

13

CRESCIMENTO EPITAXIAL (LPE) DE JUNÇÕES ABRUPTAS EM InAs  
E ESTUDO DE PROCESSOS DE INJEÇÃO POR TUNELAMENTO RADIATIVO

Autor: Douglas J. Bull

Orientador: Prof. Navin B. Patel

Tese apresentada ao Instituto  
de Física Gleb Wataghin para  
obtenção do Título de Mestre  
em Ciências.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
BIBLIOTECA

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

Ao Prof. Navin B.Patel pela orientação e apoio

Ao colega Francisco C. Prince pela ajuda durante o trabalho

Ao Prof. Carlos A. Ribeiro pelas fotografias tiradas com o SEM

Aos tecnicos, Paulo C.Silva pelas evaporações e Marcia A.Sanches pelos polimentos.

A FAPESP e TELEBRÁS pelo apoio financeiro.

A Rebecca J.Bull e Catarina N. de Almeida pela datilografia

A todos enfim que de alguma forma contribuíram neste trabalho.

# ÍNDICE

	pag.
Capítulo I - Introdução .....	1
Capítulo II - Resumo Teórico .....	3
2.1 - Obtenção de uma Junção p-n.....	3
2.2 - Estrutura de Bandas .....	4
2.3 - Função de Distribuição e Densidade de Estados.....	5
2.4 - Diagrama de Energia e Mecanismo de Injeção.....	7
2.5 - Polarização .....	9
Capítulo III - Fabricação .....	12
3.1 - Forno .....	12
3.2 - Preparação da Semente .....	15
3.3 - Crescimento (L.P.E.) .....	16
3.4 - Contatos, Clivagem e Curva Característica (I X V)..	19
Capítulo IV - Medidas .....	22
4.1 - Profundidade de Junção .....	23
4.2 - Concentração de Portadores .....	23
4.3 - Pico de Emissão Espontânea em Função de V (volts)..	24
4.4 - Polarização .....	26
Capítulo V - Resultados e Discussão .....	28
Apêndice .....	39
Referências .....	42

## I - INTRODUÇÃO

Átomos do grupo IIIb da tabela periódica combinam com átomos do grupo Vb para formarem um composto cristalino semicondutor. Um dos primeiros compostos do grupo III-V a ser publicado, foi o InP por Thiel e Koelsch<sup>(1)</sup>. Em 1926 Huggins<sup>(2)</sup> disse que compostos binários formados por elementos do grupo IIIb - Vb deveriam cristalizar-se numa forma similar a estrutura do diamante. Isto foi confirmado em 1929 por Goldschmidt<sup>(3)</sup> em estruturas cristalinas de InSb, GaSb, GaAs, GaP, etc.

O cristal utilizado em nosso experimento é o InAs que também faz parte do grupo III-V. Como na maioria dos cristais do grupo III-V, a estrutura cristalina do InAs também é do tipo "Zinc Blende".

A energia da banda proibida denominada energia do gap ( $E_g$ ) foi determinado por S. Zwerdling, et. al.<sup>(4)</sup> na temperatura ambiente, em uma amostra cristalina com uma concentração  $5 \times 10^{16}$  c.c.c. de impurezas tipo n, de aproximadamente  $18 \mu\text{m}$  de espessura e encontrou o valor de  $0.360 \pm 0.002$  eV. A massa específica do elétron também foi determinado por S. Zwerdling, et. al.<sup>(4)</sup>, e obtêve  $m^* = 0.03m_0$  sendo este valor consistente com o obtido por Keyes et.al.<sup>(5)</sup>, pelo método de ressonância (infrared cydotron resonance) e o obtido por W.G. Spitzer e H.Y. Fan<sup>(6)</sup> pelo método de absorção de portadores livres.

A estrutura de bandas do InAs é bastante semelhante ao do GaSb. O mínimo da banda de condução e o máximo das bandas de valência para buracos leves e pesados estão situados em  $K = 0$ . É conveniente ressaltar neste ponto que tanto a banda de valência para buracos leves como para a de buracos pesados se divide em duas bandas cada uma devido o spin eletrônico e o máximo dessas bandas não estão situados em  $K = 0$  mas um pouco afastado.

Isto foi deduzido por Matossi e Stern<sup>(7)</sup>, quando eles aplicaram o método de perturbação "k.p.", desenvolvido por Kane.<sup>(8)</sup>

Recombinação radiativa de elétrons da banda de condução com buracos da banda de valência produz fótons cujo comprimento de onda ( $\lambda$ ) é de aproximadamente 3,1  $\mu\text{m}$  no vácuo.

O nosso trabalho consiste em obter uma junção p-n, bem abrupta, em um cristal de InAs, pelo método de crescimento epitaxial (L.P.E. - Liquid Phase Epitaxy) e através da radiação emitida da região ativa da junção p-n para baixas correntes de injeção estudarmos os processos de injeção e recombinação radiativa por tunelamento.

## II - RESUMO TEÓRICO

### 2.1 - Obtenção de Uma Junção p-n

Existe uma variedade de técnicas para produzir uma junção p-n. Em cada caso temos vantagens e desvantagens a serem consideradas pois temos algumas variáveis que devemos observar, tais como: a resistividade do material, tipo de condutividade, mobilidade dos portadores, tempo de vida dos portadores e também a geometria da junção. As técnicas mais utilizadas para formação de uma junção p-n são: crescimento epitaxial a partir da fase líquida (L.P.E.), crescimento epitaxial a partir da fase de vapor (V.P.E.), e difusão através de um alloy sendo este último uma das maneiras mais fáceis de se conseguir uma junção p-n. Nós vamos apenas tratar de crescimento epitaxial a partir da fase líquida. Uma semente é inicialmente polida em um de seus planos, (100, 110, ou 111) como será mencionado no item 3.2 do capítulo III e depois colocado em contato com uma mistura líquida que denominamos de "melt" cujas concentrações para uma dada temperatura podem ser calculados aproximadamente pelo diagrama de fases. O contato entre melt e semente é feito com o auxílio de uma régua que facilmente se desliza dentro de um cadinho denominado "boat" (fig. 3.3). Este conjunto está situado dentro de um tubo de quartzo onde temos um fluxo de hidrogênio purificado com um mínimo de oxigênio possível e este tubo dentro de um forno a uma temperatura T. Abaixando a temperatura de aproximadamente 1°C/min quando a semente e o melt estão em contato, iremos crescer uma camada sobre a semente cuja espessura dependerá principalmente do tempo que deixamos ambos em contato. Uma série de camadas tipo n ou p podem ser crescidas dependendo das impurezas colocadas no melt.

## 2.2 - Estruturas de Bandas

Um dos resultados mais importantes da aplicação da mecânica quântica na descrição de um elétron em um sólido é que os níveis de energia permitidos aos elétrons são agrupados em bandas. Estas bandas por sua vez estão separadas entre si como pode ser visto pela fig. 2.1. A energia de separação entre estas bandas é denominada "energia proibida" ou "energia do gap" ( $E_g$ ).

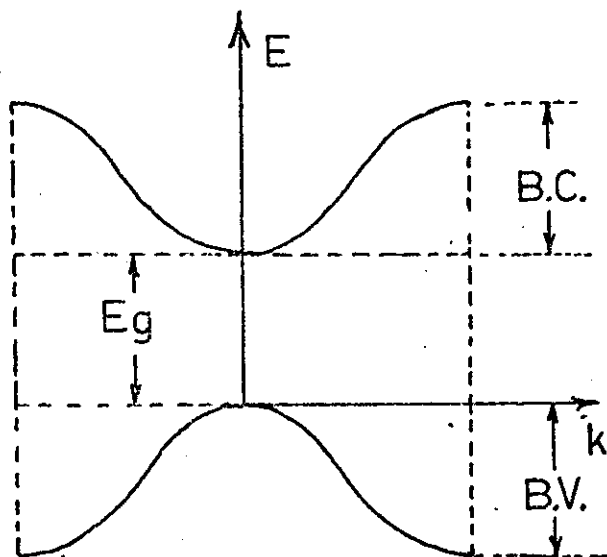


fig. 2.1

Os elétrons da última camada dos átomos são denominados "elétrons de valência" e a  $0^\circ\text{K}$  estão situados em estados de energia mínima formando o que se chama de banda de valência. Tais elétrons possuem uma certa energia de ligação que pode ser rompida devido uma vibração térmica. A temperatura acima de zero absoluto teremos elétrons livres capazes de conduzir eletricidade, e eles são chamados de elétrons de condução e se localizarão dentro da banda de condução. A posição vazia deixada por este elétron na banda de

valência dá-se o nome de buraco.

Ao semiconductor cujo diagrama de bandas é aquele representado na fig.2.1, dá-se o nome de "semiconductor de banda direta" pois, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência, estão situados em  $K = 0$ . No caso de um deles estar situado em  $K \neq 0$ , então é denominado de "semiconductor de banda indireta".

### 2.3 - Função de distribuição e densidade de estados

A distribuição de energia dos eletrons em um sólido é governado pelas leis da estatística de Fermi-Dirac. O principal resultado desta estatística é a função de distribuição de Fermi-Dirac, a qual nos dá a probabilidade de um eletron ocupar um estado com energia (E). Esta função  $f(E)$  é do tipo:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/KT}}$$

onde  $(E_F)$  é a energia do nível de Fermi. Define-se energia do nível de Fermi, como sendo aquela na qual a probabilidade de ocupação de um eletron em um estado de energia seja igual a 1/2.

No caso de um semiconductor intrínstico, isto é, sem nenhum tipo de impureza, o nível de Fermi está localizado no meio do gap. Isto pode ser visto pela fig.2.2a, onde temos esquematizado o diagrama de bandas, a função de distribuição de Fermi-Dirac  $f(E)$  e a densidade de estados  $n(E)$ . Em um semiconductor tipo n, a concentração de eletrons na banda de condução é maior que no caso intrínstico, mas como a densidade de estados  $n(E)$  da banda de condução é a mesma que no caso intrínstico, segue-se que a posição do nível de Fermi está deslocado para uma posição mais perto da banda de valência (fig.2.2b).

Num semiconductor tipo p o nível de Fermi está mais perto da B.V. (fig.2.2c)



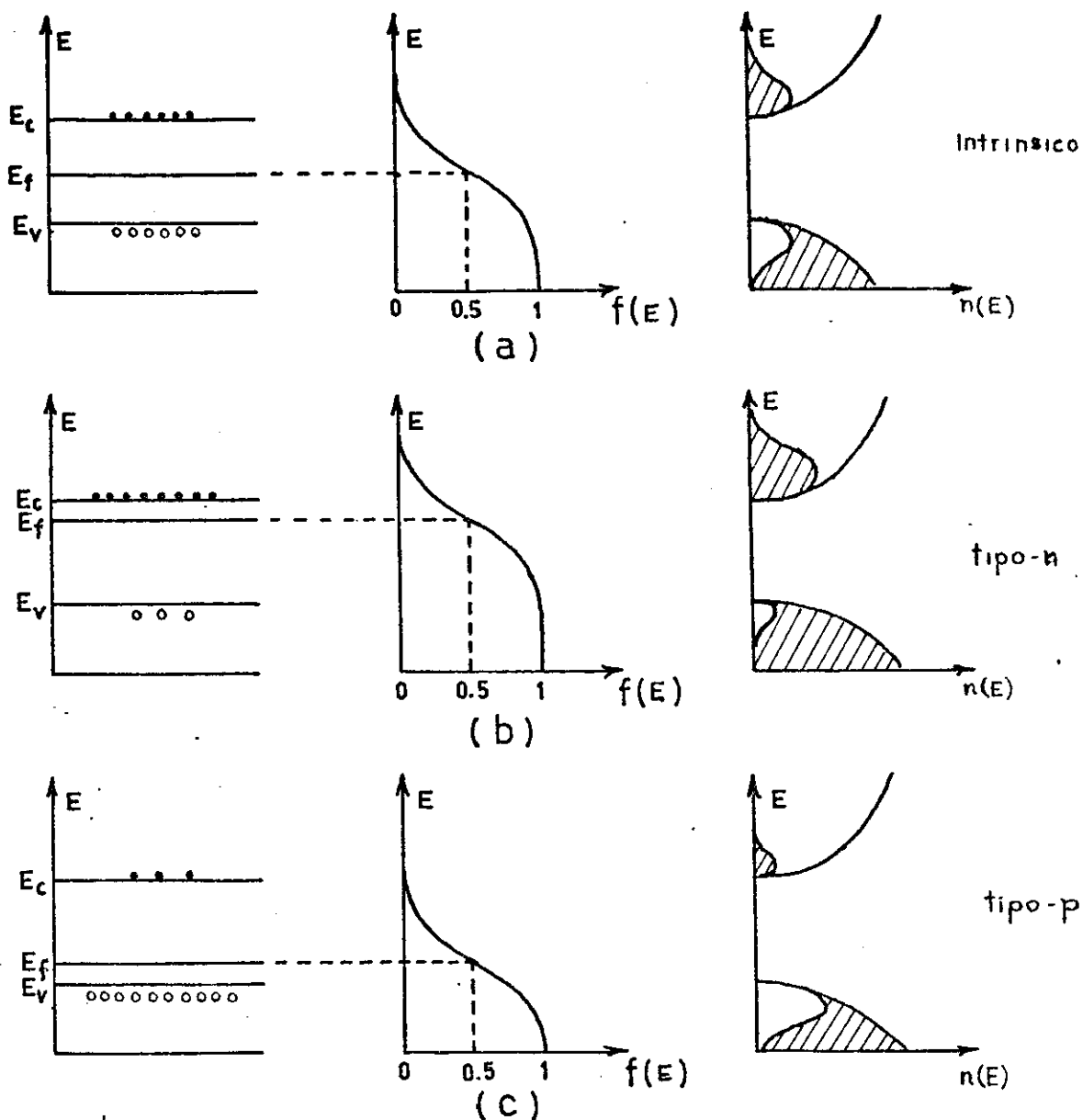


fig. 2.2

A função de distribuição de Fermi-Dirac é usada para descrever sistemas densos no qual o número de partículas é comparável com o número de estados possíveis. Esta distribuição é também reconhecida algumas vezes com o nome de "lei de distribuição quântica" devido o princípio de exclusão de Pauli ser aplicado para derivá-la.

Quando um semiconductor é dopado com impurezas doadoras ou aceitadoras nós introduzimos os níveis de impureza. A maneira mais simples de se calcular a energia dos níveis da impureza é

baseada no modelo do átomo de hidrogênio. No caso de um doador temos o diagrama da fig.2.3a e quando aumentamos a concentração de impurezas doadores, vamos ter maior número de níveis de energia, chegando ao ponto onde a banda de impureza assim chamada, sobrepõe a banda parabólica de condução e formamos uma cauda, mais conhecida pelo nome de "band tail" como pode ser visto pela fig.2.3b

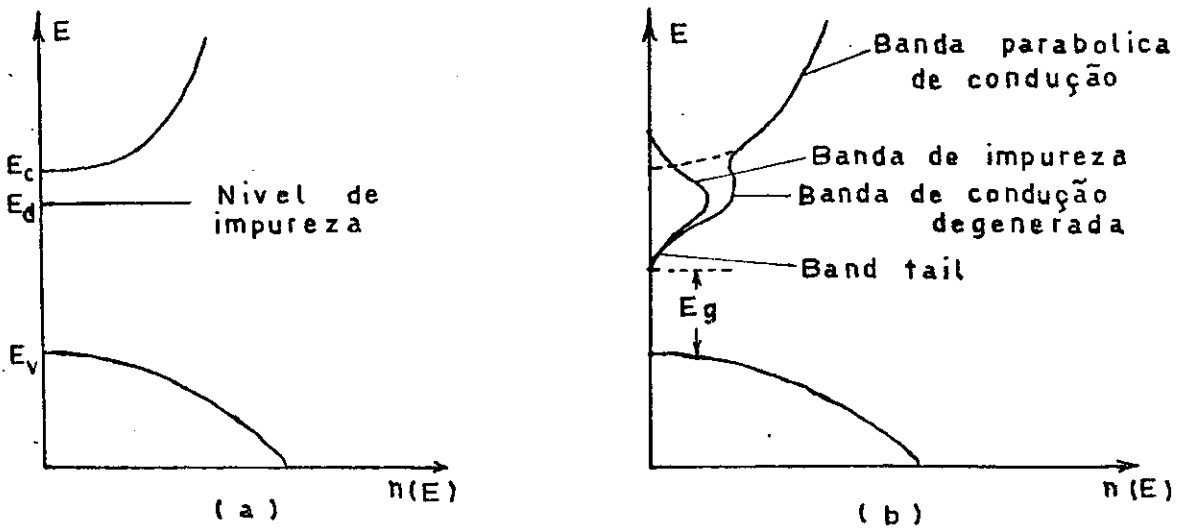


fig. 2.3

#### 2.4 - Diagrama de energia, mecanismo de injeção

A maneira de estudarmos com mais detalhes a junção p-n é considerarmos o diagrama de bandas.

Na fig.2.4a temos esquematizado uma junção p-n degenerada onde  $E_{FC}$  é o quase nível de Fermi para os eletrons e  $E_{FV}$  é o quase nível de Fermi para os buracos. Quando polarizamos a junção diretamente temos a situação da fig.2.4b.

Estamos interessados em estudar o mecanismo de injeção quando a tensão aplicada diretamente sobre o diodo corresponde a uma energia menor que a energia do gap.

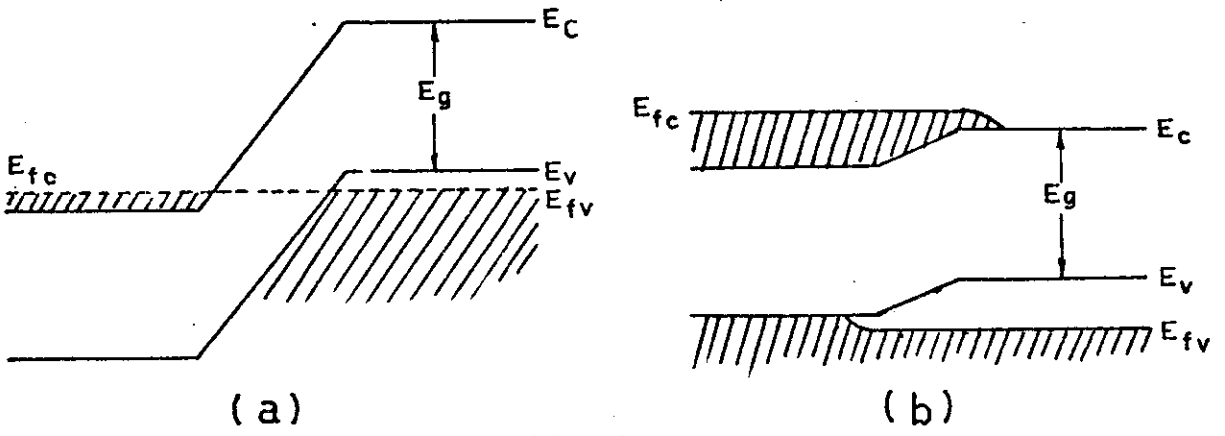


fig.2.4

Um primeiro caso a ser considerado é aquele no qual a radiação é proveniente de elétrons que estão tunelando a barreira para estados de impurezas e recombinando com buracos da banda de valência (fig.2.5a)

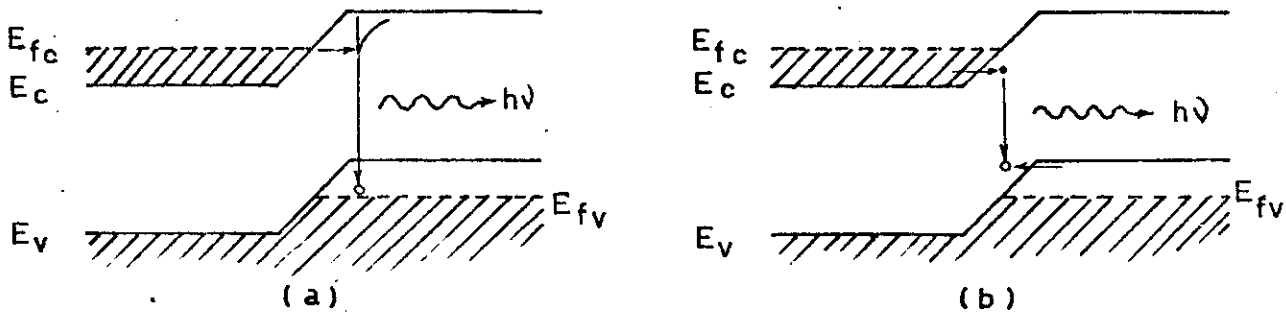


fig.2.5

Um segundo caso seria aquele no qual elétrons que tunelaram a barreira recombinam com buracos que também tunelam a barreira. Este é o chamado tunelamento diagonal (fig.2.5b). Uma condição necessária para obter um diodo túnel é que tanto o lado p como o lado n do semiconductor devem ser degenerados.

## 2.5 - Polarização

Uma maneira de se conhecer se a radiação emitida por um diodo é proveniente de tunelamento diagonal é medir a polarização dessa radiação.

Keldysh<sup>(9)</sup>, et.al., apresentaram uma teoria para o fenômeno de polarização na eletroabsorção (efeito Keldysh-Franz) de semicondutores que possuem transições de banda direta. A banda de condução destes semicondutores tem um mínimo em  $K = 0$  e são duplamente degenerados com respeito ao Spin, cujos estados podem ser representados pelas funções:-

$$u_{1/2}^{(c)} = iS\alpha$$

$$u_{1/2}^{(c)} = iS\beta$$

O máximo da banda de valência destes semicondutores também está localizado em  $K = 0$  e são quatro vezes degenerado devido o Spin. Duas delas são devido os buracos pesados, cujos estados são representados por:-

$$u_{3/2}^{(v)} = -(x + iY) \frac{\alpha}{\sqrt{2}}$$

$$u_{3/2}^{(v)} = (x - iY) \frac{\beta}{\sqrt{2}}$$

e as outras duas são devido os buracos leves cujos estados são representados por:

$$u_{1/2}^{(v)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ -(x + iY) \frac{\beta}{\sqrt{2}} + \sqrt{2} Z\alpha \right]$$

$$u_{1/2}^{(v)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ (x - iY) \frac{\alpha}{\sqrt{2}} + \sqrt{2} Z\beta \right]$$

De acôrdo com o princípio de correspondência, a radiação devido a recombinação de eletrons-buracos pode ser tratado como a radiação de um dipôlo clássico, cujo momento é igual aos elementos da matriz de transição do operador momento dipolar.

Calculando os elementos de matriz para cada transição (vêr apêndice) pode-se mostrar que um eletron cujo momento cristalino azimutal é pequeno, combina com um buraco pesado de momento cristalino antiparalelo e obtêm-se a radiação que corresponde a radiação de um dipôlo  $p^{(h)}$  girando no plano XY no sentido horário tal que:-

$$|P_z^{(h)}|^2 : |P_x^{(h)}|^2 : |P_y^{(h)}|^2 = 0 : 1 : 1$$

Analogamente, para buracos leves têm-se que:-

$$|P_z^{(l)}|^2 : |P_x^{(l)}|^2 : |P_y^{(l)}|^2 = \frac{4}{3} : \frac{1}{3} : \frac{1}{3}$$

A polarização da radiação gerada em um evento elementar é governada pela direção do momento cristalino. Se a direção no espaço do momento cristalino dos portadores que se recombina têm uma distribuição isotrópica, então a radiação gerada devido recombinação de eletrons com buracos leves ou pesados não é polarizada. Podemos ter o caso de uma distribuição anisotrópica e isto é obtido simplesmente quando passamos uma corrente pela amostra, e consequentemente, a radiação será polarizada. É conveniente também lembrar que buracos leves penetram mais profundamente a barreira do que os buracos pesados. Assim sendo, a eletroabsorção ou tunelamento diagonal representa uma transição óptica de um estado da banda de condução, com um momento no sentido do campo ou oposto, para um estado da banda dos buracos leves.

Então temos visto que para haver polarização é necessário ter uma preferência no momento cristalino. Já foi mencionado também que, passando uma corrente pela amostra, a radiação será polarizada conforme as duas equações anteriores mas é interessante notar que a radiação total devido recombinação com buracos leves e pesados não será polarizada pois:

$$|P_z^h|^2 + |P_z^l|^2 = |P_x^h|^2 + |P_x^l|^2 = |P_y^h|^2 + |P_y^l|^2$$

Outro evento que ocorre naturalmente é o tunelamento, fazendo com que haja preferência de polarização pois a recombinação dos eletrons se dá na maior parte com buracos leves que penetram mais na barreira do que os buracos pesados. Outro fato é que os buracos que tem momento na direção z são os que penetram mais profundamente a barreira. Então o grau de polarização (P) com preferência TM para luz emitida de uma junção p-n vista de um plano perpendicular ao campo é:

$$P = \frac{|P_z|^2 - |P_x|^2}{|P_z|^2 + |P_x|^2} = \frac{3}{5} = 60\%$$

Se tivéssemos um dispositivo cuja recombinação se dá só com buracos pesados, então a polarização seria de 100% ao longo do eixo paralelo a junção, isto é, TE.

### III - FABRICAÇÃO

#### 3.1 - Forno

O forno utilizado para a fabricação dos diodos foi um transparente da Trans-Temp Co. e para controlar a temperatura um controlador da Varian, modelo 901-2070. Um purificador da Matheson Gas Products, modelo 8362 é usado para obtenção de hidrogênio com aproximadamente 0,5 ppm de oxigênio. Com o auxílio de uma bomba de vácuo primário da Edwards, podemos evacuar tanto o purificador como o sistema onde é crescido o diodo. Uma linha de nitrogênio também é utilizada quando estamos carregando o sistema para efetuar um crescimento ou quando resfriamos o forno para retirar a semente. O esquema de ligação desta aparelhagem pode ser vista pela fig. 3.1. Na linha de saída do forno foi colocado um monitor de oxigênio da Research Inc - modelo 648A e acoplado a ele um Range Extender - modelo 648 - RX para permitir leituras de fundo de escala de 1 ppm. A tubulação é de aço inox 316 de diâmetro externo de 1/4 de polegada e as conexões são da Swagelock. As válvulas são da Nupro Company. Um termometro tipo K é localizado dentro do forno por meio de um tubo de quartzo (termopar -1 fig. 3.1) e conectado a um termometro digital da Fluke - 2100a para leitura da temperatura bem próximo da semente. Em paralelo é ligado um amplificador DC da Keithley Instruments - modelo 148, cuja saída é conectado em um registrador da HP- modelo 17505 A onde será registrado a estabilização do forno e a razão de descida da temperatura quando ligamos o programador de descida. Este programador está ligado em série na linha do termopar do controlador ( termopar 2 - tipo K) com a finalidade de abaixar a temperatura lentamente ( da ordem de 1°C por minuto) quando necessário.

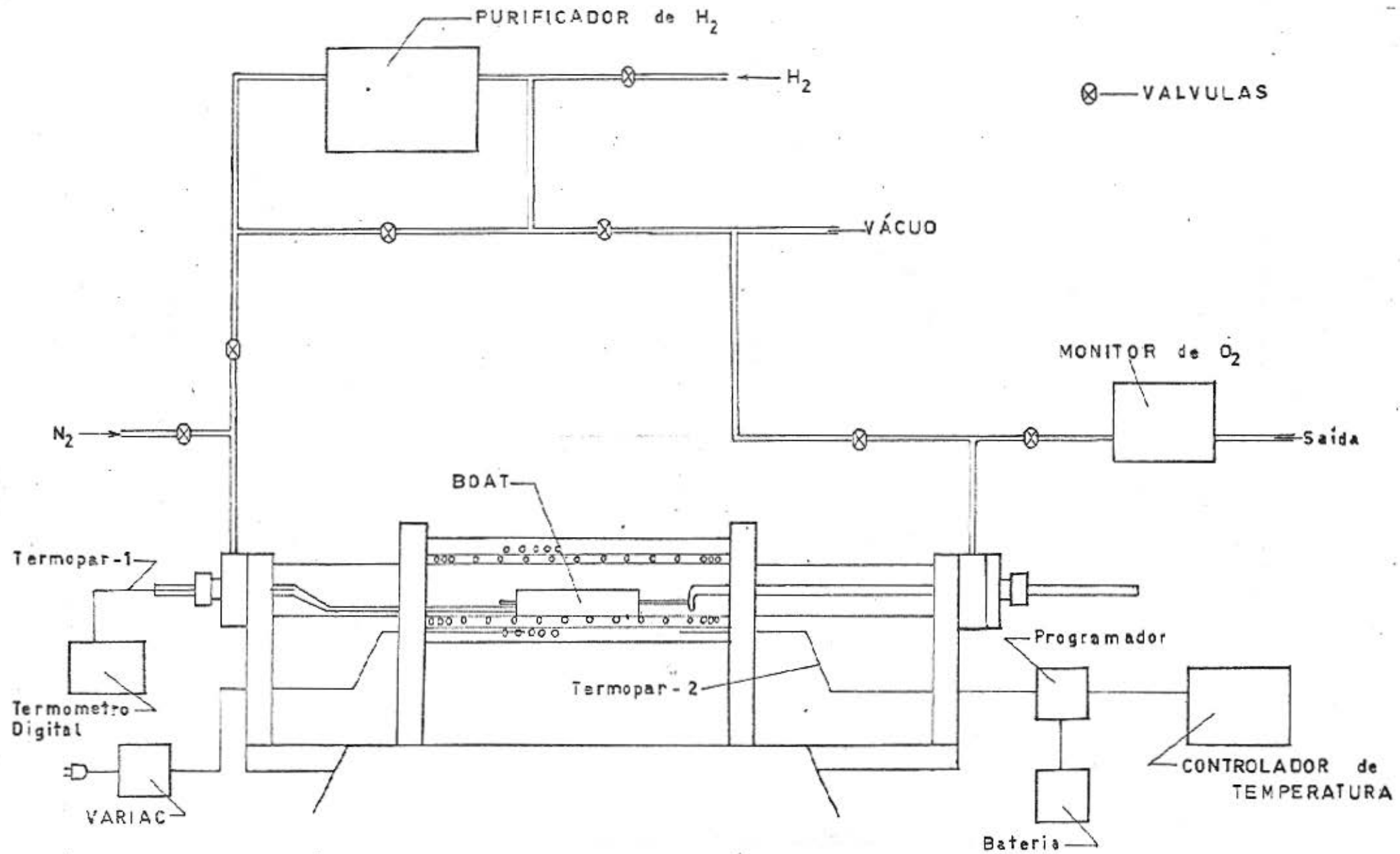
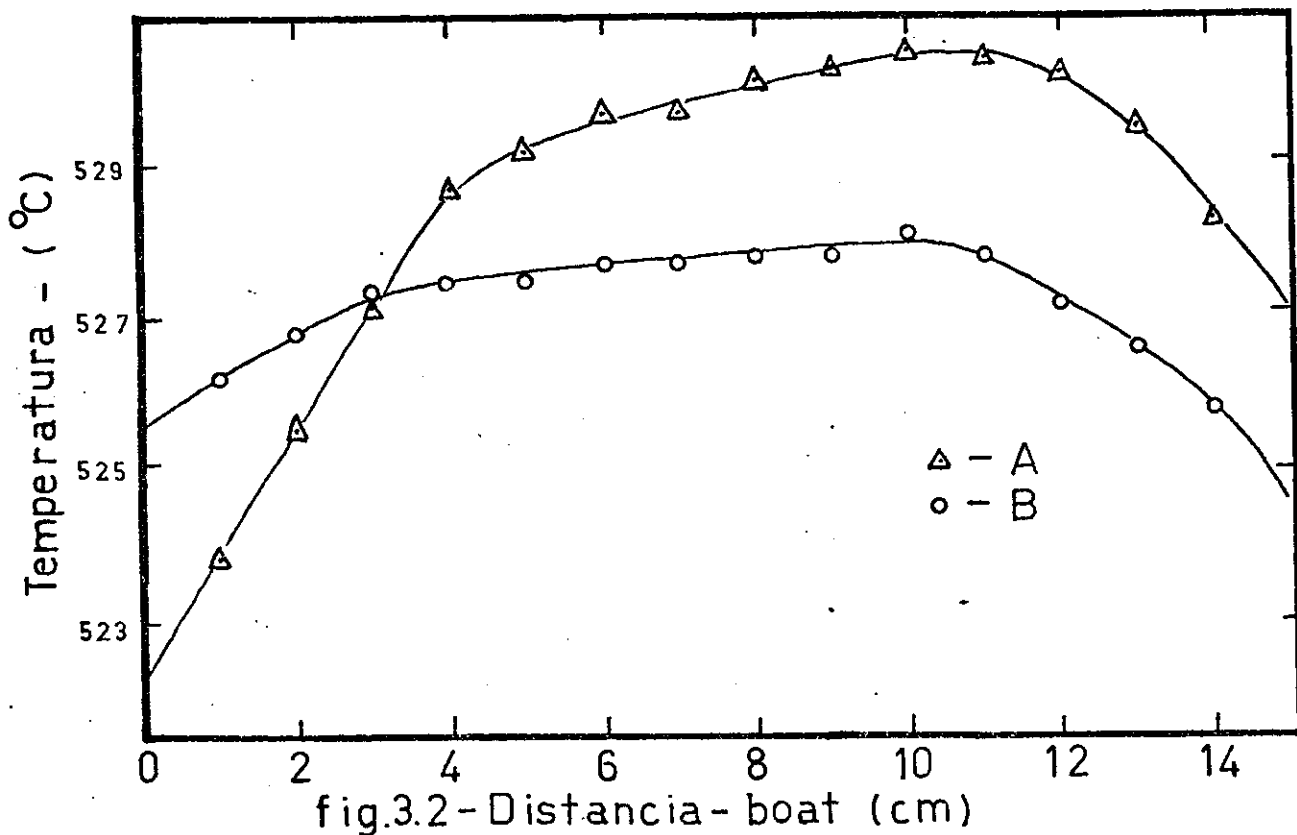


fig.3.1- Forno e esquema de ligações



A próxima etapa importante, após todas as ligações, é conhecer bem o gradiente de temperatura ao longo do forno ou da região de interesse. Para isto, é conveniente colocarmos o boat dentro do forno e variando a posição do termopar 1 podemos efetuar as medidas da temperatura ao longo do boat. Um dos muitos resultados obtidos se encontra na fig. 3.2- gráfico A.



O boat utilizado media 15 cm de comprimento. Para poder variar o gradiente de temperatura, foi necessário a instalação de uma resistência de Ni-Cr dentro do forno na região desejada, e controlar a potência através de um variac de 10 ampères. Conseguimos assim melhorar um pouco o gradiente de temperatura como pode ser visto pelo gráfico B da fig.3.2. A estabilização do forno era de  $\pm 0,5$  °C em uma hora.

### 3.2 - Preparação da Semente

Os cristais tipo n de InAs adquiridos comercialmente, são de aproximadamente 3 cm de diâmetro e 360  $\mu\text{m}$  de espessura, orientados segundo a direção (100) e dopados com Sn( $7,5 \times 10^{17}$ ccc) ou Te ( $3 \times 10^{18}$ ccc)

O cristal é colado com uma cêra em um suporte de aço-inox e em seguida polido com po de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5  $\mu\text{m}$ ) por algumas horas ficando finalmente brilhando. Para este polimento usamos uma polidora da Buehler Ltd. , Minimet Polisher. Em seguida polimos o cristal com pó de 2  $\mu\text{m}$  também de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aquecendo o suporte, podemos retirar o cristal, lavá-lo em tricloroetileno, medir sua espessura e clivá-lo ao longo dos planos (110) no tamanho da cavidade (1,0 X 0,7 cm) onde será colocado mais tarde. Passamos a chamar este pedaço de cristal já dimensionado de semente. Agora colocamos a semente no mesmo suporte utilizado anteriormente para dar o polimento final em uma solução de 0,67% de Br em Metanol. Novamente usamos a polidora Minimet, mas só que agora o tempo de polimento é de apenas uns 5 minutos. Neste ponto a superfície polida se encontra sem nenhum risco ou mancha e pronta para a fase final de limpeza antes de colocá-la na cavidade da régua. Usando a sequência de C.J.Hwang<sup>(10)</sup> para limpeza da semente então, podemos colocá-la na cavidade da régua móvel do boat(fig.3.3).

As proporções de In, InAs e Zn utilizados para formação da liga (melt), foram as mesmas que Brown e Porteous<sup>(11)</sup> usaram em seu crescimento epitaxial de lasers. Poderíamos também termos calculado a partir do diagrama de fases<sup>(12-13)</sup> do InAs. Estas substâncias (In, InAs e Zn) ,são colocadas todas juntas em uma das cavidades do boat (fig. 3.3) dependendo do gradiente de tempera-

ra. Temos colocado onde o gradiente é menor possível, isto é, entre as posições quatro e nove como pode ser visto pelos gráficos da fig. 3.2 .

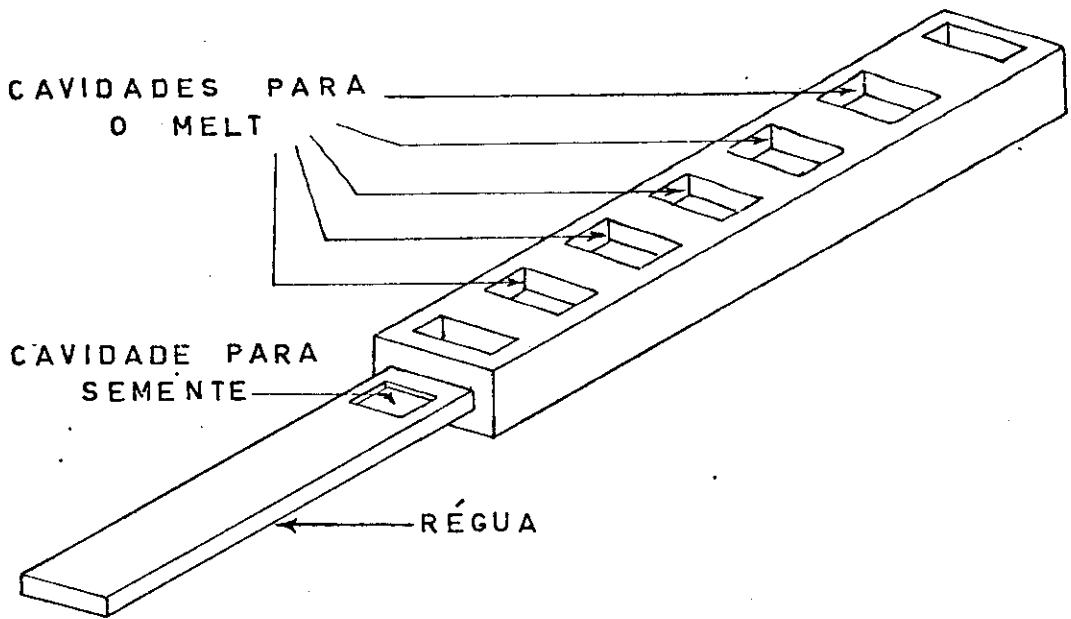


fig.3.3 - Boat

### 3.3 - Crescimento ( L.P.E.)

O diagrama de fase do InAs pode ser visto pela fig.3.4 de onde podemos conhecer a porcentagem de As necessária para saturar uma solução de In. A quantidade de Zn (no caso o dopante) foi de 0,02 % <sup>(2)</sup> da quantidade total de In no melt.

O boat é colocado dentro do forno já com sua carga (semente e melt) e aquecido até 500°C sob um fluxo de hidrogênio purificado. O fluxo pode variar entre 200 ml e 500 ml. Temos efetuado crescimentos a 480°C e até a 460°C. Após a estabilização da temperatura, devemos esperar por umas seis horas a fim de que o melt possa se homogeneizar o máximo possível. Em seguida empurra

mos a régua do boat com o auxílio de um tubo de quartzo a fim de que a semente fique em contato com o melt.

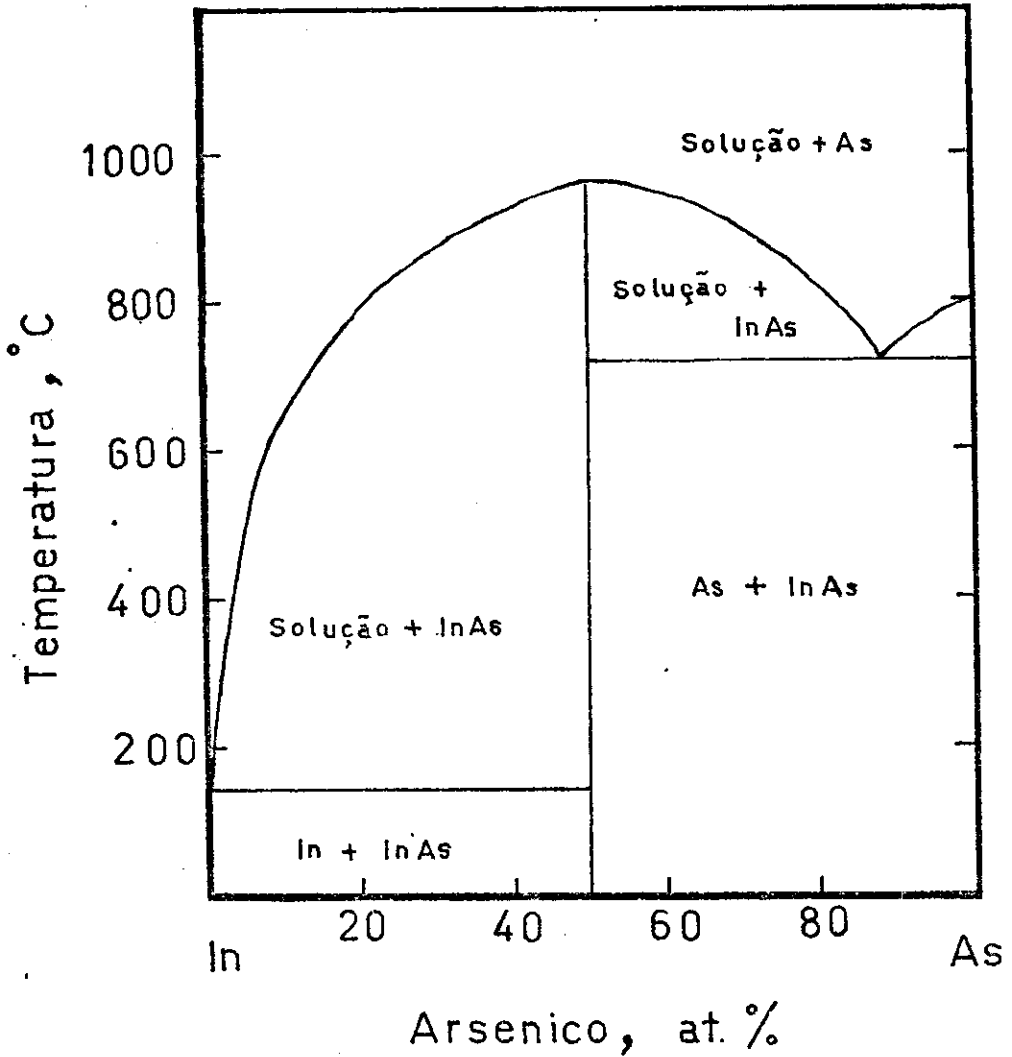


fig.3.4 - Diagrama de fase - InAs

O programador de descida da temperatura é então ligado e já está programado para obter uma queda na temperatura de aproximadamente 1<sup>o</sup>C por minuto. Resfriando a temperatura, inicia-se o crescimento propriamente dito sobre a semente e dependendo do tempo que deixamos a semente em contato com o melt, teremos uma camada cada vez mais grossa. Na maioria dos casos obtivemos uma espessura de aproximadamente 0,8 µm por grau centigrado.

Novamente com o auxílio de um dos tubos de quartzo, pode-

mos empurrar a régua e então a semente não ficará mais em contato com o melt e o forno pode ser desligado. Após algumas horas podemos retirar o boat e então iniciarmos a caracterização (tipo P ou N) da camada crescida epitaxialmente. Esta caracterização é feita utilizando o método da ponta quente, (fig. 3.5).

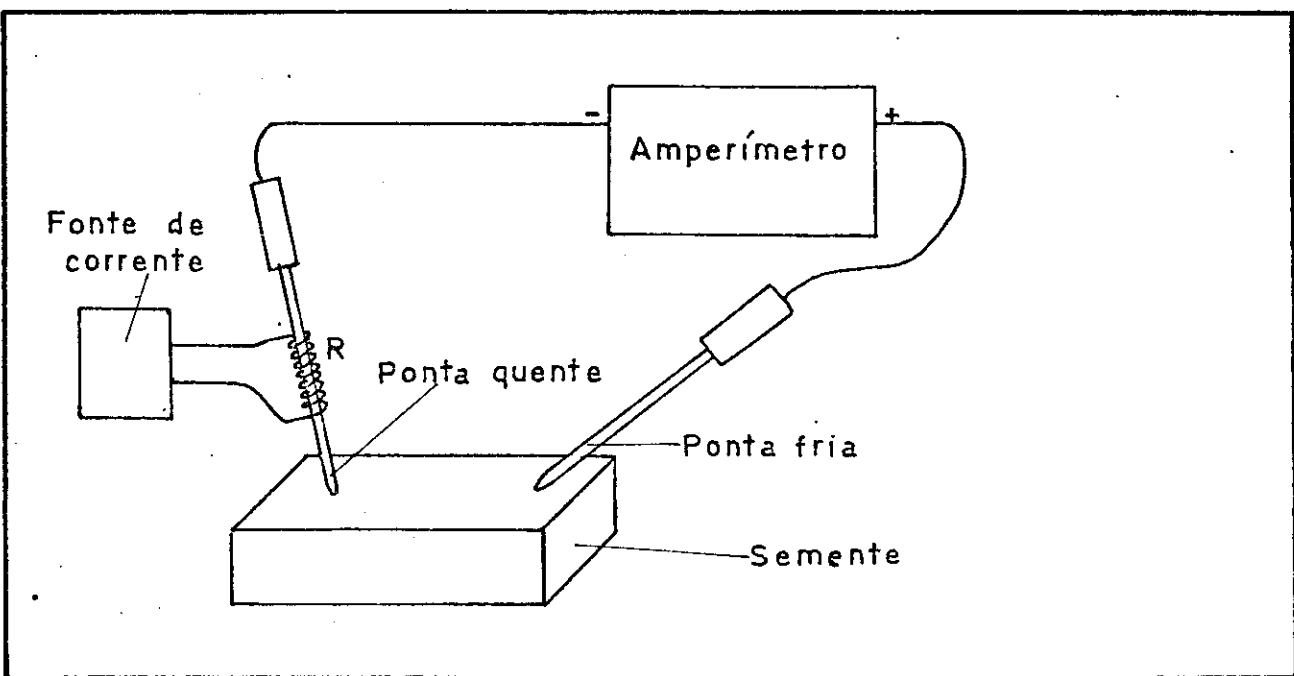


fig. 3.5

O método consiste em aquecer uma ponta de cobre através de uma fonte de corrente. O terminal desta ponta quente é ligado ao polo negativo de um microamperímetro e a ponta quente é colocada em contato com uma das extremidades do cristal. Uma outra ponta, também de cobre, que denominamos de ponta fria, é colocada em contato com a semente na extremidade oposta à da ponta quente. O terminal desta ponta fria é ligado ao polo positivo do microamperímetro. Se a camada crescida for do tipo N, então a condução se dá por elétrons que irão da região quente para região fria devido o potencial termico estabelecido. Assim sendo, a cor-

rente registrado no microamperímetro digital será positiva. Se a camada crescida for tipo P, a corrente registrada será negativa.

### 3.4 - Contatos, Clivagem e Curvas Características ( IXV )

Após a caracterização (tipo N ou P), devemos colocar contatos na semente para passarmos uma corrente através do diodo e os contatos devem possuir a mínima resistência possível a fim de não elevar muito a temperatura do dispositivo. Antes porém, a semente é fixada no mesmo suporte utilizado anteriormente para o polimento, com o lado N voltado para o observador, a fim de desbastar um pouco mais a semente para tornar mais fácil a clivagem final. A espessura final pode ser de 100  $\mu\text{m}$  mais ou menos. Tiramos a semente do suporte e damos uma boa limpeza para melhor aderência dos contatos. Os contatos têm sido feitos de duas maneiras:

#### a)- Eletrodeposição

Consiste simplesmente na passagem de uma corrente através de uma solução onde o anodo seria a semente e o catodo um pedaço de aço-inox. A corrente a ser passada pelo circuito depende da área do cristal onde vamos depositar o contato. Para a eletrodeposição de uma camada sobre o lado N da semente, usamos uma solução de In e Sn e para o lado P, uma solução de In e Zn.

#### b)- Evaporação

Inicialmente a semente deve estar muito bem limpa para obtermos uma boa aderência do material a ser evaporado sobre o cristal ou semente. Para a evaporação, utilizamos uma evaporadora da Edwards. No lado P da semente, evaporamos inicialmente uma camada de Zn e logo após uma de Au. Na mesma evaporadora, podemos colocar a semente sobre uma barra de grafite e elevar a tempera-

tura até  $450^{\circ}\text{C}$  (alloying) por alguns segundos para obtenção de um bom contato ôhmico<sup>(14)</sup>. Em seguida fazemos outra evaporação de Au sobre a semente. Do lado N, podemos evaporar apenas Au que já temos um bom contato ôhmico<sup>(15)</sup>.

A semente agora pode ser cortada e clivada para obter os diodos na medida desejada. A maioria dos nossos diodos são clivados dos quatro lados ao longo dos planos (110). O seu tamanho é de aproximadamente  $200 \times 400 \mu\text{m}$  e  $100 \mu\text{m}$  de espessura.

Para a verificação de sua curva característica, o diodo é montado em um suporte de cobre, (fig. 3.6). Um terminal do traça-

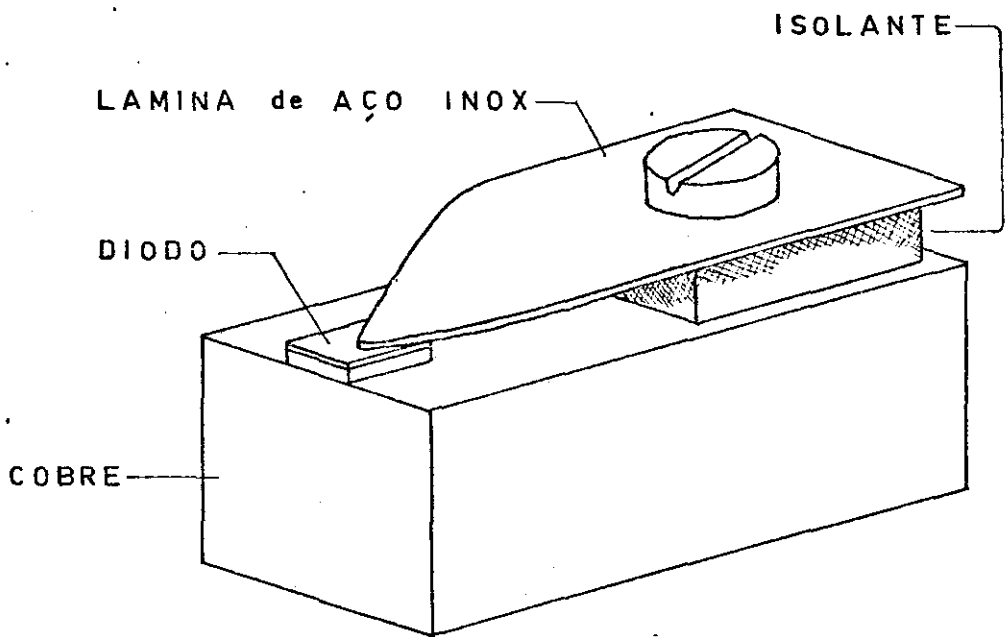


fig.3.6-Suporte do Diodo

dor de curvas da Tecktronix é ligado no suporte de cobre e o outro na lâmina de aço-inox. Em seguida (fig. 3.7) mostramos algumas curvas características de um diodo de InAs entre  $300^{\circ}\text{K}$  e  $10^{\circ}\text{K}$ .

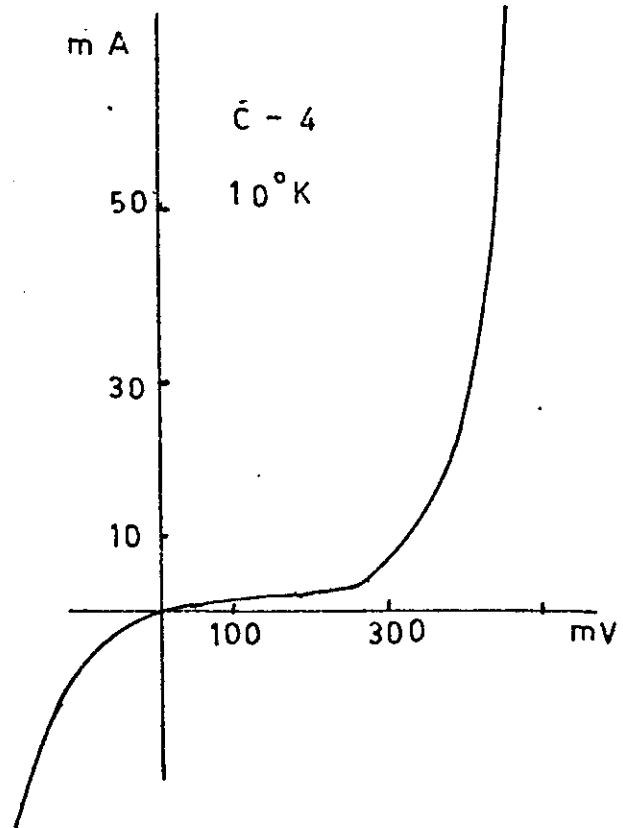
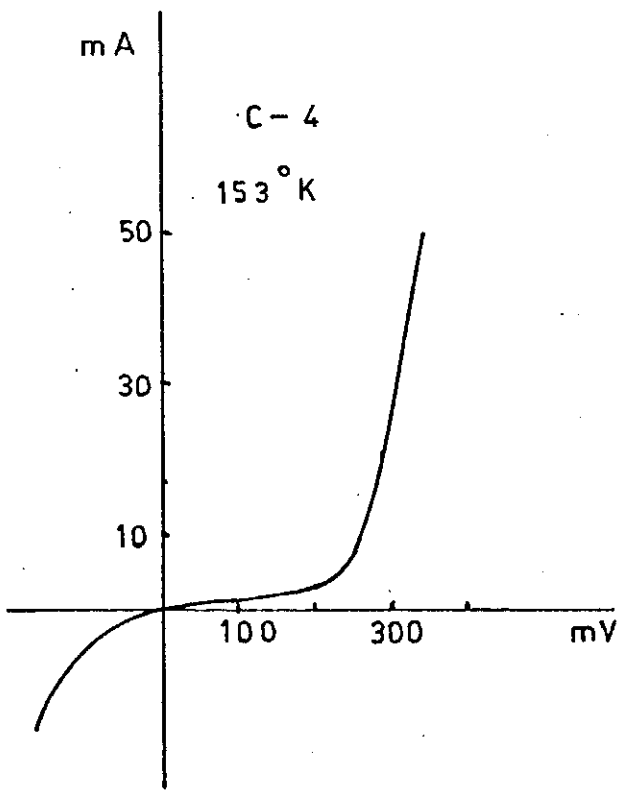
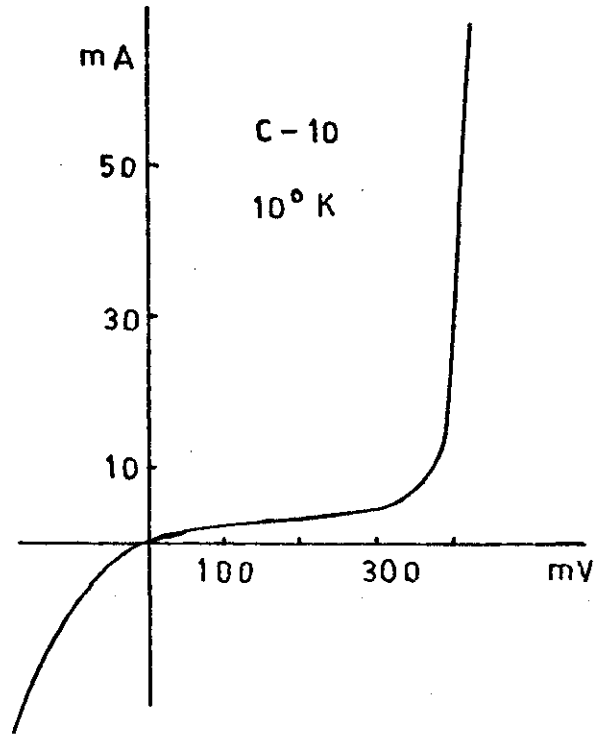
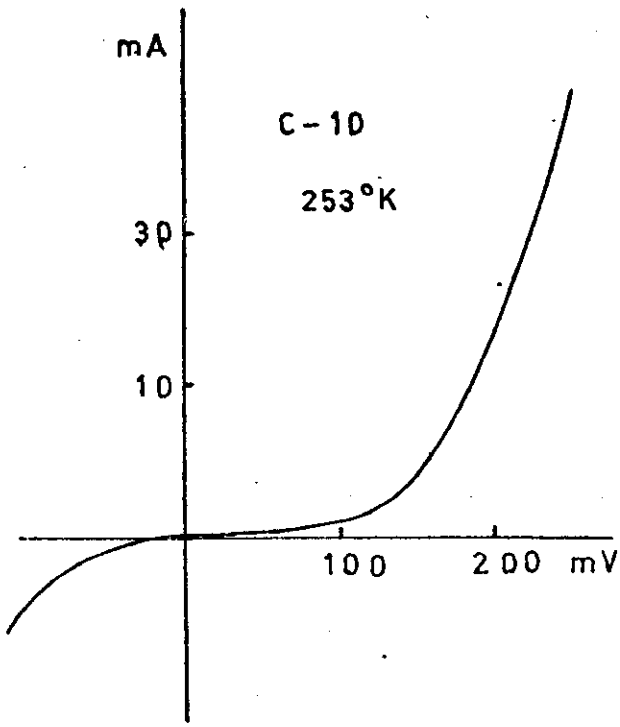


fig. 3.7



#### IV - MEDIDAS

##### 4.1 - Profundidade da Junção

Após termos feito o teste da ponta quente para verificar se a camada crescida é do tipo P, então, é necessário conhecermos a espessura desta camada crescida epitaxialmente para podermos utilizarmos nos calculos da concentração dos portadores. Para isto, clivamos um pequeno pedaço da semente e fixamos em uma lâmina de vidro com cêra. A parte clivada (espelho) deve estar voltada para o observador. Aquecemos 20 ml de água DI e 10 ml de ácido nítrico a 55°C e então mergulhamos a lâmina nesta solução por alguns segundos e rapidamente lavamos em água DI.

Utilizando um microscópio da Zeiss, o qual nos oferece um aumento de 1120 vezes, podemos facilmente fotografar a junção, como pode ser visto pela fig.3.8

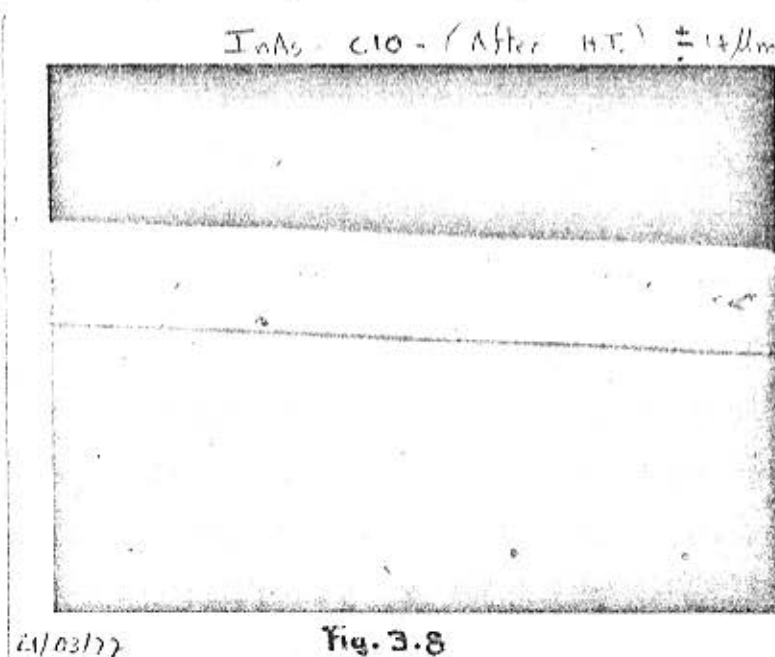


Fig. 3.8

Fazendo este tipo de medida para várias amostras de diferentes espessuras, podemos notar que o crescimento de InAs tipo P se dá numa razão de aproximadamente 0,8  $\mu m$  por grau centigrado.

#### 4.2 - Concentração de Portadores (Efeito Hall)

Para medir a concentração de portadores é necessário inicialmente colocar contatos na amostra levando em conta alguns fatores que mencionaremos logo em seguida. Os contatos são feitos na Evaporadora da Edwards. Primeiramente evaporamos Zn e em cima Au e depois fazemos um alloying na própria evaporadora a uns 450°C por alguns segundos. Os fatores que devemos levar em conta, são mencionados por L.J. van der Pauw<sup>(16)</sup> e são os seguintes:

- a)- os contatos devem estar o mais perto possível das bordas do cristal ou da amostra.
- b)- os contatos devem ser suficientemente pequenos.
- c)- a amostra deve ser homogênea em sua espessura.
- d)- a amostra não deve possuir buracos isolados.

Para as conexões elétricas, utilizamos fios de Au e as ligações destes fios com os contatos evaporados, são feitas com epoxy. Para um bom contato ôhmico, devemos colocar a amostra dentro de um forno a 130°C por uma hora, pois assim a epoxy seca bem e sua resistência diminui.

As medidas foram feitas com campos magnéticos entre 1000 e 2500 gauss gerados por uma bobina da Varian e a corrente que passamos nas amostras eram entre 10 e 40 mA. Conhecendo a espessura  $d$  (em cm), o campo magnético  $B$  (Wb/cm<sup>2</sup>), a corrente  $I$  (mA), a carga do elétron  $q$  (C) e a tensão de Hall  $V_h$  (mV), podemos facilmente encontrar a concentração de portadores  $n$  por cm<sup>3</sup> pela seguinte equação:

$$n = \frac{2 B I}{q d V_h}$$

A maioria dos crescimentos revelou uma concentração de portadores da ordem de 10<sup>19</sup> c.c.c. a temperatura ambiente.

#### 4.3 - Variação do Pico da Emissão Espontânea com Tensão Aplicada.

O diodo é montado num suporte como da fig. 3.6 e colocado dentro de um dewar onde podemos variar a temperatura de aproximadamente  $10^{\circ}\text{K}$  até  $300^{\circ}\text{K}$ . O diodo é alimentado com um gerador da Philips que nos oferece um pulso quadrado cuja largura é igual a metade do período (T) e cuja taxa de repetição é de 1KHz. Em paralelo, utilizamos um osciloscópio da Tecktronix para podermos monitorar a tensão que está sendo aplicada ao diodo. A curva característica ( I X V ) do diodo é obtida usando um traçador de curvas da Tecktronix. É interessante conhecermos bem a curva característica do diodo para podermos ter uma noção da região na qual estamos trabalhando. Em seguida alinhamos a luz do diodo (emissão espontânea) com um espectrômetro da Spex cuja grade era de 300 linhas por milímetro. Este alinhamento requer um pouco de sacrifício pois é necessário inclusive de abrir a tampa do espectrômetro a fim de podermos introduzir o detetor para termos a certeza de que a luz do diodo esta penetrando no interior do espectrômetro. É interessante ressaltar novamente que o comprimento de onda da luz emitida por um diodo de InAs é de  $3,1\ \mu\text{m}$ . Para focalizar a luz, usamos uma lente de BaF. A montagem desta experiência está esquematizada pela fig. 3.9.

A luz ao sair do espectrômetro, é detetada por um detetor fotovoltaico de InSb da Santa Barbara Research Center. O detetor deve ser evacuado a  $10^{-4}$  torr por algumas horas e depois resfriado com nitrogênio líquido para poder ser utilizado por um período de umas quatro horas. O detetor em si mede 2 mm de diâmetro e por isso foi necessário colocar mais uma lente (neste caso de

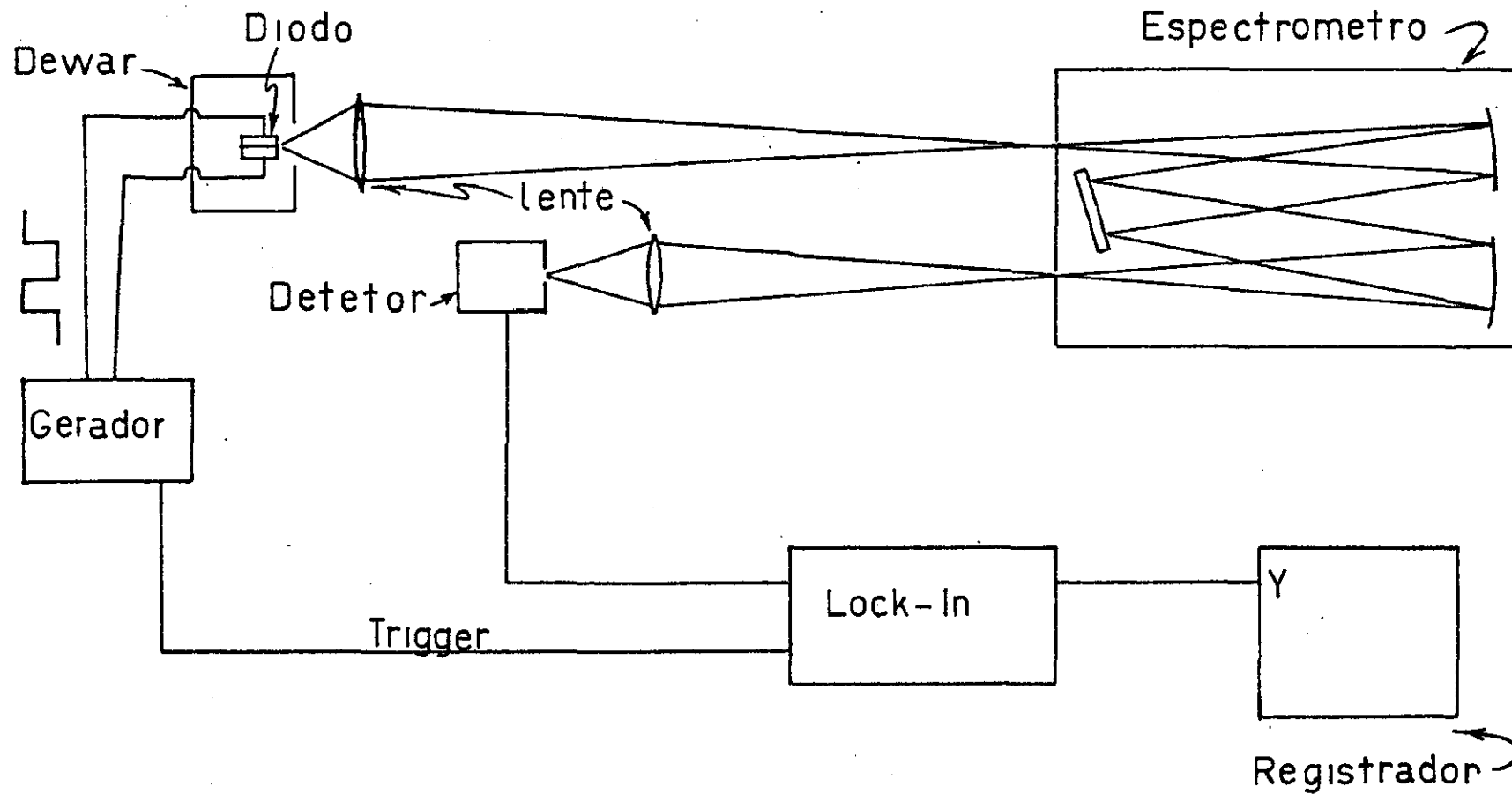


fig.3.9 - CIRCUITO EXPERIMENTAL - (p/ obtenção de espectros)

AsS<sub>3</sub> - veja fig.3.9), para reduzir a magnificação do diodo que fôra magnificado de aproximadamente vinte vêzes devido a posição da lente de BaF. Devido também não ser necessário muita resolução, e para obtermos mais sinal, foi necessário tirar o slit de saída do espectrômetro deixando assim um buraco de 5 cm de diâmetro.

O sinal que sai do detetor é conectado a entrada de um Lock-in da PAR cuja impedância de entrada casou muito bem com a impedância do detetor e por isso conseguimos os dados que temos em mãos. A saída do Lock-in é ligado a entrada Y de um registrador da HP.

#### 4.4 - Polarização

Uma maneira de se medir a polarização da luz emitida pelo diodo é simplesmente focalizar a luz diretamente sobre o detetor usando a lente de BaF e entre a lente e o detetor, colocar um polarizador. A saída do detetor é ligada novamente no amplificador Lock-in onde fazemos a leitura direta da tensão (intensidade relativa). O esquema desta montagem pode ser visto pela fig.3.10.

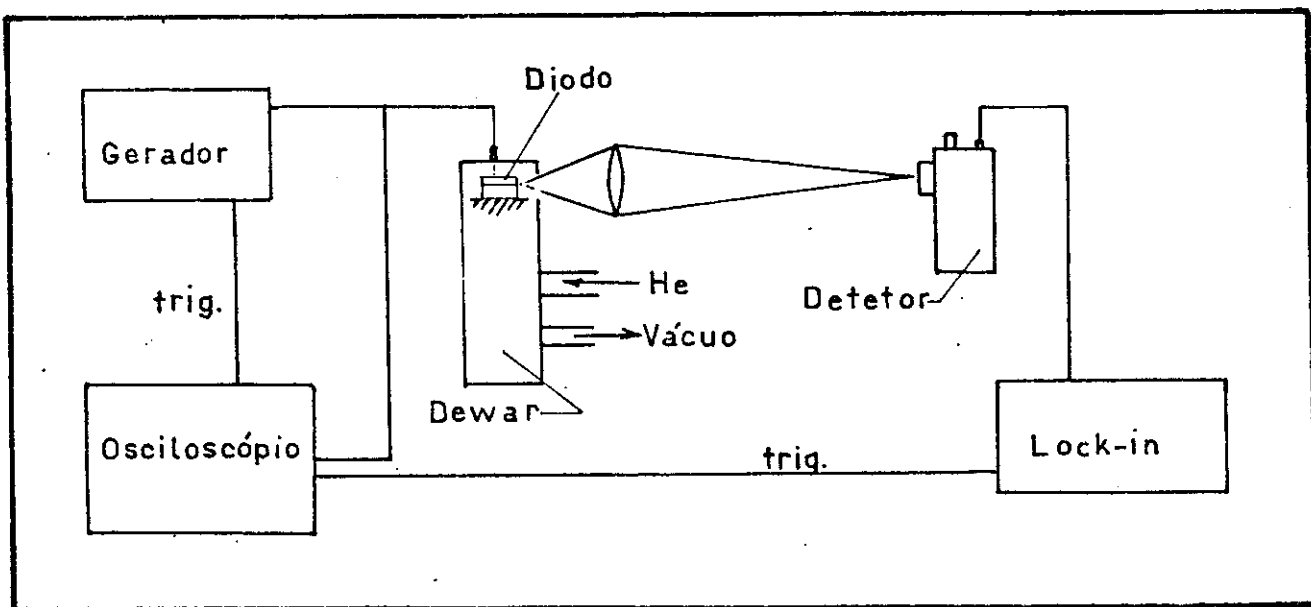


fig.3.10 - ESQUEMA DA MONTAGEM PARA MEDIDA DE POLARIZAÇÃO.

Com esta montagem, não podemos obter um resultado satisfatório pois não há uma maneira de eliminar a radiação devido recombinação banda a banda.

Uma outra maneira de se fazer a medida então é de utilizar a mesma montagem da fig.3.9 e colocarmos o polarizador entre a lente de BaF e o slit de entrada do espectrômetro. Neste caso podemos obter a polarização resolvida espectralmente. A polarização foi medida para várias tensões aplicadas ao diodo e isto foi repetido para várias temperaturas principalmente na faixa entre  $10^{\circ}\text{K}$  e  $80^{\circ}\text{K}$  onde o fenômeno de tunelamento é melhor observado.

Com a mesma montagem da fig.3.10, mas sem o polarizador, fizemos algumas medidas da intensidade relativa ( $\theta$ ) de luz em função da tensão (V) aplicada ao diodo para várias temperaturas.

A necessidade de se fazer estas medidas será descrito nos próximos capítulos onde também poderemos encontrar os resultados bem como as discussões.

## V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um dos primeiros resultados que nos levou a estudar alguns dos processos de injeção por tunelamento radiativo nas amostras de InAs crescidas epitaxialmente, foram as medidas de efeito Hall. Como já temos mencionado, as camadas tipo p crescidas, possuem uma concentração de aproximadamente  $4 \times 10^{19}$  portadores por  $\text{cm}^3$ . Devido o substrato possuir  $3 \times 10^{18}$  c.c.c., concluímos que nossa junção é abrupta.

Uma primeira experiência então a ser verificada, será a da intensidade da radiação em função da tensão aplicada ao diodo para várias temperaturas. A montagem experimental é semelhante ao diagrama da fig.3.10. A necessidade de se fazer esta experiência é devido sabermos<sup>(17)</sup> que para radiação proveniente de tunelamento a dependência da intensidade de radiação  $\partial$  em função da tensão aplicada é:

$$\partial \sim e^{SV}$$

onde S é uma constante independente da temperatura na região de tunelamento. Os resultados obtidos experimentalmente (figs.5.1 e 5.2) nos mostra que realmente S é independente da temperatura para regiões de baixas tensões (consequentemente baixas correntes).

Neste ponto então, concluímos que a radiação para baixas tensões, é devido ao tunelamento. Em seguida, fizemos uma série de experiências para podermos distinguir o tipo de tunelamento. Uma experiência seria verificar como varia o espectro emissão espontânea em função da tensão aplicada.

A variação do espectro é devido aos dois mecanismos de injeção mencionados no item 2.4.

Diodo C-4

Intensidade Relativa - ( $\mathcal{I}$ )

250°K

200°K

150°K

100°K

80°K

80

160

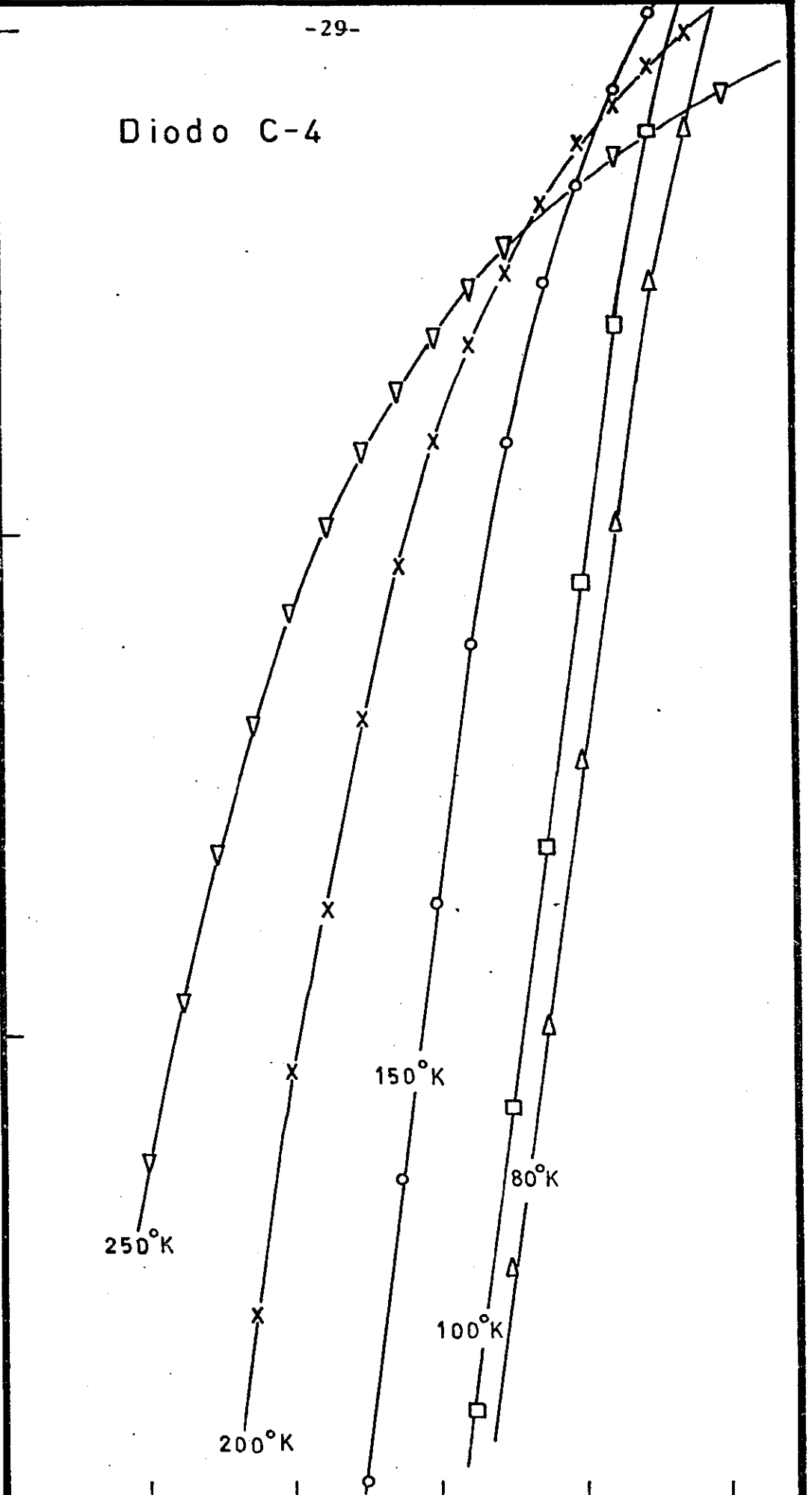
240

320

400

Voltagem - (mV)

fig. 5.1





Diodo C-10

Intensidade Relativa - (I)

10

1

0.1

80

Voltagem - (mV)

fig. 5.2

200°K

150°K

80°K

120°K

O mecanismo de preenchimento dos estados da cauda (band tail) é dominante<sup>(17)</sup> para altas tensões aplicadas sobre a junção p-n. Uma maneira de se distinguir os dois mecanismos é ver a dependência da intensidade luminosa para uma frequência ( $hw$ ) fixa na tensão aplicada no diodo. No caso do tunelamento diagonal esta dependência deve mostrar um máximo na intensidade da radiação e no caso de não tunelamento diagonal, a intensidade da radiação não deve sofrer nenhuma redução. Isto foi verificado experimentalmente por Alferov<sup>(18)</sup>, et.al., em heterojunções de  $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$  e homojunções de GaAs dopado com germânio. Nós obtivemos um resultado análogo para o InAs como pode ser visto pela fig.5.3.

Para obtenção dos dados da fig.5.3. é necessário obter um espectro da intensidade de radiação para cada tensão aplicada. Foi visto claramente a deslocação do pico da intensidade de radiação devido ao processo de tunelamento (figs. 5.4. e 5.5).

Por fim, para termos certeza de qual tipo de tunelamento está presente para cada tensão aplicada ao diodo, fizemos as medidas de polarização. A montagem experimental utilizada para estas medidas é análoga ao da fig.3.10 (Capítulo IV)

Os resultados obtidos para algumas temperaturas podem ser vistos pelas figs. 5.6, 5.7, 5.8, e 5.9.

Podemos então, notar o seguinte: existe uma certa preferência de polarização e podemos observar que a componente TM é maior que a TE. Também observamos que o grau de polarização (%) aumenta quando a tensão no diodo diminui. Já temos discutido no Capítulo II que o grau de polarização é de 60% para o tunelamento diagonal com buracos leves e 0% para tunelamento horizontal

Então, podemos afirmar que para as tensões medidas existe ambos os processos de tunelamento e provavelmente se conseguis-

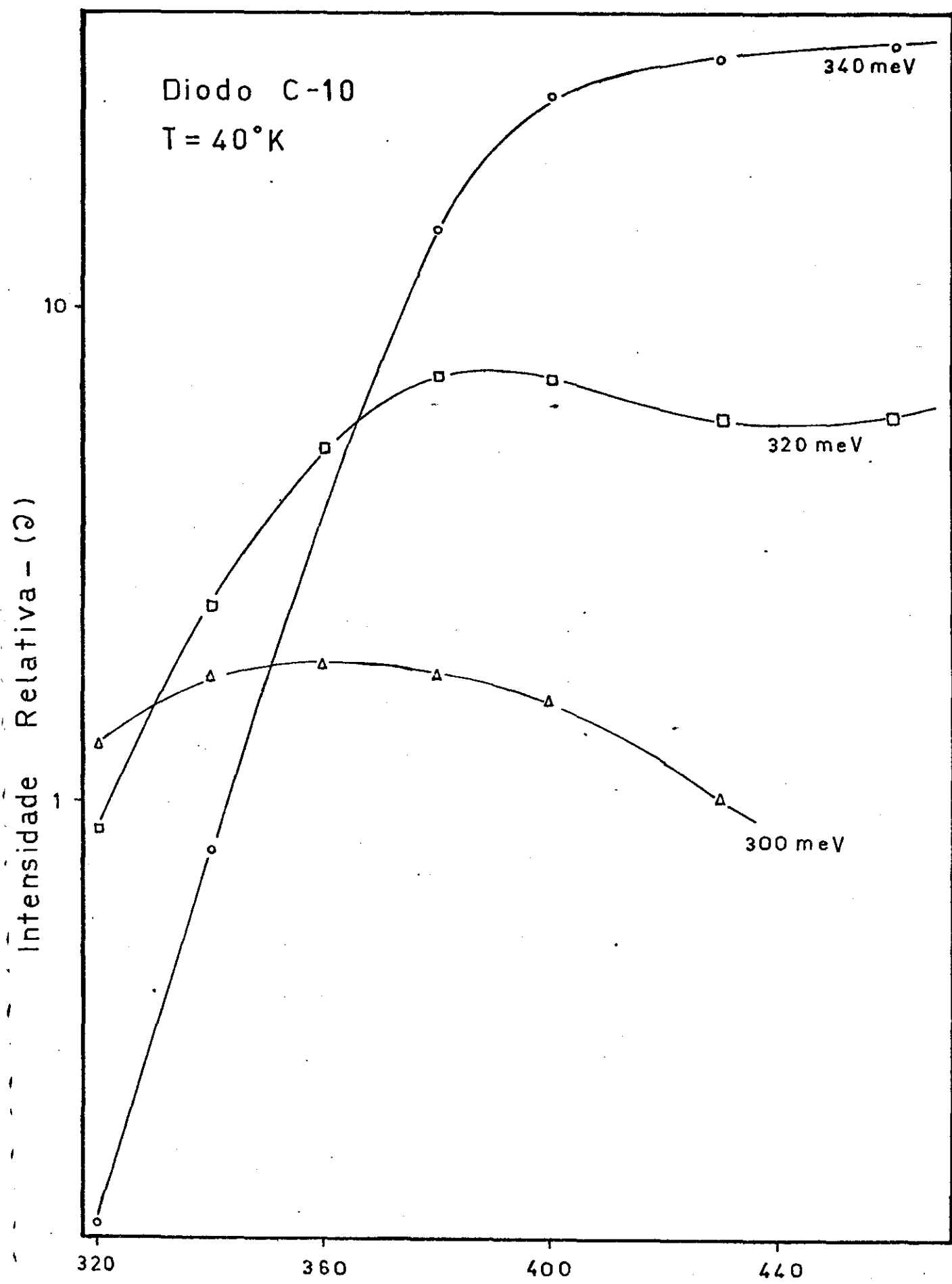


fig.5.3 - Voltagem - (mV)

semos medir o grau de polarização para tensões ainda mais baixas teríamos apenas radiação devido tunelamento diagonal.

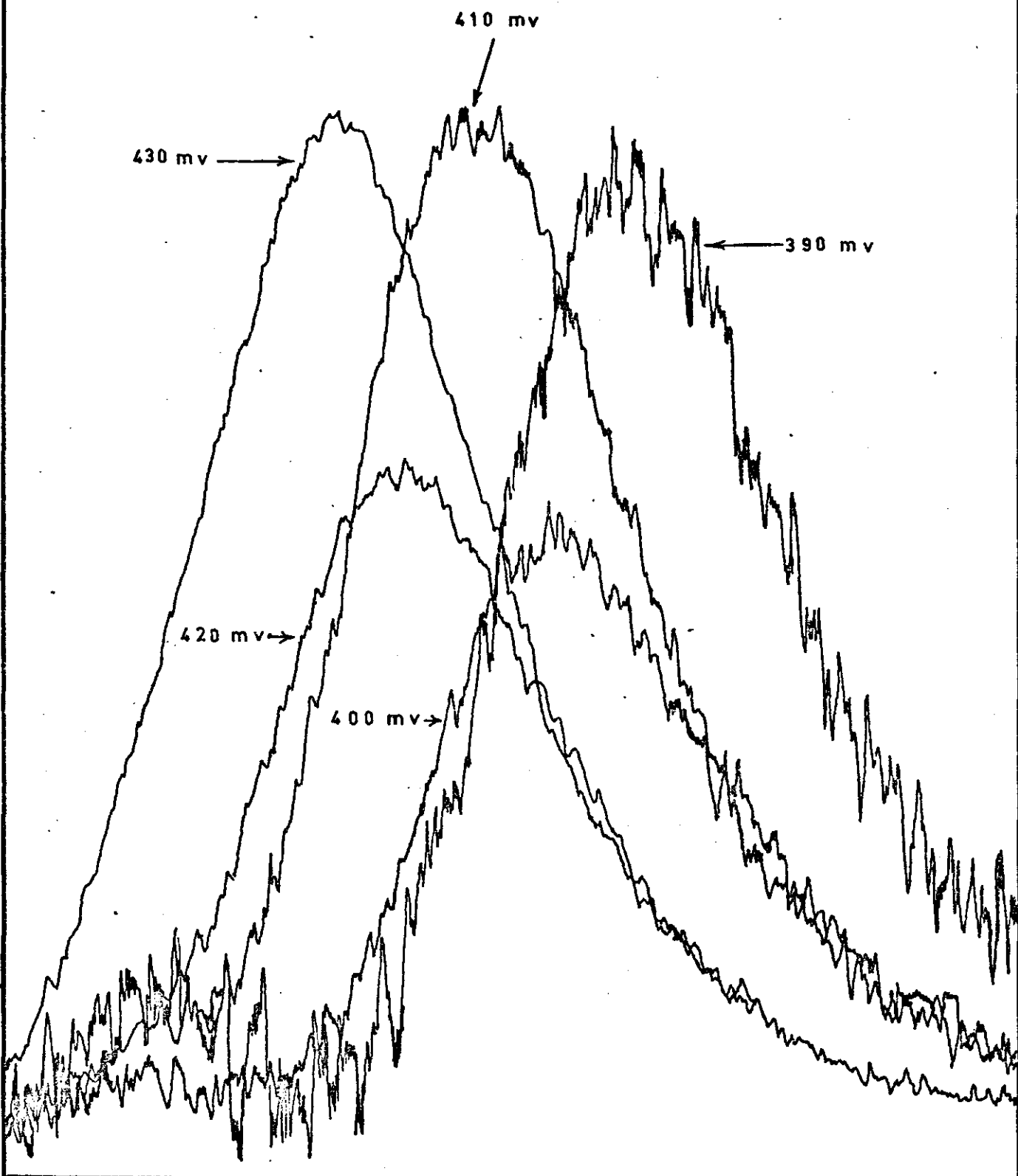
Completamos ainda mais estas medidas, através das medidas de polarização não só da intensidade total mas resolvida espectralmente (figs.5.10 e 5.11).

Concluimos então que, para os diodos estudados a radiação emitida quando polarizado com aproximadamente 390 MV. ou mais a 80°K é devido recombinação banda a banda e para tensões abaixo temos radiação devido tunelamento horizontal e diagonal pois o grau de polarização é menor que 60%.

DIODO C-4

10°K

INTENSIDADE RELATIVA -(I)



390                      367                      347                      328

ENERGIA - (meV)

fig.5.4

DIODO C-10  
40° K

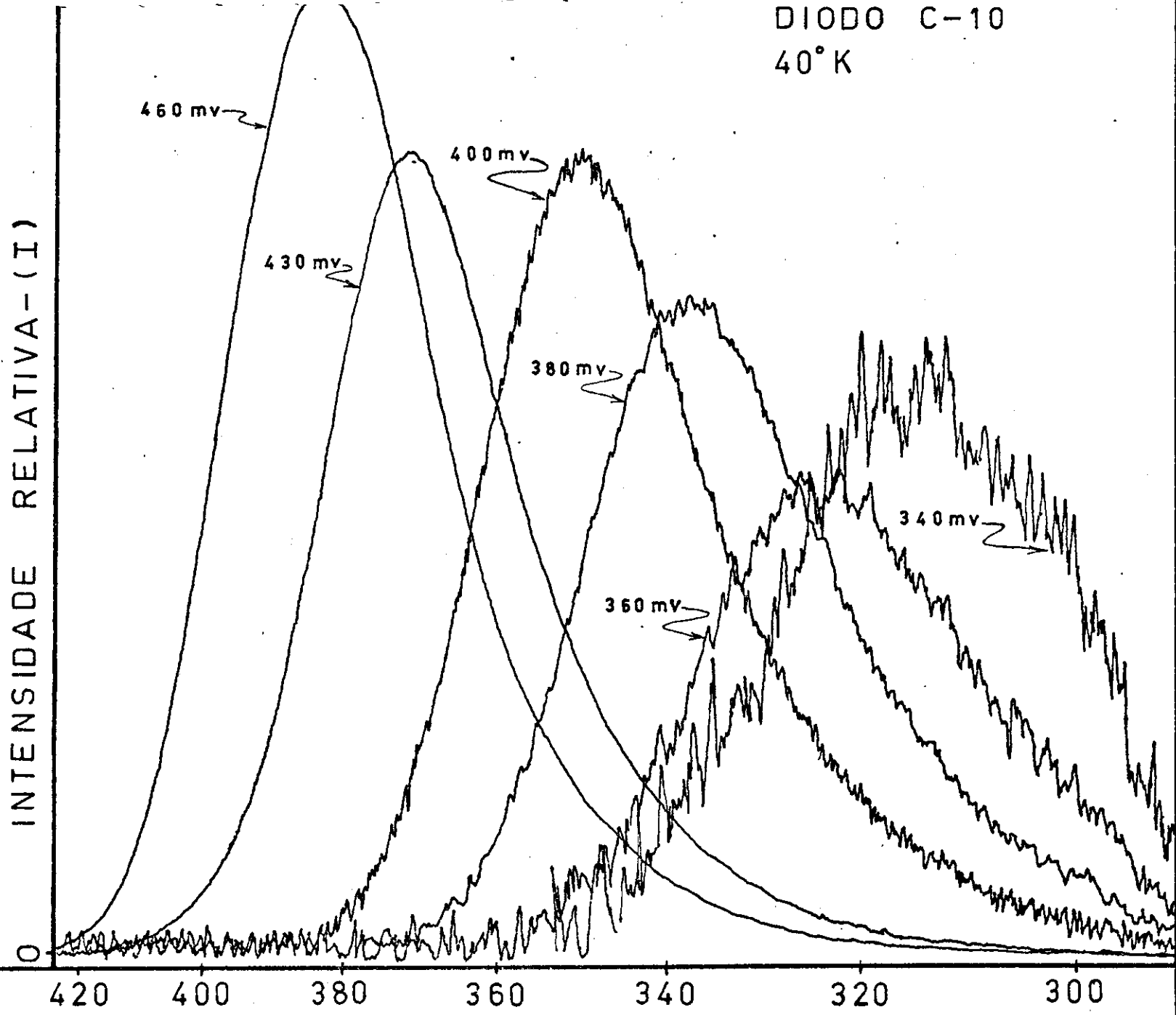
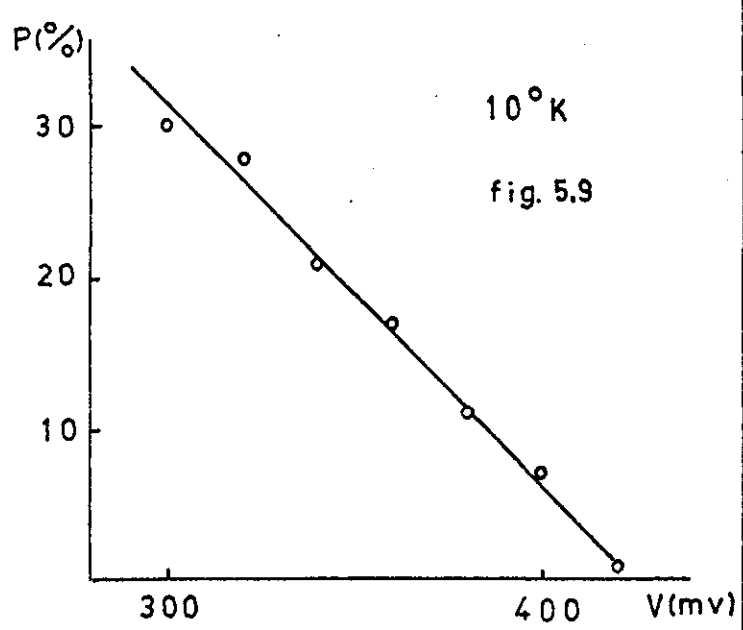
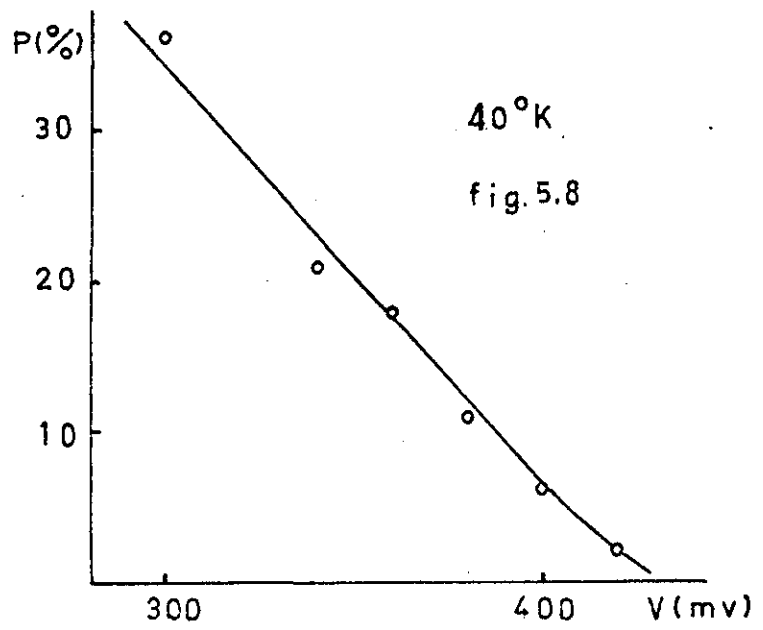
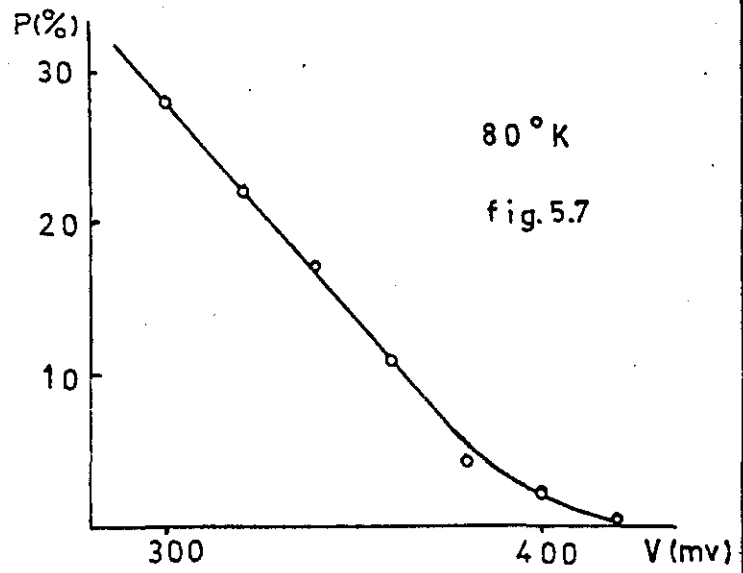
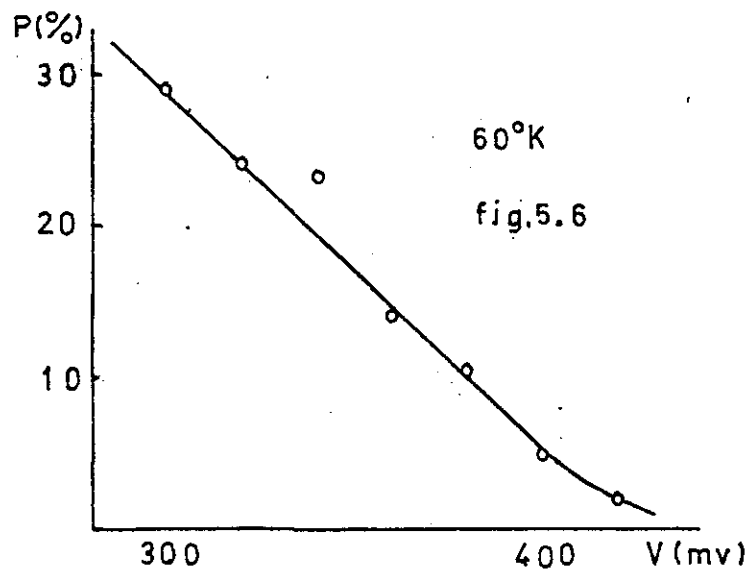


fig. 5.5 - ENERGIA - (meV)

GRAU DE POLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TENSÃO  
APLICADA

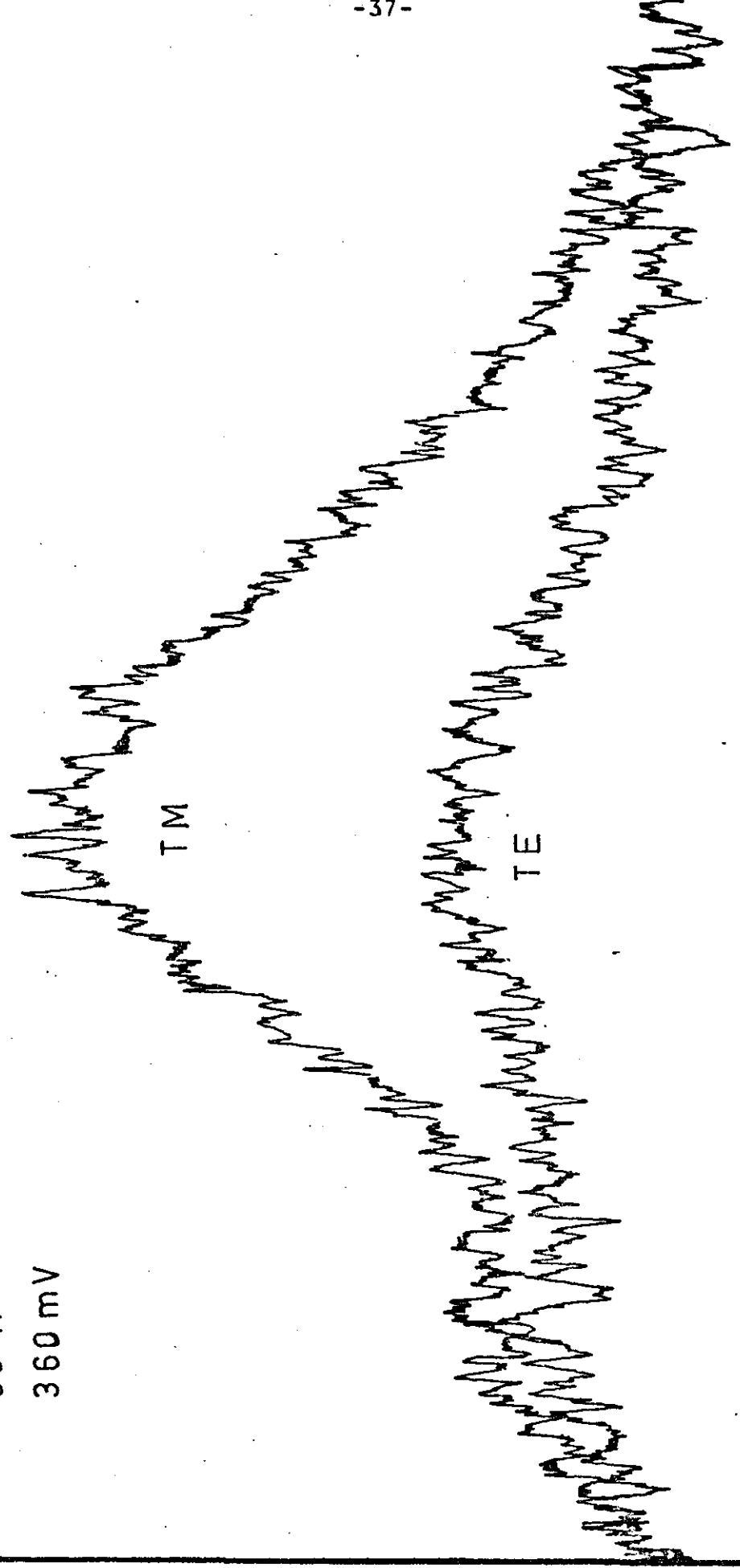


DIODO C-10

80°K

360 mV

INTENSIDADE RELATIVA - ( I )



300

350

400

fig. 5.10 - ENERGIA - ( meV )



DIODO C-10

370 mV

80°K

INTENSIDADE RELATIVA - (I)

TM →

TE →

0

400

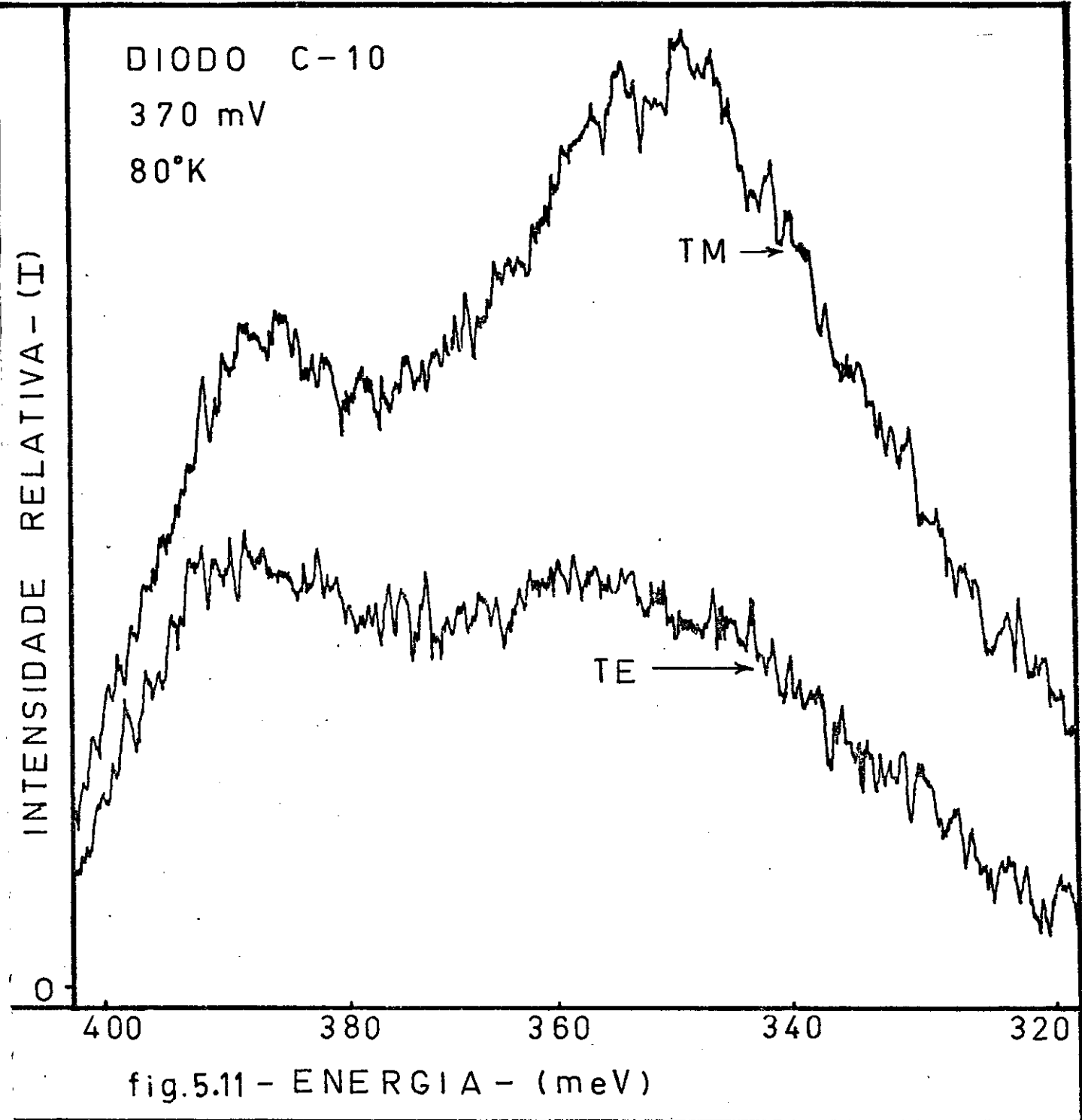
380

360

340

320

fig.5.11 - ENERGIA - (meV)



APÊNDICE

Existem dois estados na banda de condução que podem ser representados pelas seguintes equações:

$$u_{1/2}^{(c)} = iS\alpha \quad (1)$$

$$u_{-1/2}^{(c)} = iS\beta \quad (2)$$

onde S é uma função de coordenada do tipo s e  $\alpha$  e  $\beta$  são funções spin correspondente a duas projeções do spin ao longo do eixo z. Para a banda de valência, temos quatro estados que podem ser escritas pelas seguintes funções:

$$u_{3/2}^{(v)} = \frac{-\alpha}{\sqrt{2}}(X + iY) \quad (3)$$

$$u_{-3/2}^{(v)} = \frac{\beta}{\sqrt{2}}(X - iY) \quad (4)$$

para buracos pesados e para buracos leves temos:

$$u_{1/2}^{(v)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( -(X + iY)\frac{\beta}{\sqrt{2}} + \sqrt{2}Z\alpha \right) \quad (5)$$

$$u_{-1/2}^{(v)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( (X - iY)\frac{\alpha}{\sqrt{2}} + \sqrt{2}Z\beta \right) \quad (6)$$

De acordo com o princípio de correspondência, a radiação devido a recombinação pode ser considerado como a radiação de um dipolo clássico, cujo momento P é igual aos elementos de matriz de uma transição do operador momento de dipolo  $\hat{P}$ .

Calculemos por exemplo o elemento de matriz entre (1) e (3) para a componente x do operador momento de dipolo.

$$\begin{aligned} \langle iS\alpha | P_x | (X + iY)\frac{-\alpha}{\sqrt{2}} \rangle &= - \langle iS\alpha | P_x | X\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \rangle - \langle iS\alpha | P_x | Y\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle iS | P_x | X \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle iS | P_x | Y \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

Das propriedades de simetria podemos dizer que:

$$\langle S | P_z | Z \rangle = \langle S | P_x | X \rangle = \langle S | P_y | Y \rangle \quad (8)$$

e também que:

$$\begin{aligned} \langle S|P_z|X\rangle &= \langle S|P_z|Y\rangle = \langle S|P_x|Y\rangle = \langle S|P_x|Z\rangle = \langle S|P_y|X\rangle = \\ &= \langle S|P_y|Z\rangle = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Vamos provar apenas uma das relações acima pois as demais são semelhantes. Uma das propriedades de simetria da teoria de grupo nos diz que: uma operação de simetria do grupo cúbico deve deixar os elementos de matriz inalterados. Consideremos por exemplo uma reflexão no plano z y. O x terá o valor de -x,  $P_z$  será o mesmo e também S ficará o mesmo. Então o elemento de matriz  $\langle S|P_z|X\rangle$  após a reflexão será escrito como:

$$\langle S|P_z|-X\rangle = -\langle S|P_z|X\rangle$$

Devido a propriedade acima mencionada, temos:

$$\langle S|P_z|X\rangle = 0$$

Agora levando em conta o princípio de correspondência a equação (7) pode ser escrita como:

$$P_x^h = \frac{i}{\sqrt{2}} \langle S|P_x|X\rangle \quad (10)$$

ou ainda:  $|P_x^h|^2 = \frac{1}{2} |\langle S|P_x|X\rangle|^2$

É fácil verificar que o elemento de matriz entre (2) e (4) é o mesmo que (1) e (3). Analogamente temos:

$$\begin{aligned} |P_x^h|^2 &= \frac{1}{2} |\langle S|P_y|Y\rangle|^2 \\ |P_z^h|^2 &= 0 \end{aligned}$$

Então temos calculado a intensidade de polarização para os buracos pesados ao longo das direções x, y e z de um cristal, cujo momento cristalino está na direção z. Logo podemos escrever:

$$|P_z^h|^2 : |P_x^h|^2 : |P_y^h|^2 = 0 : 1 : 1$$

De maneira análoga ao cálculo anterior podemos mostrar

que:

$$|P_x^1|^2 = \frac{1}{6} | \langle S | P_x | X \rangle |^2$$

$$|P_y^1|^2 = \frac{1}{6} | \langle S | P_y | Y \rangle |^2$$

$$|P_z^1|^2 = \frac{2}{3} | \langle S | P_z | Z \rangle |^2$$

Logo:

$$|P_z^1|^2 : |P_x^1|^2 : |P_y^1|^2 = \frac{4}{3} : \frac{1}{3} : \frac{1}{3}$$

REFERÊNCIAS

- (1)- Thiel, A., and Koelsch, H., Z. Anorg. Chem. 65-66, 288 (1910).
- (2)- Huggins, M.L., Phys. Rev. 27, 286 (1926).
- (3)- Goldschmidt, V.M., Trans, Faraday Soc. 25, 253 (1929).
- (4)- Oscillatory Magneto-Absorption in Semiconductors, S. Zwerdling, B. Lack and L.M. Roth- Phys. Rev., vol 108, n°6 (1957).
- (5)- Keyes, S. Zwerdling, Foner, Kolm, and Lax, Phys. Rev. 104, 1804 (1956).
- (6)- W.G. Spitzer and H.Y. Fan, Phys. Rev. 106, 882, (1957).
- (7)- Temperature Dependence of Optical Absorption in p-type InAs, F. Matossi and F. Stern, Phys. Rev. 111, 472, (1958).
- (8)- Kane, E.O., J. Phys. Chem. Solids, 8, 38, (1959).
- (9)- Polarization effects in the Interband Absorption of Light in Semiconductors Subjected to a Strong Electric Field, L.V. Keldysh, O.V. Konstantinov and V.I. Perel', Sov. Phys. Semi., vol. 3, n°7 (1970).
- (10)- Procedure for Polishing and Cleaning a Substrate Before Growth C.J. Hwang- Comunicação pessoal
- (11)- The Technology and Properties of Epitaxial InAs Lasers. M.A. C.S. Brown and P. Porteous- Brit. J. Appl. Phys., 1967, vol. 18
- (12)- Semiconducting III-V Compounds, C. Hilsum and A.C. Rose-Innes Pergamon Press, (1961).
- (13)- Solubility of III-V Compound Semiconductors in Column III Liquids, R.N. Hall, Journal of Electrochemical Soc., vol 110, n°5, May 1963.
- (14)- Electrical and Optical Characteristics of InAs Junction Lasers PhD thesis by Navin B. Patel.
- (15)- Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions - A.G. Milnes and D.L. Feucht, Academic Press, (1972).

- (16)-A. Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, L.J.van der Pauw, Philips Research Reports, vol13, n°1,1958.
- (17)-R.C.C.Leite, et al.,Phys. Rev. 137,A1583, (1965).
- (18)-Diagonal Tunneling and Polarization of Radiation in  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  Heterojunctions and in GaAs junctions,Zh.I.Alferov et al.,Sov. Phys.Semic.,vol 3, n°7,(1970).
- (19)-E.Jonhson, Semiconductors and Semimetals (eds.R.K.Willardson and A.C.Beer), vol13, Academic Press, New York, (1967).