NOVOS MATERIAIS E ESTRUTURAS SEMICONDUTORAS

IVAN FREDERICO LUPIANO DIAS^a

DIAS, I.F.L. Novos materiais e estruturas semicondutoras. Semina, v. 12, n. 4, p.265-274, dez. 1991.

RESUMO

Novas técnicas de crescimento epitaxial e novos materiais semicondutores possibilitam a obtenção de novas estruturas que permitem o desenvolvimento de dispositivos de alta velocidade. Apresentamos aqui uma destas estruturas - o Poço Quântico de materiais III-V e discutimos algumas propriedades físicas de interesse para aplicação tecnológica.

PALAVRAS-CHAVE: Crescimento epitaxial; Semicondutores; Poços quânticos.

1 - INTRODUÇÃO

Os materiais semicondutores III-V, exemplificados no Quadro I, apresentam uma série de propriedades de enorme interesse em dispositivos eletrônicos e optoele-trônicos.

Diferentes dos semicondutores elementares como o silício (Si) e o germânio (Ge}; que possuem gap indireto, sendo pouco eficientes portanto para aplicação em dispositivos optoeletrônicos; grande parte dos materiais III-V possuem gap direto e além disso abrangem um grande intervalo de energia de gap que vai de $E_g = 0,17 \text{ eV}(7,3 \text{ mm})$ para o antimoneto de índio (InSb), até 2,26 eV(0,55 mm) para o fosfeto de gálio (GaP). Alguns compostos binários tais como o arseneto de gálio (GaAs) e o fosfeto de índio (InP) apresentam excelentes propriedades de transporte. O GaAs por exemplo tem mobilidade eletrônica (m) da ordem de 5 vezes superior a do Si [m(GaAs) = 8.000 cm²/Vs; m(Si) = 1.500 cm²/Vs a temperatura ambiente (300K)] e é atualmente utilizado para a fabricação de dispositivos com grande escala de integração com aplicações em sistemas de comunicação, microondas, digitais e de vídeo.

QUADRO I - MATERIAIS III-V



Um aspecto muito importante é que estes materiais podem formar várias soluções sólidas com estruturas cristalinas semelhantes e através da escolha adequada das composições dos elementos nas ligas ternárias ou quaternárias podemos variar o seu gap continuamente. Na liga quaternária In₁₋xGaxAs_vP_{1-x} por exemplo podemos variar continuamente o gap de energia de 0,72 eV a 1,36 eV pela variação da concentração dos elementos constituintes da liga. Como conseqüência disto, com a superposição de diferentes materiais podemos fabricar estruturas com o perfil de potencial que estipulamos ser interessante para alguma aplicação (ver Fig. 1). A superposição de dois destes compostos denominamos Heterojunção Simples (HS, Fig. 1b); a superposição alternada e periódica de dois compostos denominamos Heterojunção Múltipla (HM, Fig. 1c e 1d). A única restrição ocorre por conta do descasamento dos parâmetros de rede da estrutura cristalina dos materiais escolhidos para compor a heterojunção. Alguns valores para os parâmetros de rede de materiais III-V são apresentados no Quadro II.

O descasamento excessivo dos parâmetros de rede na interface provoca o surgimento de defeitos que podem comprometer a junção entre os materiais. O material A pode ser o GaAs e o material B a liga ternária A1xGa1.xAs. O gap do GaAs é 1,42 eV a 300K e o gap do A_{1x}Ga_{1-x}As é uma função da concentração de alumínio (A1) na liga (x). O gap varia de 1,42 eV para x = 0 até 2,4 eV para x = 1. O descasamento do parâmetro de rede é muito pequeno aproximadamente 0,13% entre o GaAs e o Al As a 300K sendo ainda menor para as composições de Al geralmente utilizadas em dispositivos {x = 0,25 a 0,4}. Para x > 0,4o gap do A1xGa1-xAs torna-se indireto. Outros materiais podem ser utilizados para fabricar heterojunções, porém, em função da relevância do arseneto de gálio e ligas ternárias a partir deste material para aplicações tecnológicas, é com base nestes materiais que faremos a discussão destas estruturas.

As soluções para o comportamento dos elétrons em algumas destas estruturas podem ser encontradas em qualquer texto básico de Mecânica Quântica¹. Outros

QUADRO II - PARÂMETROS DE REDE CRISTALINA DE COMPOSTOS BINÁRIOS III-V





FIGURA 1
 Materiais e Heterojunções fabricadas pela superposição de diferentes materiais III-V a) Materiais de gap diferente, no caso GaAs (A) e A_{1x}Ga_{1-x}As (B) com x = 0,32 b), c), d). Alguns possíveis perfis de potencial obtidos da superposição dos materiais A e B.

Semina, Ci. Exatas/Tecnol., v.12, n.4, p.265-274, dez. 1991

perfis de potencial eletrônico de importância, devido a aplicação em dispositivos, são obtidos por dopagem seletiva, isto é dopagem em somente um dos compostos. Nestas estruturas com dopagem seletiva a dopagem é efetuada no material de maior gap. Os elétrons em excesso, devido a presença do dopante, dirigem-se para o material de menor gap formando aí um canal de condução bidimensional. Um maior aprofundamento a respeito destas estruturas foge ao objetivo deste texto. No próximo segmento apresentaremos o estudo de uma heterojunção - o Poço Quântíco de modo mais detalhado tendo em vista o caráter fundamental que ele apresenta para a compreensão de estruturas mais complexas como as super-redes que deverão ser discutidas em outro artigo.

2 - POÇO QUÂNTICO SIMPLES

A presença de um potencial periódico na estrutura cristalina de um semicondutor faz com que os portadores de carga, elétrons (e⁻) e buracos (h⁺), na banda de condução (BC) e na banda de valência (BV) se propaguem livremente dentro desta. Os portadores de carga interagem com a estrutura cristalina como se houvessem reduzido suas massas. Consideremos agora a situação em que os elétrons além de estarem em um meio semicondutor (por exemplo no GaAs com um gap de 1,42 eV) estão confinados ao longo de um determinado eixo (por exemplo o eixo z) por duas camadas de um outro material, o material B que possui um gap maior que o do material A (por exemplo Al_{0.32}Ga_{0.68}As com um Gap de 1,82 eV). Este é o exemplo mais simples de confinamento e quando a espessura Lz da camada do material A, que denominamos agora poço quântico, torna-se comparável ao raio de Bohr (a_0) surgem efeitos quânticos que produzem modificações fundamentais nas propriedades eletrônicas e ópticas da estrutura. Os principais efeitos físicos que surgem nestas condições, onde $L_z < a_o$ são:

- confinamento ao longo do eixo z - leva à quantiza-

ção dos nfveis de energia dos elétrons e dos buracos ao longo do eixo z.

 bidimensionalidade dos estados - os portadores de carga, devido ao confinamento tem um grau de liberdade a menos e os elétrons (ou buracos) podem movimentar-se agora somente ao longo dos eixos x e y.

Para o GaAs a quantização começa a tornar-se significativa quando L_z < 300A° e a energia do elétron fica quantizada conforme vemos na solução para o problema de uma partícula em um poço de potencial quadrado da Mecânica Quântica¹ (ver Fig. 2). Se a interface é abrupta e consideramos a barreira como infinita temos:

$$E_{T} = h^{2} / 2m_{i}^{*} (K_{x}^{2} + K_{y}^{2}) + E_{n_{i}} =$$

elétron (e), buraco pesado (hh)

$$E_{n_i} = (5^2 / 2m_i^* L_z^2) n^2$$

ou;

buraco leve (lh) (2)

Para os portadores de carga positiva, os buracos, no material em volume ("bulk") a propagação pode ocorrer em termos de buracos pesados (hh) ou de buracos leves (1h). Os buracos pesado e leve mostram degenerescência nos materiais semicondutores em volume. O efeito do confinamento é o de levantar a degenerescência entre o buraco pesado e o buraco leve.. Do mesmo modo que para o elétron podemos considerar a quantização do buraco em um poço de potencial só que na banda de valência. Um fato a considerar é que a diferença entre o gap de um material e outro (DE_g) não é distribuída de forma simétrica entre a banda de valência e a banda de condução como





pode se ver na figura 3. O percentual de DE_g atribuído a cada banda geralmente mais aceito é de 60% para a banda de condução e de 40% para a banda de valência.

Desta forma, para uma estrutura BAB em que A é o material GaAs e B é o material $A1_{0,32}Ga_{0,68}As$, o potencial para os elétrons na BC apresenta um poço de 240me V de profundidade, enquanto para os buracos na BV o poço é de 160 meV de profundidade. Para a aproximação de barreira infinita os nfveis de energia variam com o inverso da espessura do poço I_z ao quadrado. Se L_z decresce muito o nível n = 1 se aproxima do topo do poço (fundo da BC do $A1_{0,32}GA_{0,68}As$) diminuindo o confinamento e consequentemente os efeitos de quantização. Por outro lado se L_z aumenta muito o nível n = 1 encosta no fundo da BC do GaAs do poço quântico e temos uma situação semelhante ao cristal tri-dimensional em volume. A transição de um regime para outro se dá neste caso para a espessura do poço L_Z de cerca de 300 A°.

A situação mais real do poço finito também tem sua solução descrita em qualquer texto básico de Mecânica Quântica¹. O fato da profundidade do poço para os elétrons na BC (DEc) e para os buracos na BV (DEv) serem finitos permite aos elétrons e buracos penetrarem parcialmente nas barreiras de potencial (Fig. 4). A penetração das funções de onda nas barreiras é que explica os interessantes fenômenos observados em estruturas denominadas de super-redes (SR).



FIGURA 3 - a) Poço quântico com a distribuição percentual da diferença entre os gaps D Eg = 400meV para x = 0,32 entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV) b) Variação do nível de energia em função da espessura L_z.



FIGURA 4 - Considerando a barreira fínita tem-se a possibilidade de penetração parcial do elétron (e-) e do buraco (h+) dentro da barreira de potencial (tunelamento).

Semina, Ci. Exatas/Tecnol., v.12, n.4, p.265-274, dez. 1991

A diferença em energia entre o elétron e o buraco é igual ao gap de energia E_g no material "bulk" e nos poços quânticos ao gap E_g adicionado dos níveis associados ao elétron e ao buraco na BC e BV.

 $\Delta E = E$ $\Delta E = E$ g = 1 + Eg = 1 + Ehh1 poço quântico(4)

Até o momento temos ignorado a interação coulombiana entre o elétron e o buraco, de onde se origina o éxciton. No material "bulk" podemos entender o éxciton como um átomo composto por uma carga positiva fornecida pelo buraco e uma carga negativa fornecida pelo elétron. A energia de ligação coulombiana entre essas duas cargas na GaAs "bulk" é da ordem de 5 meV, Essa energia é pequena e temperaturas da ordem de 60 K não permitem mais detectar o éxciton (por técnica que discutiremos no (tem 3). A energia de vibração dos átomos constituintes da rede cristalina a essa temperatura é suficiente para quebrar o vínculo entre os dois tipos de portadores de carga. O confinamento do elétron e do buraco em uma região, provocado pelo poço quântico (PQ), obriga-os a permanecerem mais próximos implicando em um aumento da interação coulombiana entre as cargas, de tal modo que o raio do éxciton diminui consideravelmente e a energia de interação aumenta da ordem de 3 a 4 vezes comparativamente ao éxciton no material "bulk ' (ver Fig. 5)²:

 E_{exc} (PQ) ~ 4 E_{exc} ("bulk")

Os éxcitons têm um papel fundamental em uma série de aplicações em optoeletrônica e devido a energia de ligação maior no PQ surge a possibilidade de fabricarmos dispositivos baseados em propriedades excitônicas que podem operar a temperatura ambiente, o que não podemos fazer com o material "bulk". A recombinação excitônica permite emissões com alta definição do comprimento de onda pois tem uma largura de linha extremamente fina (da ordem de 1 A°). A diferença de energia real entre o elétron e o buraco em um poço é, levando-se em consideração E_{exc} ;

$$\Delta E = E_g + E_{e1} + E_{hh1} - E_{exc}$$

= f(L_z, \Delta Ec, \Delta Ev) (5)
= f(L_z, x)

O confinamento ao longo da direção z cria condições para a existência de um gás bidimensional de elétrons (ou buracos). A densidade de estados, neste caso, muda de comportamento e a duas e três dimensões são dadas por .

$$\rho^{(2D)}(E) = m^* / n\hbar^2$$
 (6)

$$\rho^{(3D)}(E) = 1/4 (2m^*/n^2)^{3/2} E^{1/2}$$
 (7)



FIGURA 5 — Níveis excitônicos no material em volume ("bulk") e no poço quântico (PQ). Os valores da energia de ionização do éxciton (E_{exp}) e do raio do éxciton (r_{exç}) são mostrados em a) para o material "bulk" e em b) para o PQ. O efeito do confinamento reduz r_{exc} e aumenta E_{exc} da ordem de 3 a 4 vezes. Isto possibilita a observação de picos associados à recombinação excitônica a temperatura ambiente².

Semina, Ci. Exatas/Tecnol., v.12, n.4, p.265-274, dez. 1991

A densidade de estados a duas dimensões $-r^{(2D)}$ independe, portando, da energia e da espessura da camada que forma o poço quântico. Para cada nível escalonado temos a mesma densidade, o que nos dá um comportamento de degraus para a densidade de estados bidimensional como pode ser visto na Fig. 6.

Fenômenos dinâmicos como a absorção óptica permanecem finitos a energias e temperaturas baixas como conseqüência de que $r^{(2D)}$ é finita mesmo para o nível fundamental do sistema bidimensional, o que não ocorre no sistema tridimensional.

3 - PROPRIEDADES ÓPTICAS

Através de medidas ópticas podemos observar direta mente os níveis de energia dos poços quânticos (PQ), poços quânticos múltiplos (PQM), super-redes (SR) e outras estruturas. Uma das técnicas ópticas mais poderosas é a fotoluminescência. Usando um laser com emissão em energias maiores do que o gap da liga ternária de AlGaAs podemos gerar pares de elétrons e buracos (e⁻-h⁺) por toda a região próxima e sobre o poço quântico, como esquematizado na Fig. 7. Os elétrons e buracos gerados devido a excitação pelo laser relaxam para os seus respectivos poços na BC e BV onde recombinam emitindo luz com energia característica da estrutura em que se encontram.

A recombinação é muito efetiva uma vez que a superposição das funções de onda dos diferentes portadores de carga é reforçada pelo confinamento. A intensidade dos efeitos ópticos nos poços quânticos é portanto maior do que no material "bulk'. Isto tem sido observado para poços quânticos formados por heterojunções de diversos materiais: GaAs/A₁GaAs/InAeAs; GaSb/GaAeSb, entre outros. Existem regras de seleção para as recombinações nos PQ, i.e., só podem ocorrer recombinações para a diferença entre os níveis dada por Dn = O para poços infinitos. Para poços finitos a regra pode ser quebrada uma vez que as auto-funções, funções-envelope que descrevem a distribuição dos elétrons nos diversos níveis de energia; não são exatamente ortogonais, o que nos leva à observação de transições com n's diferentes [Por exemplo de $E_{e1}(n = 1)$ para $E_{hh3}(n=3)$]

A fotoluminescência pode ser usada para o estudo das propriedades de PQ, PQM, SR, seja para caracterizar a estrutura do ponto de vista da qualidade das interfaces e dos diferentes materiais e ligas envolvidos seja no estudo de fenômenos físicos de interesse. Na Fig. 8 podemos ver um espectro de fotoluminescência de uma amostra em que foram preparados 4 poços com espessuras diferentes⁴.

Observe-se a relação existente entre a espessura dos poços e a energia (hn) da luz emitida. Além da qualidade das estruturas podemos utilizar estes resultados para o ajuste das condições de crescimento controlando a taxa de crescimento pela espessura.

O espectro de absorção óptica dos poços quânticos também difere bastante do observado nos materiais em volume (Fig. 9), já que o coeficiente de absorção está diretamente associado com a densidade de estados conjugada para os elétrons e buracos. Um laser com hn = DE provoca absorção de luz pela excitação do elétron da BV para a BC ou para o nível de energia associado a estrutura do poço quântico, o que implica em ocorrer absorção enquanto houverem estados disponíveis para ocupação,

Os picos de absorção ocorrem um pouco abaixo de cada degrau da densidade de estados devido aos efeitos excitônicos reforçados pelo caráter de bidimensionalidade.

4 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Em um semicondutor o elétron enxerga o potencial devido a presença da carga positiva - o buraco - como mostrado na (Fig. 10a). A aplicação de um campo elétrico (F) modifica esse potencial e pode provocara ionização do éxciton quando não existe confinamento (Fig-10b),10c)). Campos menores induzem um pequeno deslocamento em energia do éxciton detectado em um espectro de absorção como um deslocamento para o vermelho (a ressonância aprofunda-se para dentro do gap de energia proibido), o que pode ser visto na (Fig. 10d).



FIGURA 6 — Densidade de estados bidimensional (degraus) comparada com a densidade de estados tridimensional (tracejado)⁴.

Semina, Ci. Exatas/Tecnol., v.12,n.4,.p.265-274, dez. 1991 270



















Semina, Ci. Exatas/Tecnol., v.12, n.4, p.265-274, dez. 1991

Este deslocamento é mascarado nos materiais semicondutores devido a fácil ionização dos éxcitons. Com o confinamento proporcionado pelo poço quântico o campo aplicado atrai o elétron e afasta o buraco, porém, a barreira de potencial oferecida pelo material B evita o rompimento da ligação entre os dois portadores de carga. Pode-se aplicar, neste caso, campos elétricos da ordem de 50 vezes o campo de ionização no material semicondutor "bulk" induzindo maiores deslocamentos para o vermelho, e ainda observar picos de ressonância. O diagrama deste efeito nos PQ é mostrado na Fig-11,

Podemos utilizar essa propriedade para fabricar janelas ópticas cujas características podem ser ajustadas pela aplicação de um campo elétrico. Essas janelas apresentam resposta extremamente rápida, já que para o dispositivo mudar a condição de transparente (sem absorção) para a de opaco {com absorção) a uma determinada energia de luz incidente, o tempo necessário é simplesmente o tempo para a função de onda ajustar-se à variação do campo elétrico, que é da ordem de pico-segundos $(10^{-12} s)$.

5 - CONCLUSÃO

Novas técnicas de preparação de materiais semicondutores, como a de crescimento epitaxial, permitem a superposição de diferentes materiais com resolução de uma camada atômica. Estas técnicas possibilitaram o desenvolvimento, nas duas últimas décadas, de novas estruturas como, por exemplo, as super-redes⁶ e abriram campo para uma nova geração de dispositivos com propriedades extremamente interessantes para aplicação em circuitos de alta integração como em sistemas de comunicação, computadores etc. Entre as propriedades podemos citar a alta velocidade de processamento e a menor potência necessária ao seu funcionamento. Neste trabalho apresentamos propriedades dos poços quânticos - estrutura básica das super-redes - estrutura que será discutida em texto posterior. Procuramos estabelecer uma relação entre algumas destas propriedades e as vantagens que acarretam para aplicações tecnológicas de grande interesse para o desenvolvimento da eletrônica e da optoeletrônica.



FIGURA 11 — Efeito do campo elétrico F sobre o éxciton em um poço quântico a) PQ com F = 0 b) PQ com F diferente de 0, mostrando-se o afastamento espacial das funções de onda do elétron e do buraco provocado pelo campo.
c) As paredes do PQ impedem o elétron de desligar-se completamente do buraco. Espectro de absorção de F = 0 e F diferente de 0. Podemos fabricar um dispositivo (janela óptica) baseados nesta propriedade.

DIAS, I.F.L. New semicondutor material structures. Semina, v. 12, n. 4, p.265-274, Dec. 1991.

ABSTRACT

New techniques of epitaxial growth and existence of new semiconductor materiais make it possible to obtain new structures for constructing high-speed devíces. We present here one of these structures, the III- V Quantum Well, and discuss some of its physical properties that result in interesting technological applications.

KEY-WORDS: Epitaxial Growth; Semiconductors; Quantum Wells.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GAZIOROWICZ, S. Física Quântica. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. Cap. 5, p.70-103.
- 2 CHEMLA, P.S. Quantum Wells for Photonics. Physics Today 38(5), 1985.
- 3 KELLY, M.J.; NICHOLAS, R.J. The Physics of Quantum Wells Structures. Rep. Prog. Phys. 48: 1699, 1985.
- 4 WEISBUCH, C. Semiconductors and Semimetals. Academic Press, 1988. Vol. 24, cap. 1, p.17.
- 5 HAYAKAWA, T.; SUYAMA, T. TAKAHASHI, K.; KONDO M.; YAMAMOTO, S.; YANO, S.; HIJIKATA, T. Interface disorder in GaAs/AlGaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy at high temperature Appl. Phys. Lett. 47(9): 952, 1985.
- 6 VALADARES, E.C.; MOREIRA, MB.V.; BEZERRA, J.C.; DIAS, I.F.L. Super-redes – Harmonia das bandas Cristalinas. Ciência Hoje 6(35): 45, 1987.

Recebido para publicação em 16/7/1991.