de camadas epitaxiais por MBE está intrinsecamente ligado a uma preparação apropriada do substrato. Para os substratos de compostos III-V, o procedimento básico é se colocar uma camada de proteção oxidada na superfície do substrato. Antes da deposição das camadas, submete-se o substrato a uma desorção térmica do óxido no local do crescimento. Os filmes de ZnSe foram epitaxialmente crescidos em substrato de GaAs semi-isolante com orientação (100) fornecido pela Sumitomo Electric Company.

Antes de serem introduzidos no sistema MBE, os substratos são limpos usando-se tricloroetileno, acetona e

metanol. Aplica-se depois um ataque químico em uma solução de $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ (4:1:1) por 2 minutos, e finalmente lava-se em água deionizada.

As superfícies de GaAs tratadas dessa maneira são relativamente estáveis ao ambiente e não absorvem gás carbono facilmente. Isso é importante porque o oxigênio pode ser removido aquecendo-se o substrato, enquanto que o carbono é difícilmente afetado pelo aquecimento. Os substratos são fixados em blocos de molibdênio com o uso de índio de alta pureza, tendo-se o cuidado de remover o excesso de índio a fim de evitar, inadvertidamente, um dopante. Depois de introduzidos no sistema de MBE, eles são conduzidos até a câmara de pré-crescimento, onde é feita a degasificação na superfície dos substratos, durante 30 minutos a uma temperatura próxima de 300°C. Em seguida, os substratos são colocados através da linha de transporte na câmara de crescimento II-VI.

II.3) TÉCNICAS DE ANÁLISES E MEDIDAS "IN SITU"

O ultra alto vácuo oferece a possibilidade de associar diferentes técnicas de análise e de medidas "in situ". A câmara de crescimento é acoplada a uma câmara de análises através de uma linha de transporte a ultra alto vácuo (Fig.1). Desta maneira, as análises dos filmes crescidos podem ser realizadas sem se expor o cristal à atmosfera.

As técnicas de análise e medidas "in situ" são:

- na câmara de crescimento: espectrômetro de massa, calibrador iônico e RHEED.
- na câmara de análise: XPS, espectroscopia eletrônica de Auger, etc.

II.3.1) ESPECTRÔMETRO DE MASSA QUADRUPOLAR

O espectrômetro de massa foi primeiramente utilizado para estudar as cinéticas de adsorção-desorção dos átomos nas superfícies sólidas (Shelton e Cho¹; Cho e Hendricks²; Arthur³; Foxon et.al⁴) . Com o espectrômetro podemos, também, determinar o tempo médio de vida de adsorção, coeficiente de incorporação e a energia de ativação de certos elementos que estão em contato com a superfície do substrato. Rotineiramente, o espectrômetro de massa é utilizado com maior frequência na detecção de fuga do sistema de crescimento e em certos casos, na determinação do grau de contaminação em que a câmara de crescimento se encontra. É possível identificar o tipo de componentes químicos que estão contaminando o sistema e, assim, localizar sua proveniência para que possamos eliminá-lo.

II.3.2) CALIBRADOR IÔNICO

O calibrador iônico ou medidor de fluxo tem uma importante função no controle da composição das camadas crescidas. Com este medidor é possível variar certos parâmetros de crescimento de um cristal antes deste ser crescido. Para isto o medidor é utilizado antes do crescimento de cada filme determinando a pressão equivalente dos fluxos dos feixes (BEP) moleculares dos materiais através da estimativa do fluxo relativo de cada feixe (feixe ligado para desligado). Variando-se esta pressão variamos a razão entre as pressões equivalentes dos feixes (BPR) e, assim, a estequiometria do cristal e a taxa de crescimento. Foi mostrado⁵ que devido ao fato desta técnica ser essencialmente um monitor de densidades, as velocidades médias relativas de cada elemento devem ser levadas em consideração quando seus BEP forem comparados. Isto é, os fluxos relativos devem ser calculados a partir das BEP relativas de acordo com

$$\frac{\phi_x}{\phi_y} = \frac{P_x \eta_x}{P_y \eta_y} \left(\frac{T_x M_y}{T_y M_x} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

onde ϕ_x é o fluxo do elemento X, P_x é seu BEP, e T_x e M_x são as temperatura absoluta e peso molecular, respectivamente. η é a eficiência de ionização relativa para o nitrogênio e é dada por

$$\frac{\eta}{\eta_{N_2}} = \left[\frac{0,4 Z}{14} + 0,6 \right] \quad (2.2)$$

onde Z é o número atômico do respectivo elemento.

II.3.3) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ALTA ENERGIA DE REFLEXÃO (RHEED)

Difração de Elétrons de Alta Energia de Reflexão (RHEED) é provavelmente o mais útil e importante instrumento de análise de superfície na câmara de crescimento MBE. A técnica de RHEED fornece um diagnóstico simples mas muito sensível das mudanças na estrutura das camadas mais externas do cristal, antes e durante o crescimento, como uma função dos parâmetros de crescimento. Na câmara de crescimento mostrada na Fig.2, um feixe de elétrons monoenergéticos bem colimado incide na superfície do cristal com um ângulo oblíquo bem pequeno (1°). A voltagem de aceleração do feixe de elétrons está tipicamente no intervalo entre 5 e 40 KeV. A profundidade de penetração deste feixe é restrita a umas poucas camadas atômicas do cristal. Uma superfície cristalina lisa age como uma grade bidimensional e difrata o feixe de elétrons incidente em feixes discretos, os quais formarão um padrão característico na tela fluorescente, localizada perpendicularmente à superfície difratada e ao ângulo azimutal do feixe incidente (Fig.3). Esta geometria permite com que o cristal esteja crescendo enquanto o seu padrão de difração é observado.

Para analisarmos um padrão RHEED podemos imaginar um

crystal composto de um conjunto de planos paralelos nos quais os átomos estão localizados. A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda ao ângulo no qual o feixe de elétrons é difratado e pode ser escrito como:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.3)$$

onde d é o espaçamento entre os planos, θ é o ângulo incidente e λ o comprimento de onda do feixe de elétrons (comprimento de onda de de Broglie)

$$\lambda = \sqrt{\frac{150 \text{ V}}{V(1+10^{-6})}} \text{ \AA} \quad (2.4)$$

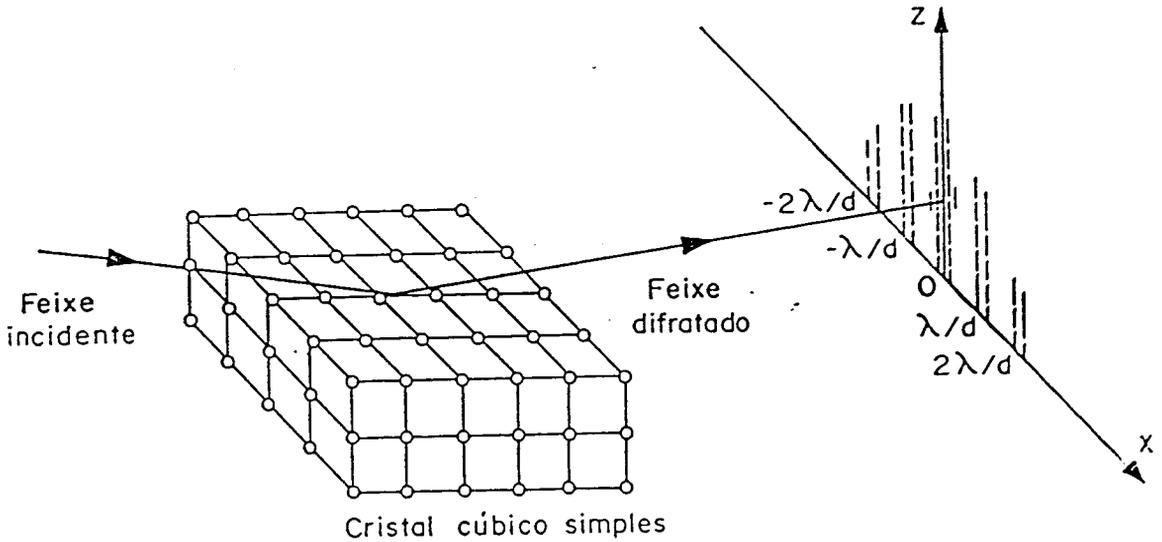


Figura 3: Esquema do Princípio do RHEED

O conjunto de planos com espaçamentos d em estruturas cúbicas pode ser expresso em termos dos índices de Miller h_1 , h_2 e h_3 , ficando

$$d = \sqrt{\frac{1}{(h_1/a)^2 + (h_2/a)^2 + (h_3/a)^2}} \quad (2.5)$$

A relação entre os arranjos atômicos na superfície do substrato e o padrão de difração observados na tela fluorescente pode ser melhor descrita na Fig.4 e expressa como,

$$d = \frac{2 \lambda L}{D} \quad (2.6)$$

onde L é a distância entre o substrato e a tela fluorescente e D é duas vezes a distância entre as retas difratadas medidas na tela fluorescente. Podemos assim deduzir a periodicidade da rede através da medida dos espaçamentos entre as retas difratadas.

O tipo de padrão de RHEED obtido de uma superfície cristalina lisa é uma série de retas orientadas na direção perpendicular à superfície que está em observação. Padrões retilíneos indicam superfícies cristalinas lisas, sem rugosidade. Informações como esta são muito úteis nos estágios iniciais do crescimento do cristal.

Pode ser visto na Fig.5 que a limpeza térmica inicial de uma superfície corroída quimicamente é geralmente rugosa. Este tipo de superfície produz um padrão de difração de pontos. Depois da deposição, durante 10 segundos, de camadas de ZnSe por MBE, a superfície torna-se lisa e a difração dos elétrons apresenta retas

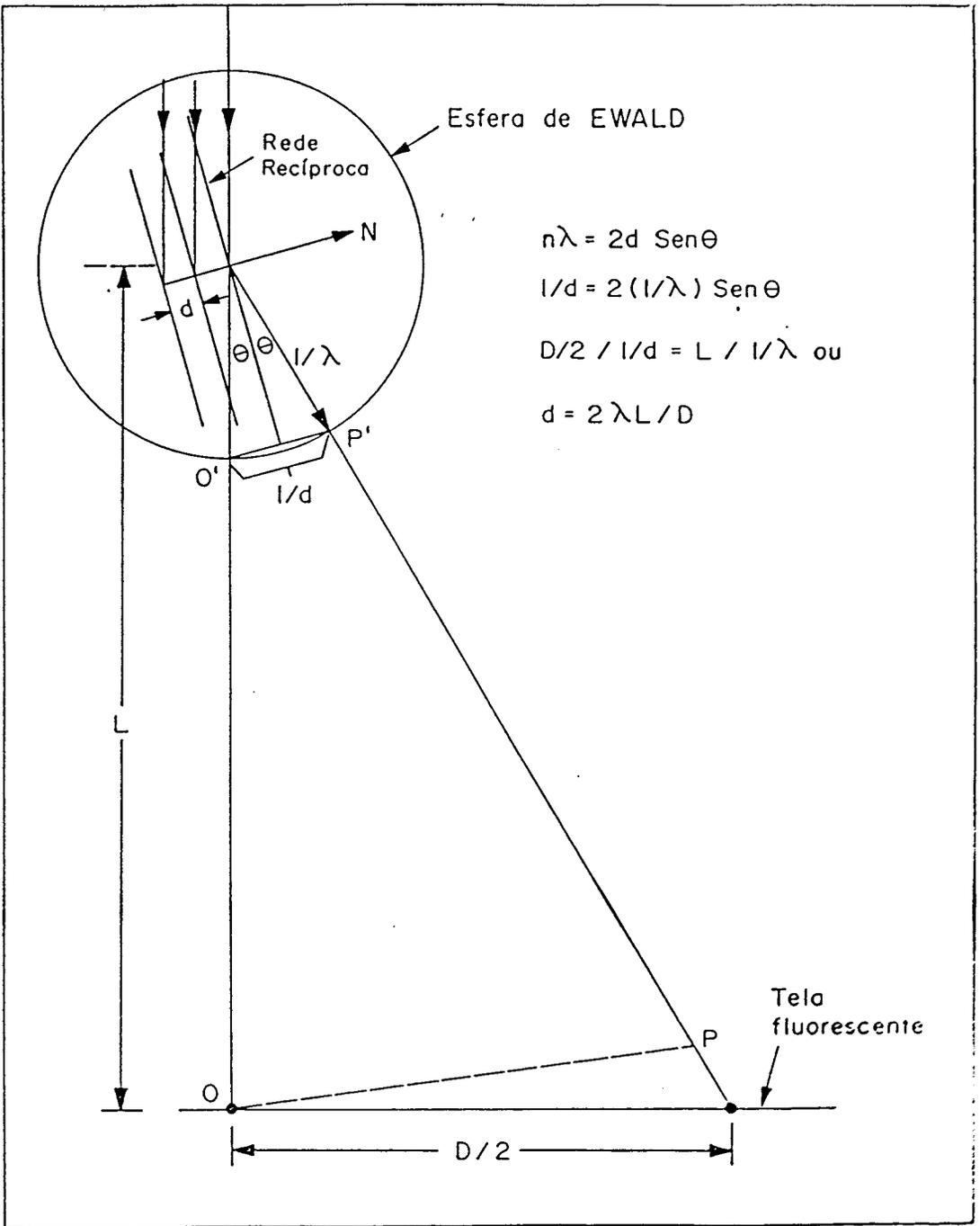


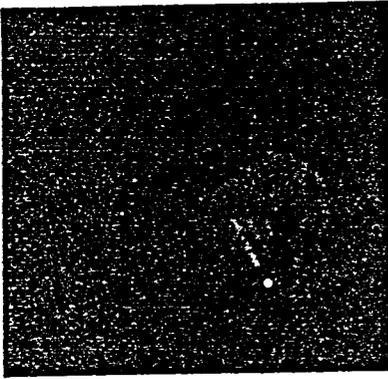
Figura 4: Esquema da Intersecção da Esfera de Ewald com a Rede Recíproca no Caso do RHEED

alongadas na direção normal à superfície (Fig.6). Ao mesmo tempo, retas adicionais de difração aparecem entre as originais. O número destas retas e o espaçamento entre elas depende da estequiometria da superfície do cristal. Portanto, os padrões de difração do RHEED também contém informações sobre as reconstruções da superfície. Em uma superfície ideal de GaAs (100) a ausência de um plano paralelo superior faz com que cada átomo da superfície exiba duas ligações não satisfeitas ditas "pendentes". A superfície ideal (100) tem uma forte tendência a diminuir a energia livre provocada pelas ligações pendentes. Isto ocorre através de uma variedade de mecanismos, todos implicando em uma mudança na reconstrução das estruturas superficiais. O processo de reconstrução é um reordenamento dos arranjos das camadas atômicas superficiais de um cristal, frequentemente implicando em uma estrutura de superfície com uma periodicidade diferente da rede cristalina do volume ("bulk").

Uma superfície reconstruída com uma malha de simetria diferente da rede volumétrica do cristal produz linhas de difração extras no padrão do RHEED. A relação entre as linhas de difração superficiais e as linhas de difração volumétricas são descritas pela notação de Wood⁶. Identificou-se uma variedade de reconstruções superficiais para GaAs (Cho⁷; Jona⁸; Chang et al⁹) relacionadas a determinadas estequiometrias do cristal durante o crescimento MBE. A forma destas estruturas depende dos fluxos incidentes dos materiais utilizados, bem como da temperatura da superfície do cristal, ou seja, das condições de crescimento. As estruturas mais relevantes no crescimento de filmes GaAs (100) são (2X4) e (4X2). O padrão de difração do RHEED do tipo (2X4) é produzido por uma superfície rica em As sob excesso da razão dos fluxos As/Ga. O padrão do tipo (4X2) é produzido por uma

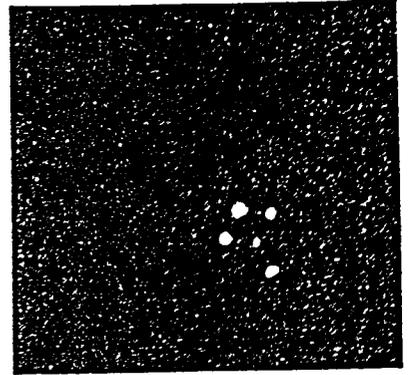
GaAs (Ga)

$[0\bar{1}\bar{1}]$



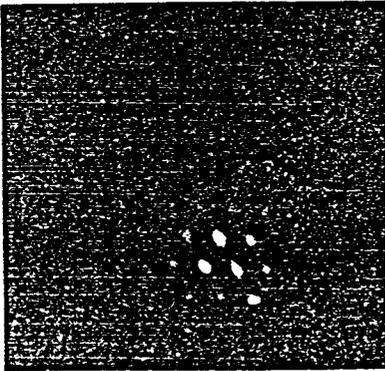
Before Growth

(a)



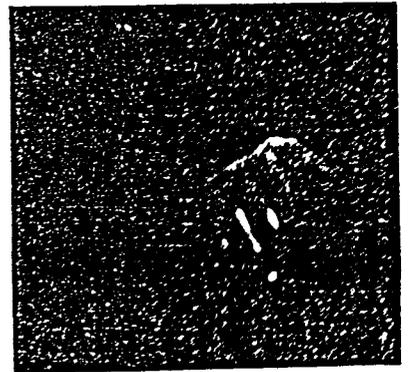
45 sec.

(b)



90 sec

(c)



3 min

(d)

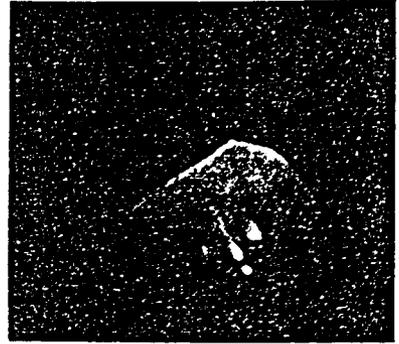
Figura 5: Padrões RHEED, na direção $[0\bar{1}\bar{1}]$, dos estágios iniciais de crescimento de ZnSe sobre GaAs com superfície rica em Ga, (a) Padrão, antes do início do crescimento. (b) Padrão pontual, 45 segundos após o início do crescimento. (c) Padrão um tanto alongado, 90 segundos após o início do crescimento. (d) Padrão de ZnSe, rico em Se, 3 minutos após o início do crescimento.

GaAs (As)



$[0\bar{1}1]$

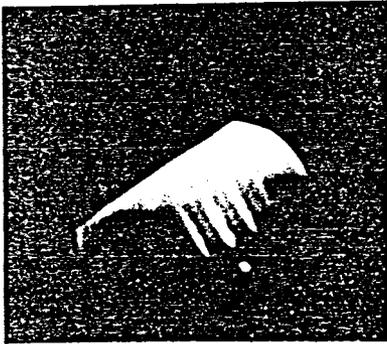
(a)



$[0\bar{1}1]$

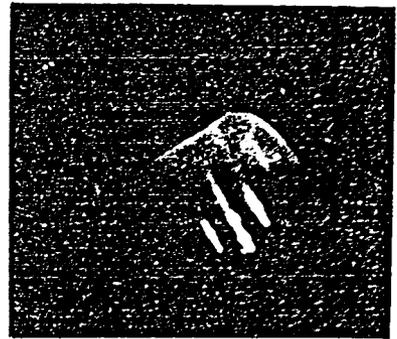
(b)

ZnSe (epi)



$[0\bar{1}1]$

(c)



$[0\bar{1}1]$

(d)

Figura 6: Padrões RHEED, ao longo das duas direções ortogonais à superfície (001) de GaAs, para crescimento de ZnSe sobre substrato de GaAs com superfície rica em As. (a) e (b) são as direções $[0\bar{1}1]$ e $[011]$, respectivamente, da superfície (2x4) de GaAs; e (c) e (d) são as direções $[0\bar{1}1]$ e $[011]$ da superfície (2x1) de ZnSe.

superfície rica em Ga sob deficiência da razão de fluxos de As/Ga. A representação do espaço real e do espaço recíproco para as unidades de malha das superfícies (2X4) e (4X2) está esquematizado na Fig.7. Os respectivos padrões de difração correspondentes a estas reconstruções, tomadas ao longo das duas direções azimutais mais informativas, também estão esquematizados na Fig.7. Estes padrões de difração podem também ser vistos nas fotos das Figs.5 e 6. Ambas mostram retas bem definidas, separadas por uma distância proporcional ao inverso dos espaçamentos atômicos do "bulk". Isto é, o padrão para a direção $[0\bar{1}1]$ exibe ordem 1/2 e para direção $[0\bar{1}\bar{1}]$ ordem 1/4, indicando a presença de uma estrutura superficial reconstruída com espaçamentos dois e quatro vezes maiores do que a malha volumétrica. É importante observar que a estrutura (4X2) que identifica as superfícies estabilizadas com Ga exibe o mesmo padrão RHEED da estrutura (2X4) que identifica as superfícies estabilizadas com As, mas com as duas direções azimutais $[011]$ invertidas. Isto significa que no espaço real as duas estruturas têm um ângulo de 90° , entre si, rodado sobre o eixo $[100]$.

Em resumo, a simplicidade no uso e na interpretação das observações, torna o RHEED extensivamente aplicado durante o crescimento por MBE, com o objetivo de determinar a relação entre as condições de crescimento e a estrutura da superfície em desenvolvimento. Rotineiramente a técnica do RHEED é usada para diversos propósitos incluindo

(i) monitoramento da limpeza e processo de desoxidação da superfície do substrato antes do crescimento ser iniciado (Fig.5a);

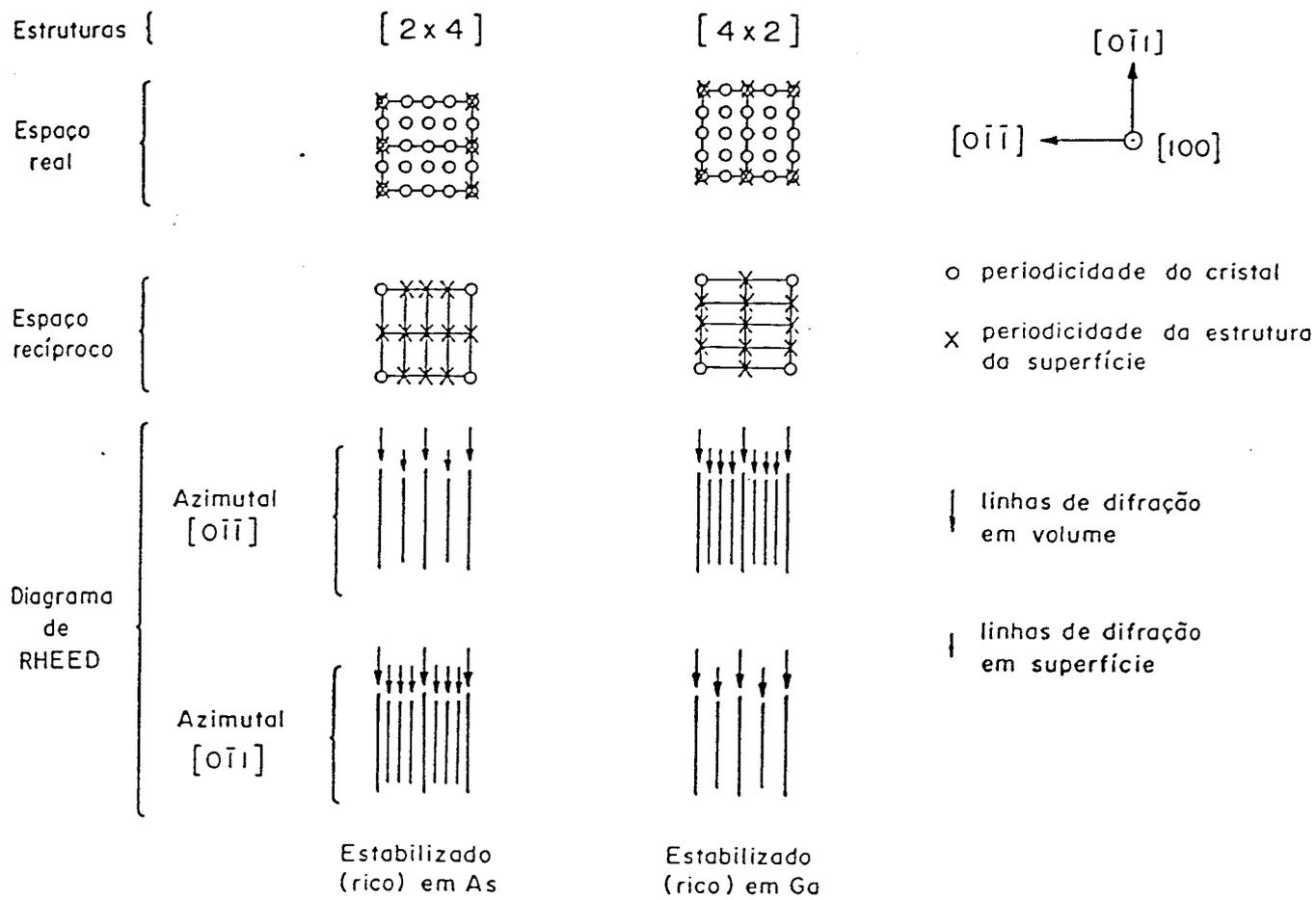


Figura 7: Esquema de duas Reconstruções da Superfície de GaAs

(ii) controle dos estágios iniciais do crescimento epitaxial (Fig.5b,c,d); e

(iii) monitoramento das mudanças na estrutura da superfície quando modificações nos fluxos dos elementos constituintes ou na temperatura do substrato forem realizados durante o crescimento (Fig.6).

II.4) PROCEDIMENTO PRÁTICO DO CRESCIMENTO DE ZnSe

As fontes de materiais de Se e Zn são aquecidas à temperaturas de deposição antes do substrato ser introduzido na câmara de crescimento. Tipicamente, o Se é aquecido de 106 a 112°C enquanto o Zn é aquecido de 190 a 210°C. Para estas respectivas temperaturas, pressões equivalentes dos feixes moleculares de $P_x = 5,0 \times 10^{-6}$ Torr para o fluxo de Se e $P_y = 1,2 \times 10^{-6}$ Torr para o fluxo de Zn são medidas pelo calibrador iônico. Estes valores são mantidos a fim de se obter uma razão (ϕ_x / ϕ_y) entre as pressões equivalentes dos feixes (BPR) de Se para Zn de 4:1 (eq.2.1). Após a medida da razão entre as pressões (BPR) ser completada, o substrato de GaAs é introduzido na câmara de crescimento, onde é aquecido a $\approx 580^\circ\text{C}$ para sua superfície ser desoxidada. Isto ocorre na ausência de As, portanto, necessita-se um extremo cuidado para não se superaquecer o substrato, mantendo-se assim uma superfície rica em As, o que acarreta cristais de melhor qualidade¹⁰. Neste procedimento, o RHEED tem um papel fundamental: o de controlar exatamente a que temperatura se remove o óxido da superfície do substrato. Como o substrato é aquecido lentamente a partir da temperatura ambiente, os óxidos da superfície são gradualmente desorvidos. Com a presença de óxido na superfície, o padrão RHEED não é observado mas sim uma reflexão difusa. A desorção gradual mostra padrões de anéis amorfos. Quando os óxidos estão quase totalmente desorvidos, padrões pontuais bem definidos como os

vistos na Fig.5, começam a aparecer. No momento em que este padrão torna-se retilíneo, indicando uma superfície lisa e livre de óxidos, o crescimento poderá ser iniciado. A temperatura do substrato (T_s) é então, rapidamente, abaixada para 270°C . Uma vez que o substrato atinge a temperatura de crescimento, o crescimento de ZnSe é iniciado com a abertura dos obturadores das células de Zn e Se. Uma curta transição que varia de 0 a 30 monocamadas, dependendo da extensão da cobertura de As na superfície do substrato, ocorre no começo do crescimento o que implica em uma desigualdade na superfície de crescimento. Sob estas condições de crescimento, ou seja BPR = 4:1 e $T_s=270^\circ\text{C}$, a superfície de ZnSe é rica em Se e a taxa de crescimento é de $2,8 \text{ \AA}/\text{seg}$.

A transição entre o substrato de GaAs(100) para a camada crescida de ZnSe foi monitorado pelo RHEED, e é visto na Fig.6. As reconstruções do diagrama de difração do RHEED para GaAs com superfície estabilizada com As é do tipo (2X4) [Figs.6(a) e 6(b)]. Com o início da deposição de ZnSe os diagramas de retas do RHEED tornam-se pontuais, lembrando uma rede de peixes "fishnet" (transição), o qual é visto em detalhes na Fig.5. Ao fim desta transição observa-se uma reconstrução (2X1) que é característica de ZnSe com superfície estabilizada com Se (Fig.6). Se as condições de crescimento descritas acima forem modificadas e obtivermos ZnSe com superfícies ricas em Zn (BPR de Se/Zn = 1:1 e $T_s=300^\circ\text{C}$), também teremos cristais de excelente qualidade e a reconstrução observada será do tipo C(2X2).

II.5) PARÂMETROS DO CRESCIMENTO

II.5.1) MECANISMOS DE CRESCIMENTO

A otimização dos processos de fabricação de dispositivos para materiais II-VI dependem de um detalhado conhecimento de seus mecanismos de crescimento. Isto ocorre particularmente para técnicas de crescimento como epitaxia por feixes moleculares (MBE). Foi desenvolvido¹¹ portanto um modelo que descreve este processo de crescimento para materiais II-VI em nível atômico. Este modelo descreve o crescimento como um processo de camada-por-camada envolvendo espécies eletronicamente estáveis na superfície do cristal, tais como dímeros. Tal modo de crescimento é do tipo bidimensional (2D) e já foi proposto por Burton et al.¹² no estudo geral do crescimento cristalino.

Um átomo que chega à superfície dispõe de vários tipos de posições de incorporação (Fig.8) que diferem entre si pelo número de ligações que têm com a rede. A energia de migração de um átomo na superfície é função da temperatura do substrato. Portanto, se esta energia for suficiente, o átomo incidente pode ocupar as posições de incorporação do tipo 2 e 3 (Fig.8) e o crescimento procede, então, por deslocamento de degraus. No caso contrário, onde a mobilidade é insuficiente, os átomos permanecem na posição 1 (Fig.8) e o crescimento procede por nucleação 2D.

Neste modelo bidimensional assume-se que; (1) para qualquer ponto no ciclo de crescimento por bicamadas, as espécies dominantes da superfície são estáveis eletronicamente. (2) Os átomos da superfície tendem a ser dimerizados. (3) Os orbitais ou

ligações pendentes na superfície relacionados ao composto do grupo II tendem a estar vazios. (4) Os orbitais pendentes relacionados ao grupo VI tendem a estar preenchidos. (5) Pelo menos no nível local, o ciclo de crescimento em bicamadas é repetido sem interrupção.

A suposição de que as espécies dominantes são eletronicamente estáveis fornece condições limite restritas aos tipos de espécies da superfície que são realmente permitidos. Aqui a estabilidade eletrônica implica em estados eletrônicos que estão acima do nível de Fermi (E_F) e estão, em geral, vazios enquanto aqueles abaixo de E_F estão preenchidos. Portanto, orbitais ligados serão necessariamente ocupados. Os orbitais pendentes são todavia diferentes. No caso de átomos superficiais de Zn, os orbitais pendentes têm um forte caráter 4p e são esperados estar acima de E_F . No caso de orbitais pendentes relacionados a átomos de Se estes têm caráter 4s e estão bem abaixo de E_F . Estes resultados estão relacionados nas suposições (3) e (4).

A existência de dímeros de Se e Zn na superfície é sustentado por estas considerações eletrônicas. Além disso, ela é consistente com a proposta de Cho¹³ que, superfícies de GaAs (100) são terminadas por dímeros, e com os estudos teóricos¹⁴ e experimentais¹⁵ em superfícies III-V (100). A suposição final de que o mecanismo de crescimento é cíclico é sustentada pela observação das oscilações de RHEED durante o crescimento MBE. A observação das oscilações da intensidade do RHEED corresponde ao caso do crescimento por nucleação 2D. De fato, foi sugerido que as oscilações de RHEED poderiam ser interpretadas em termos da variação da refletividade da interface de crescimento¹⁶. Esta evolução estaria relacionada a seguidas variações da densidade de nucleação 2D que ocorrem durante o crescimento. Do início ao fim da deposição de cada camada do material considerado notamos que a densidade de nucleação 2D é mínima para uma área equivalente à metade de uma camada. Esta corresponde ao máximo de rugosidade e

portanto ao mínimo de refletividade da superfície. Então, a área relacionada às ilhas aumentam e a refletividade chega a um máximo relativo com a formação de uma camada completa (Fig.9). Este modelo esquemático explica o caráter oscilatório da intensidade refletida no decurso do crescimento.

II.5.2) MECANISMOS DE INCORPORAÇÃO DOS ELEMENTOS

Por simplicidade, o crescimento de II-VI será apresentado como um processo de camadas, o que é facilmente extrapolado para o crescimento por MBE.

Para o crescimento de camadas do grupo II.

Vamos considerar uma superfície, ou uma região de uma superfície, que é terminada com dímeros de Se. É sabido que Se não adere a Se, portanto, inicialmente, precisamos considerar somente o fluxo incidente de Zn. Há duas posições separadas para a quimissorção de Zn: inserção em uma ligação de um dímero de Se e ligação entre dois dímeros de Se, ou seja formando uma ponte entre eles, Fig.10(a). Para este estágio, o primeiro da posição ligada a um dímero, temos uma ligação eletronicamente estável (quatro elétrons em duas ligações) enquanto no segundo, ou a ponte, a posição é instável (seis elétrons em duas ligações e uma ou duas órbitas pendentes). Assumiu-se¹¹ que as posições ligadas à dímeros serão ocupadas primeiro. Todavia, quando estas posições começam a saturar [Fig.10(b)], indicando uma camada completa de Se, gera-se

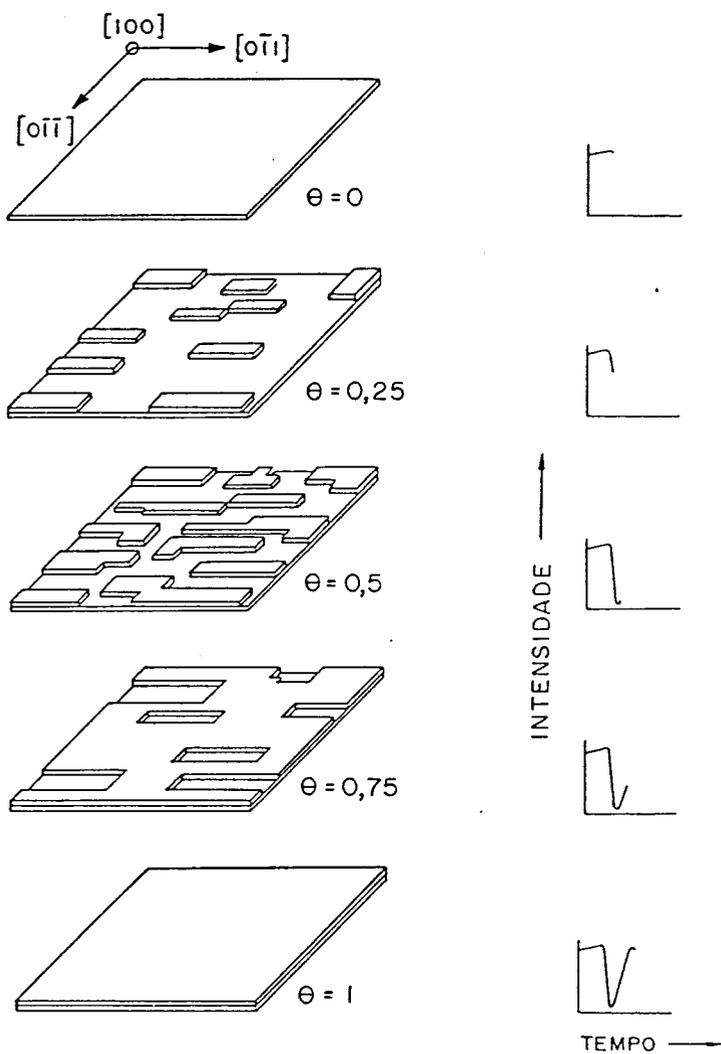


Figura 9: Modelo de Crescimento Bidimensional e Correspondente Intensidade de RHEED para as Diferentes Etapas do Crescimento de uma Camada.

uma situação diferente surgindo a possibilidade de ocorrer uma quimissorção nas posições de ponte. Isto ocorre, quando a formação de uma ligação a um dímero, entre átomos adjacentes de Zn, fornece um estado desocupado [Fig.10(c)]. A formação da camada de Zn é completada quando as posições de ponte permanecem e são ocupadas estabelecendo-se a formação de dímeros entre átomos de Zn nestas posições [Fig.10(d)].

Para crescimentos de camadas do grupo VI.

Por simplicidade, consideraremos o que ocorre quando um fluxo de Se incide na superfície terminada em Zn de reconstrução C(2X2). Diferentemente de Zn, as espécies incidentes de Se são poliatômicas (isto é, Se_2 , Se_4 , Se_6 , etc) com as proporções reais dependentes da temperatura da célula desta fonte de material e do tipo de célula. Como As_4 , as moléculas de Se devem dissociar-se por fisissorção para formar espécies monoatômicas ou, possivelmente, espécies superficiais diatômicas. Mas a dissociação não ocorre durante a fase de incorporação ou quimissorção real. Por analogia com o modelo de crescimento proposto para GaAs¹⁷, assumiremos que as espécies que sofrem uma quimissorção são as moléculas diatômicas de Se_2 . Todavia, o mesmo mecanismo global pode ser invocado se as espécies superficiais de Se são monoatômicas (incorporação de duas fases para formar dímeros de Se) ou poliatômicas (quimissorção dissociativa).

Semelhante ao Zn, há inicialmente duas posições ligadas para um átomo de Se; a inserção em um dímero de Zn ou fazendo uma ponte entre dois dímeros de Zn [Fig.11(a)]. Na superfície C(2X2), a quimissorção de um dímero de Se utiliza ambos os tipos destas posições: ligado a um dímero ou fazendo uma ponte [Fig.11(b)].

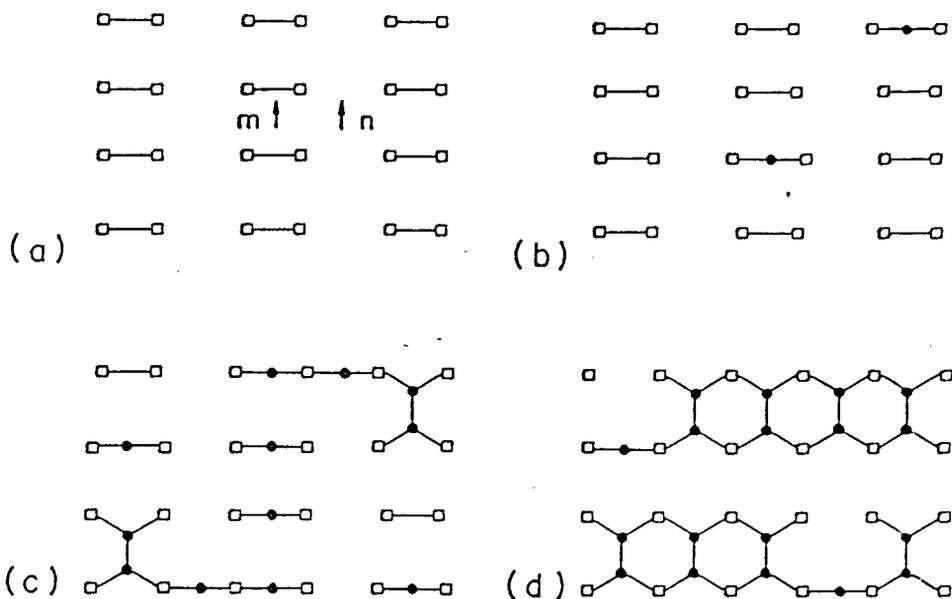


Figura 10: Crescimento da Camada Composta de Átomos do Grupo II.

(a) Duas posições são possíveis para a quimissorção de Zn em uma superfície de ZnSe (100) rica em Se-(2x1): inserção em uma ligação de um dímero de Se (m) ou como ponte entre dímeros de Se (n). (b) A quimissorção ocorre inicialmente na inserção de Zn em uma ligação de um dímero de Se, produzindo espécies estáveis mas não dimerizadas. (c) Um número suficiente destas posições são ocupadas para que ocorra a ligação nas posições de ponte. Os elétrons extras gerados nesta fase são utilizados para a formação de ligações de dímeros de Zn entre as espécies de Se e finalmente (d) entre os átomos de Zn nas posições de ponte.

A ligação entre os átomos de Zn é instável na extensão que eles são somente duplamente ligados e têm dois elétrons não ligados ou pendentos. Estes átomos de Zn que não são dímeros fornecem posições ativas para mais quimissorções [Fig.11(b)]. Este mecanismo propagará então fileiras de dímeros de Se ao longo da direção $[0\bar{1}1]$ [Fig.11(c) e 11(d)].

II.5.3) TAXA E TEMPERATURA DE CRESCIMENTO

As intensidades dos feixes incidentes na superfície do substrato são controladas pelas temperaturas das células de efusão. O fluxo das espécies i da superfície do substrato é então dada por

$$\phi_i = \left[\frac{a P_i}{\pi d^2 \sqrt{2\pi m_i K_B T}} \right] \cos\theta \quad (\text{moléculas/cm}^2\text{s}) \quad (2.7)$$

onde a é a área de abertura da célula em cm^2 , P_i é a pressão de vapor em equilíbrio das espécies i (em Torr) na célula para temperatura absoluta T (em K), d é a distância do orifício ao substrato (em cm), m_i é a massa de efusão das espécies, e θ é o ângulo entre o feixe e a normal do substrato.

A taxa de crescimento R ($\mu\text{m/h}$) de filmes de compostos II-VI crescidos por MBE são inteiramente controlados, no caso de nossas amostras, pelas densidades do fluxo dos feixes ϕ_i do grupo II que incidem na superfície do substrato. Isto é,

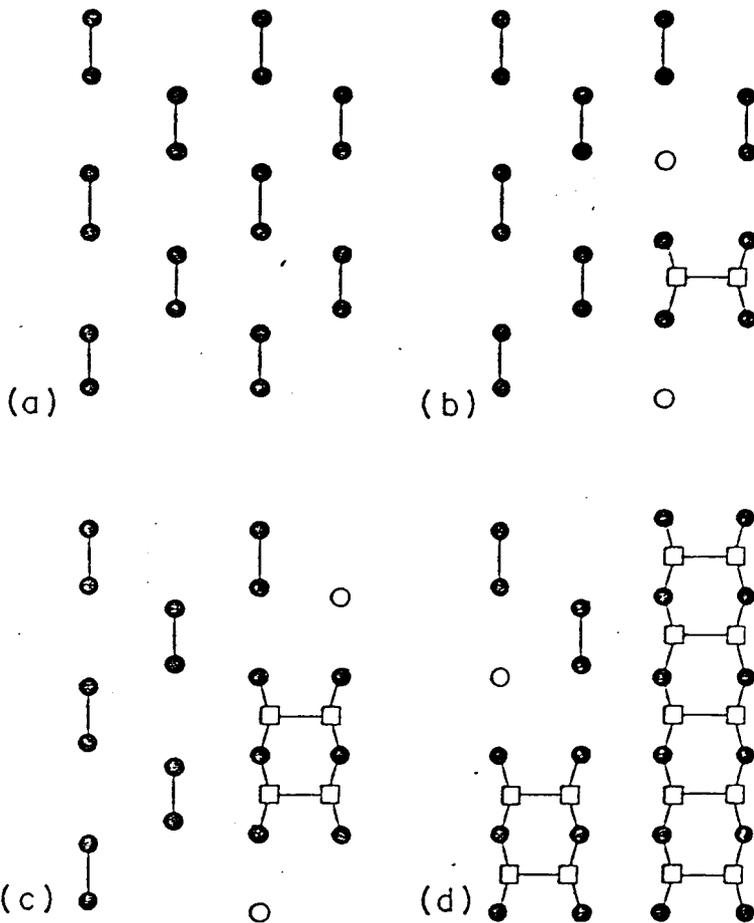


Figura 11: Crescimento da Camada Composta de Átomos do Grupo VI.

(a) Duas posições são possíveis para a quimissorção de Se em uma superfície de ZnSe (100) rica em Zn-C(2x2): inserção em uma ligação de um dímero de Zn ou como ponte entre dímeros de Zn. (b) A quimissorção de Se utiliza ambas posições e libera dois átomos de Zn fornecendo assim, posições ativas. (c) Estas posições ativas são então ocupadas resultando na propagação de fileiras de dímeros de Se ao longo da direção $[0\bar{1}1]$ como mostrado em (d).

$$R = \sum_{i=1}^n \alpha_i \phi_i \quad (2.8)$$

onde n é o número de diferentes elementos do grupo II no composto, e α_i é o coeficiente de adesão das espécies i dos elementos do grupo II.

Mostraremos, agora, um estudo sistemático da influência dos três principais parâmetros de crescimento, temperatura do substrato e fluxos incidentes de Zn e Se, na epitaxia de nossas amostras de ZnSe. Foi utilizada medidas "in situ" da intensidade das oscilações de RHEED¹⁸ para medir a taxa de crescimento R de ZnSe. Observamos que para $T_s < 420^\circ\text{C}$, R é constante e o definimos como R_0 . Assumimos que quando a taxa de crescimento é constante com a temperatura do substrato, podemos considerar o coeficiente de adesão de Zn (α_{Zn}) como sendo igual a 1. Então a razão R/R_0 é equivalente a α_{Zn} . Estudamos a razão R/R_0 em função da temperatura de crescimento. A temperatura de crescimento (T_s) de ZnSe foi variada entre 270 a 460°C.

Na figura 12 (curva a) está mostrado a variação R/R_0 como função de T_s para fluxos de Zn e Se fixos obtidos com $T_{\text{Zn}} = 180^\circ\text{C}$ e $T_{\text{Se}} = 115^\circ\text{C}$ respectivamente. Estes fluxos produzem um BPR (Se/Zn)=16. Desde que a taxa de crescimento é constante para $T_s < 420^\circ\text{C}$, (vide Fig.12) podemos considerar que estas condições de crescimento, que resultam em superfícies estabilizadas em Se, implicam em um coeficiente de adesão de Zn unitário, $\alpha_{\text{Zn}} = R/R_0 = 1$. Quando a temperatura de crescimento é aumentada, observamos um decréscimo da taxa de crescimento que pode ser atribuída à desorção de Zn da superfície, resultando em um coeficiente de adesão de Zn não unitário, $\alpha_{\text{Zn}} < 1$.

Para considerarmos a influência do BPR (Se/Zn) no coeficiente de adesão $\alpha_{\text{Zn}} = R/R_0$, medimos a taxa de crescimento de

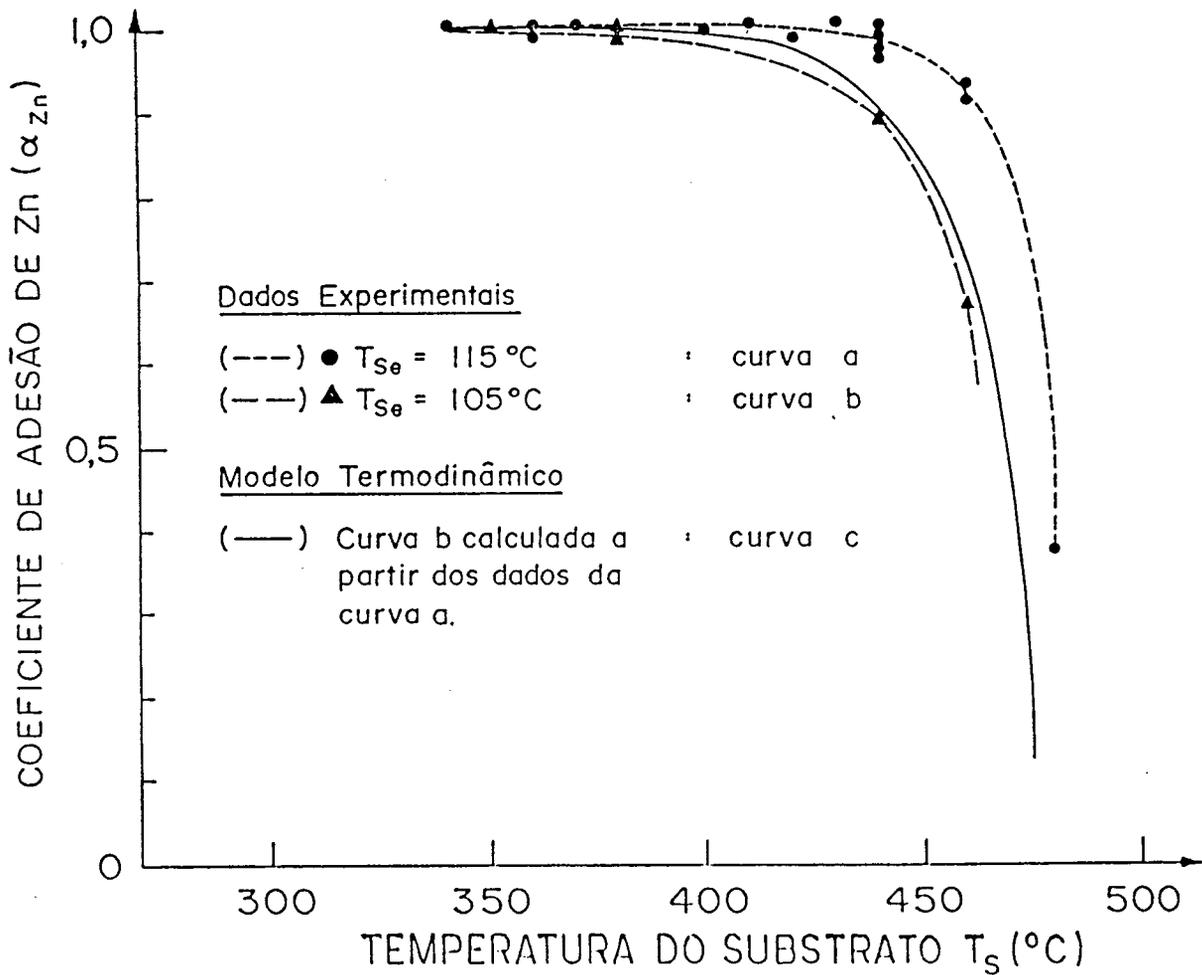


Figura 12: Coeficiente de adesão de Zn em função da temperatura do substrato T_s . $T_{Zn} = 180^{\circ}\text{C}$ e $T_{Se} = 115$ e 105°C correspondendo a BPR de 16 e 5 (curvas a e b).

ZnSe (R) em função da temperatura do substrato para um fluxo de Se menor, obtidos com $T_{Se} = 105^{\circ}C$ (Fig.12 curva b), com um BPR de Se/Zn de 5. Decrescendo o BPR de Se para Zn de 16 para 5 através da diminuição do fluxo de Se (T_{Se} decresce de 115 para $105^{\circ}C$), obtém-se um coeficiente de adesão de Zn não unitário. Comparando as curvas a e b vemos que para temperaturas de substrato (T_S) entre 380 e $480^{\circ}C$, o coeficiente de adesão é menor quando o fluxo incidente de Se for menor.

No estudo da taxa de crescimento de ZnSe em função do fluxo de Zn as medidas das oscilações de RHEED foram realizadas mantendo-se o fluxo de Se constante (correspondente a uma temperatura de célula ($T_{Se} = 100^{\circ}C$)) e variando-se o fluxo de Zn ($T_{Zn} = 160$ a $210^{\circ}C$). O comportamento da taxa de crescimento de ZnSe é mostrado na figura 13 para duas temperaturas de substrato diferentes ($T_S = 320$ e $280^{\circ}C$ (curvas a, b)). Para temperaturas da célula de Zn baixas ($T_{Zn} < 180^{\circ}C$) que dão um BPR de Se/Zn no intervalo de 52 a 17, as duas curvas exibem uma inclinação igual à energia de ativação da evaporação de Zn determinada pela medida do fluxo com o calibrador iônico (pontos c e d). Isto confirma o coeficiente de adesão unitário do Zn para BPR de Se/Zn altos e temperaturas de substratos $T_S \leq 320^{\circ}C$. Para um fluxo de Zn maior, correspondente a um BPR de Se/Zn menor, as duas curvas a e b não são mais tangenciais. A taxa de crescimento, para a mesma temperatura de Zn e BPR de Se/Zn é maior para $T_S = 280^{\circ}C$ do que para $320^{\circ}C$. O aumento da temperatura do substrato entretanto resulta em um decréscimo da adsorção do Se resultando, em um decréscimo da incorporação de Zn.

Na figura 14 mostramos a dependência do coeficiente de adesão do Zn com relação à temperatura do substrato para diferentes fluxos incidentes de Zn obtidos para $T_{Zn} = 170, 190$ e

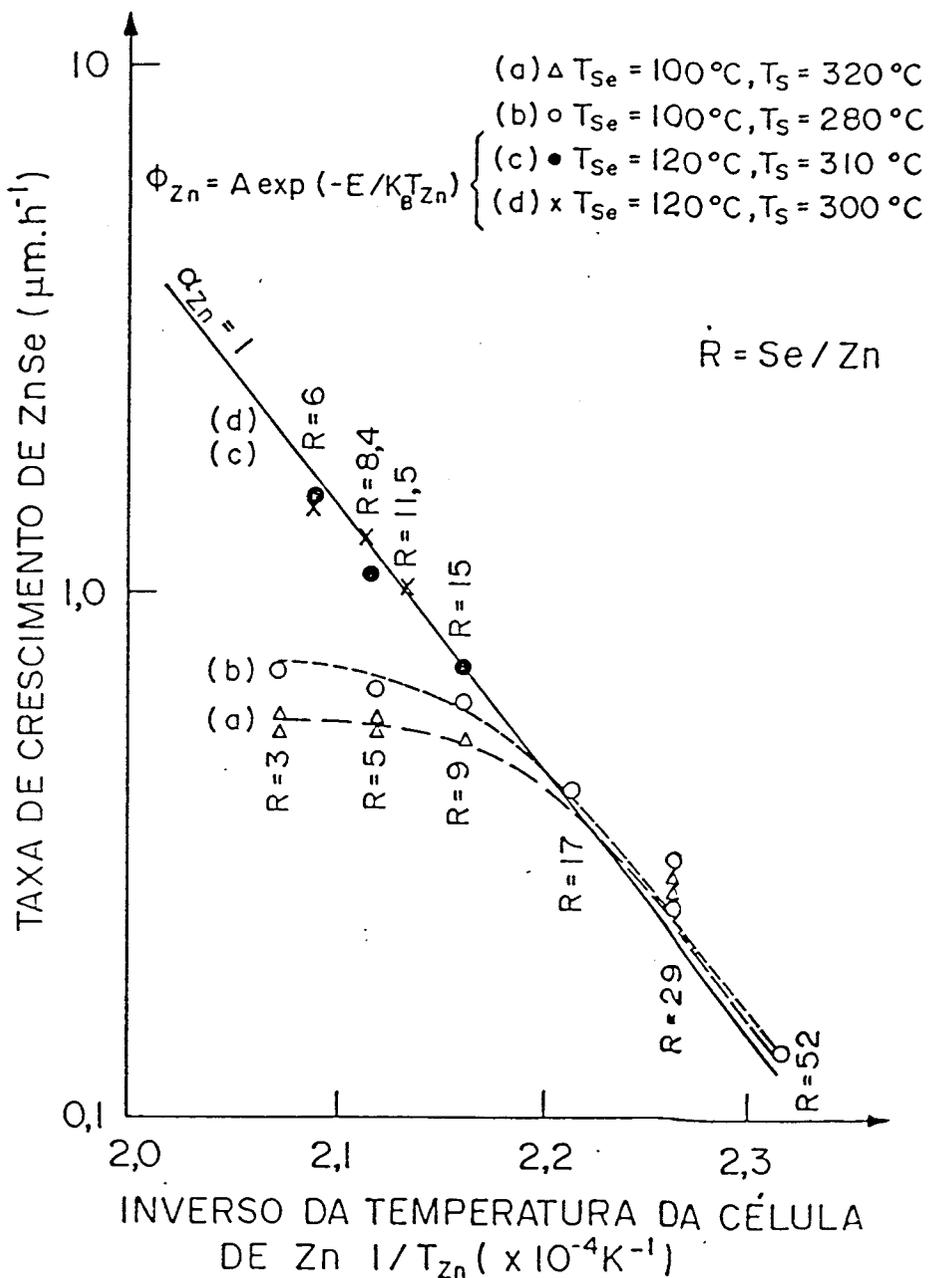


Figura 13: Taxa de crescimento de ZnSe em função do inverso da temperatura da célula de Zn para diferentes condições de crescimento: (a) $T_{Se} = 100^\circ C$ e $T_S = 320^\circ C$, (b) $T_{Se} = 100^\circ C$ e $T_S = 280^\circ C$, (c) $T_{Se} = 120^\circ C$ e $T_S = 310^\circ C$ e (d) $T_{Se} = 120^\circ C$ e $T_S = 300^\circ C$.

200°C (curvas a, b e c respectivamente). Estas medidas foram realizadas para um fluxo de Se fixo ($T_{Se}=100^{\circ}C$). O BPR de Se/Zn correspondente a estas curvas a, b e c são $R=52$, 9 e 5, respectivamente. Para $R = 52$, o coeficiente de adesão permanece igual a 1. Para valores menores que R , α_{Zn} é menor. Esta curva novamente ilustra que decrescendo o BPR de Se/Zn obtemos um decréscimo do coeficiente de adesão de Zn.

II.6) PROCESSOS DE DOPAGEM EM ZnSe POR MBE

Nesta secção descreveremos as técnicas de crescimento utilizadas na dopagem de ZnSe tanto do tipo n quanto do tipo p.

Para dopagem de ZnSe do tipo n utilizamos três métodos: (a) "*planar doping*" em superfícies ricas em Zn [$\delta(Zn)$], (b) "*planar doping*" em superfícies ricas em Se [$\delta(Se)$], e (c) uniformemente (ou convencionalmente) dopado (UF).

Para ZnSe do tipo p utilizamos as mesmas técnicas de dopagem citadas para o tipo n e mais uma de dopagem em módulos (modulation doping).

No caso de dopagem tipo n usamos o gálio (Ga) como dopante, que, por ser do grupo III, incorpora-se à posição dos átomos de Zn cedendo um elétron para a rede cristalina e assim dopando-o negativamente. No caso de dopagem tipo p, o dopante que forneceu melhores resultados foi o arsênio via arseneto de zinco (Zn_3As_2) que incorpora átomos de As (grupo V) em posições de Se captando um elétron da rede e com isto dopando o material positivamente.

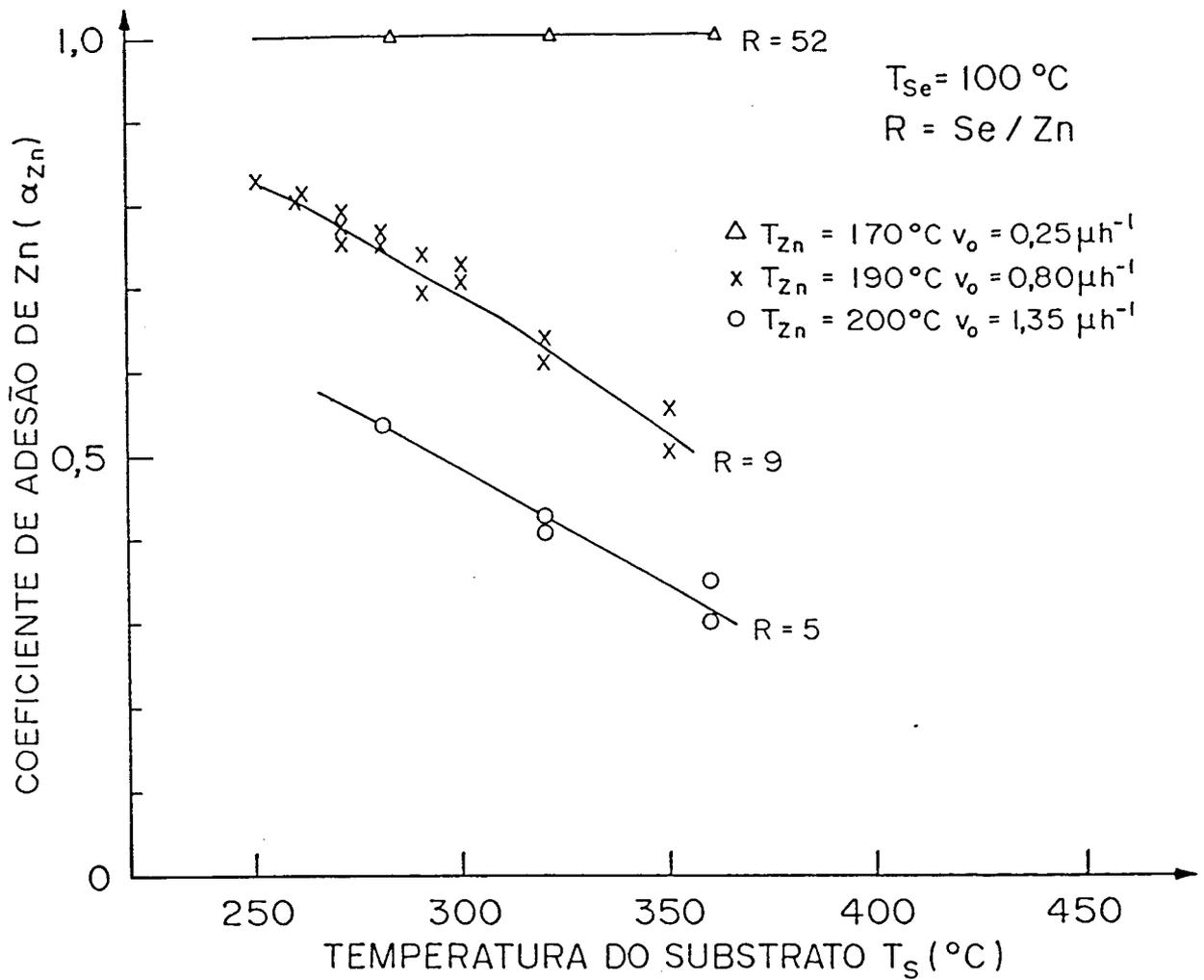


Figura 14: Coeficiente de adesão de Zn em função da temperatura

T_s para $T_{Se} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e diferentes fluxos de Zn: (a) :
 $T_{Zn} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_o = 0,25\text{ }\mu\text{h}^{-1}$, BPR=52, (b) : $T_{Zn} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $v_o = 0,80\text{ }\mu\text{h}^{-1}$, BPR=9, (c) : $T_{Zn} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_o = 1,35\text{ }\mu\text{h}^{-1}$, BPR=5.

II.6.1) DOPAGEM CONVENCIONAL DE ZnSe

Como já foi mencionado no Cap.1, foram realizados vários estudos de dopagem em ZnSe nos últimos anos. O enfoque nesta área é o de introduzir o dopante durante o crescimento sem provocar compensação no material pois esta compensação produz cristais de baixa qualidade.

Realizamos diversos crescimentos de ZnSe dopados com diferentes concentrações de dopante, utilizando as condições otimizadas de crescimento descritas para ZnSe não dopado. A temperatura de crescimento e os fluxos dos feixes de Zn e Se, foram mantidos constantes para todos os crescimentos e foram $T_s=270^\circ\text{C}$ e BPR (Se/Zn)=4:1.

A dopagem convencional ou uniforme de ZnSe é realizada na prática com a abertura simultânea dos obturadores das três células de efusão que alojam os materiais principais (Zn e Se) e o dopante (Ga para tipo n ou Zn_3As_2 para tipo p). Variando a temperatura da célula de efusão do dopante, ou de dissociação no caso do As_2 , modificamos a concentração de material dopante que incide na superfície do cristal e, conseqüentemente, a concentração de portadores do material.

Foi extensivamente verificado¹⁹ que, eletricamente, a concentração de portadores atinge um máximo, saturando em seguida; não há explicação na literatura para tal comportamento de compensação. Opticamente foi observado que esta compensação está relacionada com o domínio dos picos de níveis profundos no espectro de fotoluminescência. Vários autores publicaram que a causa desse fator é a introdução de vacâncias de zinco (V_{Zn}) pelos átomos de Ga no caso do tipo n, formando complexos do tipo $\text{Ga}_{\text{Zn}}-V_{\text{Zn}}$. Depois de um determinado nível de concentração de átomos de Ga no cristal estes complexos atingem um máximo saturando eletricamente o cristal a partir deste ponto.

Os resultados experimentais das amostras, crescidas com

temperaturas de efusão de Ga variando entre 350 e 470°C, serão apresentados mais à frente e comparados às outras técnicas de dopagem para tipo n, também utilizadas neste trabalho. No caso de dopagem p de ZnSe nenhum dos dopantes utilizados com esta técnica apresentou resultados elétricos mensuráveis, ou seja, amostras de ZnSe tipo p dopado convencionalmente são extremamente resistivas.

II.6.2) DOPAGEM DE ZnSe PELA TÉCNICA "PLANAR DOPING"

Descreveremos nesta secção uma nova maneira de dopar ZnSe. Esta técnica envolve dopagem em planos e é definida como "*planar doping*"²⁰.

A técnica de "*planar doping*" foi usada inicialmente para obtenção de perfis complexos de dopagem em cristais GaAs crescidos por epitaxia de feixe molecular (MBE)²¹. Basicamente, esta técnica consiste em uma tentativa de confinar átomos dopantes, durante o crescimento do cristal em uma camada atômica. Na prática, este objetivo é atingido através da interrupção do crescimento enquanto o dopante é depositado.

Investigamos também a dependência da eficiência de dopagem nas terminações particulares de superfície (estabilizada com Zn ou Se), e comparamos os resultados àqueles obtidos nas amostras dopadas convencionalmente (uniformemente).

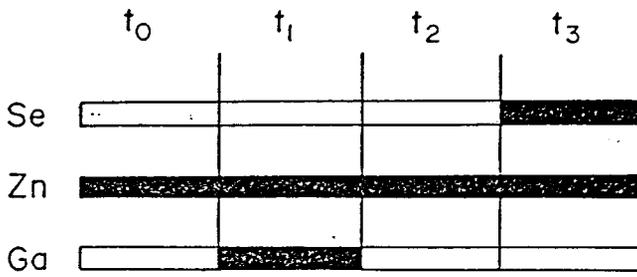
A) Descrição da Técnica de "*Planar Doping*"

Em contraste com GaAs, "*planar doping*" em ZnSe apresenta duas vantagens práticas: ZnSe pode ser crescido com sua superfície estabilizada (ou rica) tanto com Zn quanto com Se, e a alta pressão de vapor dos dopantes usuais tornando o tempo de interrupção do crescimento bem pequeno.

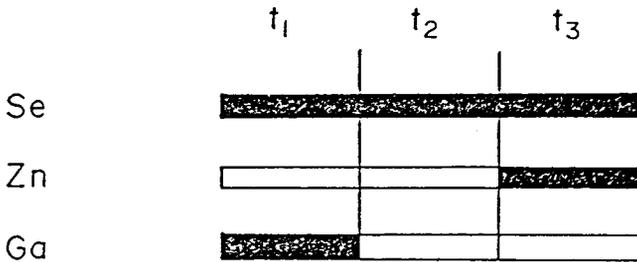
Em todos os casos de dopagem, uma fina camada de ZnSe não dopada foi primeiramente crescida para estabilizar o

crescimento, antes que o obturador da célula do dopante fosse aberta. A sequência de abrir e fechar dos obturadores, seguido para se realizar o "planar doping", está esquematizado na Fig.15.

Como já foi visto, sob nossas condições típicas de crescimento a superfície crescida é terminada em Se, conforme ficou estabelecido pelo nosso BPR de 4:1 e $T_s=270^\circ\text{C}$. A fim de obter a superfície rica em Zn (caso a), a célula de Se foi fechada um certo tempo (t_0) antes de abrir a célula do dopante. No caso de ZnSe tipo n, o dopante Ga foi depositado (por um período de tempo t_1) enquanto a célula de Zn foi mantida aberta. Depois da deposição de Ga, um tempo (t_2) foi permitido antes de reiniciar-se o crescimento. Uma camada de ZnSe não dopada foi então novamente crescida sob as condições de Se estabilizado (por um tempo t_3). Para as superfícies ricas em Se (caso b), t_0 não foi requerido e a célula de Se foi mantida aberta durante t_1 e t_2 ao invés da célula de Zn. Esta sequência é repetida, centenas de vezes, do começo ao fim da camada crescida para obter espessuras em torno de $1,0\ \mu\text{m}$. Também foi estudado a variação dos espaçamentos entre os planos dopados. Em um deles o espaçamento entre os planos dopados foi de $35\ \text{Å}$, com $t_3=t_1$ e no outro o espaçamento foi de $70\ \text{Å}$, com $t_3=2t_1$. Ambos os casos foram estudados para as dopagens feitas em superfícies ricas em Se e Zn como função da temperatura da célula de Ga (T_{Ga}). O conjunto de amostras dopadas em planos com espaçamento de $35\ \text{Å}$ foi projetado para ter a mesma quantidade



a) Superfícies estabilizadas com Zn



b) Superfícies estabilizadas com Se

Figura 15: Sequência de abrir e fechar dos obturadores das células de Zn, Se e Ga seguida durante o crescimento de ZnSe dopado com Ga pelo método "planar doping" em (a) superfícies estabilizadas com Zn e (b) superfícies estabilizadas com Se. t_1 corresponde ao tempo em que os obturadores permanecem em uma certa configuração; os segmentos preenchidos correspondem a obturadores abertos e os segmentos em branco correspondem a obturadores fechados.

média de Ga chegando a superfície de ZnSe durante o tempo total de crescimento, que as amostras dopadas uniformemente. Este espaçamento é também o que dá melhores resultados como pode ser visto na Fig.16, onde temos um conjunto de amostras crescidas à mesma temperatura da célula de Ga com diferentes espaçamentos entre os planos dopados. Por esta razão amostras com espaçamento de 35 Å foram escolhidas no estudo da dopagem deste material. Assim sendo, veremos que para a mesma quantidade de átomos de Ga incorporadas na amostra, observamos uma concentração de portadores de pelo menos três vezes maior para o "planar doping" empregado com superfície rica em Zn do que para o de superfície rica em Se, ou para o caso em que a dopagem é uniforme. Este resultado pode ser interpretado como uma redução da concentração de vacâncias de Zn (V_{Zn}) quando a deposição de Ga é feita sob excesso de Zn. Esta explicação também é consistente com uma grande redução dos níveis profundos que são observados em espectros de fotoluminescência (PL) a baixa temperatura, para amostras de ZnSe.²²

II.6.3) DOPAGEM TIPO p DE ZnSe

Um dos principais problemas encontrados ao se dopar ZnSe positivamente é a incorporação dos átomos dopantes²³. No nosso caso o dopante utilizado foi o arsênico (As). Nossa primeira preocupação foi estabelecer as condições de crescimento que possibilitam a incorporação do dopante.

A incorporação de quantidades controláveis de impurezas tipo p, nas camadas de ZnSe, foi conseguida através de uma célula de efusão adicional contendo o elemento de dopagem apropriado. O elemento de dopagem foi arseneto de zinco (Zn_3As_2) no lugar de arsênico (As_2). Através de altos fluxos de Zn_3As_2 incorporamos

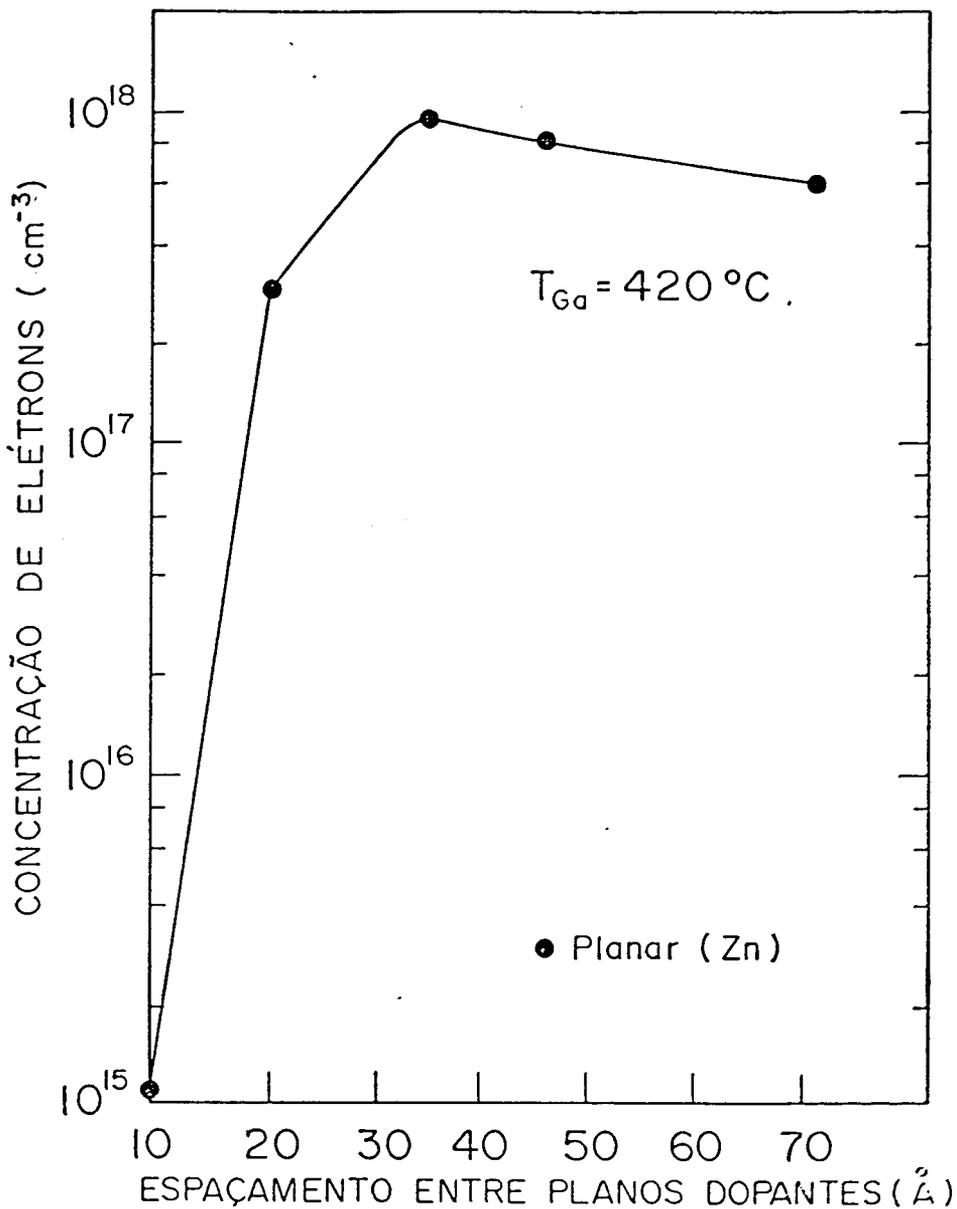


Figura 16: Concentração de elétrons em função do espaçamento entre os planos dopantes, para amostras crescidas pelo método "planar doping" com superfícies estabilizadas com Zn a $T_{\text{Ga}} = 420^\circ\text{C}$.

arsênico (As) em crescimentos MBE de ZnSe no intervalo de 10^{17} - 10^{21} átomos/cm³. Isto contrasta com os baixos níveis de As₂ obtidos usando a célula de dissociação ("cracker") que quebra os átomos de As₄. A incorporação de As é altamente não linear com o fluxo de Zn₃As₂ e depende do excesso de átomos de Se utilizado. Várias amostras dopadas com Zn₃As₂ mostraram fotoluminescência, a baixa temperatura, com emissão perto da borda da banda, dominada por níveis de aceitadores rasos.

As técnicas de crescimento utilizadas para a dopagem tipo p foram²⁴: a) "*planar doping*" em superfícies ricas em Zn, b) "*planar doping*" em superfícies ricas em Se, c) uniformemente dopado e d) moduladamente dopado. As três primeiras técnicas são similares às descritas para ZnSe dopado com Ga modificando apenas o dopante de n para p. A quarta técnica mencionada foi também utilizada pela primeira vez em ZnSe, neste trabalho. Esta técnica difere do "*planar doping*" exatamente no fato de que nas regiões dopadas também ocorre crescimento de ZnSe, ou seja, nesta região os obturadores das três células (Zn, Se e Zn₃As₂), estão abertas.

II.7) CONCLUSÃO

Os métodos de dopagem apresentados neste capítulo ilustram a grande variedade de crescimentos possíveis de serem realizados com o sistema MBE. Nossas experiências foram realizadas com determinadas sequências fixas de abrir e fechar dos obturadores das células e a certas condições de crescimento. Um estudo detalhado destes resultados nos permitirá desenvolver um melhor entendimento dos processos envolvidos na dopagem de ZnSe. Tal investigação é de interesse básico e tecnológico, e será apresentado nos próximos capítulos.

B I B L I O G R A F I A

- 1) H. Shelton e A. Y. Cho, J. Appl. Phys., 37, 3544 (1966).
- 2) A. Y. Cho e C. D. Hendricks, J. Appl. Phys., 40, 3339 (1969).
- 3) J. R. Arthur, J. Appl. Phys., 39, 4032 (1968).
- 4) C. T. Foxon, J. A. Harvey e B. A. Joyce, J. Phys. Chem. Solids, 34, 1603 (1973).
- 5) C. E. C. Wood, D. Desimone, K. Singer e G. W. Wicks, J. Appl. Phys., 53, 4230 (1982).
- 6) E. A. Wood, J. Appl. Phys., 35, 1306 (1964).
- 7) A. Y. Cho, J. Vac. Sci. Technol., 8, S31 (1971).
- 8) F. Jona, IBM J. Res. Dev., 9, 375 (1965).
- 9) L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke e G. Schul, J. Vac. Sci. Technol., 10, 655 (1973).
- 10) M. C. Tamargo, J. L. de Miguel, D. M. Hwang e H. H. Farrell, J. Vac. Sci. Technol., B6, 784 (1988).
- 11) H. H. Farrell, M. C. Tamargo e J. L. de Miguel, J. Vac. Sci. Technol., B6, 767 (1988).
- 12) W. K. Burton, N. Cabrera e F. C. Frank, Philos. Trans. R. Soc., A243, 299 (1951).

- 13) A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett., 47, 2841 (1976).
- 14) D. J. Chadi, J. Vac. Sci. Technol., A5, 834 (1987).
- 15) H. H. Farrell, J. P. Harbison e L. D. Peterson, J. Vac. Sci. Technol., B, submetido.
- 16) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson e N. Norton, Appl. Phys., A31, 1 (1983).
- 17) J. P. Harbison e H. H. Farrell, J. Vac. Sci. Technol., B6, 733 (1988).
- 18) F. S. Turco e M. C. Tamargo, J. Appl. Phys., 66, 1695 (1989) e suas referências.
- 19) T. Yao, "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy", ed. E. H. C. Parker (Plenum Press, NY 1985), Cap.10 e suas referências.
- 20) J. L. de Miguel, S. M. Shibli, M. C. Tamargo e B. J. Skromme, Appl. Phys. Lett., 53, 2065 (1988).
- 21) C. E. C. Wood, G. Metze, J. Berry e L. F. Eastman, J. Appl. Phys., 51, 383 (1980).
- 22) T. Niina, T. Minato e K. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys., 21, L387 (1982).
- 23) R. N. Bhargava, J. Crystal Growth, 59, 15 (1982).
- 24) S. M. Shibli, M. C. Tamargo, B. J. Skromme, S. A. Schwarz,

C. L. Schwartz, R. E. Nahory e R. J. Martin, J. Vac. Sci. Technol., B8, 187 (1990).

FUNDAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo discutiremos as teorias dos tipos de caracterizações realizadas nas amostras de ZnSe.

Veremos nas secções III.1, III.2 e III.3 as teorias utilizadas na análise elétrica destas amostras, incluindo efeito Hall e o estudo da mobilidade e concentração de portadores em função da temperatura absoluta. Na secção III.4 está descrita a teoria da análise óptica realizada, incluindo as teorias das principais emissões radiativas necessárias no estudo dos espectros de fotoluminescência destas amostras.

E, finalmente, na secção III.5 descreveremos brevemente a teoria relacionada com as análises de espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), cuja importância é fundamental na determinação das concentrações de átomos dopantes (tanto n quanto p) incorporados nas camadas crescidas de ZnSe.

III.1) EFEITO HALL

As medidas realizadas por efeito Hall permitem a determinação da mobilidade elétrica, do número de portadores por unidade de volume bem como a distinção de portadores positivos ou negativos.

Em linhas gerais, quando temos uma corrente elétrica passando através de um condutor e um campo magnético externo, uma diferença de potencial surge entre as bordas deste condutor como resultado da interação das cargas dos portadores de corrente com o campo magnético. Este efeito é conhecido como efeito Hall¹.

Sabemos que quando há uma carga elétrica com velocidade v_x na direção x e um campo magnético na direção z (B_z) aparece uma força de Lorentz dada por:

$$F_L = q (v_x \times B_z) \quad (3.1)$$

onde q é a carga do portador². Esta força dá origem a uma corrente direta na direção do eixo y , acumulando as cargas no lado de baixo da amostra como mostra a Figura 17.

Como não existe uma corrente líquida na direção y , aparece um campo elétrico nesta direção (campo Hall E_y) que no equilíbrio anula a força de Lorentz. Ou seja,

$$E_y = -v_x \times B_z = R_H J_x \times B_z \quad (3.2)$$

onde R_H é o coeficiente de Hall e J_x a densidade de corrente. R_H é dado por:

$$R_H = r \frac{1}{q} \frac{(p - b^2 n)}{(p + b n)^2} \quad (3.3)$$

onde b é a relação entre a mobilidade dos elétrons (μ_n) e dos buracos (μ_p), r é função do tempo médio entre colisões (τ) e está relacionado com o mecanismo de espalhamento³, onde p e n são, respectivamente, as concentrações de buracos e elétrons. Assim,

$$b = \frac{\mu_n}{\mu_p} \quad (3.4)$$

e,

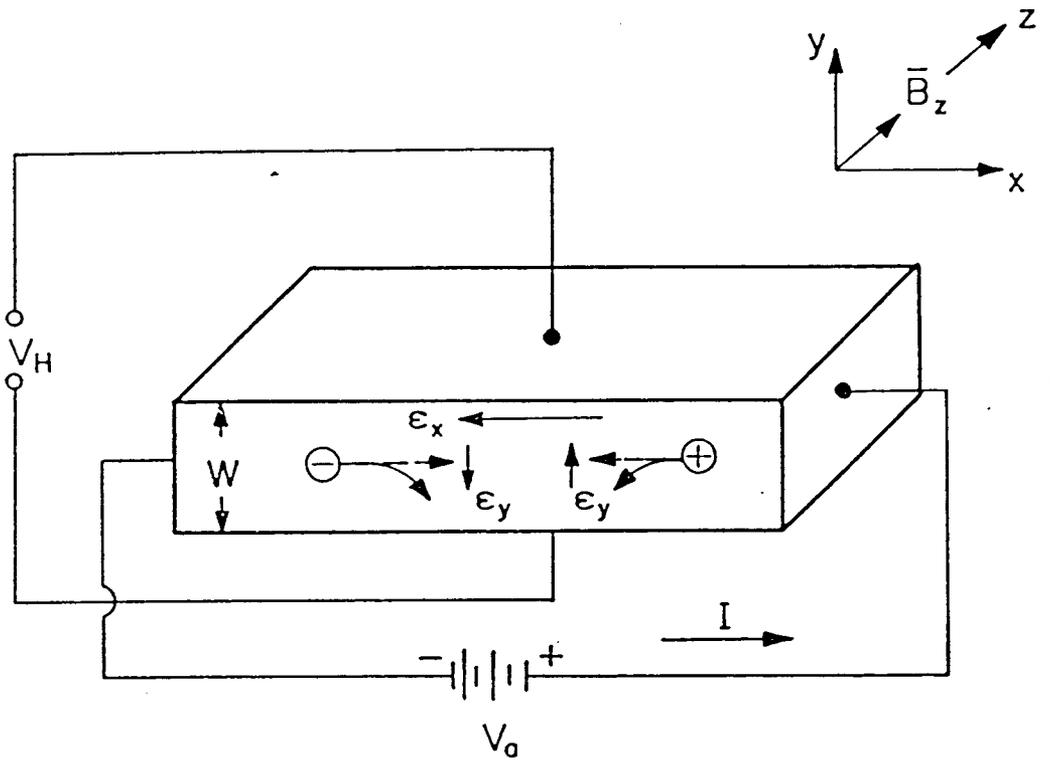


Figura 17: Distribuição de Cargas nas Medidas de Efeito Hall.

$$r = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (3.5)$$

Para semicondutores não degenerados, $r=3\pi/8=1,18$ para o espalhamento devido a fonons ópticos polares e $315\pi/513=1,93$ para espalhamento devido a impurezas ionizadas. Para o caso de semicondutores degenerados, r é aproximadamente 1.^{2,4}

A mobilidade Hall é definida como o produto do coeficiente Hall pela condutividade (σ):

$$\mu_H = |R_H \sigma| \quad (3.6)$$

A mobilidade Hall deve ser distinguida das mobilidades de arraste μ_n ou μ_p dos portadores, as quais não contém o fator r .

Da equação (3.3) temos

$$\text{se } n \gg p \quad R_H = r \left[-\frac{1}{q n} \right] \quad (3.7a)$$

$$\text{se } p \gg n \quad R_H = r \left[\frac{1}{q p} \right] \quad (3.7b)$$

Para o caso particular de um semiconductor do tipo n fortemente degenerado (energia de Fermi (E_F) maior que aproximadamente $4 K_B T$), r é igual a 1 e R_H é dado por^{2,4}:

$$R_H = -\frac{1}{n e} \quad (3.8)$$

onde e é a carga do elétron. Neste caso também, temos

$$\mu_H = \mu_n \quad (3.9)$$

Para se determinar R_H é necessário apenas medir a tensão Hall V_H . Considerando-se a corrente aplicada na direção z (B_z) e a espessura (t) do filme, determinamos R_H a partir da relação:

$$R_H = \frac{V_H t}{I_x B_z} \quad (3.10)$$

A partir do valor de R_H podemos calcular diretamente o valor de n utilizando a eq.(3.8) e finalmente, se soubermos a priori o valor da condutividade, podemos determinar μ_H com o auxílio da eq.(3.6).

III.2) PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DAS AMOSTRAS DE ZnSe

Os portadores livres podem interagir (colidir) com uma grande variedade de centros espalhadores. Estes centros podem ser átomos de impurezas (ionizadas ou neutras), vibrações térmicas da rede (ópticas e acústicas), defeitos estruturais (vacâncias) e outros obstáculos. A interação entre os portadores e os centros espalhadores determina as propriedades de transporte do material, ou seja, dentre elas a mobilidade dos portadores livres⁵.

Para o caso de semicondutores do tipo n fortemente dopados, os principais mecanismos de espalhamento de elétrons são: impurezas ionizadas e vibrações ópticas (fonons). As contribuições dos outros mecanismos de espalhamento como por exemplo, vibrações acústicas da rede e impurezas neutras podem, na maioria das vezes, ser desprezadas. Além disso, a alta concentração de portadores livres favorece uma interação maior com os fonons ópticos da rede cristalina⁵. Por outro lado, o espalhamento devido a impurezas neutras é desprezível, uma vez que em semicondutores fortemente dopados, as impurezas se encontram totalmente ionizadas, mesmo a baixas temperaturas⁵.

O procedimento para se obter o valor da mobilidade quando diferentes mecanismos de espalhamento estão presentes vem descrito abaixo. Sabemos que a condutividade elétrica σ é definida a partir da relação

$$J_x = \sigma E_x \quad (3.11)$$

onde J_x é a densidade de corrente e E_x é o campo elétrico aplicado na direção x . Além disso,

$$J_x = n e v_x \quad (3.12)$$

onde n é a concentração de elétrons e v_x a velocidade dos elétrons, desta forma

$$\sigma = \left[\frac{v_x}{E_x} \right] n e \quad (3.13)$$

Se a lei de Ohm é obedecida, o que ocorre geralmente, a condutividade independe do campo elétrico e portanto podemos escrever

$$\sigma = n e \mu \quad (3.14)$$

onde μ é a velocidade de arraste dos elétrons por unidade de campo elétrico, ou, a mobilidade.

A expressão para a condutividade obtida a partir da teoria de Drude-Lorentz é²:

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{n e^2 \ell}{(2 \pi m^* K_B T)^{1/2}} \quad (3.15)$$

onde ℓ é o livre caminho médio, m^* a massa efetiva, K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Alternativamente, pode-se escrever:

$$\sigma = \frac{n e^2 \bar{\tau}}{m^*} \quad (3.16)$$

onde $\bar{\tau}$ é o tempo de relaxação médio, o qual está relacionado com o livre caminho médio e a velocidade média (ou energia média, $\bar{\varepsilon}$) através da expressão:

$$\bar{\tau} = \frac{\ell}{\bar{v}} = \ell \left[\frac{m^*}{2 \bar{\varepsilon}} \right]^{1/2} \quad (3.17)$$

Desta forma, lembrando a eq.(3.14) temos

$$\mu = \frac{e \bar{\tau}}{m^*} \quad (3.18)$$

Quando diversos mecanismos de espalhamento estão presentes o tempo de relaxação resultante é obtido aplicando-se a seguinte regra de adição^{2,5}:

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \sum_{m=1}^M \frac{1}{\tau_m} \quad (3.19)$$

Desta forma, temos que a mobilidade resultante é

$$\frac{1}{\mu} = \sum_{m=1}^M \frac{1}{\mu_m} \quad (3.20)$$

onde μ_m é a mobilidade associada a τ_m para cada mecanismo de espalhamento.

Calculamos as contribuições para a mobilidade devido a impurezas ionizadas (μ_{π}) usando a fórmula de Brooks-Herring², e a mobilidade devido ao espalhamento por fonons ópticos (μ_{po}), considerando a teoria de espalhamento de elétron-fonon⁶. Para o caso de um semiconductor degenerado temos:

$$\mu_{\Pi} = \frac{3}{16\pi^2} \left(\frac{h}{e} \right)^3 \left(\frac{\varepsilon_s}{m^*} \right) \frac{1}{f(x)} \frac{n}{N_1} \quad (3.21)$$

$$\text{onde } x = \frac{1}{2} \left(\frac{h}{e} \right)^2 \left(\frac{\epsilon_s}{m^*} \right) \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (3.22)$$

$$f(x) = \ln(1+x) - \frac{x}{(1+x)} \quad (3.23)$$

$h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s	(constante de Planck)
$e = 1,602 \times 10^{-19}$ C	(carga do elétron)
$\epsilon = 4 \pi \epsilon_0 \epsilon = 1,1125 \times 10^{-10} \epsilon$ C ² /Nm ²	(cte dielétrica estática)
$m = y m_e = y 9,109 \times 10^{-31}$ Kg	(massa efetiva)
$y = 0,17$	para ZnSe ⁷
n	(concentração de elétrons)
N_i	(concentração de impurezas ionizadas)

A mobilidade total calculada para o espalhamento devido a fonons ópticos é dada por⁸⁻¹⁰:

$$\mu_{PO} = \frac{16 h \epsilon_0 (2\pi K_B T)^{1/2}}{\left[3 e \frac{m^*}{m_e} \omega_{LO} \right]^{3/2}} \frac{\epsilon_s \epsilon_d}{\epsilon_s - \epsilon_d} \left\{ e^{\Theta/T} - 1 \right\} G\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad (3.24)$$

onde

ϵ_0	é a permissividade do vácuo
ϵ_d	é a constante dielétrica de alta frequência
ω_{LO}	é a frequência do modo óptico longitudinal
$\Theta = \hbar \omega_{LO} / K_B$	é a temperatura do fonon óptico
$G(\Theta/T)$	é uma função que leva em conta o efeito de blindagem dos portadores

As expressões para $G(\Theta/T)$ para temperaturas baixas e altas são¹⁰⁻¹²:

$$G\left(\frac{\Theta}{T}\right) = 1 \quad \text{quando } \frac{\Theta}{T} \ll 1$$

$$G\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \frac{3}{8} \left(\pi \frac{\Theta}{T} \right)^{1/2} \quad \text{quando} \quad \frac{\Theta}{T} \gg 1$$

Tomando μ_{II} e μ_{PO} como as contribuições básicas para a mobilidade temos que a mobilidade teórica (μ_{T}) é dada por:

$$(\mu_{\text{T}})^{-1} = (\mu_{\text{II}})^{-1} + (\mu_{\text{PO}})^{-1} \quad (3.25)$$

que é conhecida como a Regra de Matthiessen⁸.

Se admitirmos a validade da Regra de Matthiessen, ou seja, que os mecanismos de espalhamento são mutuamente independentes, conseguiremos ajustar teoricamente a curva experimental da mobilidade em função da temperatura. Então, a mobilidade total (μ_{T}) poderá ser obtida na aproximação do tempo de relaxação, a partir da soma aritmética dos inversos das mobilidades devidas a cada mecanismo de espalhamento conhecido e passível de ser atribuído ao material a ser estudado.

Como veremos, $\mu_{\text{T}} < \mu$ (experimental) para certas amostras. Devemos portanto considerar outros mecanismos de espalhamento como por emparelhamento de defeitos¹³, que será discutido mais à frente

III.3) SEMICONDUTORES DOMINADOS POR NÍVEIS DE IMPUREZA

Consideremos um semiconductor dopado, não degenerado, parcialmente compensado. Seja N_{D} a densidade de doadores e N_{A} a densidade de aceitadores, presentes no semiconductor. Seja, ainda, $N_{\text{D}} > N_{\text{A}}$ (material tipo n).

A densidade de doadores ionizados (N_{D1}), é expressa por:

$$\frac{N_{Di}}{N_D} = n + N_A = \left[1 + g^{-1} \exp \left(\frac{E_D + E_F - E_C}{K_B T} \right) \right]^{-1} \quad (3.26)$$

onde g é o fator de degenerescência do spin do nível doador, que para nossas amostras é igual a 2.⁷

Assim, a razão entre a densidade de doadores ionizados e a densidade de doadores neutros, $N_{Dn} = N_D - N_{Di}$, é dada por:

$$\frac{N_{Di}}{N_{Dn}} = g \exp \left(\frac{-E_D - E_F + E_C}{K_B T} \right) \quad (3.27)$$

ou, ainda poderemos escrever na forma:

$$\frac{(n + N_A)}{(N_D - N_A - n)} = g^{-1} \exp \left(\frac{-E_D - E_F + E_C}{K_B T} \right) \quad (3.28)$$

Usando a eq.(3.27), teremos que (3.28) se torna:

$$\frac{n(n + N_A)}{(N_D - N_A - n)} = g^{-1} N_C \exp \left(\frac{-E_D}{K_B T} \right) \quad (3.29)$$

Para baixas temperaturas podemos assumir³, $N_A \gg n$ e $(N_D - N_A) \gg n$, teremos:

$$\frac{n N_A}{(N_D - N_A)} = \frac{N_C}{g} \exp \left(\frac{-E_D}{K_B T} \right)$$

$$n = \frac{(N_D - N_A)}{N_A} \frac{N_C}{g} \exp\left(\frac{-E_D}{K_B T}\right)$$

que é uma relação do tipo:

$$n = A T^{3/2} \exp\left(\frac{-E_D}{K_B T}\right) \quad (3.30)$$

Assim o coeficiente angular da curva $\log(n T^{3/2})$ contra T^{-1} , nos permitirá calcular a energia de ionização E_D do nível doador.

III.4) FOTOLUMINESCÊNCIA

Fotoluminescência (PL) é uma poderosa técnica usada para identificar impurezas químicas existentes em camadas epitaxiais e cristais¹⁵. Esta técnica consiste em tirar o sistema, no caso um cristal, do seu estado de equilíbrio, através da incidência de luz (fótons) sobre ele, levando-o a um estado excitado. A partir desta excitação observa-se os fótons emitidos (energia), associando-os aos vários processos de recombinação radiativa através dos quais o sistema decai ao seu estado de equilíbrio.

Algumas impurezas originam níveis de energia (estados) na banda proibida do semiconductor, que podem ser ocupados por elétrons ou buracos. A recombinação envolvendo tais portadores ligados originam linhas de emissão de luminescência que variam conforme o material, indicando as características próprias de um determinado cristal. Portanto, cada material tem seu conjunto de linhas características, cuja definição no espectro pode ser indicativo da pureza do material. Para materiais considerados puros (não intencionalmente dopados) deve-se esperar que o espectro contenha picos de luminescência referentes às transições

associadas a impurezas residuais ou complexos formados por elas.

No caso do semiconductor composto seleneto de zinco (ZnSe) algumas linhas já se encontram bem definidas¹⁶ quanto a sua posição energética. Assim pode-se considerar este conjunto de linhas, principalmente aquelas na região excitônica, como sendo um padrão para este material. A atribuição destas linhas a determinadas transições encontra concordância de diversos autores^{17,18}. A posição energética dos picos e as transições a eles atribuídas estão resumidas na Figura 18 e discutidas na secção III.4.2.

III.4.1) TIPOS DE EMISSÃO RADIATIVA

Os diferentes tipos de transições (Figura 19) de maior interesse são:

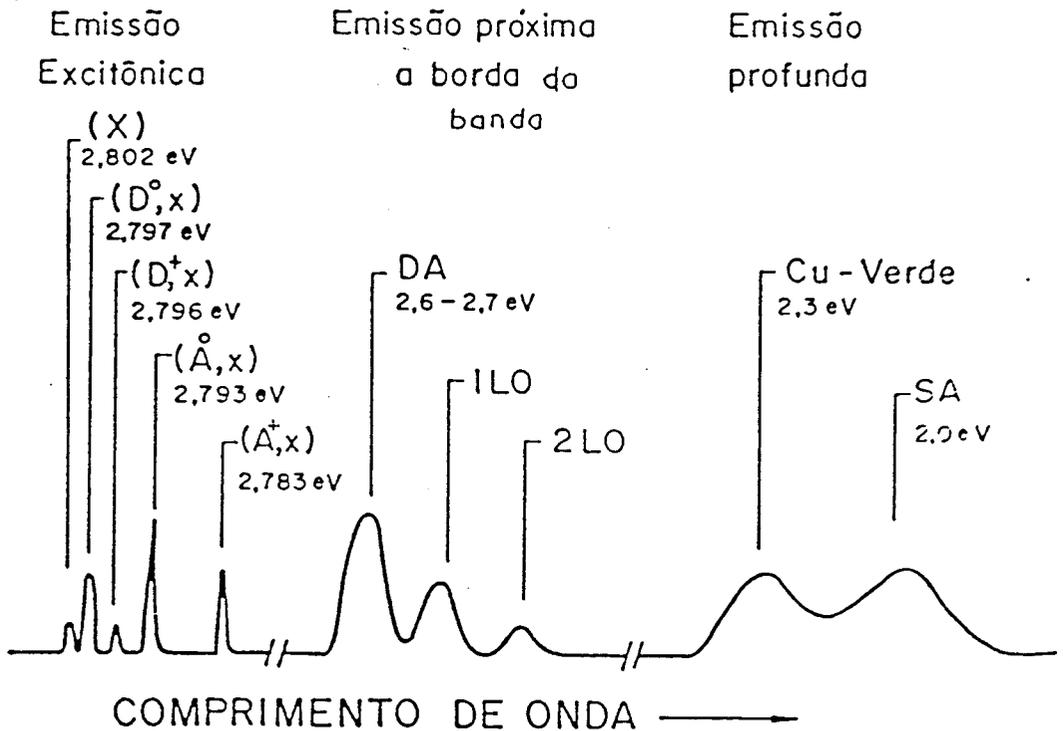


Figura 18: Representação Esquemática dos Espectros (em eV) de Fotoluminescência, à baixa temperatura, de um típico cristal "bulk" de ZnSe.

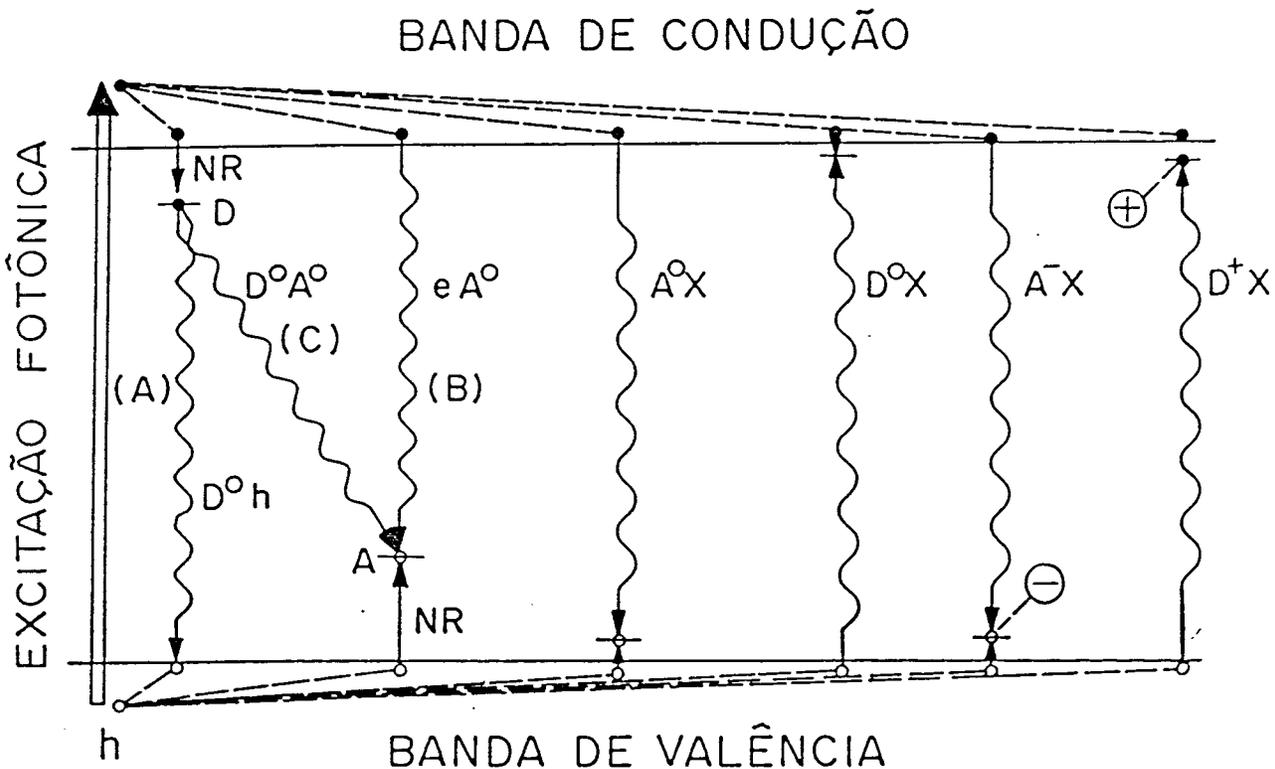


Figura 19: Esquema Representativo das Transições Radiativas e dos Complexos Excitônicos

A - Radiações Intrínsecas:

1- Emissão Banda a Banda

Esta transição é o mais simples mecanismo de recombinação radiativa em um semiconductor, resultando na emissão de um fóton correspondente a recombinação de um elétron na banda de condução com um buraco na banda de valência (símbolo B-B).

Este processo de recombinação é muito mais provável de ocorrer, comparado a outros tipos de recombinação, no regime de altas temperaturas e/ou alto nível de excitação. Isto deve-se ao fato de que, no regime de altas temperaturas, um número significativo de portadores livres é mantido devido a excitação térmica, e no regime de alto nível de excitação, onde um grande número de portadores é fotoinjetoado. Nestas condições, a recombinação banda a banda contribui significativamente para o espectro de emissão. No caso do ZnSe, esta emissão dá-se no comprimento de onda do azul (460 nm) com energia em torno de 2,7 eV à temperatura ambiente.

A distribuição de portadores nas bandas correspondentes e as regras de seleção que governam as transições são fundamentais na determinação do espectro de emissão. Considerando-se os elementos de matriz de transição independentes da energia, e que a massa efetiva dos portadores é constante, pode-se escrever a intensidade da emissão em função da energia do fóton emitido na forma¹⁹:

$$I(h\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_g) f_e f_b \quad (3.31)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton

f_i ($i=e,b$) são funções distribuição para elétrons e buracos

E_g é a energia da banda proibida.

Se for possível utilizar uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, a uma temperatura T para descrever elétrons e buracos, obtém-se¹⁹:

$$I(h\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_g) \exp\left[\frac{-(h\nu - E_g)}{K_B T}\right] \quad (3.32)$$

A taxa de recombinação dos portadores é proporcional ao produto das densidades de portadores e a um fator que depende, por sua vez, do elemento da matriz de transição. Esta relação deve ser modificada se forem introduzidos efeitos da interação Coulombiana sobre os estados de portadores livres²⁰.

A baixas temperaturas e em regime de baixo nível de excitação os portadores tendem a relaxar, decaindo para estados ligados, como éxcitons, ou ligar-se a estados de impurezas.

2- Emissão Excitônica

Esta transição ocorre devido a recombinação de um par formado por um elétron e um buraco que interagem entre si, via atração coulombiana entre as suas cargas. Este sistema é conhecido como éxcitons livres (símbolo X).

A aproximação de Wannier-Mott tem sido usada para descrever os éxcitons livres na maioria dos semicondutores¹⁹. Neste modelo, os portadores são considerados como partículas "quase" independentes, uma vez que seus movimentos pela rede estão relacionados entre si pelo potencial atrativo.

Assumindo-se um modelo hidrogenóide simples em que o elétron orbita em torno do buraco, blindado pela constante dielétrica, tem-se que a energia de ionização (ou de ligação) do éxciton é:

$$E_x = 13,6 \frac{\mu}{m_e \epsilon_0^2 n^2} \quad (3.33)$$

onde $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_b^*$ é o inverso da massa reduzida
 m_e^* e m_b^* são as massas efetivas do elétron e do buraco,

respectivamente;

ϵ_0 é a constante dielétrica do meio;

$n = 1, 2, 3, \dots$

O limite de ionização para estes estados corresponde a um contínuo, considerado em uma das bandas.

Embora os éxcitons possam mover-se dentro do cristal, deve-se notar que para o par permanecer ligado suas velocidades translacionais devem ser iguais. Tal condição restringe as regiões do espaço K em que os éxcitons podem ser encontrados, ou seja, aquelas em que:

$$\left(\frac{dE}{dK} \right)_e = \left(\frac{dE}{dK} \right)_b \quad (3.34)$$

A energia cinética do éxciton em movimento deve ser igual a:

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_b^*)} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (3.35)$$

onde K é o vetor momento associado ao movimento do centro de gravidade;

M é a massa total (correspondente ao movimento do par)

Esta energia cinética somada a energia do estado fundamental do éxciton resulta em:

$$E(K) = E_0 + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (3.36)$$

onde $E_0 = E_g - E_x$.

Se forem introduzidas modificações causadas por detalhes da estrutura cristalina, o espectro de estados excitados pode tornar-se complexo.

B - Radiações Extrínsecas:

A presença de impurezas nos materiais, mesmo a níveis residuais, altera o espectro de emissão. Isto porque os níveis energéticos introduzidos pelas mesmas na banda proibida do material podem capturar portadores funcionando como um canal de recombinação eficiente. Este canal quase sempre predomina sobre as radiações intrínsecas em baixas temperaturas, porque os portadores capturados nestes níveis dificilmente recebem energia térmica suficiente para ionizá-los.

O entendimento dos inúmeros processos extrínsecos de decaimento é de importância não só para a determinação da natureza da impureza, como também para a otimização da eficiência dos dispositivos que tenham seu funcionamento baseado em transições radiativas.

1- Emissão de Banda a Impureza

As impurezas podem formar níveis doadores e aceitadores e, neste caso, a transição banda-impureza divide-se em:

a) Transição da banda de condução para o nível aceitador (símbolo $e-A^0$)

O fóton emitido, na recombinação de um elétron da banda de condução com um buraco no nível aceitador, tem energia igual a:

$$h\nu = E_g - E_A \quad (3.37)$$

onde E_g é a energia da banda proibida e E_A é a energia de ligação da impureza aceitadora.

b) Transição do nível doador para a banda de valência (símbolo

$D^0-h)$

O fóton emitido nesta transição é proveniente da recombinação do elétron no nível doador com o buraco na banda de valência, cuja energia é igual a :

$$h\nu = E_g - E_D \quad (3.38)$$

onde E_D é a energia de ligação da impureza doadora.

Estes níveis de impureza localizam-se dentro da banda proibida, mais próximos (estados rasos) ou mais distante (estados profundos) das bordas das bandas. No caso dos níveis de impurezas rasas, estes se originam pela fraca ligação do portador a impureza (elétron-doadora; buraco-aceitadora). Isto significa que a função de onda de um portador neste estado será muito estendida, acompanhando o comportamento daquelas que descrevem portadores nas bandas. Consequentemente haverá maior probabilidade de se encontrar estes portadores fora da célula em que se situa o átomo da impureza. Esta situação é descrita como se o portador estivesse ligado a impureza por uma atração Coulombiana, com sua órbita grande o suficiente para que seu movimento possa ser considerado como em um cristal não perturbado.

Baseando-se nesta descrição, considera-se que a aproximação de massa efetiva é uma boa representação para níveis próximos da borda das bandas. Considerando-se válida esta aproximação encontra-se uma equação análoga a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, a qual são introduzidas a constante dielétrica e a massa efetiva m^* , em lugar da massa m_e do elétron livre. Logo, a energia de ionização da impureza é dada por:

$$E_i = 13,6 \frac{m_p^*}{m_e \epsilon_0^2 n^2} \quad (3.39)$$

onde $i = d$ ou a , doador ou aceitador;

$p = e$ ou b , elétron ou buraco

$n = 1$ é o estado fundamental.

Basicamente, troca-se o raio de Bohr para o átomo de hidrogênio, a_0 , por:

$$a_i = \frac{a_0 \epsilon_0 m_e}{m_p^*} \quad (3.40)$$

No caso dos níveis de impurezas profundas, a aproximação da massa efetiva e o modelo do átomo de hidrogênio não são adequados para descrever seus níveis energéticos. Aqui o portador está fortemente ligado a impureza cujo potencial perturbador, sentido pelo portador, difere consideravelmente do potencial Coulombiano tratado no primeiro caso.

Vários modelos têm sido desenvolvidos na tentativa de explicar as transições das bandas. Entretanto, a aplicação de cada modelo está restrita a determinada impureza, tornando-se então inadequado a outros. Conclui-se que vários fatores devem contribuir para a posição energética das impurezas profundas, tornando-se difícil a unificação da teoria.

Geralmente os níveis de energia das impurezas profundas são originados por defeitos na rede como vacâncias, impurezas intersticiais e complexos de impurezas. Estes defeitos têm importante significado no controle da qualidade dos cristais e serão investigados em detalhes no próximo capítulo.

2- Emissão Doador-Aceitador

Esta transição dá-se devido a recombinação entre um elétron ligado a um átomo doador e um buraco ligado a um átomo aceitador (símbolo D^0-A^0).

Uma vez que as impurezas estão neutras no estado inicial e ionizadas no estado final, a interação entre elas faz com que a energia deste estado diminua, de forma que a energia emitida através do fóton seja acrescida deste valor. Se a interação entre o par for considerada como Coulombiana simples, então, a energia do fóton será:

$$h\nu(D^0-A^0) = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \quad (3.41)$$

onde $E_{A(D)}$ é a energia de ionização do aceitador (doador);
 r é a distância entre as impurezas.

3- Emissão a partir de Éxcitons Ligados

É possível que três ou mais partículas se liguem formando complexos análogos a complexos iônicos ou moleculares em um material semiconductor. Ao complexo formado dá-se o nome de éxciton ligado²¹.

Os éxcitons podem ligar-se a impurezas ionizadas ou neutras. A recombinação radiativa a partir destes complexos aparece como linhas estreitas comparáveis a do éxciton livre, sugerindo processos localizados com alta precisão em energia e tempos de vida longos. Estas linhas ocupam posições energéticas próximas a do éxciton livre nos espectros de luminescência a baixa temperatura.

A intensidade deste tipo de linha, quando comparada aos outros processos anteriormente citados, muito tem a ver com a densidade de impurezas presentes no material e defeitos oriundos do processo de crescimento.

A observação de processos radiativos, a partir de complexos formados por éxcitons ligados a impurezas neutras e ionizadas, despertou um grande interesse após o trabalho realizado por Haynes²². Desde então vários modelos foram propostos e

cálculos foram realizados para determinar a energia de ligação destes complexos. Os mais conhecidos são os de Hopfield²³ e de Sharma e Rodriguez²⁴. Estes cálculos são baseados em modelos hidrogenóides de ligação supondo que os elétrons e buracos que formam os éxcitons são partículas de massa efetiva, movendo-se sob a influência de sua atração Coulombiana mútua. A partir das razões entre as massas efetivas para elétrons e buracos e através da energia de dissociação dos complexos, ambos fizeram estimativas para energia de ligação dos mesmos^{25,26}.

Aqueles complexos mais observados são:

- éxciton ligado a doador neutro (D^0-X) e ionizado (D^+-X)
- éxciton ligado a aceitador neutro (A^0-X) e ionizado (A^-X)

A representação destes complexos está esquematizado na Figura 19 e suas posições energéticas associadas ao material ZnSe estão mostradas na Figura 18.

III.4.2) LUMINESCÊNCIA DE CAMADAS DE ZnSe NÃO DOPADAS

A Figura 18 representa o espectro de PL a baixa temperatura de um cristal "bulk" de ZnSe típico. O espectro consiste de três regiões de emissão. Uma emissão de banda larga tendo um pico em torno de 2,0 eV, que é a conhecida emissão auto-ativada (SA), a qual ocorre devido à recombinação radiativa de um elétron e um buraco ligado a um doador e um centro SA. O centro SA é um complexo do tipo aceitador composto por uma vacância de Zn (V_{Zn}) e um doador que esteja localizado o mais próximo possível da vizinhança da vacância ($V_{Zn} D$).

A outra emissão de banda larga tem um pico em torno de 2,3 eV e é conhecido como emissão de banda de Cu-verde, a qual ocorre devido a uma recombinação radiativa de um elétron e um buraco ligados a um doador e um defeito associado ao cobre (Cu). A banda de emissão DA, cuja linha de fonon zero está localizada em torno de 2,6 - 2,7 eV, é proveniente de uma recombinação radiativa

de um elétron e um buraco ligado a um par doador-aceitador. Os picos 1LO e 2LO são as réplicas de fonons de DA que aparecem no espectro de amostras de alta qualidade.

Linhas de emissão de 2,78 a 2,80 eV no espectro são devido a recombinação excitônica. A linha de maior energia de emissão (X), a 2,802eV, é devida a recombinação radiativa de éxcitons livres. A linha (D^0-X) a 2,797 eV e a linha (D^+-X) a 2,795 eV são devido a recombinações radiativas de éxcitons ligados a um doador neutro e a um doador ionizado, respectivamente. Eles são geralmente associados a impurezas tais como cloro (Cl), gálio (Ga) e índio (In).²⁷ A linha (A^0-X) a 2,791 e a linha (A^+-X) a 2,78 eV são devido a recombinações radiativas de éxcitons ligados a um aceitador neutro e a um aceitador ionizado, onde o primeiro está associado a impurezas extrínsecas tais como lítio (Li), sódio (Na),²⁸ enquanto o último está associado a V_{Zn} ou Cu.²⁹

É sabido que cristais "bulk" de ZnSe obtidos por métodos de crescimento convencionais mostram espectros de PL muito fracos, nos quais a emissão de SA é dominante. A Figura 20 mostra um espectro de PL a 4,2 K para as epicamadas crescidas a temperatura do substrato (T_s) de 410 e 280°C³⁰. Os espectros consistem de linhas dominantes de (D^0-X) em torno de 2,8 eV e bandas DA muito fracas a 2,7 eV, banda de emissão não identificada (M) a 2,5 eV, e banda SA a 2,0 eV. A intensidade de emissão de éxciton no filme com baixa resistividade ($T_s=280^\circ\text{C}$) é mais forte do que no filme com alta resistividade ($T_s=410^\circ\text{C}$) por um fator de 10, enquanto esta tendência é o reverso para a intensidade da emissão SA. A intensidade de emissão DA cresce monotonicamente com o aumento de T_s . A linha DA de fonon zero está localizada a 2,7 eV, que dá a energia do aceitador associado de 110 meV. O doador e aceitador associado são relacionados a impurezas de Ga e As os quais são provenientes do substrato de GaAs. Tais aspectos sugerem que ZnSe crescido através de MBE (MBE-ZnSe) contém uma pequena concentração dos centros SA e impurezas residuais.

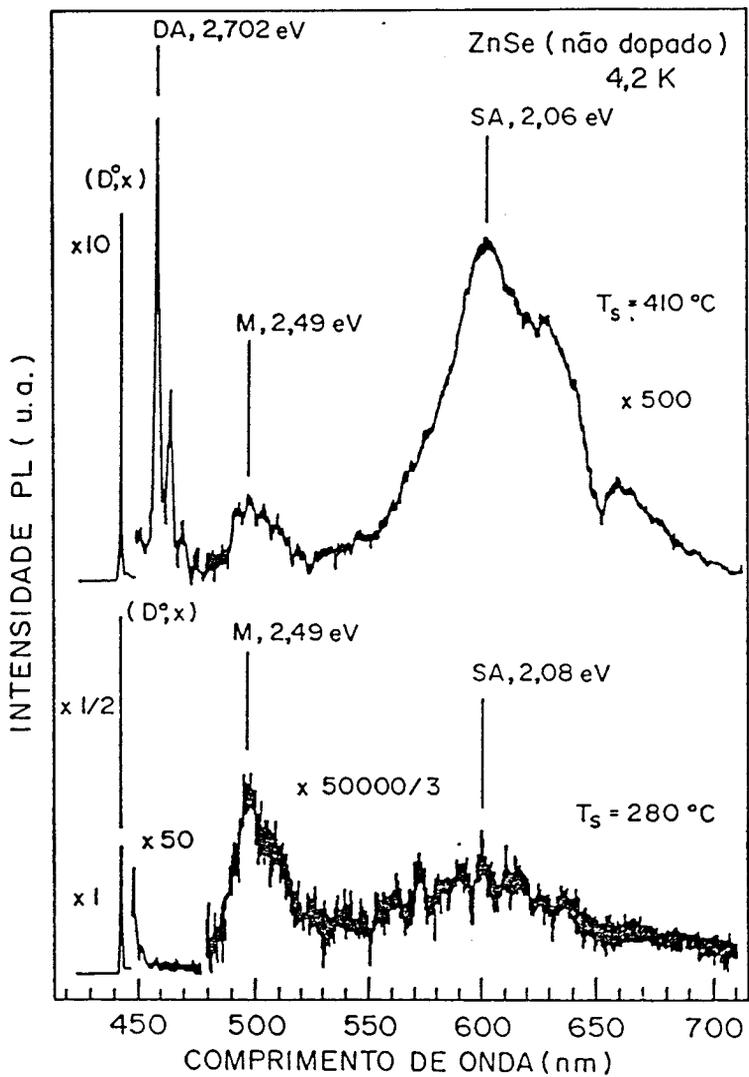


Figura 20: Espectros de Fotoluminescência de Crescimentos MBE-ZnSe Não-Dopado para $T_s = 410^\circ\text{C}$ e 280°C .³⁰

Detalhes do espectro de PL na região de emissão de éxciton são mostrados na Figura 21.³¹ O MBE-ZnSe mostra as linhas associadas a éxciton livre a 2,805 e a 2,801 eV os quais são

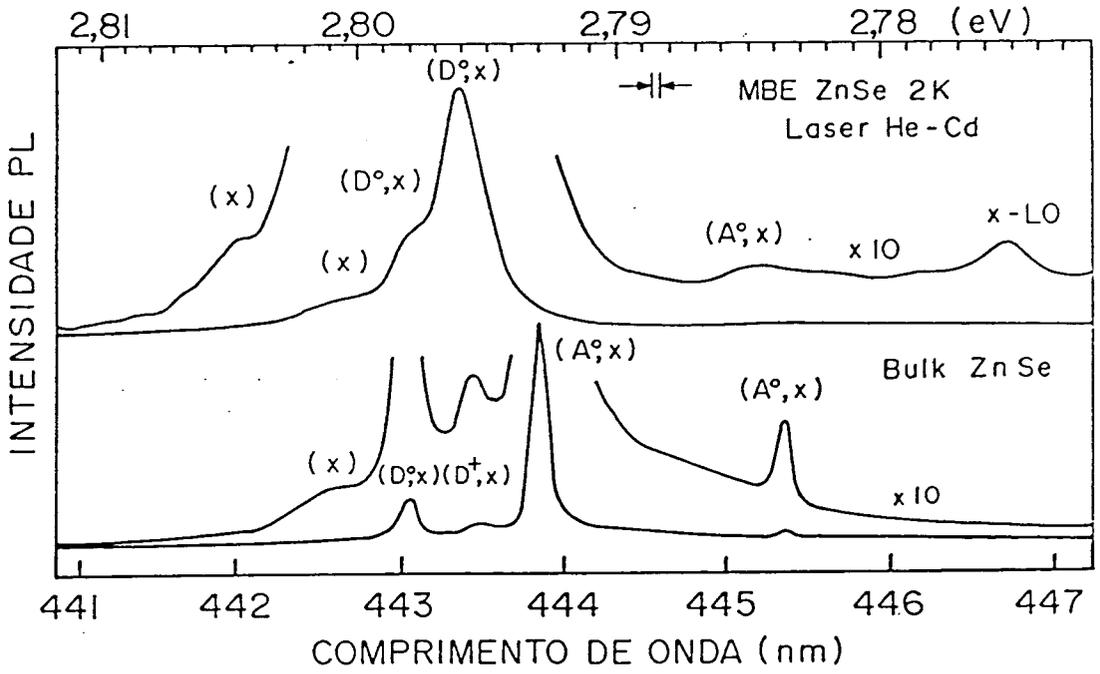


Figura 21: Espectros de Fotoluminescência de Crescimentos MBE-ZnSe e Cristal "Bulk" de ZnSe na Região de Emissão de Éxciton.³¹

atribuídos aos ramos dos exciton - poláritons (interação entre um exciton e um fóton) superiores e inferiores, respectivamente. Além disso, o filme exibe uma fraca linha (D^0-X) a 2,798 eV, o qual é associado com a difusão de Ga e a linha principal (D^0-X) a 2,796 eV. A intensidade da linha dominante (D^0-X) está correlacionada com a condutividade dos filmes³⁰ e é associada a defeitos residuais, que são espécies dominantes de doadores nos filmes de MBE de baixa resistividade. As linhas (A^0-X) são pouco intensas e apenas uma linha destas é observada em torno de 2,786 eV. A pouca intensidade das linhas (A^0-X) novamente indica que MBE-ZnSe é quase livre das impurezas aceitadoras e contém pequenas concentrações de V_{Zn} . Quando comparado a cristais "bulk", os cristais MBE-ZnSe não apresentam impurezas aceitadoras tais como Li, Na, Cu, e Ag. Não apresentam impurezas doadoras tais como In, Cl, e Al, ou outras, além de uma pequena concentração de Ga. Têm uma pequena concentração de centros SA e defeitos V_{Zn} .

A Figura 22 mostra um típico espectro de PL de MBE-ZnSe nominalmente não dopado, de baixa resistividade, à temperatura ambiente para potência de excitação 200 mW/cm^2 da linha 3250 Å de um laser He-Cd.³² A condição de baixa excitação é própria para a avaliação dos centros profundos em ZnSe pois com o aumento da intensidade da luz excitada, a intensidade da emissão próximo da borda da banda (NBE) é fortemente aumentada comparada com a banda de emissão profunda. O espectro consiste de uma banda de emissão NBE dominante em torno de 460 nm e uma banda SA muito fraca.

O crescimento através de MBE produz filmes de ZnSe de maior pureza e qualidade quando comparado a outras técnicas de crescimento³³⁻³⁵, principalmente devido as baixas temperaturas de crescimento usado em MBE.

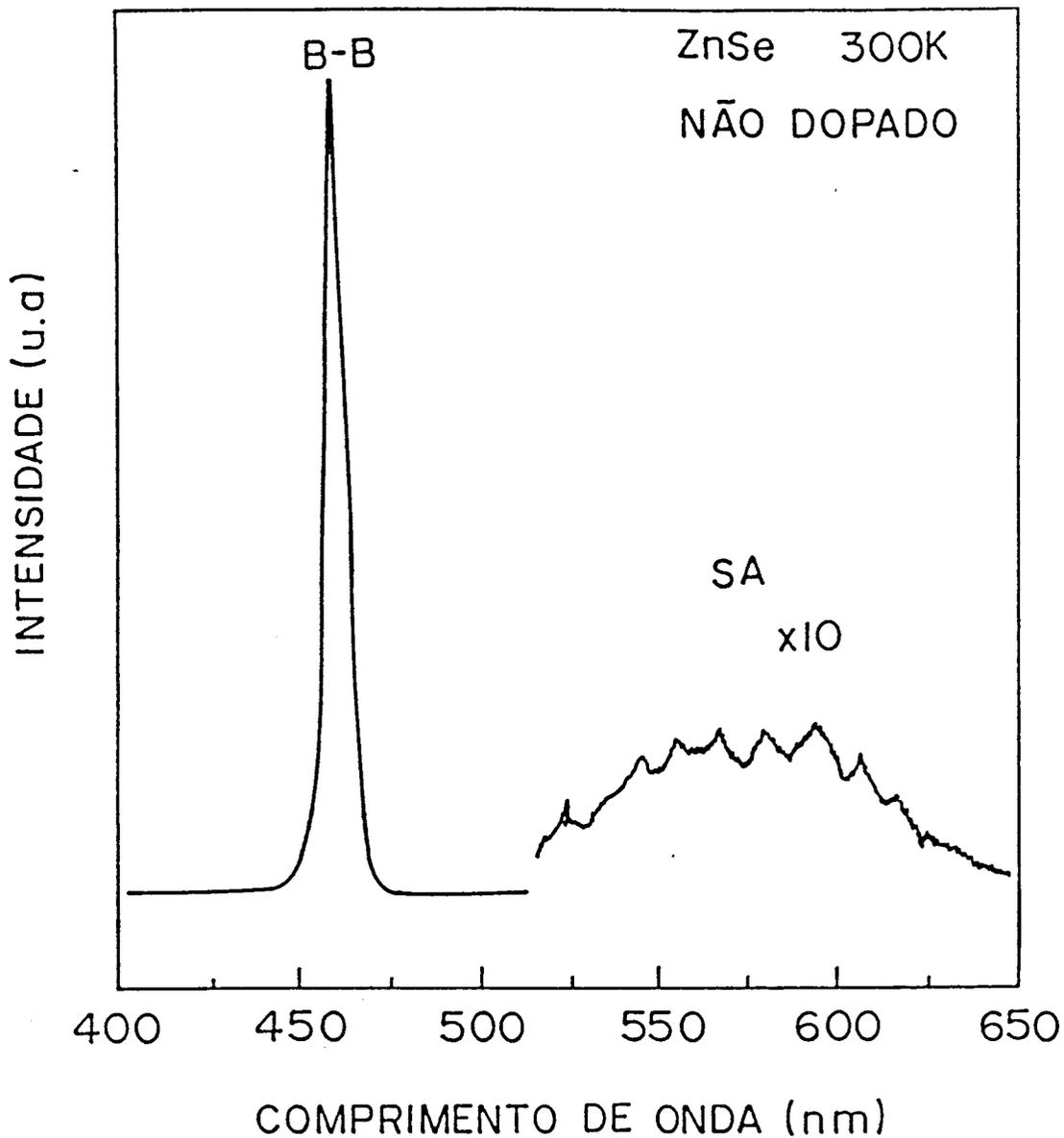


Figura 22: Espectros de fotoluminescência do cristal MBE-ZnSe medido à temperatura ambiente com uma excitação de 200 mW/cm^2 da linha 3250 Å proveniente de um laser He-Cd³²

Resumindo, as vantagens de temperaturas de substrato baixas são:

1) difusão de impurezas na camada crescida, proveniente do substrato, é reduzida. 2) a geração de impurezas contaminantes é suprimida. 3) a concentração de V_{Zn} e centros de SA são reduzidos³⁶.

Todos estes pontos são relevantes para o crescimento de filmes de alta qualidade.

III.5) ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ÍONS SECUNDÁRIOS (SIMS)

O bombardeamento por um feixe de íons, focalizado em uma região selecionada de uma amostra, removerá por colisão os átomos das primeiras monocamadas da superfície. Alguns destes átomos adquirem energia suficiente para escapar da superfície da amostra e uma porcentagem pequena destes se ionizarão. A erosão da amostra sob o impacto deste bombardeamento iônico energético (energia cinética entre 1-20 KeV) torna possível analisar qualquer elemento (do hidrogênio ao urânio) como uma função da profundidade do cristal. Esta extrema sensibilidade e uma excelente resolução da profundidade faz dele um método de análise ideal para o exame do perfil de dopantes em semicondutores³⁷.

III.5.1) APLICAÇÕES

Há três formas básicas de aquisição de dados realizada pelos instrumentos do SIMS: análise do espectro, perfil de profundidade, e imagens de íons secundários. Nosso interesse concentrar-se-á nos dois últimos tipos.

Se um perfil de profundidade é requerido, as intensidades dos elementos de interesse serão monitorados com relação à erosão da superfície provocado pelo feixe de íons

primários. Dados experimentais do perfil de profundidade (intensidade dos íons secundários versus tempo) podem ser convertidos em concentração em função da profundidade se o fator de sensibilidade e a taxa de emissão são conhecidos. As imagens de íons secundários são obtidas para se observar as diferenças na distribuição lateral de um ou mais elementos. A forma final da distribuição é de intensidade de íons secundários (concentração) de um determinado elemento em função de sua distribuição lateral dentro da área de análise. SIMS torna-se então uma técnica útil na análise de superfície, o qual pode detectar baixos níveis de dopantes e impurezas, críticas à eficiência do semiconductor.

B I B L I O G R A F I A

- 1) E. H. Hall, Amer. J. Math., 2, 287 (1879).
- 2) E. H. Putley, "The Hall Effect and Semiconductor Physics", (Dover Publ, NY 1960).
- 3) K. Seeger, "Semiconductor Physics", (Springer-Verlag) Caps.3 e 6 (1973).
- 4) D. Long e O. N. Tufte, "The Hall Effect and Its Applications", eds. C. L. Chien e C. R. Westgate, 339 (1980).
- 5) V. I. Fistul, "Heavily Doped Semiconductors", (Plenum Press, 1969).
- 6) C. G. Fonstad e R. H. Rediker, J. Appl. Phys., 42, 2911 (1971).
- 7) H. H. Woodbury e M. Aven, Phys. Rev., B9, 799 (1976).
- 8) S. M. Shibli, "Caracterização Elétrica de Camadas Epitaxiais de $\text{In}_{0,71}\text{Ga}_{0,29}\text{As}_{0,63}\text{P}_{0,37}$ ", Tese de Mestrado, UNICAMP (1987).
- 9) S. M. Shibli e M. M. Garcia de Carvalho, J. Appl. Phys., 64, 235 (1988).
- 10) D. J. Howarth e E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc., A219, 53 (1953).

- 11) R. A. Smith, "Semiconductors", (Cambridge University Press), 251 (1978).
- 12) R. L. Petritz e W. W. Scanlon, Phys. Rev., 97, 1620 (1955).
- 13) T. Yao, J. Cryst. Growth, 72, 31 (1985).
- 14) J. S. Blakemore, "Semiconductor Statistics", (Pergamon Press, NY), 117 (1962).
- 15) P. J. Dean, Prog. Cryst. Growth Charact., 5, 89 (1982).
- 16) P. J. Dean, "Progress in Solid State Chemistry", 8, eds. J. O. McCaldin e G. Somorjai (Pergamon, Oxford), 1 (1973).
- 17) R. Dingle, Phys. Rev., 184, 788 (1969).
- 18) T. Kamiya e E. Wagner, J. Appl. Phys., 48, 1928 (1977).
- 19) J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", (Prentice Hall, Inc) (1971).
- 20) E. A. Meneses, "Efeito de Muitos Corpus no Espectro de Emissão Radiativa de Sulfeto de Cádmio", Tese de Doutorado, UNICAMP (1973).
- 21) M. A. Lampert, Phys. Rev. Lett., 1, 450 (1958).
- 22) J. R. Haynes, Phys. Rev. Lett., 4, 361 (1960).
- 23) J. Hopfield, "Proc. of Seventh International Conf. on the Physics of Semiconductors", (Dunod, Paris), 725 (1964).

- 24) R. R. Sharma e S. Rodriguez, Phys. Rev., 159, 649 (1967).
- 25) C. L. Cardoso, "Fotoluminescência em GaAs dopado com Sn", Tese de Mestrado, UNICAMP (1985).
- 26) C. A. C. de Mendonca, "Caracterização Óptica de Epitaxia MBE de GaAs e Exciton Ligado ao Aceitador de Estanho em LPE-GaAs:Sn", Tese de Mestrado, UNICAMP(1987).
- 27) J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau e J. W. Shiever, Phys. Rev., B6, 545 (1972).
- 28) J. L. Merz, K. Nassau e J. W. Shiever, Phys. Rev., B8, 144 (1973).
- 29) S. M. Huang, Y. Nozue e K. Igaki, Jpn. J. Appl. Phys., 22, L420 (1983).
- 30) T. Yao, M. Ogura, S. Matsuoka e T. Morishita, Jpn. J. Appl. Phys., 22, L144 (1983).
- 31) T. Yao, Y. Makita e S. Maekawa, Jpn. J. Appl. Phys., 20, L741 (1981).
- 32) T. Yao, M. Ogura, S. Matsuoka e T. Morishita, Appl. Phys. Lett., 43, 499 (1983).
- 33) M. R. Czerniak e P. Lilley, J. Cryst. Growth, 59, 455 (1982).
- 34) S. Fujita, H. Mimoto e T. Noguchi, J. Appl. Phys., 50, 1079 (1979).
- 35) W. Stutius, J. Appl. Phys., 53, 284 (1982).

- 36) T. Taguchi e B. Ray, "Progress in Crystal Growth and Characterization" (Pergamon, Oxford 1983).
- 37) W. Katz e J. G. Newman, MRS Bulletin, pg.40 (1987).
- 38) R. J. Blattner e C. A. Evans, Jr., Scanning Electron. Microscopy IV, 55 (1980).

CARACTERIZAÇÃO DE NOSSAS AMOSTRAS DE ZnSe

Para determinar e entender a condução elétrica do material bem como a sua qualidade realizou-se um estudo detalhado através de efeito Hall (caracterização elétrica), fotoluminescência (caracterização óptica) e espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Compararemos os resultados obtidos por efeito Hall e por SIMS para as amostras crescidas por diferentes métodos de dopagem (vide Cap.2). Descreveremos também um estudo sistemático de concentrações de portadores e mobilidade Hall em função da temperatura para as amostras de ZnSe dopadas com Ga [ZnSe(Ga)] pelas técnicas convencionais (uniforme) e "*planar doping*". Será apresentado uma análise dos mecanismos de espalhamentos de elétrons e das concentrações de impurezas.

Serão descritas as características de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente e a baixa temperatura (1,7 K) destas amostras de ZnSe dopadas com Ga. Com este método de caracterização é possível detectar a melhora ocorrida nos cristais $\delta(\text{Zn})$, quando comparado aos outros dois tipos de crescimento e analisar também, o tipo de defeito ou contaminação que provoca a auto-compensação nestes cristais de ZnSe(Ga). Este mesmo estudo, juntamente com resultados de SIMS, será mostrado para as camadas heteroepitaxiais de ZnSe dopadas com As [ZnSe(As)].

IV.1) DESCRIÇÃO DOS APARELHOS DE MEDIDAS

A espessura da camada crescida é medida com um Philtec - Modelo 2015 Sectioner (perfil da superfície) e a morfologia da superfície é examinada através de um microscópio óptico Axiomat

NAC da Zeiss.

As medidas de efeito Hall são realizadas utilizando-se a técnica de Van der Pauw¹. As amostras de ZnSe tem formato de um quadrado de 0,5 cm x 0,5 cm. Seus contatos são pequenos pedaços de índio recozidos a 270°C, em uma atmosfera de 85% de N₂ - 15% de H, obtendo-se assim contatos ôhmicos de pequena área e de forma semi-esférica. A ligação entre a amostra e os aparelhos de medidas é feita através de fios de ouro de 0,5 mm de espessura soldados nos contatos e no suporte da amostra. A corrente utilizada, de 10⁻⁵ A, é fornecida por uma fonte de corrente programável 220 da Keithley, que varia seus valores de corrente entre (10⁻⁹ - 10⁻¹) A com precisão de ±0,1% e com alta estabilidade. As leituras das tensões são efetuadas por eletrômetros digitais 614 da Keithley com precisão de 0,1% na região de trabalho. A variação e estabilização da temperatura é feita através de um controlador de temperatura DRC 82C da Lake Shore Cryotronics ligado ao diodo de GaAs e à resistência de aquecimento do criostato. As medidas são realizadas em um intervalo de temperatura que vai de 20 K a 300 K. O campo magnético é fornecido por um eletroímã da Tidewater Technological Inc., o qual possibilita um campo de até 7 KG, que é o utilizado.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas com as amostras imersas em hélio líquido superfluido (1,7 K) ou à temperatura ambiente (300 K). A excitação foi fornecida pelas linhas 351,1 nm e 363,8 nm de um laser de argônio (Ar⁺). A luminescência foi analisada num espectrômetro duplo de 1,0 m e detectada usando uma fotomultiplicadora de GaAs e um contador de fótons.

As medidas de espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) foram realizadas usando-se uma microprobe de íons secundários da Atomika modelo 3000-30. As concentrações dos

dopantes foram determinadas usando um feixe incidente de O_2^+ de 15 KeV e 300 nA que rastreava uma área de $0,5 \text{ mm}^2$ com 30° fora da incidência normal (detectando o monômero). Foi realizada uma análise quantitativa dos dados através de medidas de amostras de ZnSe preparadas por implantação iônica com doses padronizadas de dopantes.

IV.2) MEDIDAS ELÉTRICAS

IV.2.1) RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A figura 23 mostra a concentração de elétrons como função do inverso da temperatura da célula de Ga (T_{Ga}) para todas as amostras estudadas. Na Tabela I encontram-se listadas as amostras crescidas com todos os resultados elétricos aqui analisados, assim como seus respectivos parâmetros de crescimento.

Os dados da Fig.23 indicam claramente que há uma relação entre método e eficiência de dopagem. Primeiramente observamos que, para $T_{Ga} < 430^\circ\text{C}$, no caso das amostras $\delta(\text{Zn})$ a dopagem efetiva para o mesmo T_{Ga} é maior do que para as amostras de $\delta(\text{Se})$ ou uniformemente dopado (UF). Para as amostras com espaçamento de 35 \AA , com T_{Ga} em torno de 430°C obtivemos $1,3 \times 10^{18}$ portadores/ cm^3 , que é um fator três vezes maior do que o obtido pelas amostras UF e pelo menos duas vezes maior do que os valores previamente publicados^{2,3}. Aqui vale salientar que, as folhas dopadas com Ga têm uma espessura menor do que uma monocamada⁴, que é em torno de $2,8 \text{ \AA}$ pois, durante a deposição de Ga, nenhum crescimento ocorre, devido ao fato de que apenas um dos materiais principais incide no

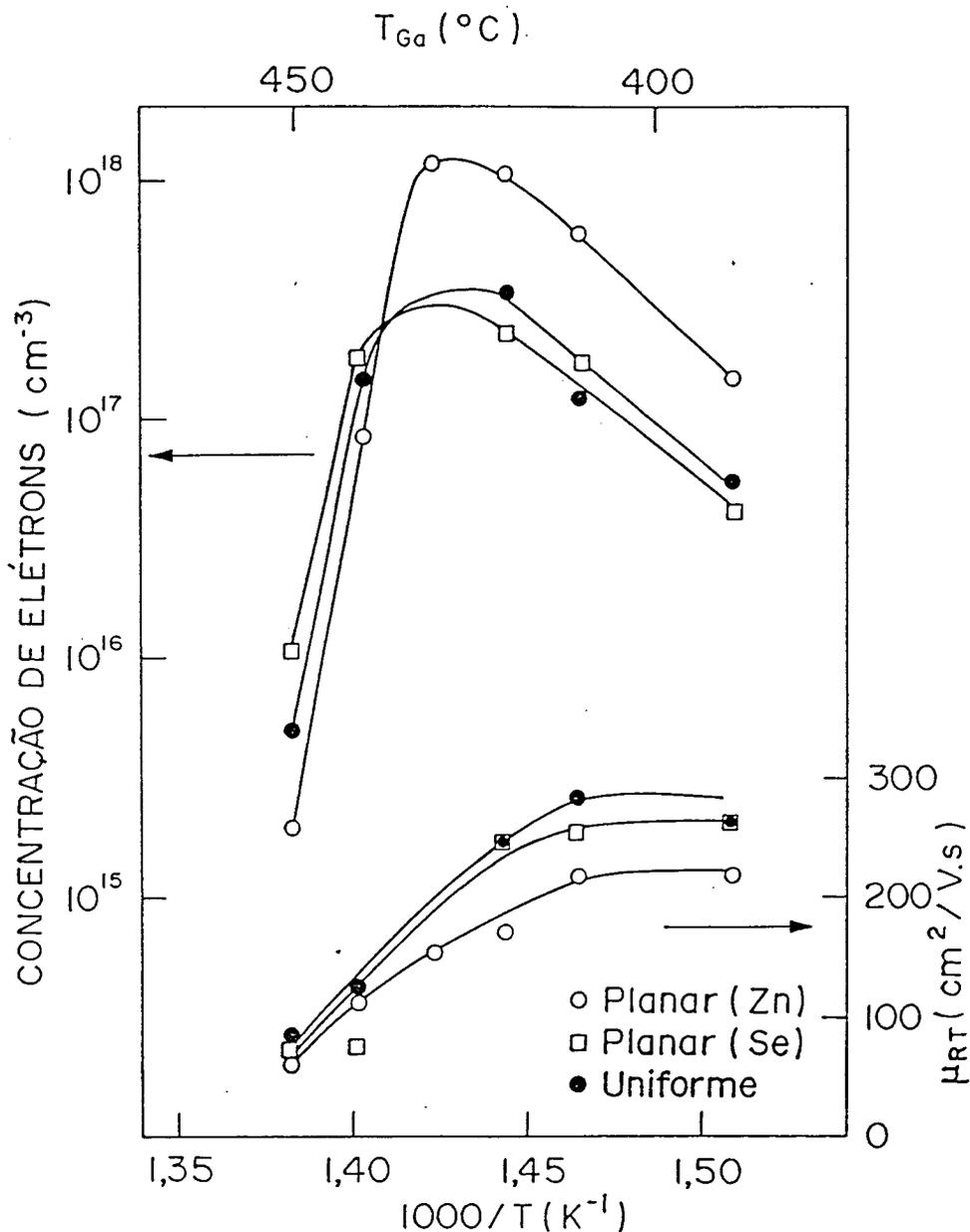


Figura 23: Concentração de elétrons e mobilidade à temperatura ambiente (μ_{RT}) em função do inverso de T_{Ga} para uma série de amostras $\delta(Se)$ (quadrados), $\delta(Zn)$ (círculos abertos) e UF(círculos sólidos).As curvas que unem os pontos experimentais têm apenas o intuito de facilitar na visualização dos resultados.

TABELA I. Condições de Crescimento e Algumas Propriedades das Camadas de ZnSe Dopadas com Ga

AMOSTRA	BPR	T_S (C)	T_{Ga} (C)	t (μm)	S (\AA)	μ (cm^2/Vs)		n (10^{15}cm^{-3})	
						$T=300\text{K}$	$T=77\text{K}$	$T=300\text{K}$	$T=77\text{K}$
UF Cestabilizado com Zn									
NVC100	0,8	270	420	1,3		170	140	260	120
NVC101	1,1	300	420	1,5		220	120	300	200
UF Cestabilizado com Se									
NVC063	3,9	270	350	1,8		400	1930	17	4,0
NVC065	4,0	270	390	1,5		260	370	60	20
NVC106	4,0	270	410	1,8		200	610	110	40
NVC092	5,7	270	420	3,5		250	350	340	58
NVC113	5,0	270	420	1,4		180	300	500	100
NVC111	4,6	270	440	1,8		130	44	140	90
NVC055	5,7	270	450	2,3		86	— ^a	5,4	—
PLANAR (Zn)									
NVC075	4,0	270	390	1,3	70	200	210	75	30
NVC107	5,0	270	410	1,1	35	120	55	800	450
NVC095	4,5	270	420	1,2	35	150	100	1000	650
NVC103	4,2	270	430	1,0	35	160	110	1300	1000
NVC109	3,9	270	440	1,1	35	70	35	84	60
NVC112	4,7	270	450	1,1	35	68	— ^a	2,4	—
PLANAR (Se)									
NVC073	5,4	270	390	1,3	70	210	640	20	5,0
NVC108	5,0	270	410	1,7	35	210	500	170	60
NVC096	4,2	270	420	0,9	35	165	240	530	80
NVC110	4,6	270	440	1,6	35	50	30	270	100
NVC094	4,3	270	450	0,8	35	73	— ^a	10	—

^a Altamente Resistivo

substrato durante a deposição do Ga, evitando portanto a formação de ZnSe.

Em segundo lugar observamos que, para todos os métodos de dopagem, ocorre um máximo na concentração de elétrons em torno de $T_{Ga} = 430^{\circ}C$. Para T_{Ga} maiores o material torna-se mais resistivo indicando a presença de compensação. É também notado que para temperaturas maiores do que $430^{\circ}C$ a concentração de elétrons das amostras $\delta(Zn)$ é menor do que dos outros dois [$\delta(Se)$ e UF]. Esta reversão dos resultados, que é evidente para todos os T_{Ga} estudados, e a presença de uma saturação para os três tipos de crescimento, sugere que o processo de dopagem não pode ser descrito de uma maneira simples e que deve envolver uma combinação de vários processos diferentes. A mobilidade μ_{RT} , das amostras com 35 Å de espaçamento medidas à temperatura ambiente também são dados da Fig.23. Pequenas diferenças nas mobilidades para cada T_{Ga} para os três métodos de dopagem sugerem que simples modelos de compensação não são suficientes para descrever o aumento efetivo da dopagem. Portanto, uma completa análise da mobilidade e concentração de portadores em função da temperatura⁵ deverá ajudar a elucidar os detalhes dos processos de compensação envolvidos nos diferentes métodos de dopagem. Este estudo será discutido mais à frente.

A fim de estabelecer se o número real de átomos de Ga incorporados varia para os diferentes métodos de dopagem, isto é, se o coeficiente de adesão do Ga muda de $\delta(Zn)$ para $\delta(Se)$ ou (UF) realizamos análises de espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) das amostras crescidas pelos três métodos, para o caso em que o "planar doping" tem espaçamento de 35 Å. A fig.24 mostra os resultados de SIMS e, para comparação, os resultados elétricos das amostras $\delta(Zn)$, com um espaçamento de 35 Å. Os dados pontuais de SIMS representam a concentração relativa de Ga (normalizado pelo

sinal de Se). O sinal devido aos níveis de Ga presente em amostras não dopadas foi previamente determinado como sendo desprezível. Os dados foram plotados para coincidir aproximadamente com os resultados elétricos desde que nenhuma concentração absoluta de Ga possa ser extraída. Nenhuma diferença significativa pôde ser detectada por SIMS entre os três tipos de dopagem para diferentes T_{Ga} , demonstrando que o efeito do "planar doping" é o de melhorar a atividade elétrica dos átomos de Ga, isto é, um maior número de átomos de Ga no cristal está produzindo portadores. Portanto os dados de SIMS mostraram que a concentração média de Ga é a mesma entre as diferentes amostras crescidas para o mesmo T_{Ga} .⁶ Assim, é conclusivo que o aumento na concentração de elétrons nestes cristais é devido a uma redução das espécies que provocam compensação. A inclinação da reta que une os dados pontuais de SIMS é muito similar à inclinação dos dados elétricos obtidos com T_{Ga} abaixo de 430°C.

Através da caracterização destes cristais por fotoluminescência⁷ observamos que a banda de níveis profundos, a qual atribui-se aos complexos de vacâncias de Zn (V_{Zn}) e as impurezas doadoras, é mais fraca para as amostras de $\delta(Zn)$ do que para as correspondentes amostras de $\delta(Se)$ ou UF. Assim, os complexos de V_{Zn} parecem ser suprimidos quando os átomos de Ga são introduzidos em planos, sob um fluxo de Zn. Os detalhes deste estudo serão mostrados mais à frente.

Esta melhora na concentração dos elétrons não foi obtida, todavia, nas amostras dopadas uniformemente (NVC 100 e 101) crescidas sob condições de superfícies ricas em Zn, como é mostrado na Tabela I. (Este resultado permanece verdadeiro inclusive depois da temperatura de crescimento e as razões Se/Zn

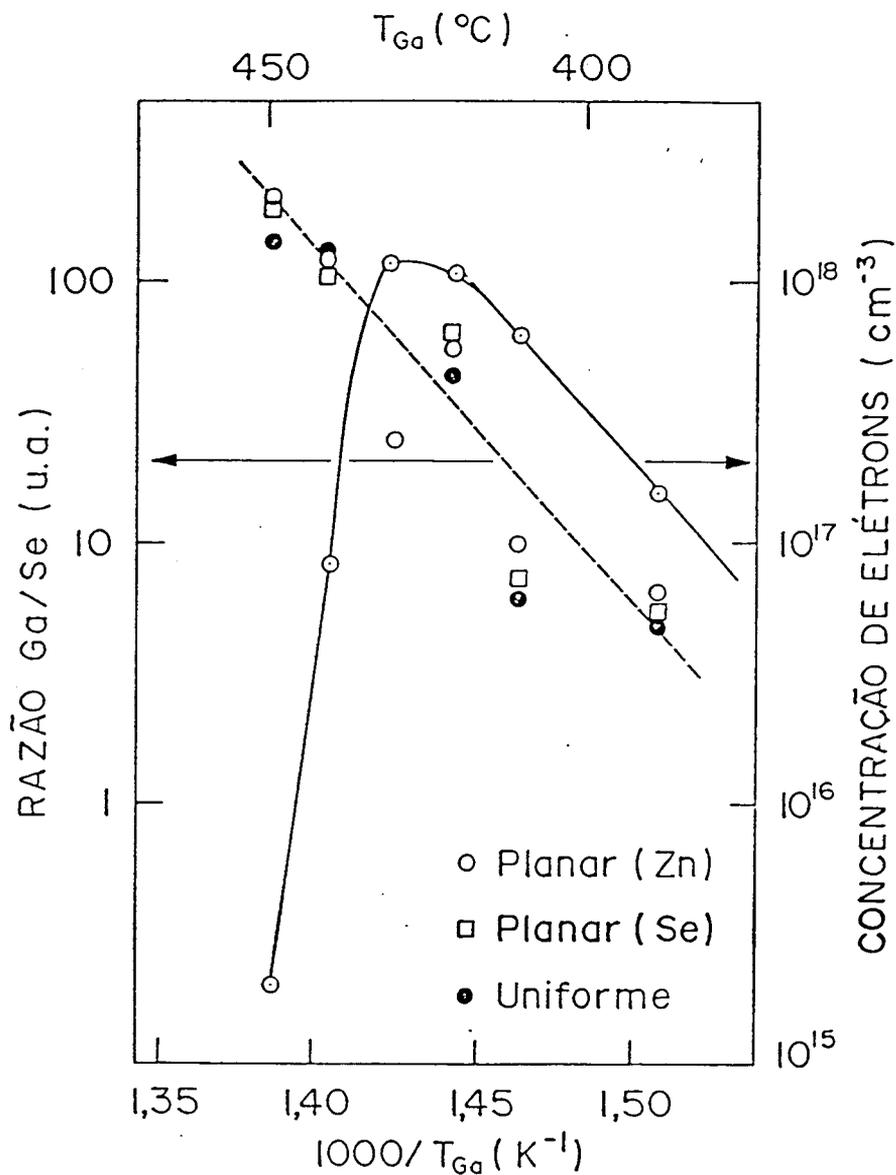


Figura 24: Concentração relativa de átomos de Ga medidos por SIMS para as mesmas amostras da Fig.23. Os dados elétricos das amostras $\delta(\text{Zn})$ (curva cheia) são mostrados para comparação.

serem levemente variadas na tentativa de estabelecer as condições otimizadas de crescimento). Portanto concluímos que, a fim de se obter uma significativa melhora nas propriedades elétricas dos cristais de ZnSe dopado com Ga, faz-se necessário o uso do processo de "planar doping".

As condições de crescimento de cada amostra estudada neste trabalho estão listadas na Tabela I, onde estão especificados as razões das pressões dos feixes equivalentes (BPR) entre Se e Zn, a temperatura do substrato (T_s), a temperatura da célula de Ga (T_{Ga}), a espessura da camada crescida (t) e o espaçamento entre as folhas dopadas (S).

As figuras 25 e 27 mostram, respectivamente, a variação experimental das mobilidades de Hall (μ_H) e das concentrações dos elétrons (n) como função da temperatura absoluta para vários conjuntos de amostras, cada conjunto crescido com uma dada T_{Ga} . As amostras que não foram medidas sobre o intervalo total de temperatura foram medidos a 300 e 77 K, como indicado na Tabela I. É importante mencionar que, em alguns cristais que foram medidos sobre o intervalo total da temperatura, foi encontrada uma temperatura mínima abaixo da qual as medidas são imprecisas pois os contatos elétricos tornam-se não-ôhmicos. Portanto, por motivo de comparação, examinaremos todas amostras somente entre 50 e 300 K nas análises de mobilidade.

IV.2.2) DISCUSSÃO E ANÁLISE

Os dados experimentais da mobilidade estão plotados na Fig.25. Para $T_{Ga}=390$ e 410°C as mobilidades em função da temperatura mostram uma considerável diferença entre o valor máximo do $\delta(\text{Zn})$ e os outros dois casos. Tal comportamento pode ser justificado se considerarmos que nas amostras $\delta(\text{Zn})$ todas as

impurezas de Ga são ativadas. Assim o espalhamento por impurezas ionizadas é maior que nos casos $\delta(\text{Se})$ e UF, resultando em mobilidades menores. Esta simples interpretação leva em consideração que a concentração de Ga é a mesma para todos os três métodos de dopagem, à mesma T_{Ga} , conforme é visto nos resultados de SIMS (Fig.24). Para $T_{\text{Ga}}=420^{\circ}\text{C}$, onde o nível da dopagem de Ga é próximo do máximo em termos de concentração de elétrons, a diferença em mobilidades entre $\delta(\text{Zn})$, $\delta(\text{Se})$ e UF é menor. Qualitativamente o seu comportamento é o mesmo. Para $T_{\text{Ga}}=440^{\circ}\text{C}$, que é o conjunto de amostras com a mais alta concentração de gálio mostrado na Fig.25, valores bem baixos de mobilidades foram observados em todos os três casos. Neste caso a mobilidade, no intervalo total de temperatura, é dominada por espalhamento por impurezas ionizadas. A diferença da mobilidade, entre os três métodos de dopagem, é pequena.

O valor máximo da mobilidade decresce com o aumento da temperatura da célula de Ga; mais acentuadamente para os casos $\delta(\text{Se})$ e UF do que para o caso $\delta(\text{Zn})$. Isto sugere que as amostras do tipo $\delta(\text{Se})$ e UF são mais sensíveis à variação dos níveis de dopagem de Ga do que as amostras do tipo $\delta(\text{Zn})$. Para investigar estas observações em maiores detalhes, realizamos um estudo dos mecanismos de espalhamento dos elétrons nestas amostras, o qual é apresentado logo a seguir.

Com o intuito de analisar os resultados experimentais, utilizamos as equações (3.24) e (3.21) que correspondem, respectivamente, à mobilidades limitadas por fonons ópticos polares e impurezas ionizadas, que são, em geral, os mecanismos

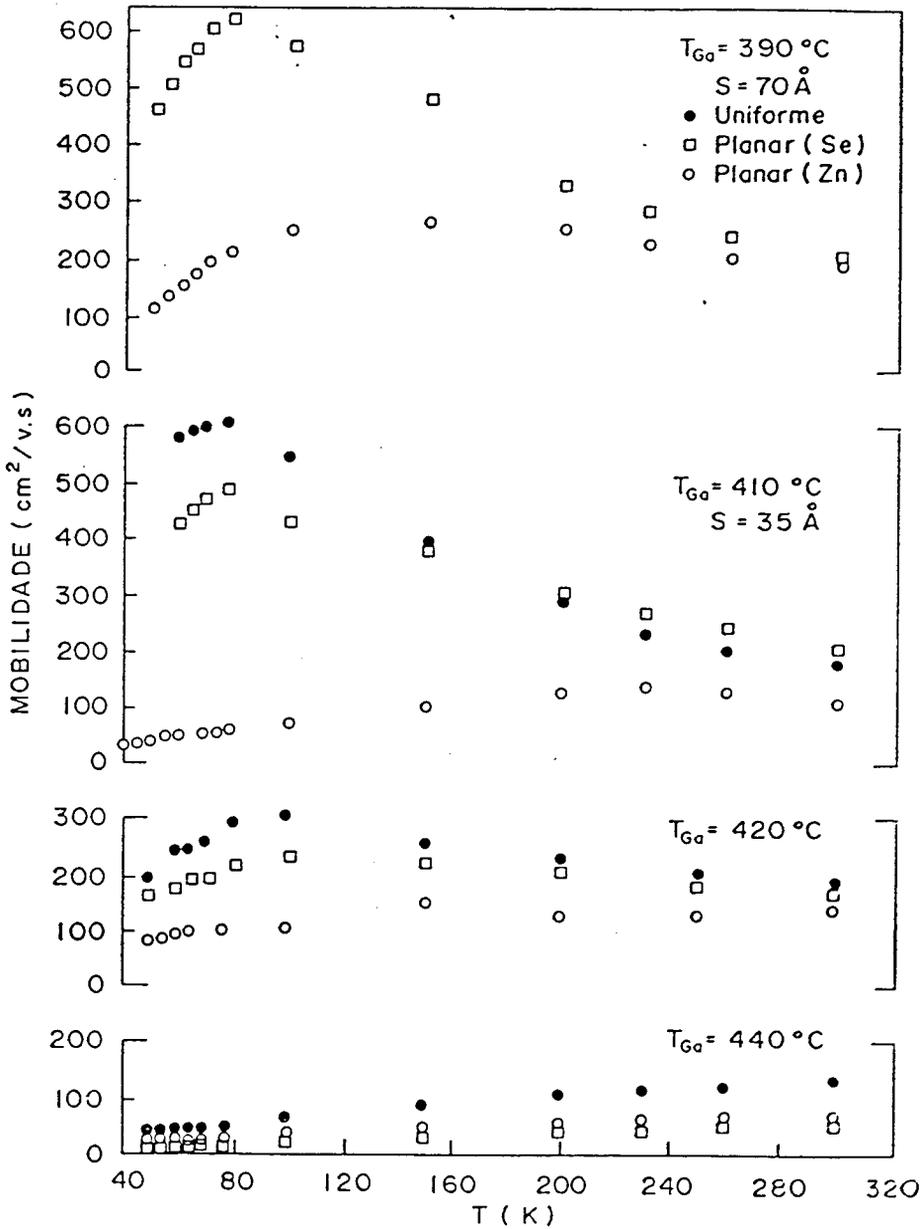


Figura 25: Variação da mobilidade de Hall com a temperatura absoluta para uma série de amostras $\delta(\text{Se})$ (quadrados), $\delta(\text{Zn})$ (círculos abertos) e UF (círculos sólidos) para quatro T_{Ga} diferentes.

importantes de espalhamento de elétrons esperados em amostras de ZnSe⁸. Estas expressões, combinadas com a Regra de Matthiessen (eq.3.25), resultam em um modelo simples o qual é usado com uma análise de mínimos quadrados para ajustar os dados experimentais da mobilidade. Os resultados estão mostrados na Fig.26. Nesta análise o único parâmetro ajustado foi a concentração total de impurezas ionizadas.

Observamos que para $T_{Ga} = 420^{\circ}C$, onde a concentração de portadores alcança seu máximo, a curva experimental de $\delta(Zn)$ é a que melhor se ajusta com a curva teórica, enquanto que para UF e $\delta(Se)$ o ajuste é bom à temperatura ambiente e pobre à baixas temperaturas. Isto sugere que o espalhamento de impurezas ionizadas não é o único mecanismo de espalhamento a baixas temperaturas para as amostras de ZnSe do tipo $\delta(Se)$ e UF. Para $T_{Ga} = 390^{\circ}C$ com uma separação entre os planos de S igual a 70 Å, o qual produz as amostras menos dopadas, a diferença é ainda mais marcante entre as mobilidades. As análises novamente resultam num bom ajuste para amostras $\delta(Zn)$ para todo o intervalo da temperatura, enquanto nosso modelo simples é completamente inadequado para o ajuste das amostras $\delta(Se)$. As amostras $\delta(Se)$ e UF requerem assim um modelo mais sofisticado que o aplicado, incluindo um outro mecanismo de espalhamento para o conjunto de amostras com T_{Ga} abaixo da temperatura de saturação. Este mecanismo de espalhamento adicional que deve estar relacionado aos átomos inativos de Ga na amostra, é mais fraco do que os defeitos de cargas ionizadas, fazendo que sejam obtidas maiores mobilidades para as amostras $\delta(Se)$ e UF especialmente a baixa temperatura e a uma mesma concentração de Ga. Para $T_{Ga} = 440^{\circ}C$, que resulta na maior concentração de Ga estudada, o mecanismo de espalhamento dominante é o espalhamento por impurezas ionizadas. Um excelente ajuste é

$$T_{Ga} = 420^{\circ}\text{C}, S = 35 \text{ \AA}$$

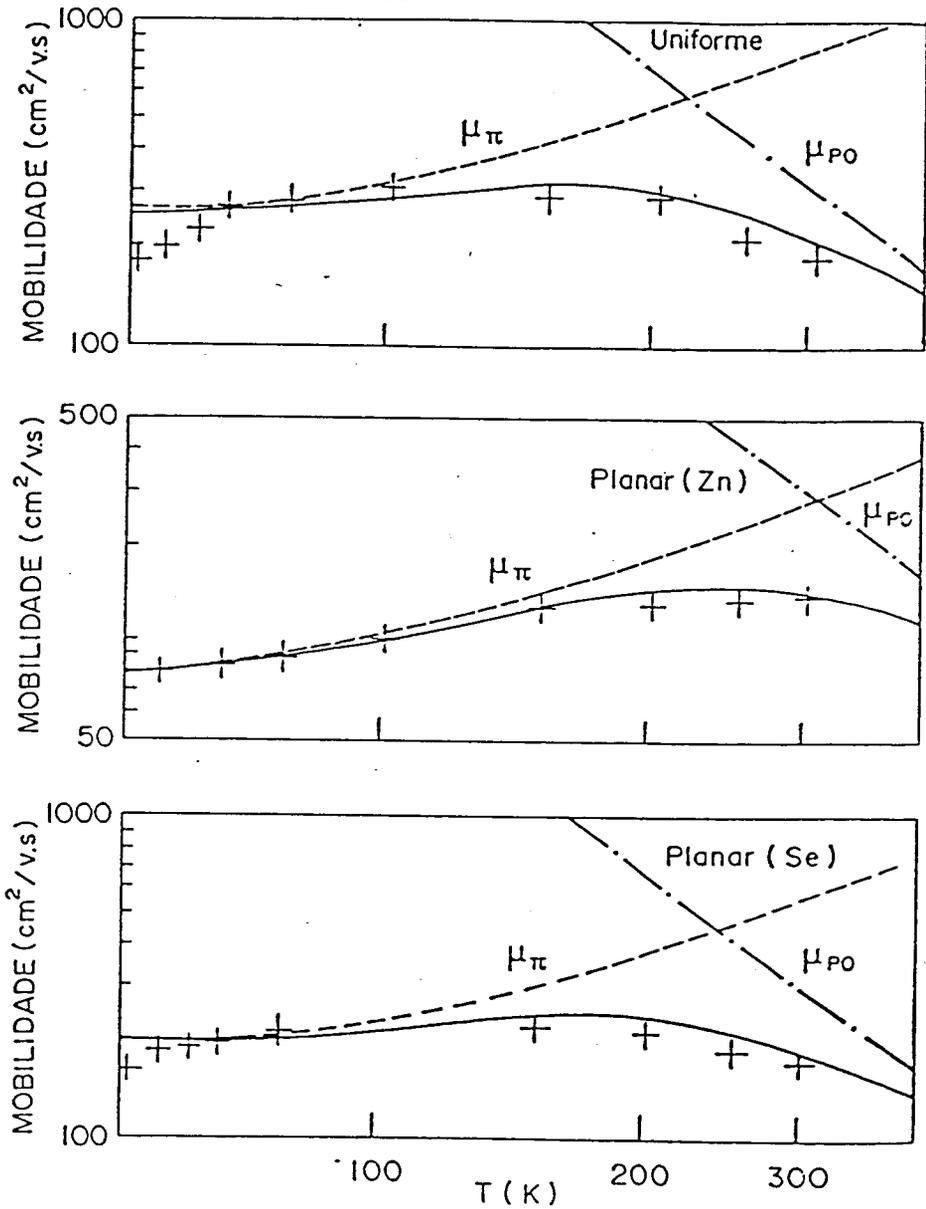


Figura 26(a): Mobilidade em função da temperatura. As linhas sólidas são as mobilidades teóricas calculadas e as cruces são os dados experimentais para as amostras $\delta(\text{Se})$, $\delta(\text{Zn})$ e UF para $T_{Ga} = 420^{\circ}\text{C}$. O mecanismo de espalhamento por impurezas ionizadas é representado pela linha tracejada, e o espalhamento por fonon óptico polar é representado pela linha ponto-traço.

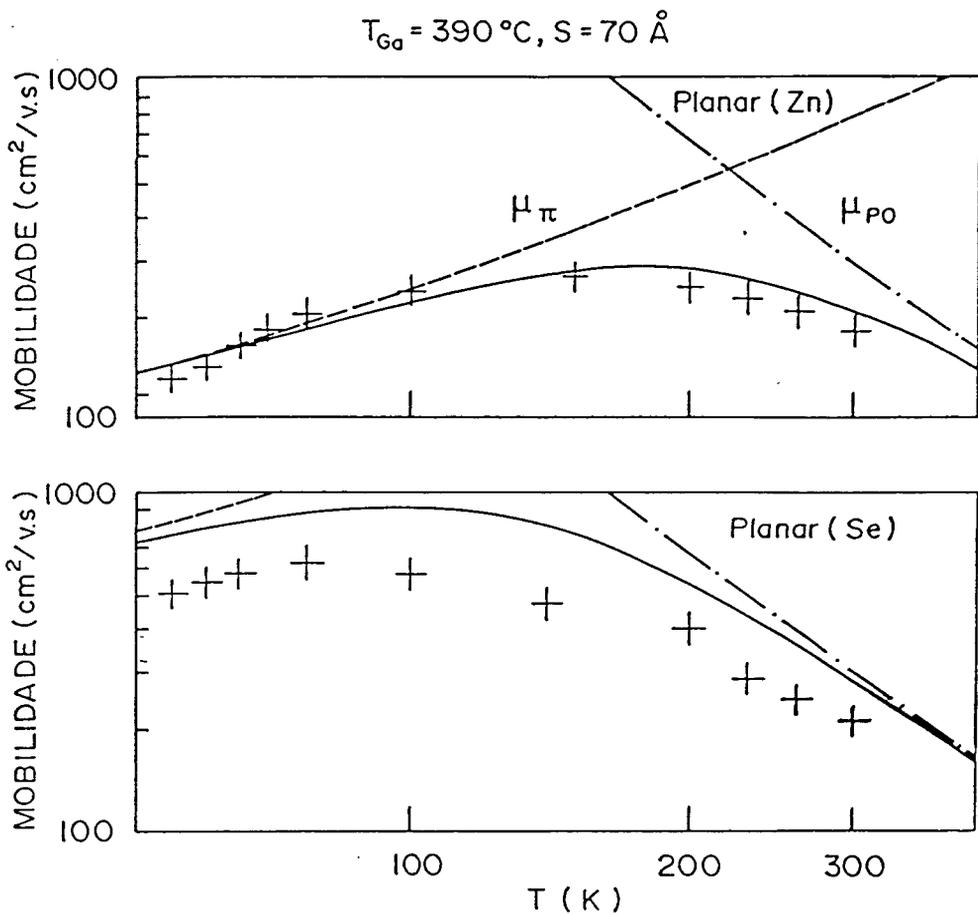


Figura 26(b): Idem Fig.26(a) para amostras com $T_{Ca} = 390^{\circ}\text{C}$.

$T_{Ga} = 440^\circ\text{C}, S = 35 \text{ \AA}$

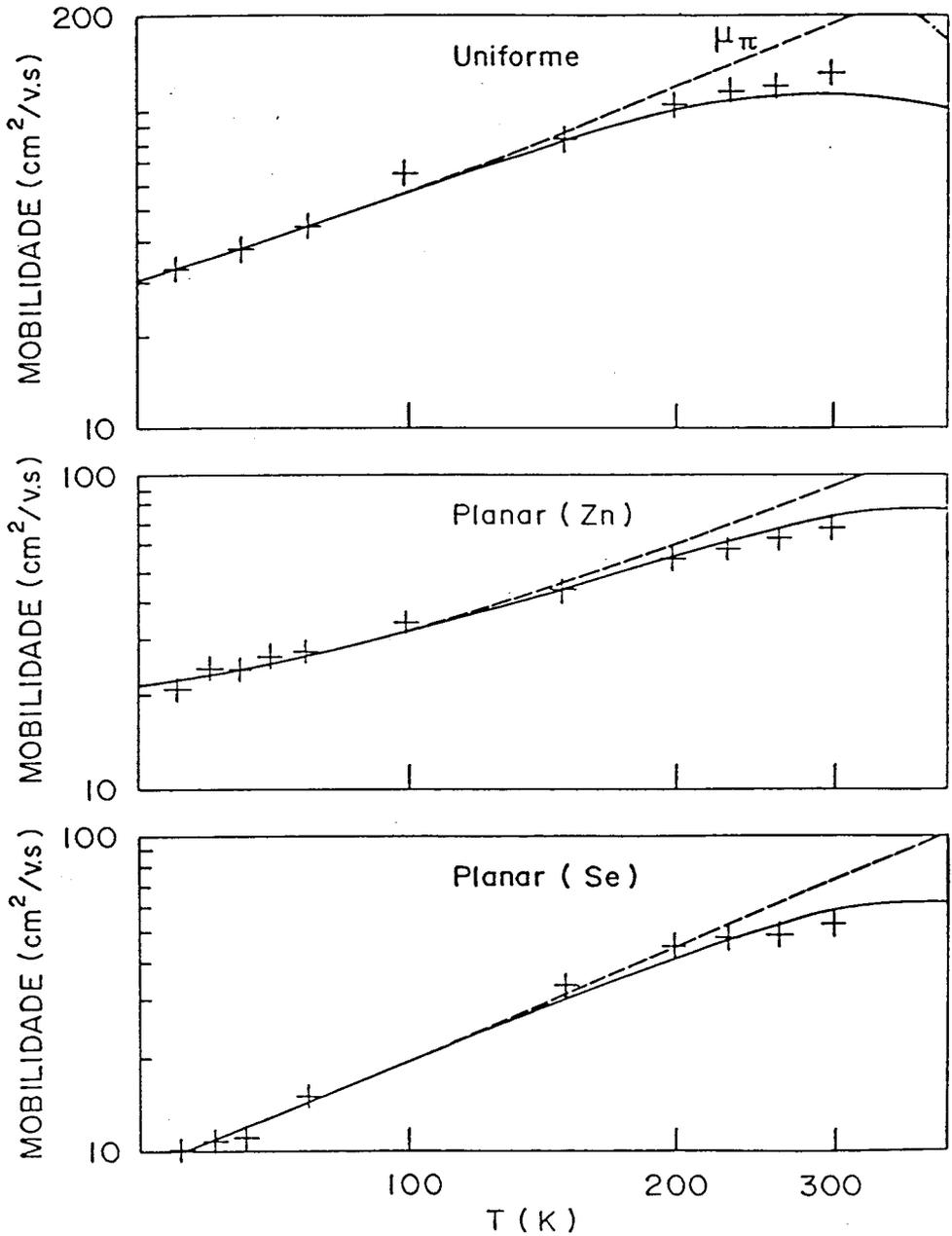


Figura 26(c): Idem Fig.26(a) para amostras com $T_{Ga} = 440^\circ\text{C}$.

obtido sobre todo o intervalo da temperatura para todos os tipos de amostras. Podemos descrever a mobilidade em termos de apenas dois mecanismos de espalhamento até mesmo para os casos $\delta(\text{Se})$ e UF, no caso de alta concentração de impurezas ionizadas.

Também foi estudado a concentração de portadores em função da temperatura. A figura 27 mostra as concentrações de elétrons medidas para as mesmas amostras da Fig.25. Para todos os três tipos de dopagem as concentrações de portadores atingem seu máximo a $T_{\text{Ga}}=420^{\circ}\text{C}$, caindo consideravelmente para T_{Ga} maiores. O $\delta(\text{Zn})$ tem concentração de portadores maior do que $\delta(\text{Se})$ ou UF para T_{Ga} de 390 a 420°C . Acima de $T_{\text{Ga}}=420^{\circ}\text{C}$ observamos a inversão desta tendência, onde os maiores valores experimentais são das amostras do tipo $\delta(\text{Se})$.

Analisaremos estes valores experimentais utilizando a equação (3.29). Para as amostras com $T_{\text{Ga}}=390^{\circ}\text{C}$, que são as únicas onde ambos, $\delta(\text{Zn})$ e $\delta(\text{Se})$ são não degeneradas, observamos novamente que a amostra $\delta(\text{Zn})$ tem concentração de portadores maior, apesar de ambos os tipos de amostras conterem as mesmas densidades de átomos de Ga, conforme foi verificado pelo SIMS. Esta análise mostra que $\delta(\text{Zn})$ tem a menor razão de compensação K com $N_{\text{A}}/N_{\text{D}}=0,4$ comparado a 0,9 para $\delta(\text{Se})$. A amostra $\delta(\text{Zn})$ também possui a menor concentração total de impurezas ionizadas $(N_{\text{D}}+N_{\text{A}})=2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ comparado a $1,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para $\delta(\text{Se})$. Todavia, os valores da mobilidade a baixas temperaturas para estas mesmas amostras são maiores para $\delta(\text{Se})$ do que para $\delta(\text{Zn})$ como pode ser visto na Fig.25. Em vista deste comportamento anômalo da mobilidade, inferimos que nem todas as concentrações de impurezas obtidas através da análise da concentração de portadores espalham como se fossem impurezas ionizadas isoladas. Os valores de E_{D} obtidos nesta análise foram 24 meV para $\delta(\text{Zn})$ e 21 meV para $\delta(\text{Se})$.

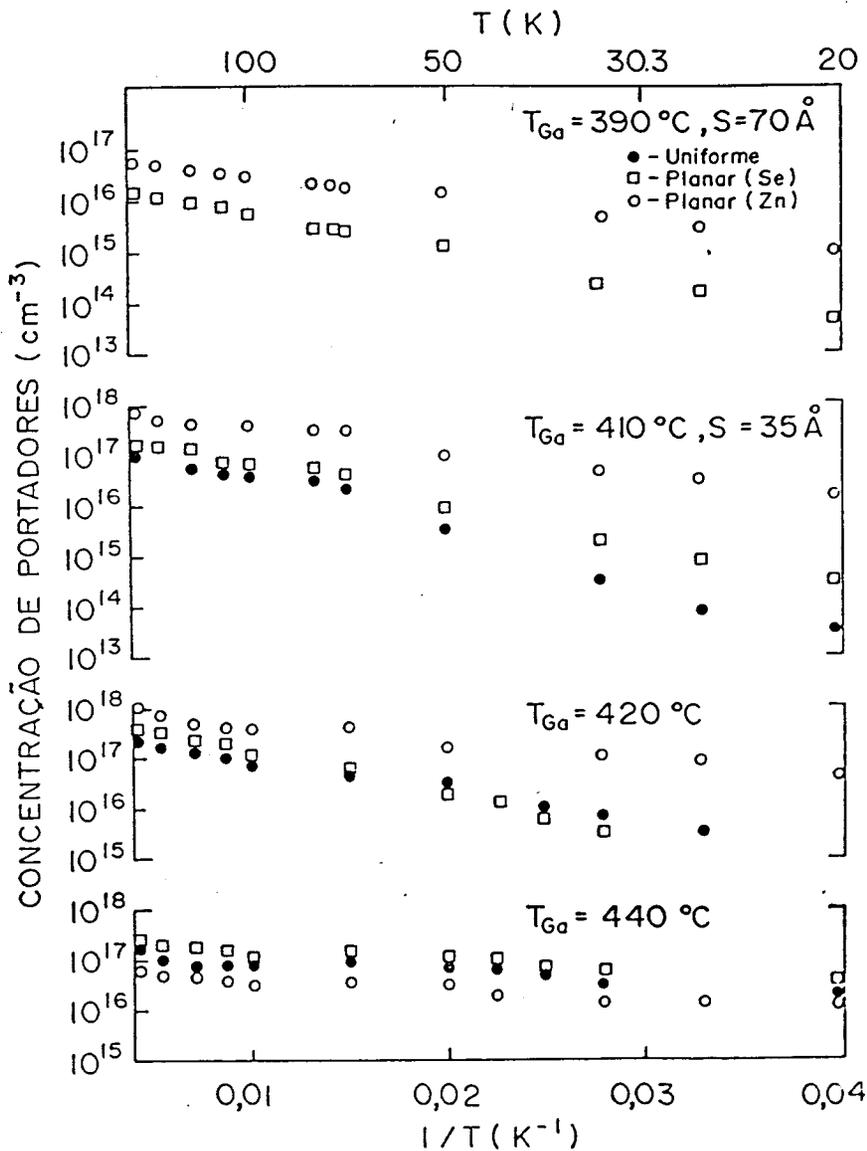


Figura 27: Variação da concentração de portadores com o inverso da temperatura absoluta para a mesma série de amostras vista na Fig.25.

Este comportamento caracterizado por uma mobilidade máxima a baixa temperatura, a qual é muito maior do que pode ser compreendido nas bases de simples espalhamento por impurezas ionizadas, foi publicado por Yao⁹ para as amostras de ZnSe dopadas convencionalmente. Seu argumento é de que este efeito é devido a emparelhamentos de impurezas, ou seja, os aceitadores compensados não são distribuídos aleatoriamente na rede, mas são preferencialmente emparelhados com os doadores. Quando os aceitadores compensados estão preferencialmente emparelhados com os doadores, o espalhamento torna-se espalhamento de dipolos, o qual é bem mais fraco do que o espalhamento de impurezas ionizadas, resultando em uma mobilidade maior. Emparelhamentos preferenciais ocorrem quando a interação atrativa coulombiana entre as impurezas carregadas formam um par maior do que o efeito aleatório da energia térmica¹⁰. Como a temperatura de crescimento para ZnSe em um sistema MBE é bem baixa, o emparelhamento preferencial ocorre facilmente.

Concluimos que aceitadores compensados são mais facilmente formados nas amostras do tipo $\delta(\text{Se})$ e que estes aceitadores formam emparelhamentos preferencialmente com os doadores de Ga, resultando num aumento da compensação, redução nas concentrações de elétrons, e maiores mobilidades do que as correspondentes amostras de $\delta(\text{Zn})$ para níveis de dopagem abaixo de $T_{\text{Ga}} = 420^\circ\text{C}$. Assim o problema clássico de auto-compensação em ZnSe(Ga) do tipo n pode ser minimizado pelo uso do método "planar doping" quando este é realizado com a terminação de superfície apropriada (rica em Zn).

IV.2.3) CONCLUSÕES

Estudamos a mobilidade em função da temperatura para uma série de amostras dopadas convencionalmente (UF), "*planar doping*" em superfícies ricas em Zn [$\delta(\text{Zn})$] e "*planar doping*" em superfícies ricas em Se [$\delta(\text{Se})$]. Para todas as amostras do tipo $\delta(\text{Zn})$ encontramos que a mobilidade pode ser descrita por um modelo incluindo somente mecanismos de espalhamento por impurezas ionizadas e espalhamento por fonons ópticos polares. Para níveis de dopagem mais altos, este modelo também descreve a mobilidade observada para amostras que são do tipo $\delta(\text{Se})$ ou UF. Todavia para níveis de dopagem menores ($T_{\text{Ga}} < 420^\circ\text{C}$), estas amostras $\delta(\text{Se})$ e UF exibem ajustes pobres com este modelo simples. Isto sugere um mecanismo adicional de espalhamento o qual deve ser proveniente do resultado de emparelhamentos preferenciais de doadores e aceitadores. Este novo mecanismo de emparelhamento é mascarado pelo domínio do espalhamento por impurezas ionizadas a altas concentrações de Ga.

A análise da concentração de elétrons em função da temperatura, para as amostras menos dopadas, fornece resultados consistentes com o modelo de emparelhamento. Para uma dada densidade de Ga observamos maiores concentrações de elétrons para as amostras do tipo $\delta(\text{Zn})$ do que para as do tipo $\delta(\text{Se})$ ou UF. Obtemos também maiores concentrações totais de impurezas ionizadas para $\delta(\text{Se})$ do que para $\delta(\text{Zn})$. Estes resultados estão em conflito com as mobilidades observadas que são maiores para $\delta(\text{Se})$. Esta anomalia pode ser reconciliada com a consideração de emparelhamento doador-aceitador. Estes pares (presumivelmente complexos de vacâncias de Zn) não são centros espalhadores fortes, e portanto seu principal papel é reduzir o número de átomos doadores eletricamente ativos no cristal. Isto leva a uma redução

de espalhamentos por impurezas ionizadas e conseqüentemente a maiores mobilidades eletrônicas para as amostras do tipo $\delta(\text{Se})$ e UF.

Finalmente, a redução dramática dos defeitos compensados observados em ZnSe dopado com Ga sugere que "*planar doping*" garante maiores estudos como uma ferramenta geral para solucionar os problemas de dopagem os quais limitam o uso de ZnSe e outros compostos II-VI em dispositivos semicondutores.

IV.3) FOTOLUMINESCÊNCIA

A) Espectro de Fotoluminescência de ZnSe Dopado Convencionalmente com Ga pela Técnica de Crescimento MBE

A.1) Comportamento Global

Uma série de espectros de PL medidos à temperatura ambiente, de amostras UF dopadas com cinco diferentes T_{Ga} , é mostrada na Fig.28. A luminescência da camada nominalmente não dopada é dominada pela emissão azul, cuja natureza já foi explicada na Sec.III.4. Aqui, nós simplesmente notamos as conclusões daquele estudo, ou seja, que este pico é dominante devido a recombinações de banda a banda, com um ombro de baixa energia devido à recombinação de doador para a banda de valência. A emissão azul é eliminada gradualmente pelo aumento na concentração de Ga que causa uma queda nas concentrações de portadores e mobilidade, como previamente observado^{12,13}.

Como visto, níveis profundos são extremamente fracos em materiais não dopados, mas tornam-se progressivamente mais pronunciados nas amostras dopadas, eventualmente dominando o espectro. Os níveis profundos de PL são modulados por franjas de

interferência cujo espaçamento varia inversamente com a espessura da camada. Estas franjas fazem com que a determinação dos picos individuais sejam difíceis de avaliar. Todavia, aparentemente, a maior parte destas amostras tem uma única emissão larga amarela centrada em torno de 2,05 eV, a qual decresce para maiores níveis de dopagem. A amostra com $T_{Ga}=450^{\circ}C$ também mostra um segundo pico o qual parece estar centrado em 1,57 eV, mas que se estende até o limite da sensibilidade do detetor ($\approx 1,42$ eV). O pico 2,05 eV é similar ao observado previamente em MBE-ZnSe(Ga) (refs.12,13) e em Ga difundido em ZnSe "bulk"¹⁴, enquanto que o pico 1,57 eV, até agora, só foi observado em nossos cristais⁷.

Na Fig.29 é mostrado um conjunto de espectros PL, para as mesmas cinco amostras, medidas a 1,7 K. O pico de banda a banda é substituído por estreitos picos de éxcitons livres e ligados a mais altas energias. Estes picos tornam-se progressivamente mais largos com o aumento dos níveis de dopagem. Para $T_{Ga}=450^{\circ}C$, os éxcitons tornam-se extremamente largos, e para $T_{Ga}=500^{\circ}C$ eles praticamente desaparecem em favor das bandas profundas de PL. Uma banda larga doador a aceitador (D^0-A^0) aparece a $T_{Ga}=390^{\circ}C$ e acima, embora este também desapareça a níveis mais altos de dopagem.

A determinação da energia das bandas profundas de PL continua sendo difícil de se obter, mas as duas bandas principais centradas aproximadamente em 2,27 e 2,0 eV estão visivelmente presentes. O primeiro pico é dominante para os níveis de menor dopagem enquanto que o último torna-se dominante para níveis de mais alta dopagem. O aumento da emissão para menores energias nas amostras de baixa dopagem deve ser devido a um terceiro pico

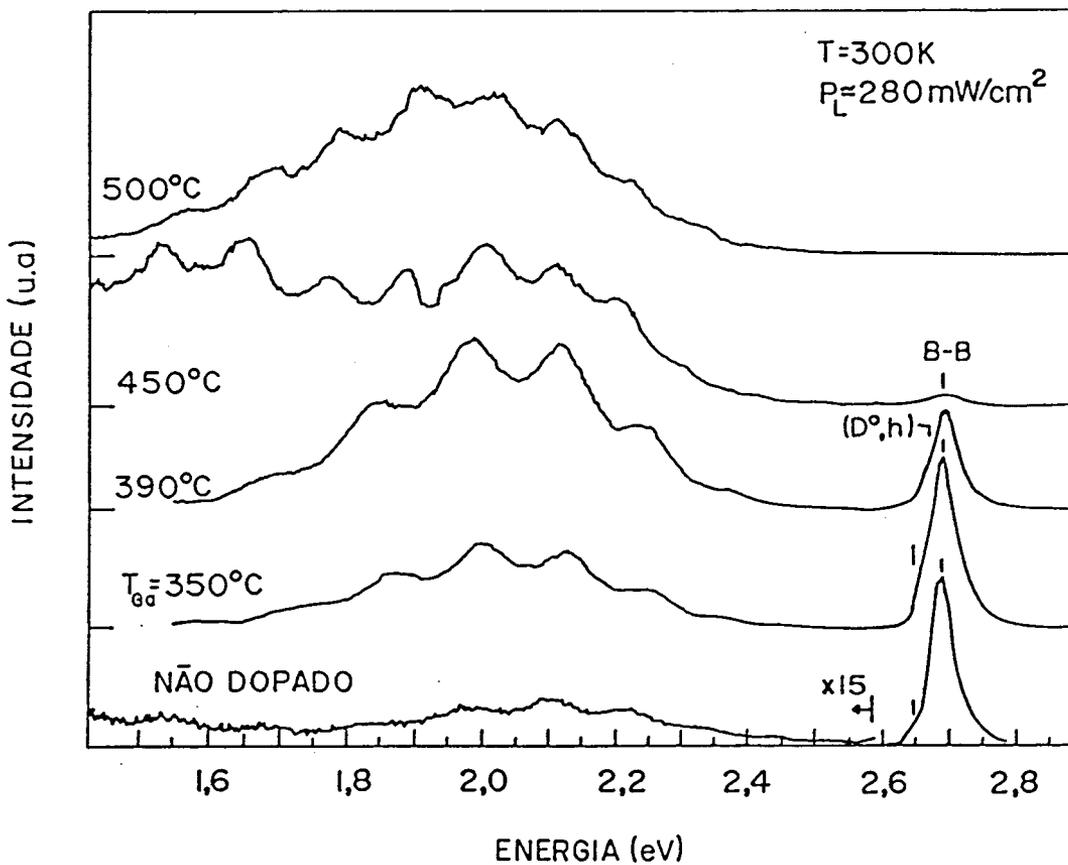


Figura 28: Espectros de PL, a temperatura ambiente, de amostras UF de ZnSe dopadas com cinco T_{Ga} diferentes.

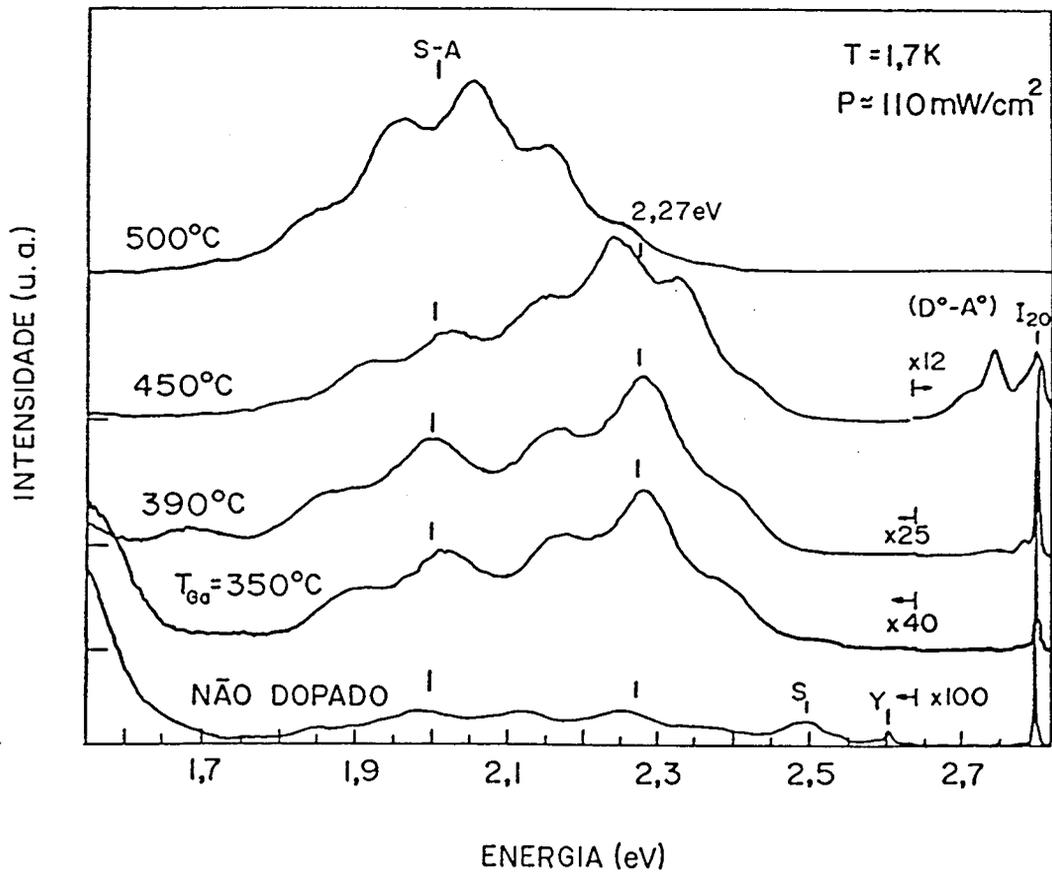


Figura 29: Espectros de PL, a baixa temperatura (1,7K), das amostras mostradas na Fig.28.

profundo relacionado ao ZnSe, ou é simplesmente proveniente da luminescência do substrato de GaAs. As bandas Y e S, que estão relacionadas a deslocamentos, são observadas nas amostras não dopadas mas desaparecem nas amostras dopadas de acordo com seu comportamento previamente observado¹⁵.

A existência de pelo menos duas bandas profundas de PL separadas está fortemente sustentada pela comparação com os dados de Kitigawa et al.¹¹ e Yao e Ogura¹³ que observaram bandas com boa resolução em torno de 2,0 e 2,25 eV, e 1,92 e 2,23 eV, respectivamente, a 77 K. Picos similares também têm sido observados em "bulk" de ZnSe dopado com Ga, Al e In.^{11,12} A 300 K as posições dos dois picos profundos são descritos como estando em torno de 1,97 eV (ref.11) e 2,16 - 2,19 eV (refs.11,12), respectivamente. Assim, o largo pico que observamos a 300 K é como uma superposição destes dois picos que estão próximos um do outro, e sua mudança em energia para um nível maior de dopagem é justificado pelo domínio do pico de menor energia, como visto na Fig.29.

A.2) Espectro Excitônico

É de interesse comparar o espectro excitônico da amostra não-dopada com aquela intencionalmente dopada com Ga a fim de identificar as espécies químicas com origem na dopagem. Na Fig.30, mostramos o espectro PL de alta resolução para ambas as amostras não-dopadas e com nível bem baixo de dopante Ga ($T_{Ga}=350^{\circ}C$). As linhas, para altos níveis de dopagem, não têm boa resolução. Os picos de mais alta energia são provenientes da tensão mecânica, entre o substrato e a camada crescida, que divide os componentes $J=3/2$ (buraco pesado) e $J=1/2$ (buraco leve) dos picos doador neutro ligado (I_2) e éxciton livre (X).^{16,17} Esta tensão biaxial é

resultante da contração térmica das camadas de ZnSe com respeito aos substratos de GaAs.^{16,17}

A largura dos picos, e as divisões da tensão-induzida das posições destes picos no material "bulk", torna a identificação das espécies doadoras envolvidas mais difícil. Todavia, uma comparação da amostra dopada com Ga com a não dopada produz um resultado claro. Os picos no intervalo 2,76-2,79 eV em nossas amostras não dopadas são identificados como segue: o pico a 2,7823 eV é coincidente em energia com a posição esperada do pico I_1^{profundo} que tem sido associado com níveis aceitadores de Cu_{Zn} ou V_{Zn} (refs.18,19). Todavia, a ausência de uma réplica de fonon longitudinal (LO) detectável deste pico sugere fortemente que este não é I_1^{profundo} , o qual é conhecido por exibir um forte acoplamento de fonon LO²⁰. No entanto sugerimos que este pico, o qual está a 21,6 meV abaixo do pico X_{1h} , seja resultado do espalhamento inelástico dos modos de polárítions associados com éxcitons de doadores neutros X_{hh} , os quais são excitados de 1s para os estados 2s ou 2p. Este modelo foi previamente proposto por Dean et al.²⁰ em materiais crescidos por deposição de vapor químico organometálico (MOCVD). A energia de excitação está num intervalo esperado para doadores Ga, In ou F²¹ mas os doadores não podem ser determinados com precisão devido a largura do pico. O aumento na largura deste pico comparado aos picos de éxciton ligado também é explicado por este modelo.

A identidade do pico a 2,7783 eV é incerta. Se ele estiver a 22,6 meV abaixo do pico X_{1h} , então este será devido a espalhamento inelástico dos modos de polárítions dos buracos leves dos doadores. A intensidade mais fraca aparentemente apresenta uma largura de linha mais estreita comparado ao pico 2,7823 eV, o que não é facilmente explicado por este mecanismo de espalhamento²⁰. Uma possível alternativa é que este pico seja uma réplica de dois

fonons de um (não resolvido) estado excitado tal como I_{20}^{1h} . O pico a 2,7746 eV é considerado uma réplica de dois elétrons 2s, 2p do pico I_{20}^{1h} , enquanto que o ombro a 2,7715 eV e o pico a 2,7649 eV são atribuídos a réplica de fonons LO dos picos X e I_{20} , respectivamente. O pico a 2,7715 eV foi previamente atribuído a réplica dos dois elétrons 3p (ref.22) mas a observação de um pico distinto envolvendo o último mecanismo, superposto na réplica do fonon, parece pouco provável sob excitação não ressonante, pois esta deve ser muito fraca.

Na amostra dopada com Ga, o pico a 2,7746 eV é fortemente aumentado, e ocorre a uma posição virtualmente idêntica, 21,4 meV abaixo do pico I_{20}^{1h} como comparado a 21,2 meV na amostra não dopada. Enquanto estes valores são maiores do que aqueles esperados para doadores Ga, 20,72 meV para 1s-2s e 20,18 meV para 1s-2p (ref.21), a ausência de qualquer mudança entre a amostra dopada e a não-dopada fortemente, sugere que o doador residual seja Ga. Conclusões similares foram alcançadas por outros trabalhos^{22,23}. Foi argumentado que o Ga origina-se pela auto dopagem do substrato de GaAs²². Todavia, o fato de que o uso do material Se redestilado tem conduzido a material de alta resistividade cujo espectro de PL é dominado por éxcitons livres²⁴⁻²⁶, implica no fato de que Ga ou outros doadores residuais originam-se do material Se e não do substrato.

Os picos no intervalo 2,73 eV a 2,75 eV na Fig.30 são réplicas de fonon adicionais dos picos X e I_{20} . O conjunto de picos marcados com A, os quais parecem ser um tripleto, segundo nosso conhecimento, não foram publicados até hoje. As larguras de linhas estreitas dos componentes deste pico implicam que este

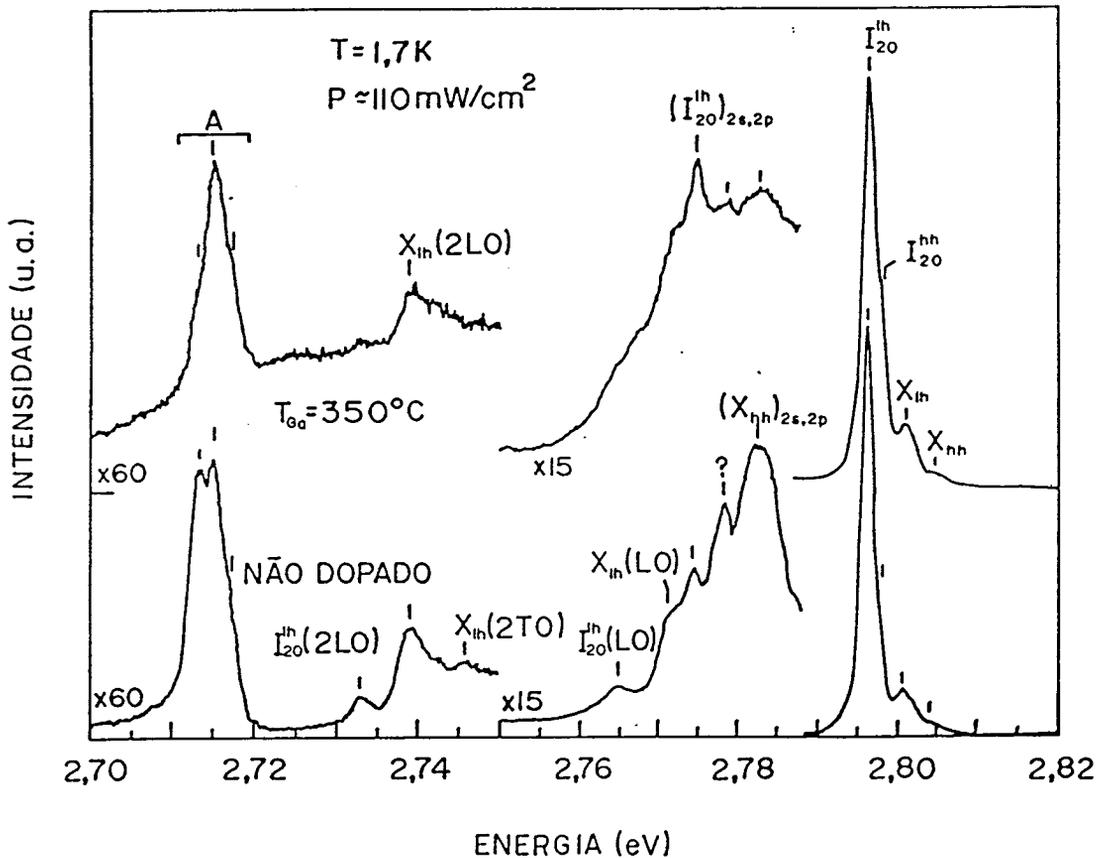


Figura 30: Espectros (PL) de alta resolução de excitações de amostras de ZnSe não dopado e UF ($T_{Ga} = 350^\circ\text{C}$). (Resolução Instrumental é de $\sim 0,15\text{meV}$)

ocorre devido a éxcitons ligados profundamente, envolvendo um defeito ou complexo não identificado. Enquanto estes picos são aproximadamente coincidentes com as posições esperadas para as duas réplicas de buracos de um éxciton ligado a um aceitador em um nível raso (I_1), a ausência de qualquer pico I_1 faz com que esta explicação pareça muito pouco provável.

A.3) Picos de Aceitadores Rasos

Os picos relacionados com aceitadores rasos na amostra dopada a $T_{Ga} = 390^\circ C$ são mostrados para três temperaturas na Fig.31. À baixa temperatura, o pico parece ser composto de dois picos (D^0-A^0) parcialmente superpostos, presumivelmente envolvendo os doadores rasos de Ga e dois diferentes níveis aceitadores. Quando a temperatura aumenta, o componente de menor energia (D^0-A^0) desaparece, e um novo pico de maior energia aparece, o qual atribuímos à recombinação banda de condução a aceitador ($e-A^0$) envolvendo os dois aceitadores rasos. Da posição do pico ($e-A^0$) na Fig.31 a 46 K, 2,7520 eV, calculamos uma energia de ligação de 68 meV para os aceitadores mais rasos usando uma banda proibida sob tensão a $T=0^\circ C$ de 2,82 eV. A energia de ligação do aceitador mais profundo é pelo menos 10-15 meV maior, mas pode ser precisamente estimado a partir somente dos dados da sec. IV.4.

B) Espectro de Fotoluminescência de ZnSe com Dopagem Planar com Ga.

B.1) Comportamento Global

As propriedades elétricas de uma série de amostras, as quais foram dopadas através da técnica de "*planar doping*", estão

apresentados no início deste capítulo. Nas Figs. 32 e 33, mostramos espectros de PL a 1,7 K para as amostras dopadas $\delta(\text{Zn})$ e $\delta(\text{Se})$ em planos com espaçamento de 70 Å entre os planos dopados com Ga e para diferentes T_{Ga} . Para os dois menores valores de T_{Ga} há várias diferenças entre os dois conjuntos de espectro. Os picos I_{20} são consistentemente mais largos para as amostras do tipo $\delta(\text{Zn})$, refletindo os níveis de mais alta dopagem observado eletricamente. As amostras $\delta(\text{Zn})$ exibem fortes (D^0-A^0) e também réplicas associadas com fonons LO, os quais estão notavelmente ausentes nas amostras $\delta(\text{Se})$. Finalmente, a intensidade dos picos de PL profundo, os quais novamente parecem estar centrados em torno de 2,0 e 2,27 eV, é significativamente mais fraco para as amostras $\delta(\text{Zn})$, comparado com as amostras correspondentes de $\delta(\text{Se})$. Desde que a atividade elétrica do Ga é maior nas amostras $\delta(\text{Zn})$, parece que os níveis de aceitadores profundos observados nas medidas de PL dominam o comportamento elétrico. A diferença na razão de incorporação de Ga, nos dois tipos de superfície, foi descartada, usando-se medidas de SIMS⁶. Para as maiores concentrações de Ga ($T_{\text{Ga}}=470^\circ\text{C}$) a intensidade dos picos profundos (normalizado pela emissão da borda de banda) é mais fraca para os $\delta(\text{Se})$ do que para os $\delta(\text{Zn})$. Este comportamento se reverte a valores mais baixos de Ga.

B.2) Espectro Excitônico

O espectro excitônico para estas amostras é mostrado na Fig.34 junto com um espectro para uma amostra que foi dopada convencionalmente com Ga. A diferença no espectro do éxciton, entre as dopagens de $\delta(\text{Zn})$ e $\delta(\text{Se})$, é mais pronunciada para as

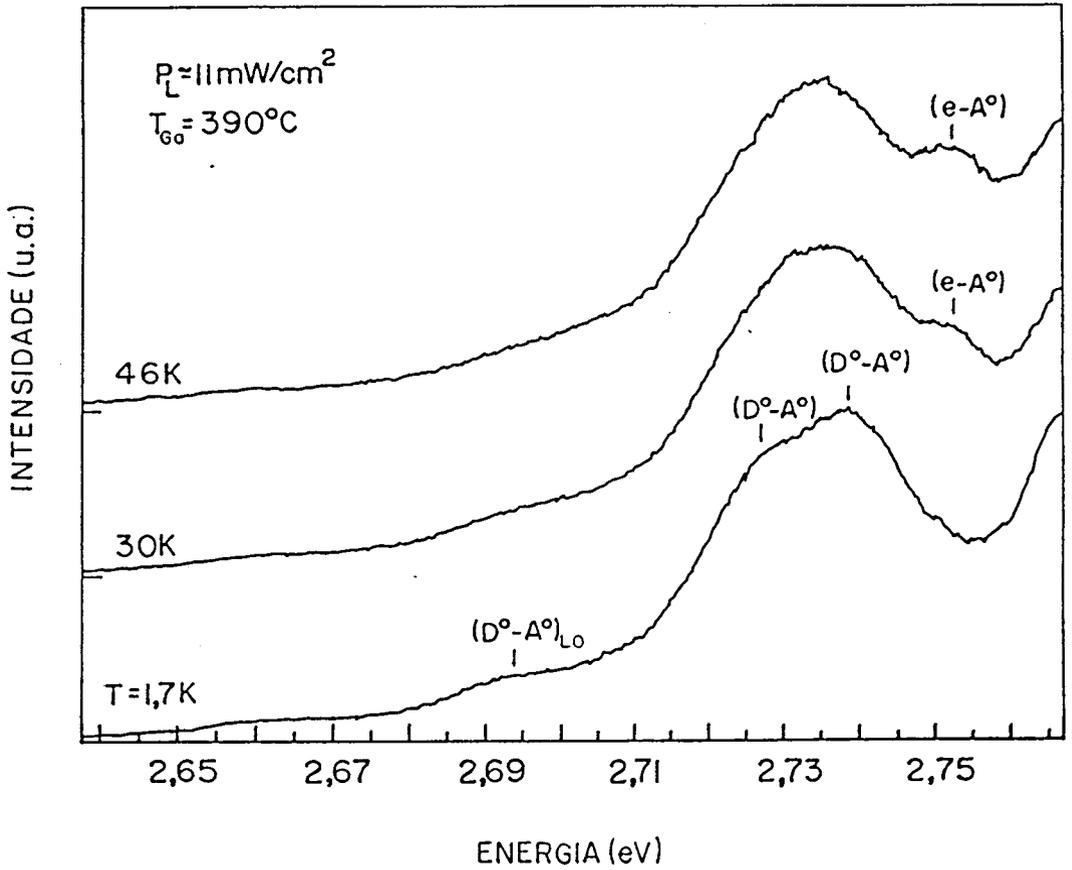


Figura 31: Picos de PL relacionados com aceitadores rasos de uma amostra UF ($T_{Ga} = 390^\circ\text{C}$) em função de temperaturas de medida. (Resolução Instrumental é de 0,45meV).

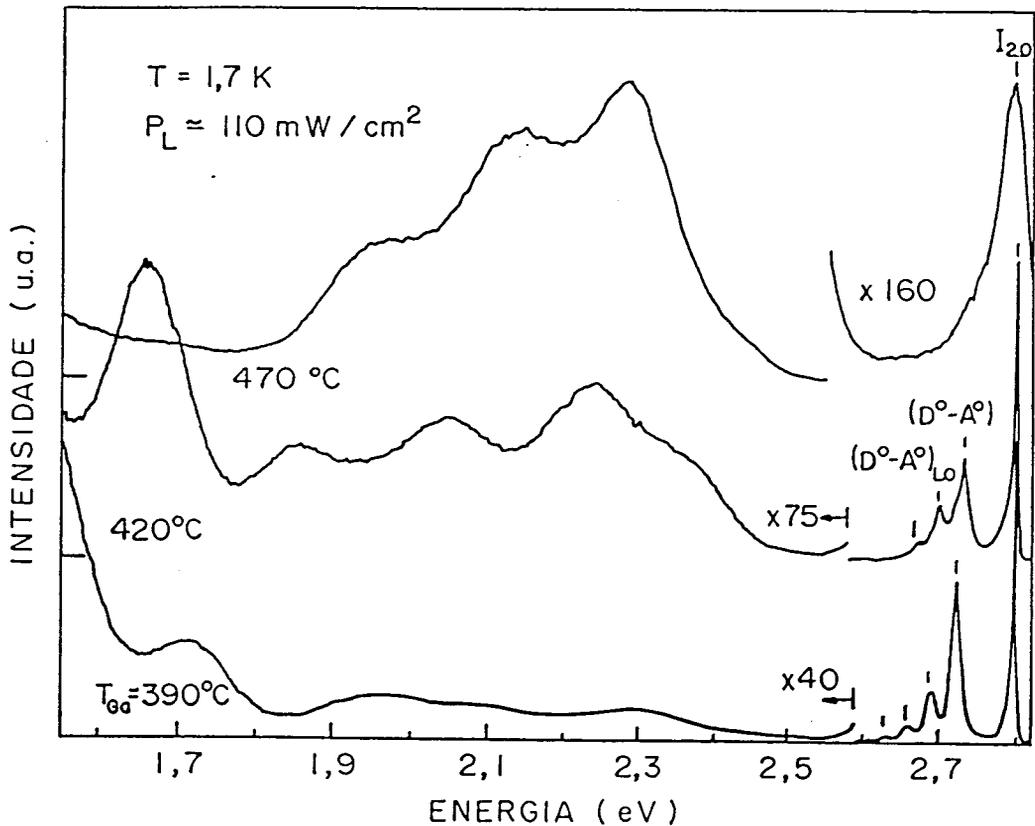


Figura 32: Espectros de PL, à baixa temperatura, de amostras $\delta(\text{Zn})$ para três T_{Ga} diferentes.

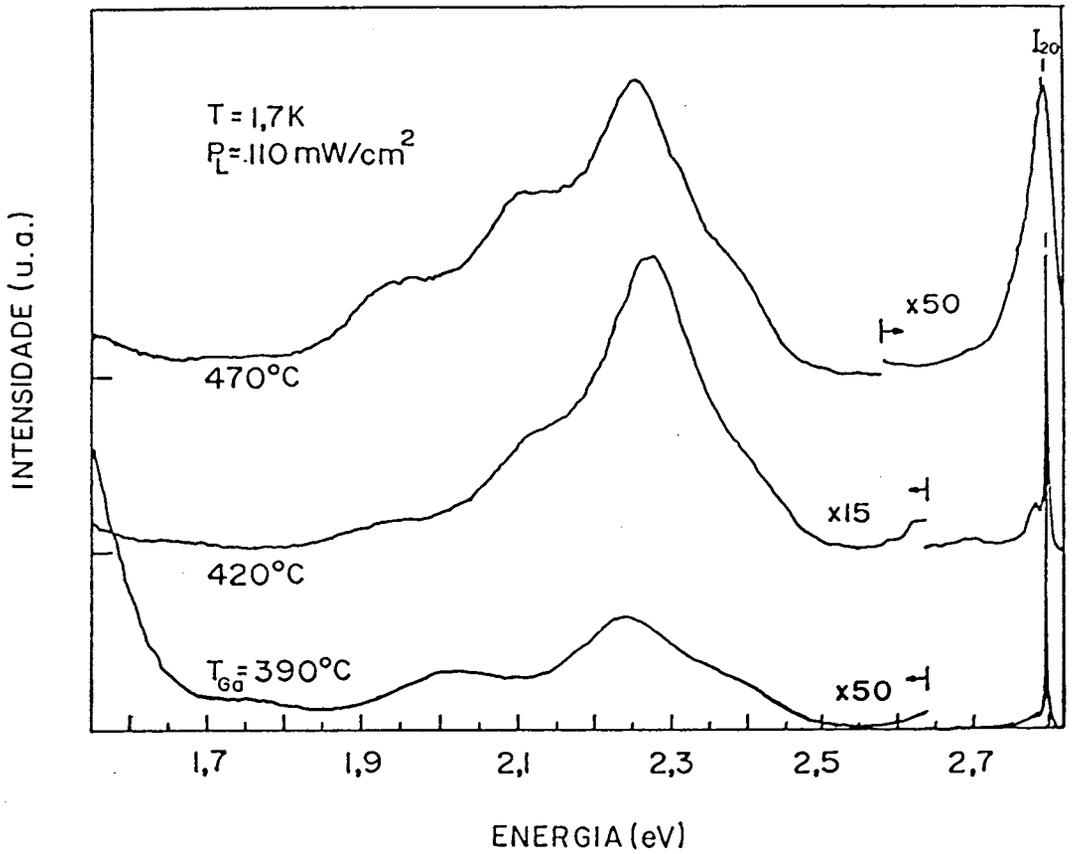


Figura 33: Espectros de PL, à baixa temperatura, de amostras $\delta(\text{Ga})$ para três T_{Ga} diferentes.

concentrações mais altas²⁷. A concentração média de dopante foi a mesma nos três casos. As larguras de linha de PL correlacionam-se bem com os valores observados da concentração de elétron. Na amostra $\delta(\text{Zn})$ o pico observado tem uma forma que sugere gás de elétrons degenerados (confirmado eletricamente, ver no início deste capítulo), com efeitos de "band-tailing" refletindo um rabo de baixa energia. Os estados excitados são provavelmente espalhados por esta alta concentração de portadores.

B.3) Picos de Aceitadores Rasos

Os picos ($\text{D}^0\text{-A}^0$) nas amostras de $\delta(\text{Zn})$ têm uma pronunciada mudança para uma energia mais alta (de 2,722 para 2,731 eV) com o aumento da concentração de Ga (de $T_{\text{Ga}}=390^\circ\text{C}$ a $T_{\text{Ga}}=420^\circ\text{C}$), para níveis de excitação usados nas Figs.32 e 33. O pico ($\text{D}^0\text{-A}^0$) é apenas um ombro no largo pico de éxciton para $T_{\text{Ga}}=470^\circ\text{C}$. A mudança é atribuída a uma maior aproximação média dos pares ($\text{D}^0\text{-A}^0$) no material mais altamente dopado. Esse espaçamento produz fótons de maior energia devido a interação coulombiana entre o doador ionizado e o aceitador no estado final da transição²⁸. Na amostra $T_{\text{Ga}}=390^\circ\text{C}$, este pico muda de 2,7217 para 2,7274 eV quando o nível de excitação é aumentado de 10 mW/cm^2 para 40 W/cm^2 , devido a saturação dos pares mais distantes. A magnitude destas mudanças como função da dopagem e excitação, demonstra que energias de ligação de aceitadores não podem ser precisamente determinados através das posições dos picos ($\text{D}^0\text{-A}^0$).

A fim de medir a energia de ligação dos níveis mais profundos de duas superfícies induzidas por Ga, realizamos medidas à várias temperaturas, como mostrado na Fig.35, para a amostra $T_{\text{Ga}}=390^\circ\text{C}$. Para as temperaturas acima de 60 K, o pico ($\text{D}^0\text{-A}^0$) é

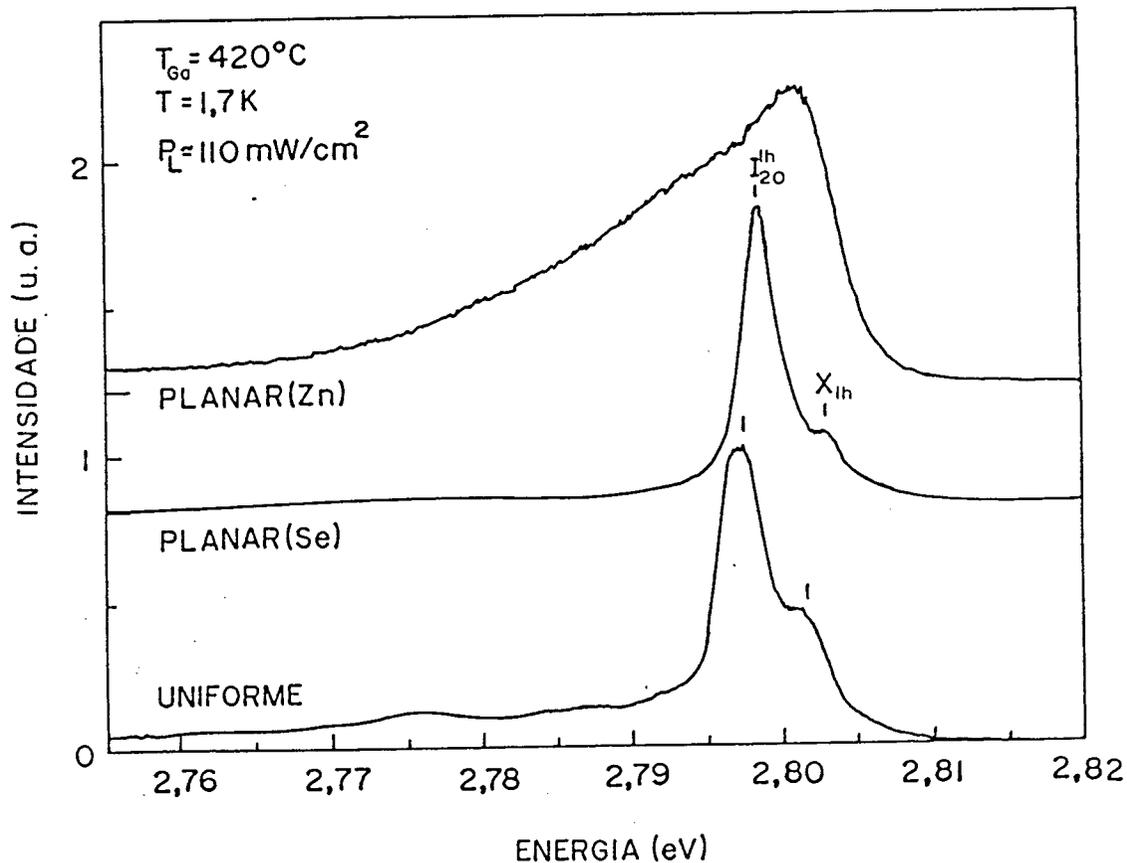


Figura 34: Espectros (PL) de alta resolução de éxcitons amostras UF, $\delta(\text{Zn})$ e $\delta(\text{Se})$ com a mesma quantidade média em concentração de Ga. (Resolução Instrumental é de $0,04\text{meV}$).

dominado pela emissão ($e-A^0$). Entretanto, as bandas não são bem resolvidas, devido ao alto nível de dopagem. Da posição do pico ($e-A^0$) (2,7321 eV à $T=60$ K), o qual deveria ser relativamente insensível aos níveis de dopagem e excitação, inferimos $E_A=85$ meV usando o procedimento descrito na Sec.IV.3.A.

IV.3.1) DISCUSSÃO E ANÁLISE

A.1) Natureza dos Níveis de Aceitadores Profundos Relacionados a Ga.

O pico profundo de PL laranja a 2,0 eV ocorre na posição descrita para a luminescência "auto-ativada" (SA)²⁹⁻³⁵. Este pico resulta da recombinação envolvendo complexos do tipo aceitador-doador, onde os constituintes (neste caso, Ga_{Zn} e V_{Zn}) estão localizados nas posições adjacentes. Estes complexos têm sido identificados através de ressonância paramagnética de elétrons (EPR)³¹, opticamente detectado por ressonância magnética (ODMR)^{33,34}, e experimentos de PL polarizada³⁵. A origem do pico amarelo-verde a 2,27 eV, entretanto, é menos clara. Este pico parece estar sempre presente em ZnSe altamente dopado (por difusão^{14,29}, ou dopagem durante crescimentos de "bulk"^{30,36,37}, ou dopagem durante crescimentos epitaxiais (MBE^{12,28,38} ou MOCVD^{39,40})) com doadores da coluna III da tabela periódica. Os doadores para os quais este pico foi observado inclui Ga (ref.11,12,14,29), In (ref.29,30,36-38), e Al (ref.14,29,39,40). Um pico nesta posição é também evidente no espectro publicado por Ohkawa et al., para material MBE dopado com Cl.⁴¹

É possível atribuir^{30,37,39} o pico 2,27 eV à luminescência "Cu-verde". No entanto, esta banda de PL, geralmente

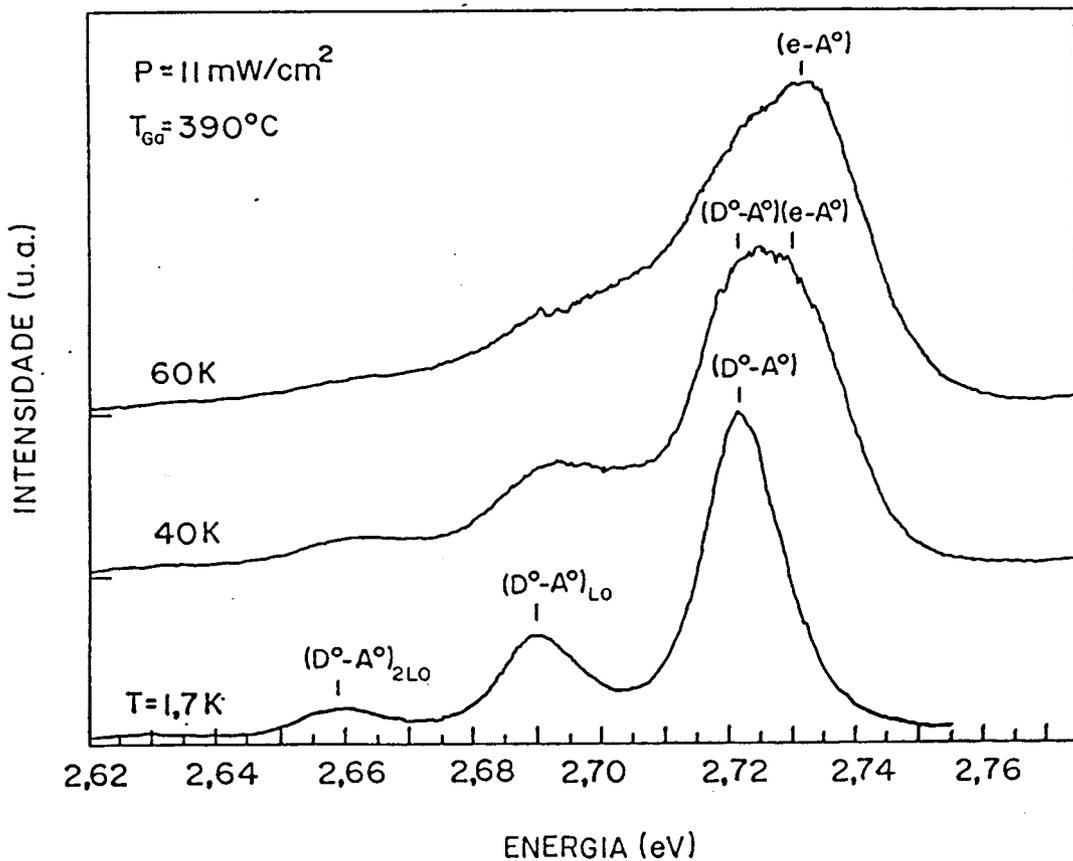


Figura 35: Picos de PL relacionados com aceitadores rasos como uma função da temperatura medida, para a amostra $\delta(\text{Zn})(T_{\text{Ga}} = 390^\circ\text{C})$.

ocorre à energia mais alta (\sim de 2,36 eV ⁴²), a qual também está de acordo com medidas recentemente realizadas em material MBE propriamente recozido. Assim acreditamos que, o pico 2,27 eV seja de origem diferente. Bouley et al sugeriram que esta banda é devida a um complexo de doador-metal alcalino, baseado nos experimentos de codifusão de Ga/Na (ref.14). Todavia, não vemos evidência no espectro (D^0-A^0) para níveis aceitadores de Na, o que torna esta explicação muito pouco provável no nosso caso.

Foi mostrado ^{14,36,37} que, recozendo-se a amostra em Zn, suprime-se o pico 2,27 eV assim como a banda SA, e recozendo-se em Se aumenta-se ambos os picos ³⁶. É provável que, o pico 2,27 eV também envolva um complexo do tipo aceitador contendo ambos doadores e defeitos estequiométricos característicos de deficiência em Zn, tais como V_{Zn} . Finalmente notamos que, aceitadores análogos àqueles responsáveis pelos picos 2,0 e 2,27 eV foram detectados em medidas de fotocapacitância por Qidwai e Woods ⁴³.

A.2) Natureza dos Níveis de Aceitadores Rasos Relacionados a Ga.

Os níveis aceitadores (68 e 85 meV) que observamos nas amostras dopadas com Ga estão aparentemente relacionados com o dopante Ga, pois não são detectados em material não dopado crescido sob as mesmas condições. Não podemos excluir totalmente que eles são devido a impurezas na fonte de Ga, apesar do Ga usado ser muito puro (8 N's). Esses picos, entretanto, não casam com as energias das impurezas químicas conhecidas em ZnSe (com a possível exceção de que um dos dois níveis aceitadores de fósforo (P) é similar ao nível 85 meV) ⁴⁴. Trabalhos preliminares têm sugerido que dopantes tais como In (ref.36) e Al (ref.45) também induzem a níveis de aceitadores rasos. Se estes níveis forem de fato

complexos de Ga, o aumento do nível 85 meV nas superfícies ricas em Zn sugere que estes níveis envolvem Ga e defeitos estequiométricos tal como Zn_{Se} .

A.3) Efeitos de Tipo de Superfície em "*Planar Doping*"

Descobrimos que os picos 2,27 eV e SA são mais fracos quando o Ga é depositado em planos em superfícies ricas em Zn do que quando dopadas uniformemente ou em superfícies ricas em Se. Propomos que este efeito seja resultante da redução de V_{Zn} no plano atômico em que o dopante é incorporado, devido ao excesso de Zn que é mantido durante o crescimento. Neste caso, menos V_{Zn} estão disponíveis na vizinhança dos doadores para formar complexos $Ga_{Zn}-V_{Zn}$, assumindo que as vacâncias no "bulk" não são tão móveis quanto aquelas na interface em crescimento. Visto no contexto deste modelo, o aspecto importante do procedimento "*planar doping*" é que a estequiometria é precisamente controlada na vizinhança imediata dos átomos dopantes, e não que os átomos dopantes estejam contidos dentro de uma única camada atômica. Todavia foi mostrado⁶ que o material "bulk" dopado com Ga, sob condições de crescimento MBE estabilizado em Zn, não produz a mesma melhora em resultado como o processo de "*planar doping*". Isto mostra que este processo por si mesmo, o qual inclui interrupções no crescimento, é crucial para obter esta melhora na eficiência da dopagem. Deveria ser salientado que prévias observações, em material "bulk" dopado, tem mostrado que o recozimento em excesso de Zn ou Se afeta as concentrações do nível profundo de uma maneira similar ao processo de crescimento "*planar doping*"^{29,30}.

O começo do forte nível profundo de PL é concomitante com a compensação elétrica observada para concentrações de Ga suficientemente altas em "*planar doping*". Isto pode ser explicado

assumindo-se que a mútua repulsão eletrostática dos átomos ionizados de Ga faz com que alguns deles se difundam em camadas moleculares adjacentes que já possuem uma alta concentração de Ga. Assim, a distinção entre dopagem em superfícies ricas em Zn e Se é perdida.

IV.3.2) CONCLUSÕES

Foram descritos os efeitos de ambas as técnicas de dopagem em MBE-ZnSe, convencional e "*planar doping*", através das propriedades de fotoluminescência. Altos níveis de dopagem com Ga introduzem pelo menos dois níveis profundos, os quais produzem, a baixa temperatura, picos de PL a 2,0 e 2,27 eV. As intensidades destes picos são reduzidas por fatores de 3,6-5,8 e a concentração de portadores é aumentada por fatores de 3,3-3,8 quando o Ga é "*planar doped*", à concentrações moderadas, em superfícies ricas em Zn, em relação à superfícies ricas em Se. Crescimentos do tipo convencionalmente dopado, em superfícies ricas em Se, têm resultados similares aos correspondentes $\delta(\text{Se})$. Para altas [Ga], as propriedades de PL degradam rapidamente em todos os três tipos de crescimento, mas mais pronunciadamente para $\delta(\text{Zn})$.

É sabido que o pico auto-ativado a 2,0 eV envolve complexos $\text{Ga}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$, enquanto que o pico 2,27 eV é sugerido como envolvendo um complexo similar. Acredita-se que a supressão destes picos para $\delta(\text{Zn})$ é resultante da supressão de formação de V_{Zn} na vizinhança dos átomos dopantes. A redução nas concentrações dos níveis profundos para $\delta(\text{Zn})$ parece ser o mecanismo primário pelo qual a eficiência na dopagem é melhorada. Níveis de aceitadores rasos são também introduzidos pela dopagem de Ga. As energias de ionização destes níveis são determinadas pelas posições dos seus picos ($e-A^0$), em torno de 68 e 85 meV. O nível 85 meV é fortemente

favorecido por $\delta(\text{Zn})$. Embora sua concentração não seja aparentemente alta, ela é suficiente para dominar o comportamento elétrico. Concluimos que estes níveis devem envolver complexos de defeitos estequiométricos tais como Zn_{Se} com Ga.

O espectro excitônico é alargado pelo aumento de concentrações de portadores, e reflete as diferenças em concentrações de portadores observados nos "planar doping" de diferentes superfícies estabilizadas. Uma comparação dos dois elétrons satélites dos picos I_{20} entre as amostras nominalmente não dopadas e dopadas com Ga, indicam que o doador residual em nosso material é Ga, o qual parece ser originário das fontes de material.

IV.4) ZnSe DOPADO COM Zn_3As_2 OU As_2

IV.4.1) RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os valores das concentrações de arsênico (As) obtidos através de SIMS para várias camadas dopadas com fontes tanto de Zn_3As_2 quanto de As_2 estão mostradas na Tabela II. Mostramos também as pressões de feixes equivalentes (BEP) medidas para os fluxos das fontes de dopantes.

Através destes resultados notamos que a quantidade de incorporação de As é muito maior para as amostras crescidas com Zn_3As_2 do que para a célula "cracker" de As. É observado, através das medidas de SIMS, que as moléculas de As_2 formadas pelo "cracker" de As não aderem eficientemente à superfície de ZnSe. As espécies que resultam da evaporação de Zn_3As_2 são mais prontamente incorporadas. Devemos notar que a incorporação de As proveniente da fonte de Zn_3As_2 continua um tanto ineficiente comparada a outros dopantes tais como Ga. Torna-se necessário usar fluxos

TABELA II. Concentração de As ([As]) obtida por medidas de SIMS, taxa de crescimento (TC) e pressão equivalente do feixe (BEP) da fonte dopante das amostras de ZnSe dopadas com As

Tipo Dopante	BEP _{As} (10 ⁻⁶ Torr)	[As](10 ¹⁷ cm ⁻³)	TC (μm/h)
As "cracker"	1,0	< 2	1,3
As "cracker"	2,5	< 2	1,2
Zn ₃ As ₂	1,0	50	2,3
Zn ₃ As ₂	1,8	10 ²	2,0*
Zn ₃ As ₂	3,6	10 ⁴	2,5*

*) Estas amostras são moduladamente dopadas portanto a TC é variável. As TC dadas são as TC média com relação a toda estrutura

maiores ou iguais aos usados para Zn ($1,0 \times 10^{-6}$ Torr) ou Se ($5,0 \times 10^{-6}$ Torr) a fim de se incorporar As na ordem de 10^{18} cm^{-3} (vide Tabela II). A grande quantidade de Zn_3As_2 usada, também resulta numa mudança significativa na razão de crescimento de ZnSe. Verificou-se que o Zn, proveniente da fonte dopante, também é incorporado e que a forma real de incorporação das espécies ainda não é bem conhecida.

As duas últimas amostras mostradas na Tabela II são amostras moduladamente dopadas e descritas na secção II.6.3. As regiões alternadamente dopadas e não dopadas permitiram medidas precisas pelo SIMS da presença de As. Foi possível realizar-se uma comparação direta com os níveis originais de As. Os perfis de SIMS para estas duas amostras são mostradas na Figura 36. Observamos que para a amostra (b), que tem duas vezes o BEP da amostra (a), a concentração de As é 10^2 vezes maior que para a amostra (a). Esta dependência não linear da incorporação de As, proveniente do fluxo de Zn_3As_2 , sugere um mecanismo complexo de incorporação, que depende de outros fatores tais como o excesso de fluxo de Se. Esse excesso é utilizado no crescimento de ZnSe (usando o Zn proveniente da fonte dopante) e fazendo com que a incorporação deste Zn force a incorporação dos átomos de As. Dos perfis de SIMS para as amostras dopadas moduladamente confirmamos que, ao contrário do que tem sido observado por Li⁴⁶, o As não se difundiu na camada crescida, o que o torna um dopante bem comportado. Na Fig.36(b), o aumento do sinal de As próximo a interface do GaAs é devido à emissão de "pinholes", os quais acreditamos serem oriundos da oxidação presente na superfície do substrato antes do

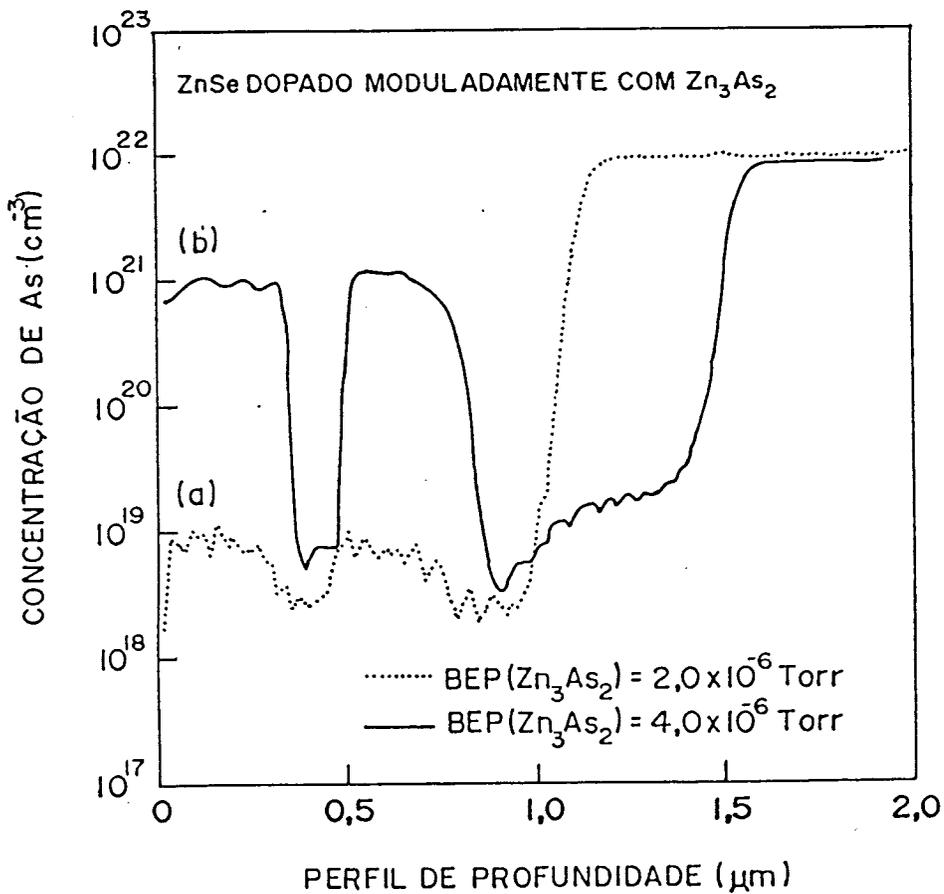


Figura 36: Perfil de medidas SIMS para duas amostras de ZnSe dopadas moduladamente com altos níveis de Zn_3As_2 . A curva pontilhada (a) representa a amostra com BEP de $2,0 \times 10^{-6}$ Torr e a curva cheia (b) representa a amostra com BEP de $4,0 \times 10^{-6}$ Torr.

início do crescimento. Esses sinais são evidentes na imagem bidimensional de SIMS exibidos durante a medida do perfil.

Uma vez sabendo que, quantidades significativas de As são incorporadas durante o crescimento, devemos determinar se aceitadores rasos estão sendo introduzidos pelos átomos de As. Realizamos medidas de fotoluminescência (PL) a baixa temperatura, como já descrito anteriormente. A figura 37 mostra o espectro de PL de uma amostra de ZnSe não dopada, com larga espessura ($\approx 9,0 \mu\text{m}$), que foi crescida para estabelecer os níveis de origem obtidos em nossa câmara de MBE. Esta amostra foi crescida imediatamente após o uso de altos fluxos de Zn_3As_2 . O fato de não haver picos relacionados com As, em seu espectro de PL, indica que o "background" do sistema de crescimento é bem baixo, sugerindo que não há efeito de memória de As no sistema. Este é um importante ponto prático para quando utilizarmos altas pressões de dopante de As. Foram realizadas medidas elétricas nesta amostra não dopada, a qual mostrou comportamento isolante ($\rho \approx 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$). Assim, ambos os resultados ópticos e elétricos confirmam que nossas amostras de ZnSe não dopadas são de alta pureza.

A figura 38 mostra dois espectros de PL, um da amostra de ZnSe não dopada de $2,4 \mu\text{m}$ e outro de uma amostra, de mesma espessura, dopada com As, proveniente da célula "cracker". O espectro (a) é dominado neste caso por uma transição do tipo X_{1h} , novamente indicando alta pureza. O espectro (b), da amostra dopada com As "cracker", é dominado pela transição I_{20} . Foi também observado um pico fraco do tipo éxciton ligado a um aceitador (I_1) a $2,7900 \text{ eV}$ e uma transição também fraca de doador-a-aceitador (D^0-A^0) a $2,6956 \text{ eV}$ junto com seus réplicas de fonons, indicando que são formados alguns níveis de aceitadores rasos. Um forte pico

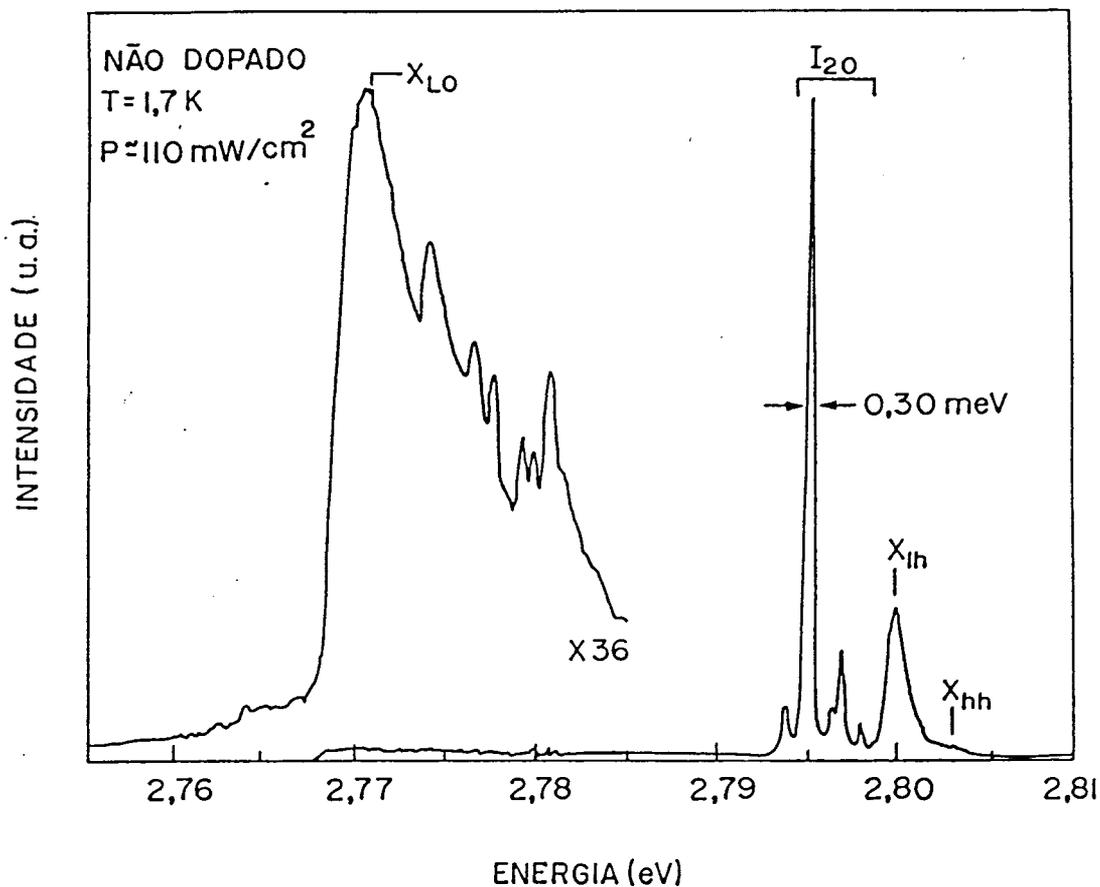


Figura 37: Espectro PL, à baixa temperatura, de uma amostra ZnSe não dopado com espessura igual a $9,0\mu\text{m}$. Níveis de "background" extremamente baixos são indicados através da forte transição de éxciton livre (X_{lh}), da extremamente fina ($\text{FWHM}=0,30\text{meV}$) transição de éxciton ligado a um doador (I_{20}) e da ausência de qualquer nível aceitador.

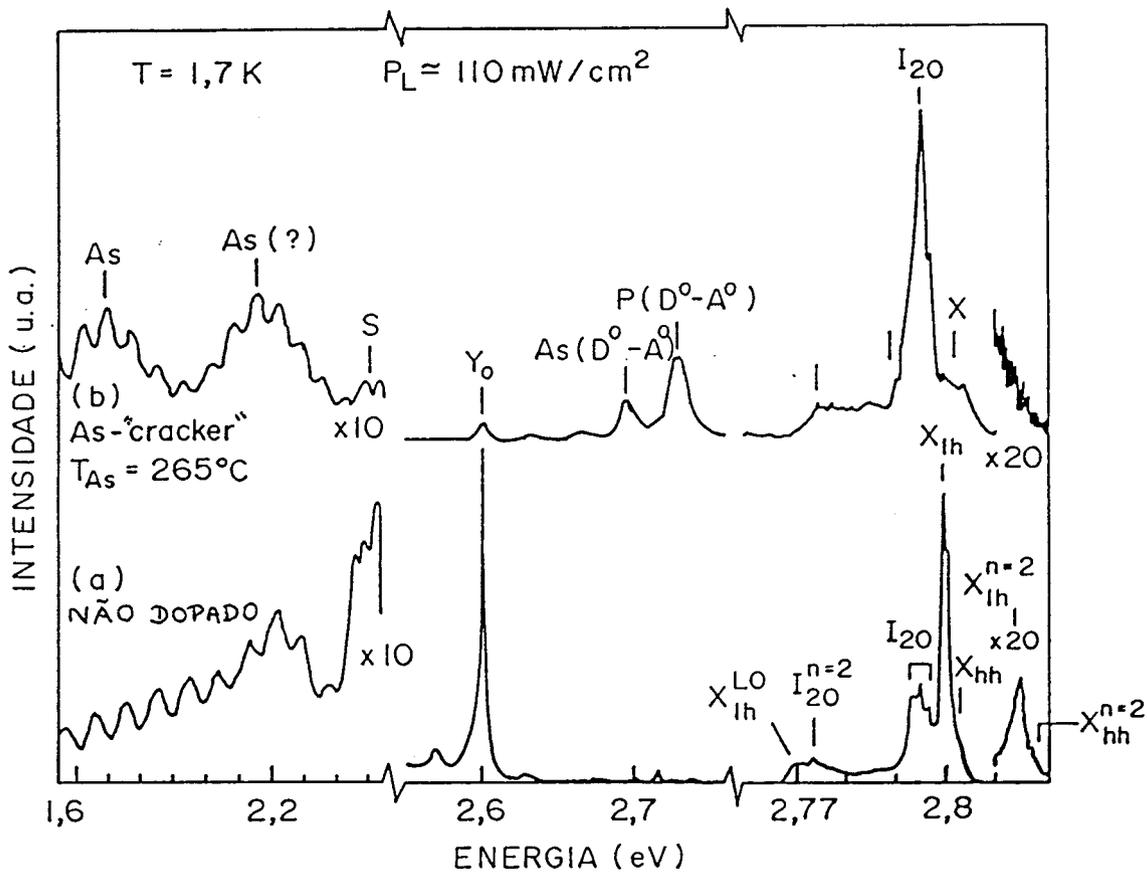


Figura 38: Espectros PL, à baixa temperatura, de (a) ZnSe não dopado com espessura $2,4\mu\text{m}$ exibindo luminescência dominante de éxciton livre (X_{lh}) e (b) ZnSe dopado com As (*"cracker"*) de espessura $2,0\mu\text{m}$.

a 2,7272 eV, que deve estar relacionado a átomos de fósforo(P) ou outro defeito residual, também é observado. Esta transição a 2,7272 eV foi observada em outras amostras sem dopagem de As. Não se acredita portanto que a fonte de As esteja relacionada a esta transição. Não foram observados níveis profundos associados a átomos de As.⁴⁷

A figura 39 mostra o espectro PL para uma amostra crescida com um fluxo extremamente alto de Zn_3As_2 , equivalente ao fluxo de As usado para a amostra mostrada na Fig.38(b). Neste caso a luminescência na borda da banda é dominada pelo pico de emissão I_1 próximo a 2,7906 eV. Este pico é largo, devido ao fato de que a amostra é de somente 1,0 μm de espessura e está, assim, sujeita a aumentos na largura do pico devido aos efeitos dos defeitos oriundos da interface entre o substrato e a camada crescida. A transição usual de éxciton ligada a doador (I_{20}) é extremamente fraca sugerindo que, o elétron do quase nível de Fermi, está localizado bem abaixo dos níveis de doadores rasos. O pico de energia está em bom acordo com o de um éxciton ligado a um aceitador de As.⁴⁸ Em adição, a transição D^0-A^0 (a 2,6934 eV) e suas réplicas de fonons também são fortes. Observa-se um nível profundo a 1,727 eV, de acordo com níveis profundos associados com átomos de As. Nossos resultados indicam que, embora um nível profundo seja formado, há um número significativo de átomos de As produzindo níveis de aceitadores rasos. Em vista dos nossos resultados de PL, seria importante estudar como a escolha das condições de crescimento afetam as intensidades relativas destes níveis. O objetivo seria o de melhorar os níveis de aceitadores rasos e assim produzir ZnSe do tipo p.

Por outro lado, as tentativas para medir as propriedades elétricas destas amostras indicam que elas são altamente

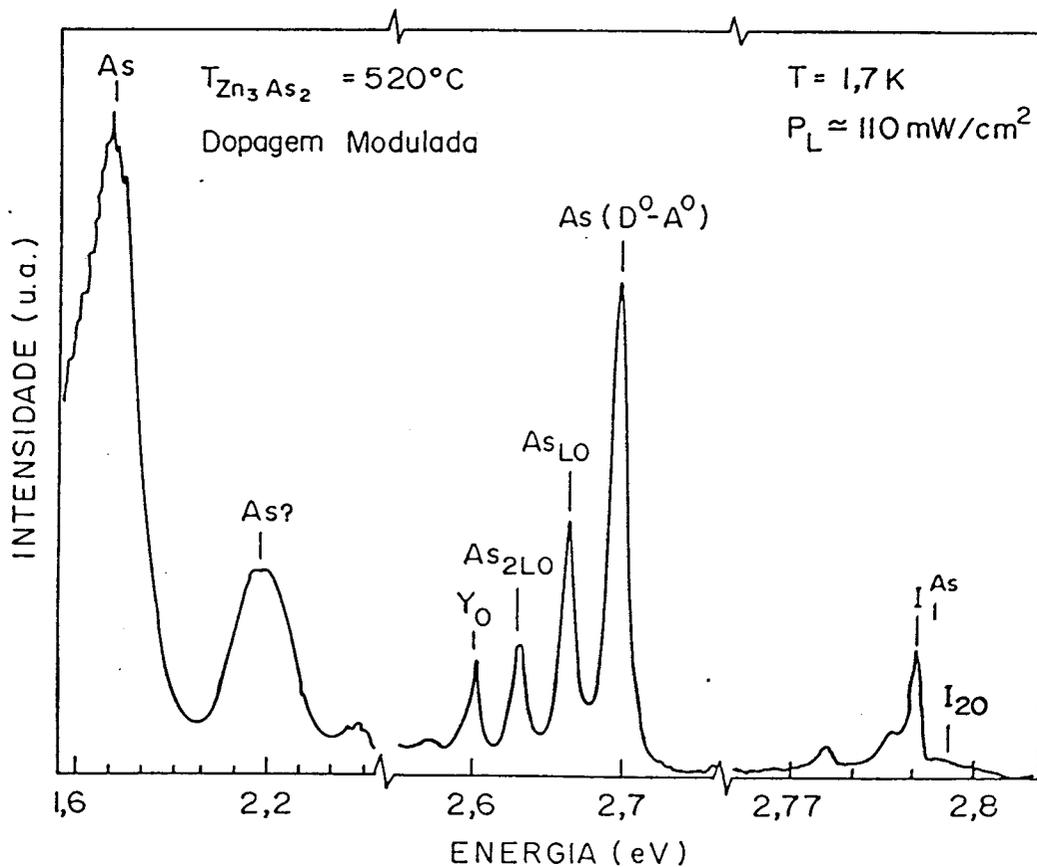


Figura 39: Espectro PL, à baixa temperatura, da amostra ZnSe dopada moduladamente com Zn_3As_2 com espessura de $1,0\mu\text{m}$.

isolantes. Mesmo com contatos metálicos de diâmetro de 50 μm , espaçados a 500 μm , os níveis de corrente obtidos são muito menores do que 100 nA a 300 V. Estimamos também que a resistividade ρ seja maior que $10^6 \Omega \text{ cm}$.

Até hoje, somente amostras moduladamente dopadas com a estrutura dada acima têm mostrado espectros PL com transição dominante I_1 . Amostras dopadas uniformemente, crescidas com estes altos fluxos de Zn_3As_2 , resultam em baixas intensidades de PL, com largas características excitônicas. Estas amostras também são eletricamente isolantes e apresentam algumas indicações de cristalinidade pobre, tais como a evolução de manchas nos padrões de reflexão do RHEED, no desenrolar do crescimento da camada. Uma possível razão para isto são as taxas de crescimento extremamente altas (aproximadamente 3 $\mu\text{m/h}$), que é resultado do uso dos altos fluxos de Zn_3As_2 . Nas amostras moduladamente dopadas, a região não dopada, que é crescida a menores taxas de crescimento, deve permitir com que os átomos se rearranjam, melhorando a cristalinidade da amostra.

Um experimento que pode ajudar no entendimento dos mecanismos de incorporação de As, usando a fonte de Zn_3As_2 , é o estudo da incorporação de As pelo método de dopagem "planar doping". Para o presente experimento, "planar doping" foi

~~realizado exatamente conforme o descrito no Cap. 2 para ZnSe dopado com Ca, mas nesse caso utilizando-se Zn_3As_2 ao invés de Ca.~~

~~A figura 40 mostra os espectros de PL a baixa temperatura de duas amostras dopadas com Zn_3As_2 a uma temperatura da célula de~~

dopagem de 200°C , e realizados com o método de "planar doping" em superfícies ricas em Zn (espectro a) e Se (espectro b). A intensidade de emissão do par de doador-aceitador (D^0-A^0), que

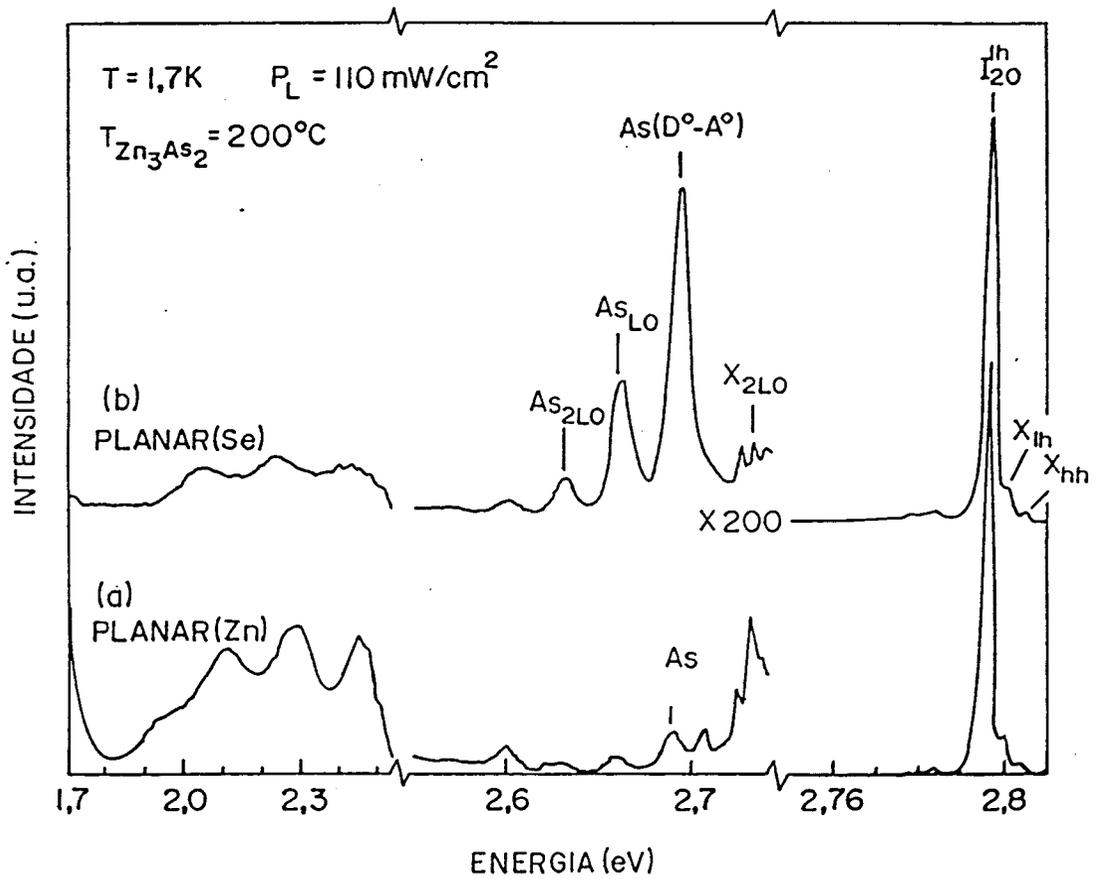


Figura 40: Transições de pares doador a aceitador (D^0-A^0) em:
 a) ZnSe "planar doped" com Zn_3As_2 em superfície rica com Zn
 b) ZnSe "planar doped" com Zn_3As_2 em superfície rica com Se

está relacionado ao conteúdo de As, é muito maior para o espectro (b) do que para o (a). Acreditamos que isto ocorra porque o As é incorporado mais eficientemente no caso de superfície rica em Se, devido a presença de um fluxo de Se durante a deposição da camada dopante. A mesma comparação entre as superfícies ricas em Se e Zn foi verificado para vários conjuntos de amostras "planar doping" crescidos com temperaturas da célula de Zn_3As_2 variando de 180 a 250°C. Portanto, vemos que utilizando a fonte dopante Zn_3As_2 a técnica de dopagem $\delta(Se)$ não é possível de ser realizada pois o crescimento de ZnSe ocorre inclusive quando o obturador da célula de Zn está fechada. Assim, a amostra com o espectro da Fig.40(b) na realidade foi moduladamente dopada.

Para baixos fluxos de Zn_3As_2 , espectros de PL similares ao caso da Fig.40(b) foram obtidos em ZnSe uniformemente dopado com Zn_3As_2 . Por contraste, para amostras de ZnSe uniformemente dopadas com Zn_3As_2 , crescidas sob condições de superfícies ricas em Zn, (razão de pressão dos feixes Se/Zn de 1:1) obtivemos amostras com fortes picos de I_{20} em PL e com fracos traços de emissão de D^0-A^0 . Esses resultados foram semelhantes para os altos fluxos de Zn_3As_2 . As medidas de SIMS realizadas nestas amostras deram sinais de As, abaixo do limite de detectabilidade (10^{17} cm^{-3}). Estas amostras exibem ainda uma condução elétrica, a qual deve ser devido a átomos de Ga residuais ou a outros doadores presentes na fonte de Zn_3As_2 , e que se incorporam melhor nas condições de superfícies ricas em Zn. Estas amostras também não mostram um aumento da taxa de crescimento como é o caso das amostras correspondentes, crescidas sob condições ricas em Se. Este resultado confirma mais uma vez que, o excesso do fluxo de Se é necessário para a incorporação de As proveniente da fonte de Zn_3As_2 . Este excesso de Se resulta também num aumento da taxa de crescimento devido à incorporação de Zn.⁴⁹

Devido a dificuldades na obtenção de contatos ôhmicos para estas amostras de ZnSe tipo p, realizamos um crescimento para tentar medir uma junção p-n em nossas amostras de ZnSe. Utilizamos Ga, para a camada tipo n, e Zn_3As_2 , para a camada tipo p. Sobre um substrato de GaAs dopado negativamente com silício (Si), foi crescido uma camada epitaxial de ZnSe(Ga) com concentração de elétrons da ordem de 10^{17} cm^{-3} . Em seguida, crescemos a camada de ZnSe(Zn_3As_2) com concentração de buracos da ordem de 10^{17} cm^{-3} . Na Fig.41 temos a medida da corrente em função da voltagem (IxV), para esta junção. O traçado desta curva é característico de um diodo, o que confirma a obtenção de uma junção p-n nesta amostra de ZnSe. No entanto observamos que, para a obtenção desta curva (IxV), foi necessário utilizar uma corrente muito baixa ($5 \mu\text{A}$). Isto indica que a resistividade deste material é da ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

IV.4.2) CONCLUSÕES

Estudamos a incorporação de As em ZnSe usando duas diferentes fontes de dopantes de As. Enquanto concentrações baixas de As ($<10^{17} \text{ cm}^{-3}$) foram obtidas com uma célula "cracker" de As, inclusive a altíssimos fluxos de As, obtivemos níveis significativos de incorporação de As (10^{18} - 10^{21} cm^{-3}) quando se usou uma fonte de Zn_3As_2 .

Em alguns casos, quando foram crescidas camadas alternadas de ZnSe dopadas e não dopadas, em uma estrutura de dopagem modulada, usando fluxos extremamente altos de Zn_3As_2 , obtivemos espectros de PL próximo a borda da banda. Esse espectro é dominado por uma transição de éxciton ligada a um aceitador. Foi

NIC 264

6/29/89

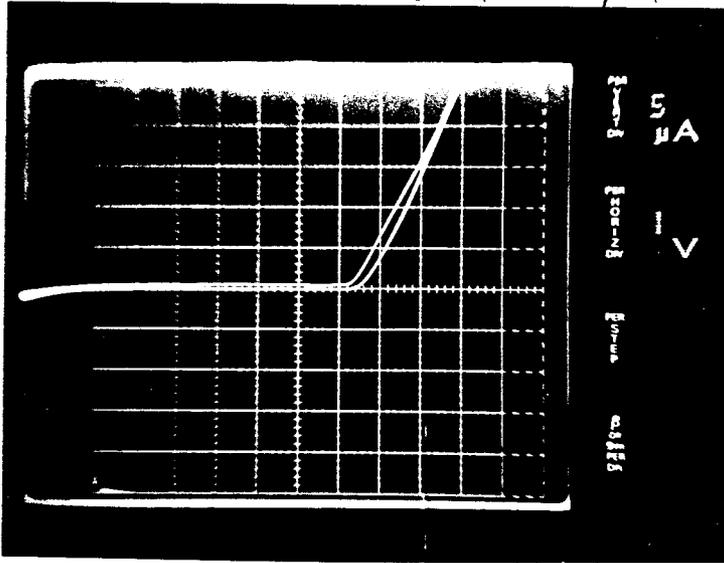


Figura 41: Curva I-V obtida de uma junção p-n de ZnSe dopado com Zn_3As_2 e ZnSe dopado com Ga. A baixa corrente ($5\mu A$) necessária para a obtenção desta curva indica que o cristal possui alta resistividade.

também observado um nível profundo, o qual foi previamente associado com As em ZnSe.

Esta é a primeira vez que se detecta luminescência próxima à borda da banda dominada por níveis de aceitadores rasos, em amostras de ZnSe dopadas com As.

Um estudo da variação da incorporação de As, para diferentes razões dos fluxos de Se e Zn e para o método "*planar doping*", realizado em superfícies ricas em Zn ou Se, indicou claramente que o excesso de fluxo de Se é essencial para uma incorporação eficiente de As. Esse fator acarreta um aumento da taxa de crescimento devido a simultânea incorporação de Zn proveniente da fonte de Zn_3As_2 .

Embora estas amostras ainda sejam eletricamente isolantes, acreditamos que um passo essencial e significativo foi dado na preparação de ZnSe tipo p dopado com As. Propusemos também a melhoria da cristalinidade da amostra através de ajustes nas condições de crescimento assim como algumas variações nos processos de crescimento por MBE.

B I B L I O G R A F I A

- 1) L. J. Van Der Pauw, Phil. Res. Repts., 13, 1 (1958).
- 2) T. Niina, T. Minato e K. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys., 21, L387 (1982).
- 3) T. Yao, "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy", ed. E. H. C. Parker (Plenum Press, NY), Cap.10(1985).
- 4) H. H. Farrell, S. M. Shibli, J. L. de Miguel e M. C. Tamargo, J. Appl. Phys. a ser submetido.
- 5) S. M. Shibli, M. C. Tamargo, J. L. de Miguel, B. J. Skromme, R. E. Nahory e H. H. Farrell, J. Appl. Phys., 66, 4295 (1989).
- 6) M. C. Tamargo, S. M. Shibli, J. L. de Miguel, B. J. Skromme, C. L. Schwartz e S. A. Schwarz, Inst. Phys. Conf. Ser., 96, 41 (1989).
- 7) B. J. Skromme, S. M. Shibli, J. L. de Miguel e M. C. Tamargo, J. Appl. Phys., 65, 3999 (1989).
- 8) G. Jones e J. Woods, J. Phys., D9, 799 (1976).
- 9) T. Yao, J. Cryst. Growth, 72, 31 (1985).
- 10) F. Williams, Phys. Status Solidi, 25, 493 (1968).
- 11) F. Kitagawa, T. Mishima e K. Takahashi, J. Electrochem. Soc.,

- 127, 937 (1980).
- 12) T. Niina, K. Yoneda, T. Toda, T. Minato e Y. Hishida, "Collected Papers of MBE-CST-2, Tokyo, 211 (1982).
 - 13) T. Yao e M. Ogura, "Collected Papers of MBE-CST-2 Tokyo, 215 (1982).
 - 14) J. C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, Ph. Ged, P. Henoc e J. P. Noblanc, J. Appl. Phys., 46, 3549 (1975).
 - 15) S. Myhajlenko, J. L. Batstone, H. J. Hutchinson e J. W. Steeds, J. Phys., C17, 6477 (1984).
 - 16) T. Yao, Y. Okada, S. Matsui, K. Ishida e I. Fujimoto, J. Cryst. Growth 81, 518 (1987).
 - 17) B. J. Skromme, M. C. Tamargo, J. L. de Miguel e R. E. Nahory, "Epitaxy of Semiconductor Layered Structures", MRS Symposium Proceedings 102, ed. R. T. Tung, R. L. Dawson e R. L. Gunshor (Pittsburgh, PA), 577 (1988).
 - 18) C. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick, S. P. Herko, R. N. Bhargava e P. J. Dean, Appl. Phys. Lett., 38, 540 (1981).
 - 19) S. Satoh e K. Igaki, Jpn. J. Appl. Phys., 20, 1889 (1981).
 - 20) P. J. Dean, P. J. Wright e B. Cockaine, J. Phys., C16, 3493 (1983).
 - 21) J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau e J. W. Shiever, Phys. Rev., B6, 545 (1972).

- 22) H. A. Mar e R. M. Park, J. Appl. Phys., 60, 1229 (1986).
- 23) J. E. Potts, T. L. Smith e H. Cheng, "Modern Optical Characterization Techniques for Semiconductors and Semiconductors Devices", SPIE Proc., 794, ed. O. J. Glembock, F. H. Pollack e J. J. Song (SPIE, Bellingham, WA), 27 (1987).
- 24) K. Yoneda, Y. Hishida, T. Toda, H. Ishii e T. Niina, Appl. Phys. Lett., 45, 1300 (1984).
- 25) J. M. De Puydt, T. L. Smith, J. E. Potts, H. Cheng e S. K. Mohapatra, J. Cryst. Growth, 86, 318 (1988).
- 26) T. Mitsuyu, K. Ohkawa e O. Yamazaki, Appl. Phys. Lett., 49, 1348 (1986).
- 27) J. L. de Miguel, S. M. Shibli, M. C. Tamargo e B. J. Skromme, Appl. Phys. Lett., 53, 2065 (1988).
- 28) P. J. Dean, Prog. Cryst. Growth Charact., 5, 89 (1982).
- 29) M. Yamaguchi, A. Yamamoto e M. Kondo, J. Appl. Phys., 48, 5237 (1977).
- 30) Y. Shirakawa e H. Kukimoto, J. Appl. Phys., 51, 2014 (1980).

- 31) W. C. Holton, M. de Witt e T. L. Estle, "International Symposium on Luminescence: The Physics and Chemistry of Scintillators", ed. N. Riechl e H. Kallmann (Thiemig, Munchen), 454 (1966).
- 32) G. Jones e J. Woods, *J. Lumin.*, 9, 389 (1974).
- 33) K. M. Lee, L. S. Dang e G. D. Watkins, *Solid State Commun.*, 35, 527 (1980).
- 34) J. E. Nicholls, J. J. Davies, N. R. J. Poolton, R. Mach e G. O. Muller, *J. Cryst. Growth*, 72, 326 (1985) e referencias.
- 35) Y. Caner, A. Scharmann e D. Schwabe, *J. Lumin.*, 22, 79 (1980).
- 36) M. Isshiki, T. Yoshida, K. Igaki, Y. Hayashi e Y. Nakano, *J. Phys.*, C19, 4375 (1986).
- 37) K. Mochizuki e M. Takakusaki, *Phys. Status Solidi*, A94, 243 (1986).
- 38) T. Yao, T. Sera, Y. Makita e S. Maekawa, *Surf. Sci.*, 86, 120 (1979).
- 39) P. J. Dean, A. D. Pitt, P. J. Wright, M. L. Young e B. Cockayne, *Physica* 116B, 508 (1983).
- 40) W. Stutius, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 352 (1981).

- 41) K. Ohkawa, T. Mitsuyu e O. Yamazaki, *J. Appl. Phys.*, 62, 3216 (1987).
- 42) S. M. Huang, Y. Nozue e K. Igaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22, L420 (1983).
- 43) A. A. Qidwai e J. Woods, *J. Cryst. Growth*, 59, 217 (1982).
- 44) T. Yao e Y. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, 821 (1986).
- 45) A. Kamata, Y. Uemoto, M. Okajima, K. Hirahara, M. Kawachi e T. Beppu, *J. Cryst. Growth*, 86, 285 (1988).
- 46) H. Cheng, J. M. Depuydt, J. E. Potts e M. A. Haase, apresentado no 1989 Electronic Materials Conference, Cambridge, MA, 1989.
- 47) A. R. Reinberg, W. C. Holton, M. de Wit e R. K. Watts, *Phys. Rev.*, B 3, 410 (1971).
- 48) B. J. Fitzpatrick, C. J. Werkhoven, T. F. McGee, P. M. Harnack, S. P. Herko, R. N. Bhargava e P. J. Dean, *IEEE Tran. Electron. Devices*, ED-28, 440 (1981).
- 49) S. M. Shibli, M. C. Tamargo, B. J. Skromme, S. A. Schwarz, C. L. Schwartz, R. E. Nahory e R. J. Martin, *J. Vac. Sci. Technol.*, B8, 187 (1990).