



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/05.04.17.23-TDI

**ESTRUTURAS DE BARREIRA DUPLA DE
PBTE/PBEUTE CRESCIDAS POR EPITAXIA DE
FEIXE MOLECULAR**

Alexandre Miranda Pires dos Anjos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Eduardo Abramof, aprovada em 20 de abril de 2006.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/05.04.17.23>>

INPE
São José dos Campos
2012

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/05.04.17.23-TDI

**ESTRUTURAS DE BARREIRA DUPLA DE
PBTE/PBEUTE CRESCIDAS POR EPITAXIA DE
FEIXE MOLECULAR**

Alexandre Miranda Pires dos Anjos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Eduardo Abramof, aprovada em 20 de abril de 2006.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/05.04.17.23>>

INPE
São José dos Campos
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Anjos, Alexandre Miranda Pires dos.

An58e Estruturas de barreira dupla de PBTE/PBEUTE crescidas por epitaxia de feixe molecular / Alexandre Miranda Pires dos Anjos. – São José dos Campos : INPE, 2012.

125 p. ; (sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/05.04.17.23-TDI)

Tese (Doutorado em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006.

Orientador : Dr. Eduardo Abramof.

1. Ciências e tecnologias de sensores. 2. materiais. 3. epitaxia de feixe molecular. I.Título.

CDU 620.1

Copyright © 2012 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2012 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

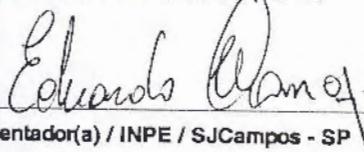
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappi



Presidente / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Eduardo Abramof



Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. César Boschetti



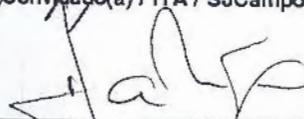
Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Marcos Massi

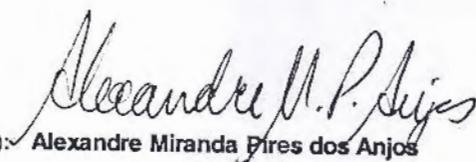


Convidado(a) / ITA / SJC Campos - SP

Dr. Álvaro José Damião



Convidado(a) / IEAv/CTA / SJC Campos - SP


Aluno (a): Alexandre Miranda Pires dos Anjos

São José dos Campos, 20 de abril de 2006

“Só é útil o conhecimento que nos torna melhores.”

SÓCRATES

*A meus pais,
ALEXANDRE DOS ANJOS e
ARACY MIRANDA PIRES DOS ANJOS.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Eduardo Abramof que se fez presente nos momentos mais importantes e ao Dr. Antônio Yukio Ueta, principal responsável pela minha feliz passagem pelo LAS.

Aos pesquisadores, professores, funcionários e bolsistas. Sempre solícitos nas horas de trabalho e companheiros nos momentos de descontração, muitos destes, amigos para a vida toda.

Aos amigos de perto e de longe que comemoram juntos as vitórias sem deixar de apoiar nas dificuldades.

A meus familiares e esposa que com amor e fé me deram motivos para continuar em frente.

Às pessoas queridas que partiram e deixaram seus frutos e às novas sementes que brotam enchendo os campos da vida de esperança.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em especial ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Este trabalho apresenta o crescimento por epitaxia de feixe molecular de estruturas de barreira dupla (BD) de PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe e o processamento do dispositivo, visando à medida de tunelamento ressonante. As amostras foram crescidas sobre substratos de BaF₂(111) à temperatura de 300°C. Medidas de resistividade e efeito Hall foram realizadas em filmes de referência para determinação das propriedades elétricas adequadas para cada camada da BD. As camadas de PbTe com concentração de elétrons $n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, para os espaçadores e o poço, foram controladas pelo desvio estequiométrico ajustando-se o fluxo adicional de Te. A maior mobilidade Hall a 77 K de $1,5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ foi obtida bem próxima à região de transição n para p , que ocorreu abruptamente para a razão entre os fluxos de Te e PbTe próxima a 0,02. Para se obter camadas com maiores concentrações de elétrons, um estudo sobre a dopagem do PbTe com Bi foi realizado. Filmes de PbTe com valores de n entre 1×10^{17} e $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ foram obtidos aumentando-se o fluxo da célula de Bi₂Te₃. Medidas de resistividade e efeito Hall foram realizadas nestes filmes em temperaturas entre 10 e 320 K. Os resultados indicam que os átomos de Bi foram efetivamente incorporados ao PbTe como doadores ativos. Não foi observada ativação termal nesses níveis de dopagens, indicando que o Bi acrescentou níveis ressonantes com a banda de condução. As curvas de mobilidade mostram que as camadas de PbTe tendem ao comportamento metálico com o aumento da concentração de elétrons. Valores de n em torno de 10^{19} cm^{-3} são sugeridos como os mais adequados para as camadas de contato em dispositivos. No crescimento dos filmes referência da barreira de Pb_{1-x}Eu_xTe, a razão de 2,2 entre o fluxo de Te sobre o de Eu foi considerada como a mais adequada. Pelos espectros por transformada de Fourier no infravermelho obteve-se uma concentração de európio $x = 0,050$, partindo-se de uma relação entre os fluxos de Eu e PbTe que previa uma concentração nominal de $x = 0,044$. Assumindo 50% de descasamento entre as bandas de valência e condução, uma altura de barreira de 150 meV é encontrada na interface PbTe/Pb_{0,95}Eu_{0,05}Te. Um conjunto de amostras de BD de PbTe/Pb_{0,95}Eu_{0,05}Te foi crescido com espessuras nominais, estimadas pela taxa de crescimento, de 12 nm para os espaçadores, de 5 nm para o poço, entre 2,5 e 100 nm para as barreiras e de 36 nm para as camadas de cobertura. Para se obter os parâmetros estruturais, espectros de difração de raios X de alta resolução foram medidos em torno do pico de Bragg (222). Através do melhor ajuste entre os espectros calculados pelas equações de Takagi-Taupin aos medidos, a espessura individual das camadas constituintes das estruturas de BD foi determinada com precisão. Obteve-se uma boa correlação entre as espessuras nominais e as determinadas por raios X, exceto para espessuras menores que 10 nm, onde uma discrepância de até 40% foi observada. A análise por raios X revelou que interfaces abruptas foram obtidas no crescimento MBE e que as barreiras de Pb_{0,95}Eu_{0,05}Te ficam completamente tencionadas às camadas de PbTe, dentro das estruturas, para espessuras de até 100 nm. As curvas IxV dos dispositivos de BD em estrutura mesa apresentam comportamento ôhmico, confirmando a eficiência da dopagem de Bi das camadas de contato. A corrente de fuga superficial pelas bordas da mesa foi considerada a principal causa para a não detecção de efeitos de tunelamento ressonante em duplas barreiras de PbTe/PbEuTe.

PbTe/PbEuTe DOUBLE BARRIER STRUCTURES GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

ABSTRACT

This work reports the growth of PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe double barrier (DB) structures by molecular beam epitaxial and the device processing aiming the resonant tunneling measurement. The samples were grown on (111) BaF₂ substrates at 300°C. Resistivity and Hall effect measurements were performed on reference films to determine the most suitable electrical properties of each layer of the DB structure. PbTe layers with electron concentration of $n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for the spacers and the well were controlled by stoichiometric deviation through the additional Te flux. The highest Hall mobility at 77 K of $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ was obtained just near the n to p transition range, which occurred abruptly at a beam flux ratio between Te and PbTe close to 0.02. To obtain layers with higher electron concentration, a study of Bi doping on PbTe was performed. PbTe films with n values between 1×10^{17} e $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ were obtained by increasing the Bi₂Te₃ effusion cell flux. Resistivity and Hall effect measurements at temperature from 10 to 320 K were done for these films. The results indicate that Bi atoms were effectively incorporated to PbTe as active donors. No thermal activation was observed for these doping levels, indicating that Bi has added resonant levels with the conduction band. Mobility curves show that the PbTe layers tend to a metallic behavior, when the electron concentration increases. Values of n around 10^{19} cm^{-3} are suggested as the most appropriate for the contact layers in the device. The beam flux ratio of 2.2 between Te and Eu was considered as the most suitable for the growth of the Pb_{1-x}Eu_xTe barrier reference layers. Using the Fourier transform infrared spectra, the europium concentration of $x = 0.050$ was obtained, close to the nominal concentration of $x = 0.044$ predicted from the beam flux ratio between Eu and PbTe. Considering a band offset of 50% between the conduction and valence bands, a barrier height of 150 meV is found for the PbTe/Pb_{0.95}Eu_{0.05}Te interface. A set of PbTe/Pb_{0.95}Eu_{0.05}Te DB samples was grown with nominal thicknesses, estimated by the growth rates, of 12 nm for the spacers, 5 nm for the well, from 2.5 to 100 nm for the barriers and 36 nm for the cap layers. To obtain the structural parameters, high-resolution x-ray diffraction spectra were measured around the (222) Bragg peak. From the best fit of the calculated spectra, using Takagi-Taupin equations, to the measured ones, the individual thickness of the layers that compose the DB structure was precisely determined. A good agreement between the nominal thicknesses and the values obtained from the x-ray analysis was achieved, except for layers thinner than 10 nm, where a discrepancy up to 40% was observed. The x-ray analysis also revealed that abrupt interfaces were obtained during the MBE growth, and that the Pb_{0.95}Eu_{0.05}Te barriers are completely strained to the PbTe layers inside the DB structures up to thicknesses of 100 nm. The IxV curves of the DB mesa devices exhibit an ohmic behavior, confirming the Bi doping efficiency in the contact layers. Leak currents through the mesa edges were considered to be the main reason which prevents the detection of resonant tunneling in the PbTe/PbEuTe double barrier structures.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	31
CAPÍTULO 2 - PROPRIEDADES DOS MATERIAIS E ESTRUTURAS	35
2.1 Propriedades dos Compostos IV-VI e calcogenetos de európio	35
2.2 Estruturas de Barreira Dupla	40
CAPÍTULO 3 - EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR.....	45
3.1 Teoria de Evaporação	46
3.2 Sistema de crescimento epitaxial MBE para compostos IV-VI	50
3.3 Difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante – RHEED.....	53
3.3.1 Construção de Ewald para o RHEED.....	54
3.3.2 Modos de crescimento	58
3.3.3 Oscilações RHEED	59
CAPÍTULO 4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	63
4.1 Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier.....	63
4.2 Efeito Hall	66
4.2.1 Princípios básicos	66
4.2.2 Método de Van der Pauw	68
4.2.3 Sistema de medição de resistividade e efeito Hall	71
4.3 Difração de raios X de alta resolução	73
4.4 Medidas de corrente por tensão	76
CAPÍTULO 5 - FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE BARREIRA DUPLA	83
5.1 Camadas epitaxiais de referência	84
5.1.1 Camadas de PbTe controladas por desvio da estequiometria.....	85
5.1.2 Camadas de PbTe dopadas com Bi.....	89
5.1.3 Camadas de referência de $Pb_{1-x}Eu_xTe$	95
5.2 Crescimento MBE das barreiras duplas	98
5.2.1 Caracterização estrutural por difração de raios X	103
5.3 Fabricação e caracterização elétrica do dispositivo.....	108
5.3.1 Processamento da estrutura mesa	108
5.4 Característica IxV do dispositivo	112
CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

APÊNDICE A	125
ARTIGOS E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO	125

LISTA DE FIGURAS

2.1 - (a) Estrutura cristalina do PbTe, representando a estrutura do sal de rocha. (b) Primeira zona de Brillouin do PbTe, mostrando os elipsóides de energia constante, evidenciando o vale longitudinal, paralelo à direção [111], e os três vales oblíquos.	36
2.2 - (a) Diagrama de fase temperatura versus composição para o composto $Pb_{1-y}Te_y$. Este composto só existe em torno da linha estequiométrica $y = 0,5$. O diagrama de fase em torno da região estequiométrica é mostrado em uma escala expandida no painel (b).	38
2.3 - Energia do <i>gap</i> versus a constante de rede para os sais de chumbo e os calcogenetos de Eu.	39
2.4 - Diagrama de energia para um poço quântico simétrico de PbTe/PbEuTe, onde E_g^b é a energia do <i>gap</i> da barreira, E_g^p é a energia do <i>gap</i> do poço, E_{nn}^L são as transições de energia do vale longitudinal degenerado e E_{nn}^O são as transições de energia entre o vale oblíquo degenerado.	41
2.5 - Representação da estrutura de bandas de condução de uma barreira dupla submetida a tensões V_i progressivas. No lado direito está a medida de corrente por tensão de tunelamento ressonante indicando os pontos representados no diagrama de bandas.	43
2.6 – Medida de corrente por tensão e condutância por tensão em barreira dupla de GaAs/GaAlAs. FONTE: Chang <i>et al.</i> (1974).	44
3.1 – Representação de uma célula de Knudsen, ilustrando o ângulo sólido $d\omega$ e o ângulo θ	48
3.2 – Simulação da taxa de crescimento para um substrato plano e quadrado a partir do centro da aresta hipotética de 60cm para diferentes materiais.	49
3.3 – (a) Representação da câmara de crescimento do sistema MBE. (b) Foto do sistema MBE RIBER 32P para o crescimento de compostos IV-VI. (c) Diagrama do sistema MBE visto de cima.	51
3.4 - Esquematização da geometria de monitoramento com RHEED.	53
3.5 - Construção de Ewald ilustrando a imagem vista na tela fluorescente do RHEED.	54
3.6 – Representação da rede direta FCC (círculos abertos) e sua respectiva rede recíproca (pontos sólidos) para o PbTe no plano (100). a e b são os vetores primitivos da rede direta, enquanto os pontos da rede recíproca são gerados por $G_{hk} = hA^* + kB^*$	55
3.7 – Padrões de RHEED observados na tela fluorescente do sistema MBE, modificados conforme a estrutura superficial da amostra. FONTE: Springholz (1993).	57
3.8 - Representação do modo de crescimento camada a camada, mostrando a variação da intensidade RHEED em função do preenchimento das monocamadas.	59
3.9 - Oscilações de RHEED num filme de PbTe com temperaturas de substrato, célula de PbTe e célula de Te respectivamente de 350, 650 e 280 °C. FONTE: Anjos <i>et al.</i> (2001).	60
4.1 – Espectros de transmissão FTIR medidos em amostras de PbTe (gráfico superior) e PbEuTe (gráfico inferior) a 300 K.	65

4.2 – Diagrama esquemático de uma amostra nas condições de medida de efeito Hall: (a) visão oblíqua da amostra submetida a um campo magnético B_z e uma corrente j_x , (b) tomada superior destacando o processo de deflexão de cargas, e (c) situação de equilíbrio com cargas totalmente defletidas.	67
4.3 – Esquema da geometria Van der Pauw para medidas de resistividade.	69
4.4 – Configuração da passagem de corrente e medição de tensão na geometria Van der Pauw para determinação do coeficiente Hall.	70
4.5 – Sistema de medição de resistividade e efeito Hall dependente com a temperatura.	72
4.6 – Diagrama do sistema de medição de resistividade e efeito Hall.	72
4.7 – Esquema do difratômetro de raios X de alta resolução na configuração de detector aberto ou <i>rocking curve</i>	75
4.8 – Esquema da configuração triplo-eixo em raios X de alta resolução.	75
4.9 – Vista frontal da câmara interna do difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD.	76
4.10 – Diagrama e circuito equivalente para o sistema de medidas $I_x V$	77
4.11 – Medidas de corrente em função da voltagem medida em resistores de precisão de (a) $0,14\Omega$, (b) $0,56\Omega$, (c) 10Ω , (d) 100Ω , (e) $1k\Omega$ e (f) $10k\Omega$	79
4.12 – Desvio percentual entre valores de resistência calculados a partir de valores de voltagem aplicada (R_{apl}) e valor real (R_{re}), $[(R_{apl}-R_{re})/R_{re}] * 100$ em função do valor das resistências.	80
4.13 – Medidas de corrente em função das voltagens medidas em diodo túnel 1N3716 a 300 K.	81
5.1 - Esquema da estrutura de barreira dupla de PbTe/PbEuTe, fabricada por MBE, para medida de efeito de tunelamento ressonante.	83
5.2 - Valores de resistividade, concentração de portadores e mobilidade Hall a 77 K, em função da razão entre a pressão equivalente ao fluxo de Te e PbTe.	88
5.3 - Concentração de elétrons, a 77 K, em amostras de PbTe dopadas com Bi, em função da temperatura da célula de Bi_2Te_3	91
5.4 - Concentração de elétrons em função da temperatura das amostras de PbTe dopadas com Bi.	92
5.5 - Mobilidade Hall em função da temperatura das amostras de PbTe:Bi.	93
5.6 - Resistividade em função da densidade de elétrons a 77 K para amostras de PbTe dopadas com diferentes concentrações de Bi.	94
5.7 – Espectro de transmissão FTIR para amostra de referência de PbEuTe. Reduzido, encontra-se o gráfico da primeira derivada do espectro de transmissão.	97
5.8 – Espectros de difração de raios X, medidos em torno do pico de Bragg (222), para amostras de barreira dupla de PbTe/PbEuTe com diferentes espessuras, W . A linha cheia corresponde à curva calculada por teoria dinâmica de difração que melhor se ajustou ao espectro medido.	104
5.9 – Diferença percentual entre a espessura determinada por difração de raios X, W_{rx} , e o valor nominal estimado pela taxa de crescimento, W_{tx} , em função do valor nominal para as barreiras de PbEuTe.	107
5.10 - Representação esquemática da estrutura mesa delineada em barreira dupla de PbTe/PbEuTe com contatos no topo e na base submetidos a tensão V	109

5.11 – Máscaras de aço inox utilizadas na deposição de Au por feixe de elétrons. A máscara da esquerda é para o topo da mesa, enquanto a da direita destina-se à base. Escala 4:1.....	109
5.12 – Fotografias dos porta-substrato com as máscaras utilizadas para deposição de Au. A foto (a) mostra a parte frontal do porta-substrato com a máscara para deposição no topo da mesa. Em (b) encontra-se a visão anterior do porta-substrato com o sistema de molas para fixação e a máscara para deposição na base da mesa. A foto (c) mostra a visão lateral do aparato com a estrutura em U deslocada.....	110
5.13 - Medidas de densidade de corrente em função da voltagem medida a 77K. Na coluna da esquerda utilizou-se dispositivo de área maior e na coluna da direita usou-se o dispositivo de área menor.....	113
5.14 – Resistência por unidade de área, R_{\square} , em função da espessura nominal da barreira, W , medida em dispositivos P de área $7,07 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ e dispositivos G de área $7,85 \times 10^{-3} \text{cm}^2$.	115

LISTA DE TABELAS

2.1 - Propriedades gerais a 300K dos principais compostos IV-VI e de alguns calcogenetos de Eu.	37
2.2 – Energia do <i>gap</i> , E_g , massas efetivas longitudinais, m_{\parallel} , e transversas, m_{\perp} , para elétrons (e) e buracos (b) na temperatura de 4 K, para o PbTe e PbSe. As constantes dielétricas dos materiais também são mostradas.	37
5.1 – Dados das camadas de PbTe de referência: temperatura, T, das células de PbTe e Te(1) e respectiva pressão equivalente ao fluxo BEP; espessura, W , dos filmes medida por FTIR e taxa de crescimento; resistividade, ρ , concentração de portadores, n ou p , e mobilidade, μ , medidas por efeito Hall a 77 e 300 K.	87
5.2 – Dados das camadas de referência de PbTe dopadas com bismuto: temperatura, T, das células de PbTe, Te(1) e Bi_2Te_3 , e respectiva pressão equivalente ao fluxo, BEP; espessura, W , dos filmes, determinada por FTIR e taxa de crescimento, resistividade, ρ , concentração de portadores, n , e mobilidade, μ , medidas por efeito Hall a 77 e 300 K.	90
5.3 – Parâmetros de crescimento MBE e propriedades elétricas, caracterizadas por efeito Hall a 300 e 77 K, das camadas de referência de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, $PbTe-n$ e $PbTe-n^+$	99
5.4 – Parâmetros das camadas individuais da estrutura de BD de PbTe/PbEuTe: espessura nominal, Wtx , estimada pela taxa de crescimento e respectivo tempo de abertura dos obturadores das células de efusão; espessura, Wrx , e constante de rede, a , determinadas pela simulação do espectro de difração de raios X.	100
5.5 – Valores de resistência por área (R_{\square}) determinados a partir de ajuste linear aos pontos da curva $I \times V$, medidos em quatro diferentes dispositivos P e G na amostra BD4019 de $PbTe/Pb_{0,95}Eu_{0,05}Te$	115

LISTA DE SÍMBOLOS

- a - Parâmetro de rede
- a^{PbTe} - Parâmetro de rede do PbTe
- a^{PbEuTe} - Parâmetro de rede do PbEuTe
- A - Área
- \mathbf{a} - Vetor da rede cristalina direta
- A_c - Área do orifício numa célula de Knudsen
- \mathbf{b} - Vetor da rede cristalina direta
- \mathbf{B} - Vetor campo magnético
- c - Velocidade da luz
- c_{ij} - Constantes elásticas
- d - Distância interplanar
- $d\omega$ - Ângulo sólido infinitesimal
- dN_{ef} - Fração do número de moléculas evaporadas
- dS - Área infinitesimal
- d_s - Medida de aresta a partir do centro do substrato
- e - Carga do elétron
- \mathbf{E} - Vetor campo elétrico
- E_1 - Energia do primeiro nível quantizado de um poço quântico
- E_f - Nível de Fermi
- E_g - Energia do *gap*

- E_g^b - Energia do *gap* da barreira
- E_g^p - Energia do *gap* do poço
- E_{nn}^L - Energia de transição entre vales longitudinais
- E_{nn}^O - Energia de transição entre vales oblíquos
- \mathbf{F} - Vetor força
- f - Função de Van der Pauw
- \mathbf{G} - Vetor da rede recíproca
- G - Identificador de dispositivo de área grande de $7,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$
- h - Constante de Planck
- h, k, l - Índices de Miller
- I - Corrente
- I_p - Corrente de pico
- I_v - Corrente de vale
- \mathbf{j} - Vetor fluxo de cargas
- J - Densidade de corrente
- J_{sub} - Fluxo molecular incidente sobre um substrato alvo
- \mathbf{k} - Vetor de Onda
- k - Número de onda
- k_b - Constante de Boltzmann
- \mathbf{L} - Zona de Laue
- M - Massa molar
- m - Número de franjas de interferência

- m_{\perp}^e - Massa efetiva transversal para elétrons
- m_{\perp}^h - Massa efetiva transversal para buracos
- m_{\parallel}^e - Massa efetiva longitudinal para elétrons
- m_{\parallel}^h - Massa efetiva longitudinal para buracos
- m_0 - Massa inercial do elétron
- m_s - Massa
- n - Concentração de elétrons por unidade de volume
- \mathbf{n} - Vetor unitário
- n_i - Número inteiro
- n_r - Índice de refração
- p - Concentração de buracos por unidade de volume
- P - Identificador de dispositivo de área pequena de $7,07 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$
- p_0 - Pressão hidrostática ambiente
- p_v - Pressão de vapor de equilíbrio do evaporado
- Q - Coeficiente da função de Van der Pauw
- \mathbf{r} - Vetor posição
- R_{\square} - Resistência por unidade de área de dispositivo de barreira dupla
- R_{ap} - Resistência medida a partir da tensão aplicada
- R_H - Coeficiente Hall
- R_i^{\pm} - Resistências em medidas de efeito Hall ($i = 1, 2, 3$ e 4)
- R_{re} - Resistência real
- t - Medida de tempo

- T - Temperatura
- V - Tensão, voltagem ou diferença de potencial
- V_p - Voltagem de pico
- V_v - Voltagem de vale
- W - Espessura
- W_{rx} - Espessura determinada a partir de medidas de difração de raios X de alta resolução
- W_{tx} - Espessura determinada a partir da taxa de crescimento
- x, y - Concentração de determinado elemento
- x, y, z** - Vetores unitários num sistema de eixos ordenados
- x_{Eu} - Concentração de európio
- α - Fração das moléculas que efetivamente contribuem para o fluxo molecular
- β_{linear} - Coeficiente de expansão linear
- δ - Taxa de crescimento
- Δk - Separação entre franjas em número de onda
- ε_∞ - Constante dielétrica
- ε_s^{300K} - Constante dielétrica a 300K
- ε_s^{4K} - Constante dielétrica a 4K
- ε_⊥ - Deformação perpendicular ao plano [111]
- ε_{||} - Deformação paralela ao plano [111]
- ξ - Espessura crítica
- γ - Medida de distância
- λ - Comprimento de onda

- μ - Mobilidade
- ω - Medida de ângulo no difratômetro de raios X de alta resolução
- π - Número PI
- χ - Momento magnético
- χ_B - Momento magnético de Bohr
- θ - Medida de ângulo
- Θ - Medida de ângulo no difratômetro de raios X de alta resolução
- Γ - Taxa de crescimento
- Γ_{ef} - Taxa de efusão
- Γ_{θ} - Taxa de efusão angular
- ρ - Resistividade

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BD	- Barreira dupla
BEP	- <i>Beam Equivalent Pressure</i> - Pressão de fluxo equivalente
CCD	- <i>Charge Coupled Device</i> – Dispositivo de carga acoplada
FCC	- <i>Face-centered cubic</i> - Rede cristalina cúbica de face centrada
FTIR	- <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> - Espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho
FWHM	- <i>full-width at half-maximum</i> - Largura a meia altura
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LPCVD	- <i>Low-pressure chemical vapor deposition</i> - Deposição química de vapor em baixa pressão
MBE	- <i>Molecular Beam Epitaxy</i> – Epitaxia de feixe molecular
ML	- <i>Monolayer</i> - Monocamada
MQW	- <i>Multi-quantum Well</i> - Poço quântico múltiplo
RHEED	- <i>Reflective High Energy Electron Diffraction</i> - Difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante
UHV	- <i>Ultra high vacuum</i> - Ultra alto vácuo

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O avanço nas técnicas de crescimento epitaxial, incluindo a epitaxia de feixe molecular, ocorrido nas últimas décadas possibilitou o controle em nível de monocamada atômica durante o crescimento de camadas epitaxiais de materiais semicondutores. O controle sobre a energia das larguras de banda proibida, a partir de dopagens intrínsecas e extrínsecas controladas, e a espessura das camadas de estruturas semicondutoras, permite confinar os portadores de carga em dimensões da ordem do comprimento de onda de de Broglie do elétron, de forma que os fenômenos quânticos característicos da baixa dimensionalidade possam ser observados.

Um efeito quântico interessante observável através de medidas de transporte vertical, isto é, na direção de crescimento perpendicular ao plano da amostra, é o tunelamento ressonante em barreiras duplas. Desde o trabalho pioneiro de Chang, Esaki e Tsu (CHANG *et al.*, 1974), onde este efeito foi medido com sucesso em amostras de barreiras duplas de GaAs/AlGaAs, vários outros estudos sobre tunelamento ressonante em dispositivos fabricados a partir de compostos III-V foram publicados (SOLLNER *et al.*, 1983; WIE; CHOI, 1991; LEWIS *et al.*, 2000; QIU *et al.*, 2004). Em 1996 foi apresentada a primeira medida de tunelamento ressonante em compostos II-VI de CdTe/CdMgTe (REUSCHER *et al.*, 1996). O trabalho de Han et al. (2000) fornece um exemplo desta medida, em compostos IV-IV, em barreiras duplas de Si/SiGe. No entanto, segundo o nosso conhecimento, nenhuma medida de transporte vertical, evidenciando fenômenos quânticos, foi realizada até o presente momento em estruturas envolvendo compostos IV-VI. Esta tese se propõe a realizar um feito inédito preenchendo uma lacuna na pesquisa básica em compostos IV-VI em relação aos semicondutores mais estudados. A medida de tunelamento ressonante em estruturas de barreira dupla de PbTe/PbEuTe.

Os compostos semicondutores do grupo IV-VI encontram sua principal aplicação na fabricação de detectores fotovoltaicos (BOSCHETTI *et al.*, 1993; JOHN; ZOGG *et al.*, 1999; ZOGG *et al.*, 2002) e lasers semicondutores (PREIER *et al.*, 1979; HOLLOWAY; WALPOLE, 1979; BAUER *et al.*, 1995) para a região do infravermelho termal, de 3 a 12 μm , por possuírem a largura de banda proibida (*gap*) estreita. Os sais de chumbo, pertencentes à família dos compostos IV-VI, e inclusive as ligas com európio, cristalizam-se na estrutura cúbica do NaCl. Devido à diferença de simetria em relação à estrutura cristalina cúbica do ZnS, própria dos materiais semicondutores mais estudados, a estrutura de bandas dos sais de chumbo apresenta propriedades peculiares e distintas. Os extremos das bandas ocorrem no ponto L da zona de Brillouin com uma estrutura de muitos vales, sendo um vale longitudinal, paralelo à direção $\langle 111 \rangle$, e três outros vales oblíquos. A estrutura de bandas com muitos vales e a anisotropia das superfícies de Fermi causam efeitos bem distintos e interessantes nos níveis confinados em estruturas quânticas fabricadas com estes materiais.

Foram observados vários efeitos, distintos do tunelamento ressonante, destacando propriedades quânticas em estruturas com sais de chumbo e respectivas ligas com európio. Uma maneira direta de se detectar os efeitos da quantização é através das medidas de transmissão ótica. As energias de transições óticas entre níveis confinados, em poços quânticos de PbTe, foram medidas pela primeira vez à temperatura ambiente em amostras de PbTe/Pb_{0.95}Eu_{0.05}Te [100] (ISHIDA *et al.*, 1987), e posteriormente, para poços de PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe [111] medidos a 77 e 5 K (YUAN *et al.*, 1994). Recentemente, o espectro de absorção ótica de poços quânticos múltiplos de PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe [111] com valores de $x \sim 0,05 - 0,07$ e diferentes larguras do poço de PbTe foi determinado em temperaturas variando de 5 a 300 K (ABRAMOF *et al.*, 2001). Efeitos de confinamento quântico também podem ser investigados através de medidas de transporte horizontal, ou seja, no plano das camadas de interesse. O efeito Hall quantizado para os compostos IV-VI, em particular o PbTe, foi medido pela primeira vez em amostras de poços quânticos múltiplos de PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe [111] (SPRINGHOLZ *et al.*, 1993). Este efeito foi também recentemente medido em amostras com poço quântico de 10 nm, de PbTe tipo-*n*, confinadas por barreiras de Pb_{0.9}Eu_{0.1}Te

(CHITTA *et al.*, 2005). Ao contrário da medida anterior, tanto a resistência Hall quanto a longitudinal apresentaram uma clara assinatura do efeito Hall quântico inteiro com nenhum sinal de condução paralela. A ocupação de dois níveis longitudinais e um nível oblíquo, devido à alta concentração de portadores, levou a uma seqüência não usual dos fatores de preenchimento. Uma grande perspectiva de aplicação para os compostos IV-VI foi aberta com a obtenção de lasers emitindo em uma cavidade vertical (VCSEL – *Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*), utilizando poços quânticos de PbTe embebidos em uma microcavidade (HEISS *et al.*, 2001), que operam em temperaturas até acima da ambiente. O transporte balístico mostrando a quantização da condutância em amostras de PbTe tipo-*n*, nas quais pequenas restrições com dimensões de centenas de nanômetros foram delineadas por fotolitografia, também foi medido com sucesso (GRABECKI *et al.*, 1999). Outras estruturas quânticas, envolvendo os sais de chumbo, podem ainda ser citadas. A formação de ilhas de PbSe sobre PbTe (111), sob deformação de estiramento, foi um trabalho pioneiro na área de pontos quânticos (PINCZOLITS *et al.*, 1998). Devido à grande anisotropia elástica dos compostos IV-VI, um arranjo tridimensional de pontos quânticos auto-organizados de PbSe foi obtido através do crescimento de super-redes de pontos quânticos de PbSe/PbEuTe (SPRINGHOLTZ *et al.*, 1998; HOLY *et al.*, 1999).

Este trabalho de tese teve o objetivo de fabricar e caracterizar estruturas de barreira dupla de PbTe/PbEuTe, visando à medida de tunelamento ressonante. Para isso, as amostras foram crescidas por epitaxia de feixe molecular sobre substratos de BaF₂(111). Os parâmetros para o crescimento de cada camada constituinte da estrutura de barreira dupla foram primeiramente otimizados. Um estudo sobre a dopagem de PbTe com bismuto (Bi) foi feito para determinação do grau adequado de dopagem das camadas individuais. São apontados os parâmetros de crescimento e a metodologia utilizada na formação das estruturas de barreira dupla. A qualidade estrutural das amostras fabricadas foi avaliada por medidas de raios X de alta resolução. As amostras foram trabalhadas de modo que dispositivos em estruturas mesa fossem delineados. O transporte vertical nas estruturas fabricadas foi caracterizado.

A seguir, no Capítulo 2, são apresentadas as principais propriedades dos compostos IV-VI e dos calcogenetos de európio, seguido das estruturas de barreira dupla e as principais características do efeito de tunelamento ressonante. O Capítulo 3 aborda o crescimento epitaxial por feixe molecular de compostos IV-VI tratando a teoria de evaporação, e a difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante (RHEED). O Capítulo 4 trata das técnicas de caracterização *ex situ* utilizadas, destacando os aspectos explorados nas diferentes etapas de fabricação das amostras. No Capítulo 5 os resultados são apresentados a partir do crescimento das amostras de referência para fabricação das estruturas de barreira dupla. Em seguida, é apresentado o crescimento da barreira dupla propriamente dita. Encerrando, a fabricação e a caracterização elétrica do dispositivo são apresentadas. Finalizando o trabalho, no Capítulo 6 encontram-se as principais conclusões e as considerações finais.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES DOS MATERIAIS E ESTRUTURAS

A primeira parte deste Capítulo apresenta as principais propriedades dos compostos semicondutores do grupo IV-VI. São discutidas a estrutura cristalina, a estrutura de bandas, diagramas de fase e o efeito das vacâncias nas propriedades elétricas destes materiais. Alguns parâmetros importantes dos calcogenetos de európio são também relatados. A estrutura de barreira dupla e o efeito do tunelamento ressonante são discutidos na segunda parte do capítulo.

2.1 Propriedades dos Compostos IV-VI e calcogenetos de európio

Os materiais semicondutores mais estudados, dos grupos IV, III-V e II-VI, possuem a estrutura cristalina cúbica do sulfeto de zinco, ZnS. Diferentemente, os compostos semicondutores IV-VI de *gap* estreito como, PbTe, SnTe, PbSe, PbS e inclusive os calcogenetos EuTe, EuSe e EuS, se cristalizam na estrutura cúbica do NaCl, também denominados sal de rocha ou sal de gema. Esta estrutura é uma rede cúbica de face centrada (FCC, *Face-centered cubic*) com uma base constituída de um átomo metálico na posição (0 0 0) e um calcogênio na posição (1/2 0 0), como mostrado na Figura 2.1(a).

A estrutura formada pode ser visualizada como a sobreposição de duas redes FCC deslocadas de metade da aresta do cubo e cada uma formada por átomos de uma única espécie. A célula unitária contém oito átomos, sendo quatro de cada espécie. A natureza da ligação química nestes compostos é considerada predominantemente iônica, com forte contribuição das forças eletrostáticas entre os ânions metálicos, Pb^{2+} , e os cátions de calcogênio. As ligas ternárias, como $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Pb_{1-x}Eu_xTe$, também seguem a estrutura FCC com ligações químicas de natureza iônico-covalente. A Tabela 2.1 fornece a constante de rede, aresta do cubo da célula unitária, juntamente com algumas

propriedades físicas importantes, dos principais compostos binários IV-VI e de alguns calcogenetos de Eu.

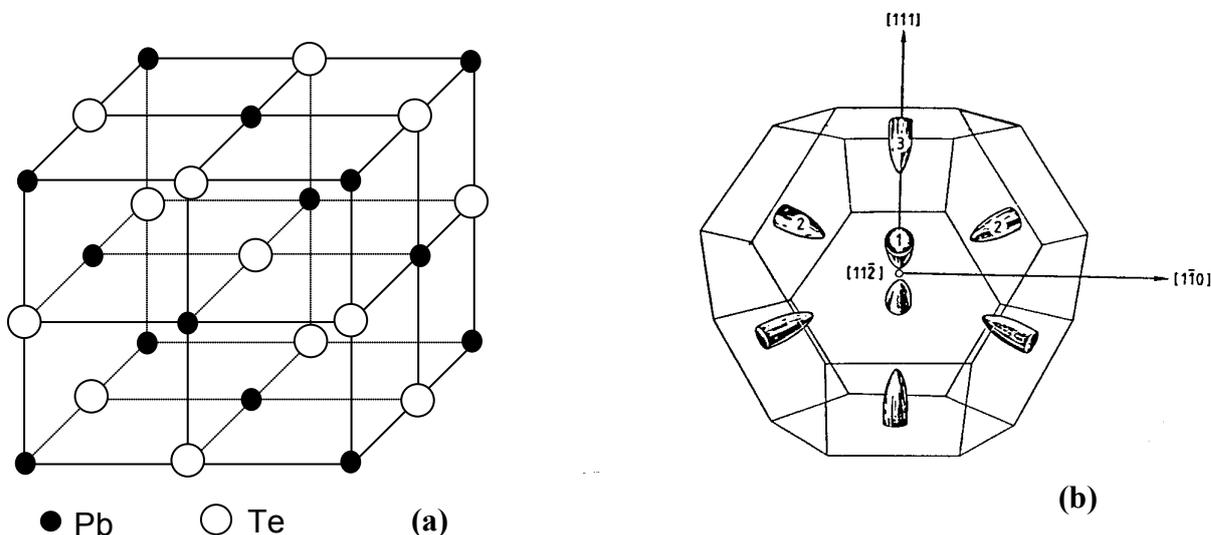


FIGURA 2.1 - (a) Estrutura cristalina do PbTe, representando a estrutura do sal de rocha. (b) Primeira zona de Brillouin do PbTe, mostrando os elipsóides de energia constante, evidenciando o vale longitudinal, paralelo à direção $[111]$, e os três vales oblíquos.

Devido à simetria de inversão da estrutura cúbica do sal de rocha, em adição aos elementos de simetria da estrutura do ZnS, a estrutura de bandas dos sais de chumbo, PbTe, PbSe e PbS, apresenta propriedades peculiares e diferentes dos outros materiais semicondutores (DIMMOCK; WRIGHT, 1964). Os extremos das bandas com *gap* direto ocorrem no ponto L da zona de Brillouin, com as superfícies de energia constante dadas por elipsóides alongados na forma de charutos com o eixo principal na direção $\langle 111 \rangle$, conforme mostrado na Figura 2.1(b). Assim, uma estrutura de muitos vales é formada, sendo um vale longitudinal, paralelo a uma determinada direção $\langle 111 \rangle$, e três outros vales equivalentes chamados de oblíquos. A elevada anisotropia dos elipsóides de energia constante, de ~ 10 para o PbTe, leva a uma grande diferença entre as massas efetivas na direção paralela, ou longitudinal, e perpendicular, ou transversal. A estrutura de bandas com muitos vales e a anisotropia das superfícies de Fermi, peculiares aos compostos IV-VI, causam efeitos bem distintos e interessantes nos níveis confinados em estruturas quânticas realizadas com estes materiais. As bandas de valência e de condução destes compostos são muito simétricas, sendo praticamente a imagem

especular uma da outra, o que determina massas efetivas semelhantes entre elétrons e buracos. A relação de dispersão de energia-momento nestas bandas apresenta uma não parabolicidade. Este fato aliado às pequenas energias do *gap* resulta em massas efetivas pequenas, tanto para elétrons como para buracos.

A Tabela 2.2 mostra os valores das massas efetivas de elétrons e buracos a baixas temperaturas para os principais sais de chumbo, juntamente com as suas constantes dielétricas. Na presença de campos magnéticos externos, a forte interação spin-órbita leva aos altos valores do fator-g e do *splitting* Landau e de spin. Outra característica peculiar dos compostos IV-VI, ao contrário dos outros semicondutores, está no aumento da energia do *gap* com o aumento da temperatura. O coeficiente de temperatura da energia do *gap* para o PbTe, dE_g/dT , é aproximadamente +0,45 meV/K.

TABELA 2.1 - Propriedades gerais a 300K dos principais compostos IV-VI e de alguns calcogenetos de Eu.

Composto	Massa atômica (g)	Energia do <i>gap</i> (eV)	Constante de rede (Å)	β_{linear} (10^{-6}K^{-1})	Massa específica (g cm^{-3})	Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
PbTe	334,80	0,319	6,462	19,8	8,16	930
PbSe	286,16	0,278	6,124	19,4	8,15	1080
PbS	239,27	0,410	5,936	20,3	7,61	1113
SnTe	246,31	0,260	6,327	21,0	6,45	806
EuTe	279,56	2,25	6,598	13,6	6,45	2183
EuSe	230,92	1,80	6,195	13,1	6,44	2215
BaF ₂	175,32	> 8	6,200	18,2	4,83	1280

TABELA 2.2 – Energia do *gap*, E_g , massas efetivas longitudinais, m_{\parallel} , e transversas, m_{\perp} , para elétrons (e) e buracos (b) na temperatura de 4 K, para o PbTe e PbSe. As constantes dielétricas dos materiais também são mostradas.

Composto	E_g (eV)	m_{\parallel}^e (m_0)	m_{\perp}^e (m_0)	m_{\parallel}^b (m_0)	m_{\perp}^b (m_0)	$\epsilon_s^{4\text{K}}$	$\epsilon_s^{300\text{K}}$	ϵ_{∞}
PbTe	0,190	0,213	0,021	0,263	0,024	1350	380	33
PbSe	0,146	0,070	0,040	0,068	0,034	280	204	22

O diagrama de fase, temperatura versus composição y , para o composto $\text{Pb}_{1-y}\text{Te}_y$ é mostrado na Figura 2.2. A região de composição na qual o PbTe pode existir, ou seja, região de solubilidade, é muito estreita e está representada por uma linha sólida em $y = 0,5$ na Figura 2.2(a). Este diagrama é típico para todos os sais de chumbo. Esta

região de solubilidade na vizinhança da composição estequiométrica é mostrada em uma escala expandida na Figura 2.2(b) para o PbTe. Os defeitos pontuais causados por pequenos desvios da estequiometria determinam as propriedades elétricas nestes compostos. De acordo com o modelo de defeitos (PARADA, 1971), vacâncias de metal ou de calcogênio criam níveis ressonantes na banda de valência ou de condução como consequência da forte perturbação causada no cristal. Uma vacância de Pb cria dois buracos na banda de valência, levando a um material tipo-*p*, e uma vacância de Te cria dois elétrons na banda de condução, formando um material tipo-*n*. Os átomos intersticiais também podem ser eletricamente ativos, o Pb intersticial contribui com buracos e o Te intersticial é normalmente neutro (HEINRICH, 1980). O diagrama de fase mostrado na Figura 2.2 (b) é inclinado para o lado rico em Te, ou lado *p*, apresentando um desvio maior. No caso da liga ternária de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ esse desvio aumenta com a concentração crescente de estanho.

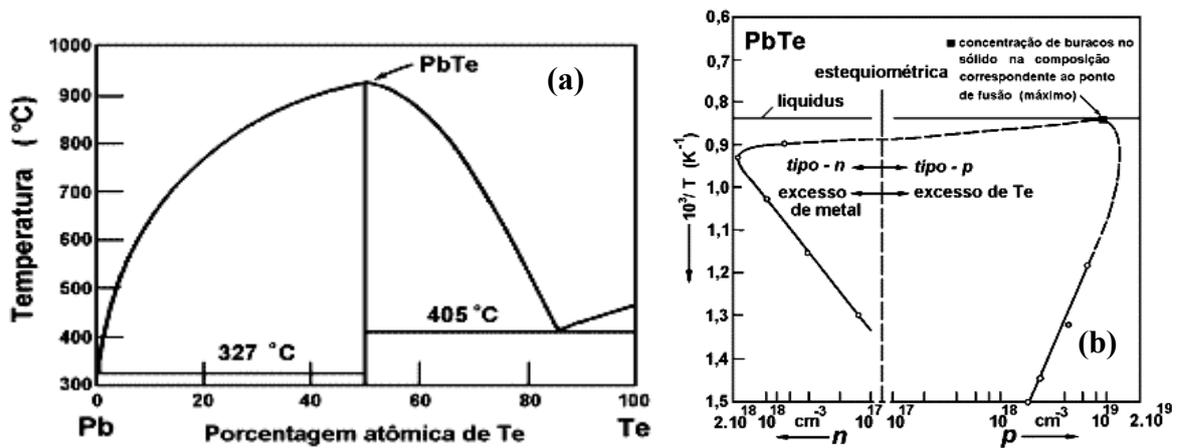


FIGURA 2.2 - (a) Diagrama de fase temperatura versus composição para o composto $Pb_{1-y}Te_y$. Este composto só existe em torno da linha estequiométrica $y = 0,5$. O diagrama de fase em torno da região estequiométrica é mostrado em uma escala expandida no painel (b).

O monitoramento do desvio da estequiometria é, portanto utilizado para controlar o tipo e a concentração de portadores nestes materiais. Dopagens intrínsecas da ordem de 10^{17} cm⁻³ são naturalmente obtidas, sendo muito difícil obter materiais com níveis de dopagem menores que 10^{16} cm⁻³. Como as propriedades elétricas são determinadas por níveis ressonantes dentro das bandas, não há o congelamento de portadores a baixas temperaturas nestes materiais. A concentração de portadores varia muito pouco com a

temperatura. Devido a este fato e à alta constante dielétrica, que blindava o espalhamento por impurezas ionizadas, altas mobilidades, $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, são observadas para o PbTe a baixas temperaturas.

A Figura 2.3 mostra a energia do *gap* versus o parâmetro de rede para os principais calcogenetos de Pb juntamente com os calcogenetos de Eu. A seta indica a constante de rede do substrato de BaF₂. A linha sólida representa uma dependência linear e a pontilhada a dependência não-linear da constante de rede e da energia do *gap* com a composição das ligas de interesse. Como o EuTe possui uma energia de *gap* de 2,25 eV, muito maior que a do PbTe de 0,32 eV, pequenas concentrações de Eu na liga, na faixa de 5%, já são suficientes para formar barreiras de potencial de até 150 meV na banda de condução e de valência do PbTe.

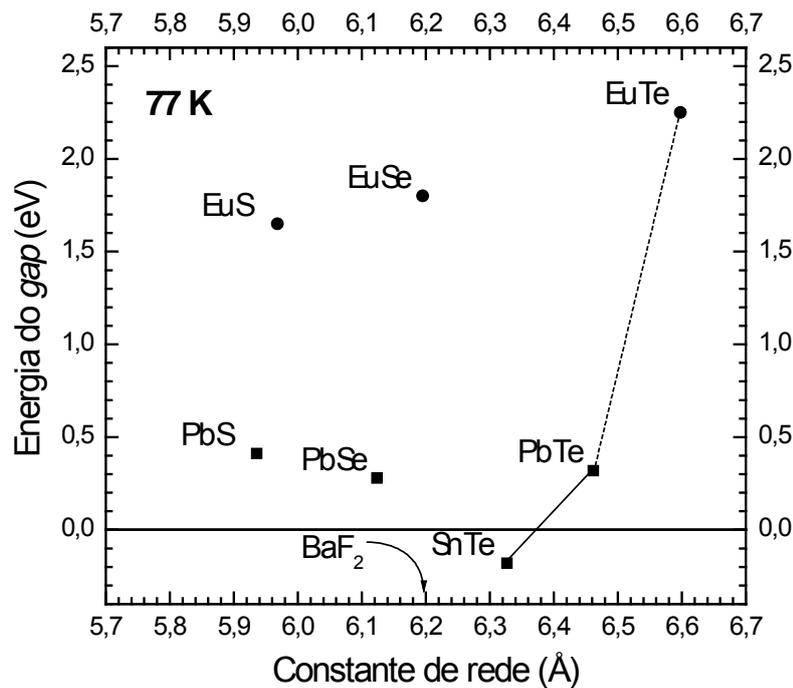


FIGURA 2.3 - Energia do *gap* versus a constante de rede para os sais de chumbo e os calcogenetos de Eu.

A introdução de um elemento magnético como o Eu na rede cristalina de um semicondutor, como os compostos IV-VI, forma os chamados semicondutores magnéticos diluídos. Estes materiais apresentam propriedades interessantes para

investigação científica (SPRINGHOLZ *et al.*, 1993; ABRAMOF *et al.*, 2001) e potencial de aplicação para o desenvolvimento de novos dispositivos (FEIT *et al.*, 1996; KHODR *et al.*, 1995). A interação entre os momentos localizados do íon magnético com os elétrons, ou buracos, da banda do cristal hospedeiro, leva a novos efeitos físicos, principalmente na presença de um campo magnético externo. Além disto, as propriedades típicas do semicondutor como energia do *gap*, parâmetro de rede, e massa efetiva, podem ser modificadas com a variação da concentração atômica do elemento magnético na liga. Normalmente, estas ligas semimagnéticas apresentam um espectro largo de comportamento magnético, incluindo propriedades paramagnéticas, antiferromagnéticas, *spin-glass*, ou até ferromagnéticas. Dependendo do composto, é possível estudar estas diferentes propriedades em função da composição do elemento magnético. No caso dos calcogenetos de Eu, os íons de Eu^{2+} têm a configuração eletrônica $5s^2p^6$ com sete elétrons adicionais 4f, isto é, com a camada 4f semipreenchida. Desde que todos os elétrons 4f tenham uma orientação de spin paralela, o momento magnético dos íons de Eu^{2+} é $\chi = 7,94 \chi_B$, onde χ_B é o momento magnético de Bohr. A interação de troca entre estes momentos magnéticos fortemente localizados nos calcogenetos de Eu os fazem substância modelo para o antiferromagneto de Heisenberg.

2.2 Estruturas de Barreira Dupla

Barreiras duplas (BD) semicondutoras são estruturas formadas por materiais com diferentes energias de *gap*, de forma que o material de *gap* menor é confinado entre materiais de *gap* maior. A estrutura confinada, denominada poço, tem largura menor do que 100Å. Nestas dimensões, o poço apresenta na banda de condução uma ou mais sub-bandas de estados quase ligados. Normalmente as sub-bandas possuem energia maior do que a energia de Fermi do mesmo material, quando não está confinado.

Os compostos IV-VI possuem propriedades peculiares e distintas dos materiais semicondutores mais estudados, o que os torna objetos de interesse para investigações científicas e possíveis novas aplicações. Devido à quebra da simetria de translação ao longo da direção de crescimento [111], tanto efeitos de deformação quanto os de

quantização levantam a degenerescência quatro vezes do PbTe volumétrico. A Figura 2.4 mostra o diagrama de energia para um poço quântico simétrico de PbTe/PbEuTe, onde os níveis quânticos derivados do vale longitudinal são separados dos níveis pertencentes aos três vales equivalentes oblíquos. Portanto, o espectro ótico de poços quânticos de PbTe apresenta uma estrutura complexa com transições envolvendo os diferentes tipos de vales. A absorção entre níveis quânticos derivados dos vales oblíquos é mais forte devido à degenerescência três vezes e à maior densidade de estados bidimensionais. Como no PbTe a massa efetiva longitudinal, na direção de crescimento, de elétrons, e também de buracos, é maior devido à alta anisotropia do elipsóide de energia constante, a energia de transição mais baixa é a primeira transição longitudinal, e pela mesma razão, a energia de separação entre as transições longitudinais é menor do que entre aquelas devido aos vales oblíquos.

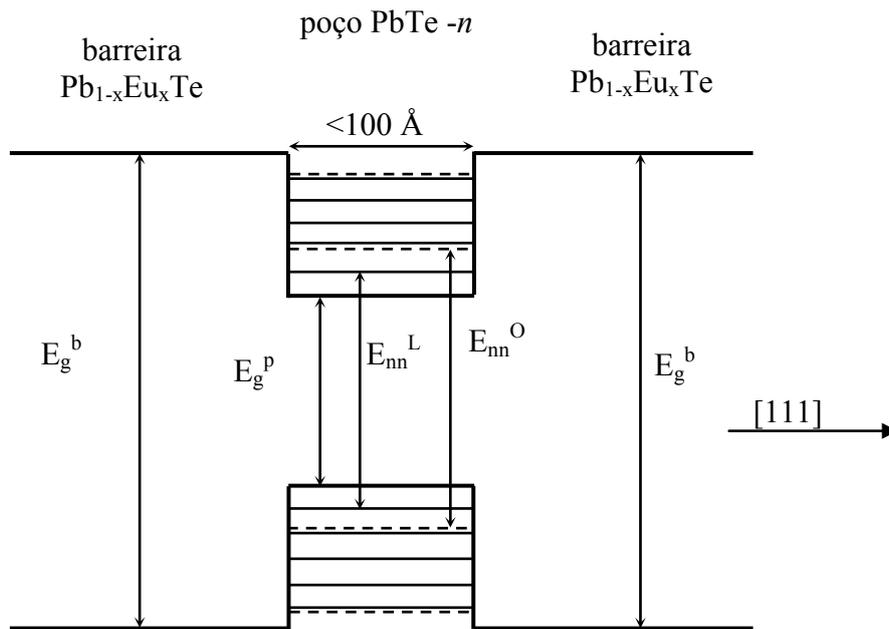


FIGURA 2.4 - Diagrama de energia para um poço quântico simétrico de PbTe/PbEuTe, onde E_g^b é a energia do *gap* da barreira, E_g^p é a energia do *gap* do poço, E_{nn}^L são as transições de energia do vale longitudinal degenerado e E_{nn}^O são as transições de energia entre o vale oblíquo degenerado.

Devido à quebra de simetria de translação na direção de crescimento [111], a degenerescência do PbTe volumétrico é levantada, e os níveis quânticos derivados do

vale longitudinal, linhas sólidas dos níveis do poço, são separados dos níveis pertencentes aos três vales equivalentes oblíquos, linhas tracejadas dos níveis do poço.

Recentemente foi investigado no LAS/INPE o espectro ótico de absorção em uma série de amostras de poços quânticos múltiplos (MQW, *multi quantum-wells*) de PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe com $x \sim 0,05 - 0,07$ com diferentes larguras do poço de PbTe. As transições óticas entre níveis quantizados nas bandas de valência e condução do poço de PbTe foram determinadas a partir dos degraus de absorção observados nos espectros de transmissão medidos entre 5 e 300 K. As energias de transição óticas do tipo dipolo elétrico foram calculadas analiticamente, dentro da aproximação de função envelope e o modelo de poço quadrado simétrico perfeito, incluindo as correções devido à deformação (ANDRADA E SILVA, 1999). Ao contrário do aceito normalmente na literatura foi obtida uma boa concordância geral para as diferentes transições, temperaturas e larguras de poço, entre os resultados experimentais e a teoria (ABRAMOF *et al.*, 2001). Medidas de fotoluminescência foram também realizadas com sucesso nestas amostras, apresentando resultados coerentes com as medidas de absorção (ABRAMOF *et al.*, 2002), que prova o modelo de duas bandas **k.p** ser plenamente razoável para distinguir e prever efeitos de deformação e de quantização no PbTe.

O tunelamento ressonante ocorre mediante a aplicação de uma diferença de potencial nas extremidades da estrutura de barreira dupla. O potencial aplicado deforma a estrutura de bandas conforme ilustra a Figura 2.5. Na medida em que a sub-banda do poço tende a se nivelar com o nível de Fermi, E_f , do material externo à barreira, apresenta-se um padrão crescente de corrente. O pico do tunelamento ressonante ocorrerá quando a tensão aplicada V for igual a $2E_1/e$, onde E_1 é a energia do primeiro nível quantizado do poço. Em seguida a corrente cai abruptamente com o aumento da tensão, caracterizando a resistência negativa. Isso ocorre porque neste ponto a energia do primeiro nível quantizado do poço fica menor do que a energia do estado quase ligado, externo ao poço. O painel esquerdo da Figura 2.5 esquematiza o caso no qual a barreira dupla é polarizada com um progressivo aumento na tensão V_i . O lado direito da mesma figura representa a medida de corrente por tensão, $I \times V$, oriunda de um efeito ressonante de uma BD, indicando os pontos tomados na condição de polarização,

representada ao lado. Outro tunelamento ressonante ocorrerá somente se houver outro nível quantizado superior ao anterior no poço.

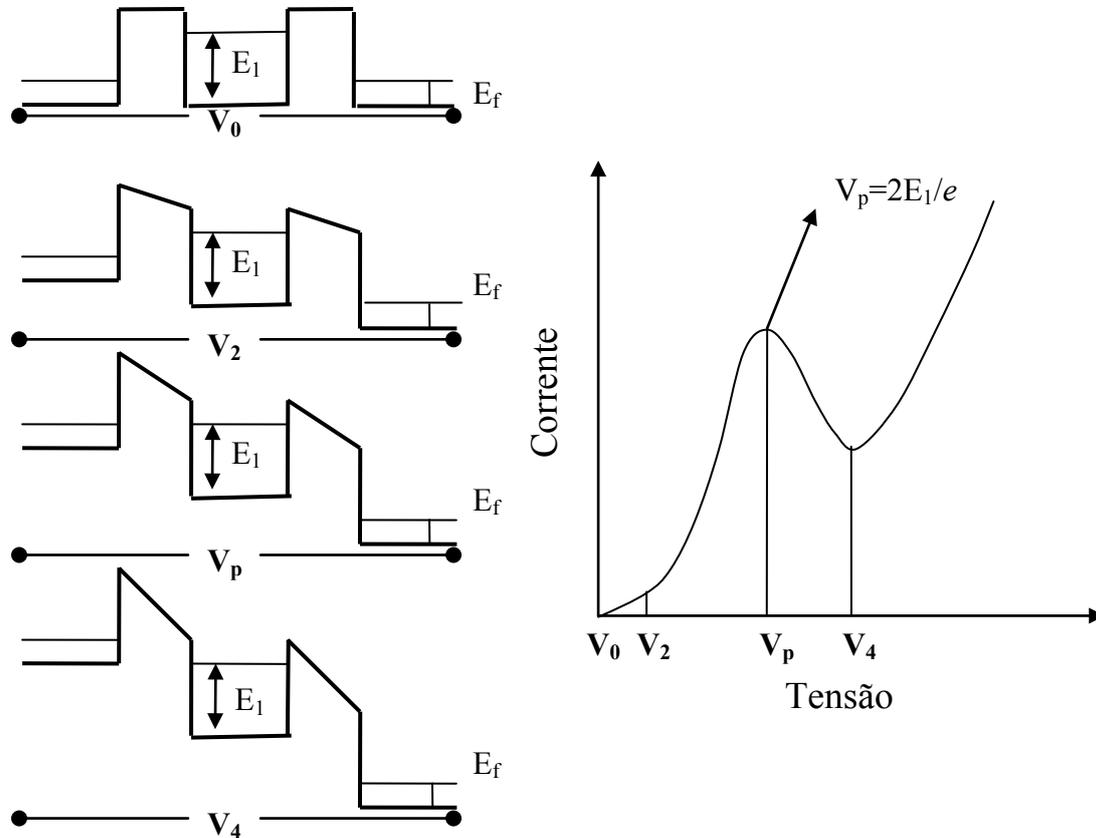


FIGURA 2.5 - Representação da estrutura de bandas de condução de uma barreira dupla submetida a tensões V_i progressivas. No lado direito está a medida de corrente por tensão de tunelamento ressonante indicando os pontos representados no diagrama de bandas.

O fato de a corrente aumentar se deve ao tunelamento dos elétrons que vêm em direção à primeira barreira com energias próximas ao nível quantizado de energia no poço e são transmitidos através da segunda barreira com alta transmitância. Quando a tensão aumenta além do valor de pico a corrente diminui em consequência do fato do momentum e a energia paralela às camadas não mais se conservarem.

Medidas de tunelamento ressonante em estruturas de BD de compostos IV-VI ainda não foram relatadas. No entanto, espera-se um comportamento qualitativo similar às medidas de corrente por tensão observados em outros materiais. Um exemplo clássico de medida de tunelamento ressonante é reproduzido na Figura 2.6 , extraído do trabalho

de Chang *et al.*, (1974). Medidas de corrente por tensão e de condutância foram realizadas em estrutura de barreira dupla de GaAlAs de 80 Å de espessura com poço de GaAs de 50 Å. Neste exemplo é observado o tunelamento em dois sub níveis de energia confinados no poço de GaAs.

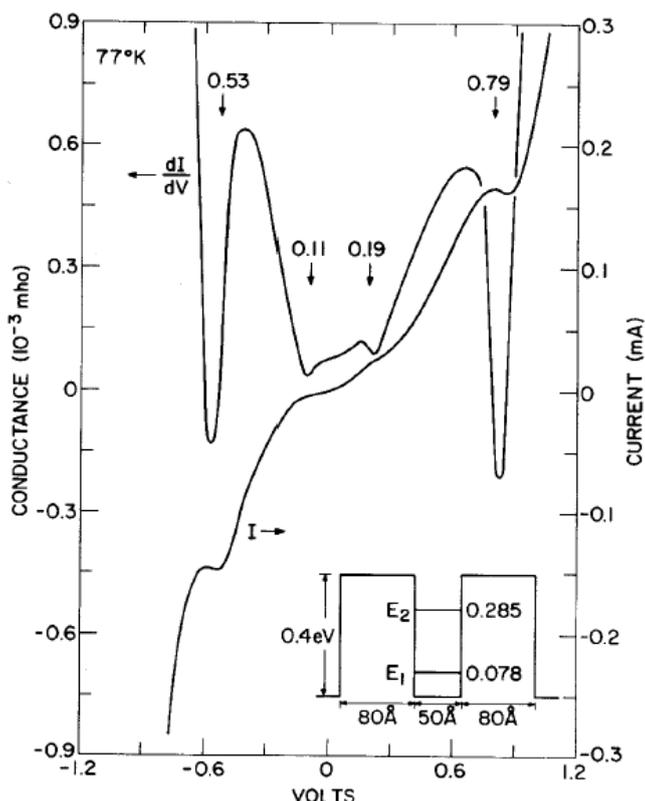


FIGURA 2.6 – Medida de corrente por tensão e condutância por tensão em barreira dupla de GaAs/GaAlAs.

FONTE: Chang *et al.* (1974).

Outro exemplo de tunelamento ressonante pode ser encontrado em Reuscher *et al.*, (1996). Neste trabalho medidas de tunelamento ressonante são realizadas em estruturas de barreira dupla de CdTe/Cd_{1-x}Mg_xTe. Medidas em estruturas de BD foram reportadas por Han *et al.* (2000). Neste trabalho os autores apresentam os efeitos de tunelamento ressonante dependentes da temperatura, em estruturas de Si_{0,6}Ge_{0,4}/Si (100) fabricadas por deposição química de vapor em baixa pressão (LPCVD, *Low-pressure chemical vapor deposition*). Energias de pico de 0,6 7,3 e 14,7 meV são observadas nas respectivas temperaturas de 10, 100 e 200 K.

CAPÍTULO 3

EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR

Um dos mais importantes acontecimentos na atual eletrônica de semicondutores é a possibilidade de se manipular a estrutura de bandas, produzindo condições para a ocorrência de fenômenos quânticos, alteração de propriedades óticas e outros efeitos advindos do crescimento de heteroestruturas semicondutoras. Alguns exemplos podem ser encontrados em Koike *et al.* (2003), Füst *et al.* (2002) e em Springholtz *et al.* (2001). Isso só foi possível através do aprimoramento das técnicas de crescimento que possibilitaram melhor qualidade cristalina das ligas, maior precisão na fabricação de multicamadas, maior controle na estequiometria e o crescimento fora do equilíbrio termodinâmico. Entre as modernas técnicas de crescimento uma das mais difundidas é a de epitaxia de feixe molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*).

A epitaxia de feixe molecular foi introduzida na década de 70 (HOLLOWAY; WALPOLE, 1979; PREIER, 1979). Desde então a técnica foi amplamente difundida na fabricação de ligas III-V e logo ampliada para outros materiais como os IV-VI. O MBE além de produzir filmes de alta qualidade cristalina com interfaces abruptas, também fornece um bom controle de espessura, dopagem e composição. Devido a este elevado grau de controle, o MBE se tornou uma valiosa ferramenta no desenvolvimento de sofisticados dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

A técnica de crescimento epitaxial consiste na sobreposição molecular de determinado material, sobre um arranjo atômico de referência, denominado substrato. As moléculas do material crescido tendem a reproduzir o parâmetro de rede e orientação do substrato. Desta forma é conveniente, no caso em que o substrato e o material a ser crescido sejam diferentes, que haja proximidade entre os distintos parâmetros de rede. Outra exigência dos crescimentos epitaxiais é a semelhança nos valores de coeficiente de dilatação térmica. No caso do MBE, os materiais são crescidos a partir de células de efusão devidamente posicionadas e controladas. O aquecimento de tais células configura um

feixe molecular. Cada célula possui um material específico que são depositados sobre o substrato formando um filme fino com estrutura cristalina. Extensa literatura é dedicada ao crescimento epitaxial de feixe molecular (HERMAN; SITTER, 1989; PARTIN, 1991; TSAO, 1993; FARROW, 1995). Os tópicos seguintes abordam o tema com maior profundidade concentrando-se nos materiais IV-VI.

Na primeira parte deste Capítulo é apresentada uma breve introdução sobre a teoria da evaporação, assim como as equações que regem a dinâmica do crescimento por MBE. Finalmente, são apontadas as características do sistema utilizado para a realização deste trabalho, assim como os equipamentos associados ao sistema e suas aplicações na fabricação das estruturas investigadas.

3.1 Teoria de Evaporação

A teoria de evaporação descreve o número de moléculas, por unidade de área, evaporadas de uma massa conforme as condições de temperatura e pressão. Heinrich Hertz verificou experimentalmente que a razão de evaporação é proporcional a $(p_v - p_0)$, onde p_v é a pressão de vapor de equilíbrio do material evaporado à temperatura T e p_0 é a pressão hidrostática ambiente, sob a qual o material evaporado é submetido. A verificação de Hertz é consistente com a teoria cinética, a qual estabelece que o fluxo é proporcional à pressão. Hertz também verificou que a razão de evaporação não pode ser aumentada pela adição de calor sem que a pressão de vapor de equilíbrio seja também aumentada por esta ação. Finalmente, Hertz averiguou que a máxima razão de evaporação é obtida quando a pressão $p_0 = 0$. A partir destas observações, Hertz estabeleceu a seguinte relação:

$$\frac{1}{A} \frac{dN_{ef}}{dt} = \frac{(p_v - p_0)}{\sqrt{2\pi m_s k_B T}} \quad (3.1)$$

onde,

dN_{ef} é o número de moléculas evaporadas por uma superfície de área A em cm^2 , durante um intervalo de tempo dt em segundos, T é a temperatura em Kelvin, m_s é a massa de moléculas evaporadas e k_B é a constante de Boltzmann.

Knudsen postulou que as moléculas evaporadas, quando condensadas num alvo podem ser reevaporadas de volta para a fonte. Desta forma, ele introduziu o fator α na equação de Hertz representando a fração das moléculas que efetivamente contribuem para o fluxo molecular. A equação de Hertz modificada passou a ser conhecida como equação de Hertz-Knudsen. A Equação 3.2 de Hertz-Knudsen fornece o número de moléculas evaporadas por uma superfície por unidade de área em $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$.

$$\frac{1}{A} \frac{dN_{ef}}{dt} = \alpha \cdot \frac{(p_v - p_0)}{\sqrt{2\pi m_s k_B T}} = \alpha \cdot 2,639 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad (3.2)$$

O lado direito da Equação 3.2 é uma forma alternativa de cálculo onde M é a massa molar do material evaporado em unidades de grama/mol. No caso do sistema MBE a pressão residual do sistema pode ser desprezada, portanto $p_0 = 0$.

Em casos específicos, o interesse se concentra no caso do material evaporado estar acondicionado numa célula de efusão. Muitos sistemas de crescimento de cristais têm essa característica, inclusive o MBE. Uma célula idealizada com características bem determinadas é conhecida como célula de Knudsen. Tais características são: (1) a condição isotérmica do sistema; (2) o diâmetro do orifício deve ser bem menor do que o livre caminho médio das moléculas evaporadas; (3) a superfície de evaporação dentro da célula deve ser grande em comparação ao orifício, (4) a pressão de equilíbrio dentro da célula é constante. Em uma célula de efusão de Knudsen ideal de orifício de área A_c a taxa de efusão é dada pela Equação 3.3 .

$$\Gamma_{ef} = \alpha \cdot 2.639 \cdot 10^{22} \frac{pA_c}{\sqrt{MT}} \quad (3.3)$$

Nas condições em que não haja reevaporação de moléculas de volta para a célula, como é o caso da maioria das situações de crescimentos por MBE, o fator introduzido por Knudsen pode ser igualado a 1 ($\alpha = 1$).

A distribuição angular do fluxo de moléculas oriundas de uma célula de Knudsen é dado por :

$$d\Gamma_{\theta} = \frac{\Gamma_{ef}}{\pi} \cdot \cos\theta \cdot d\omega \quad (3.4)$$

O elemento $d\omega$ representa o ângulo sólido, no qual o fluxo de moléculas oriundas da célula de Knudsen se propaga em direção ao substrato e θ é o ângulo formado pelo eixo de simetria da célula de Knudsen e o ângulo sólido, conforme é representado na Figura 3.1.

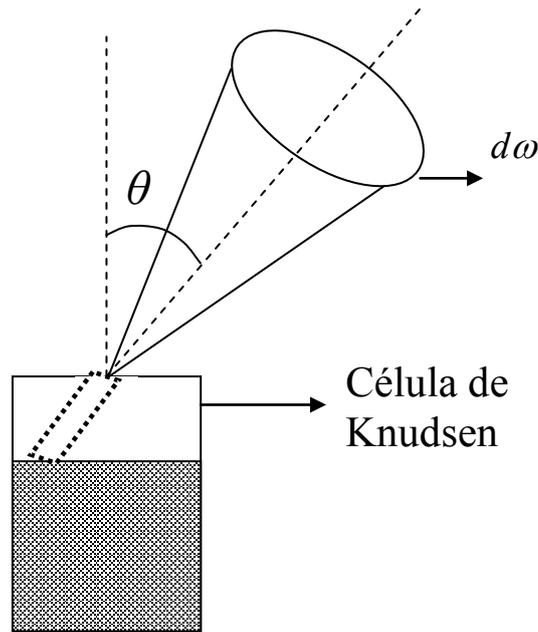


FIGURA 3.1 – Representação de uma célula de Knudsen, ilustrando o ângulo sólido $d\omega$ e o ângulo θ .

Substituindo a Equação 3.3 na Equação 3.4 e considerando um substrato de área infinitesimal dS frontal à célula, isto é $\theta = 0$, a uma distância γ do orifício da célula $dS = d\omega \gamma^2$, o fluxo molecular que atinge o substrato é dado pela equação 3.5.

$$J_{sub} \equiv \frac{d\Gamma_{\theta}}{dS} = \frac{\Gamma_{ef}}{\pi \cdot \gamma^2} = \frac{2,639 \times 10^{22} \cdot A_c}{\pi \cdot \gamma^2} \cdot \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad (3.5)$$

A partir da Equação 3.5 foi simulada uma situação de crescimento sobre um substrato quadrado e plano com dimensões hipotéticas de 60 cm de aresta sendo que $A_c = 1 \text{ mm}^2$ e $p = 1 \times 10^{-11} \text{ Torr}$ para o Te e outros compostos da família IV-VI. A temperatura da célula foi considerada constante a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ em todos os casos. O valor de $d_s = 0 \text{ cm}$ é o ponto central da aresta do substrato. Os resultados relatados na Figura 3.2 demonstram que no ponto central da amostra alinhado com o orifício da célula o número de partículas, átomos ou moléculas, por $\text{cm}^2 \text{ s}$ chegando ao alvo é máxima. Na medida em que se afasta do centro da amostra o valor de J_{sub} cai abruptamente. Outro ponto previsto pela equação é a variação de J_{sub} conforme a massa molar do material. Observa-se a queda no valor de J_{sub} na medida em que a massa molar do material aumenta.

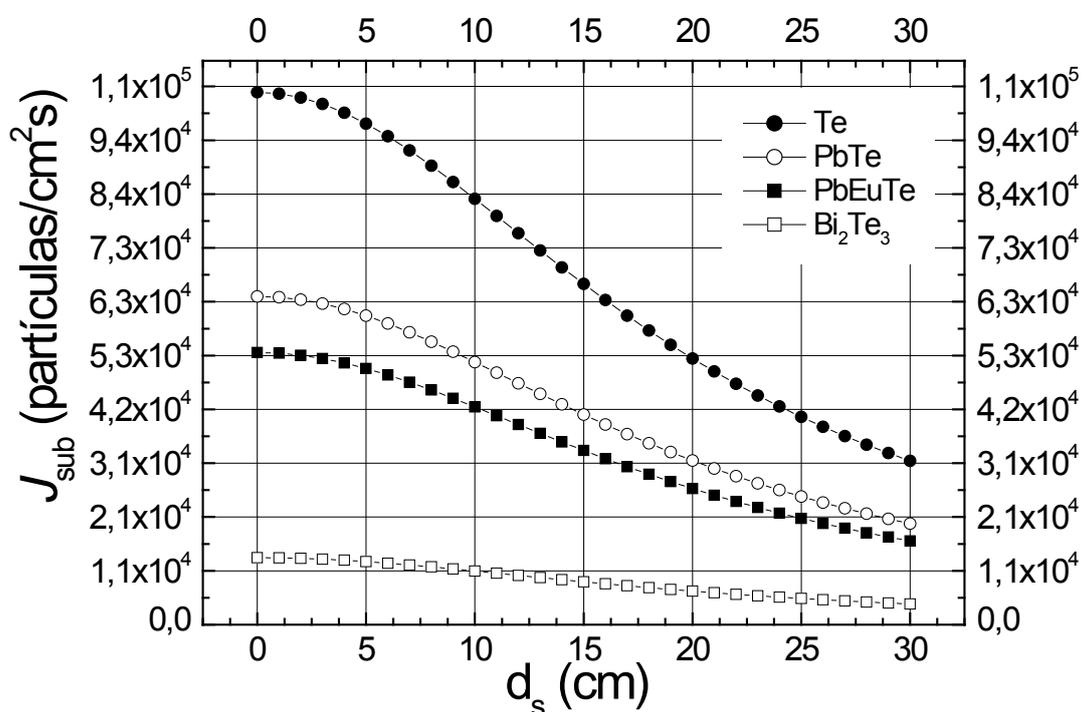


FIGURA 3.2 – Simulação da taxa de crescimento para um substrato plano e quadrado a partir do centro da aresta hipotética de 60cm para diferentes materiais.

Neste trabalho o substrato tem dimensões de aresta de cerca de 1,5 cm, representando uma variação insignificante na taxa de crescimento ao longo de suas dimensões. Além disso, na condição de crescimento real por MBE a amostra é colocada em rotação, numa posição estratégica em relação às células, prevenindo alterações de espessura. A Equação 3.5 é limitada ao descrever situações reais pois desconsidera muitas variáveis que influenciam no crescimento, a começar pela própria condição da célula de efusão que, na maioria das vezes, não segue as especificações de uma célula de Knudsen. Outros fatores como a quantidade de massa na célula, processos de difusão da molécula evaporada sobre o substrato, temperatura do substrato, entre outros devem ser considerados no tratamento de situações reais.

3.2 Sistema de crescimento epitaxial MBE para compostos IV-VI

Um sistema típico para o crescimento por epitaxia de feixe molecular é dotado de células de efusão dentro das quais são colocadas as substâncias de interesse. O aquecimento das células de efusão origina fluxos moleculares proporcionais à temperatura e pressão de vapor dos diferentes materiais. Cada célula atua como um canhão de moléculas, dispostas em distâncias uniformes em relação a um substrato alvo, sobre o qual os materiais das células são depositados epitaxialmente. Cada célula é dotada de um obturador, que permite iniciar ou interromper o fluxo molecular em frações de segundo. Através deste recurso é possível construir estruturas complexas, com diferentes materiais alternando-se ou com variações abruptas de concentração.

A estequiometria é estabelecida pela razão entre fluxos dos materiais oriundos de cada célula e controlado por medidores do tipo *Bayard-Alpert* que fornecem a pressão equivalente ao fluxo (BEP, *Beam equivalent pressure*) ou, de forma mais precisa, por osciladores de quartzo que informam diretamente a taxa de deposição. Estes equipamentos são estrategicamente dispostos no interior do sistema MBE, de forma a não interferir no fluxo molecular. A câmara principal de crescimento é mantida em ultra alto vácuo (UHV, *Ultra high vacuum*), de forma a garantir que o caminho livre médio das partículas evaporadas seja bem maior do que a distância entre as células e o substrato, para evitar a deposição de impurezas indesejadas nos filmes fabricados.

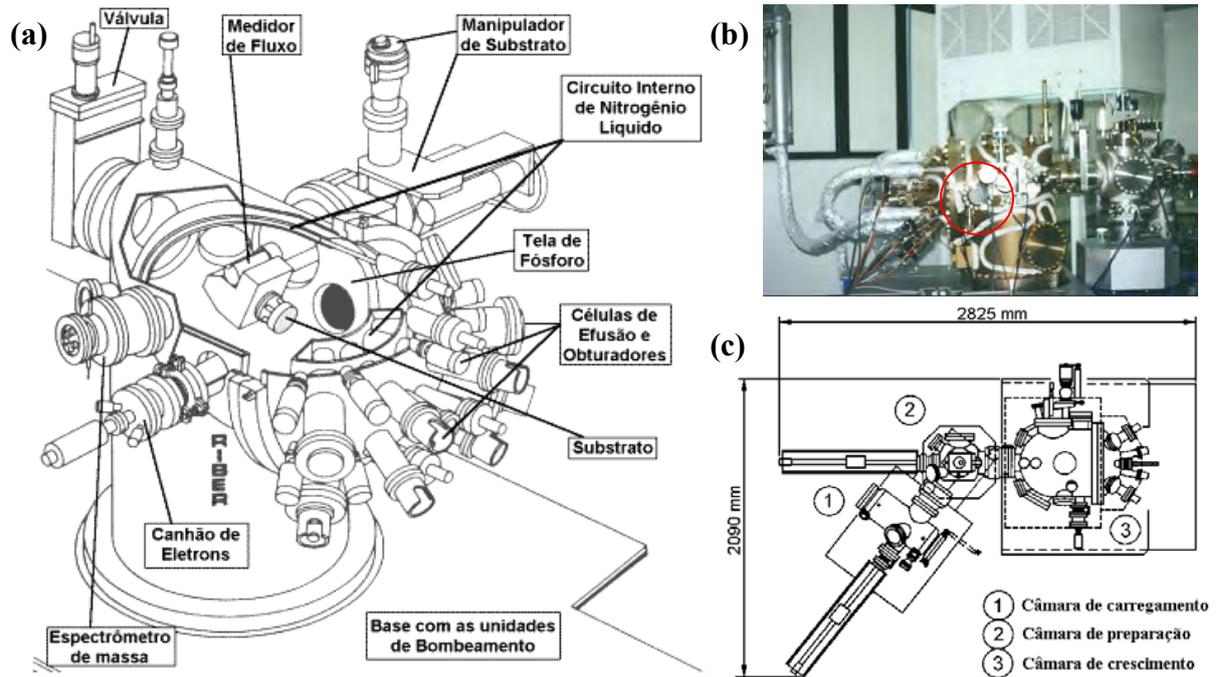


FIGURA 3.3 – (a) Representação da câmara de crescimento do sistema MBE. (b) Foto do sistema MBE RIBER 32P para o crescimento de compostos IV-VI. (c) Diagrama do sistema MBE visto de cima.

O diagrama do sistema MBE RIBER 32P, instalado no LAS/INPE, utilizado para o crescimento das amostras está mostrado na Figura 3.3. O painel (a) retrata a câmara principal do MBE com corte revelando o interior da câmara. A fotografia (b) mostra uma visão lateral do sistema MBE RIBER 32P. No painel (c) está um diagrama geral do sistema MBE constituído de três câmaras: (1) câmara para introdução de substratos e retirada de amostras que opera em alto vácuo, cerca de 10^{-6} Torr, mantido por uma bomba turbo molecular; (2) câmara de preparação de amostras destinada para limpeza do substrato (*pre-baking*) e para tratamentos térmicos nas amostras crescidas sob condições de UHV, 10^{-10} Torr, mantido por uma bomba iônica; (3) câmara principal destinada ao crescimento, mantida sob pressão da ordem de 10^{-11} Torr, através de um eficiente sistema de bombeamento, composto por uma bomba iônica e outra de sublimação de titânio, que operam simultaneamente, e de um circuito interno refrigerado por nitrogênio líquido, funcionando como armadilha para vapores residuais. Um segundo circuito de nitrogênio líquido envolve as células de efunção, proporcionando isolamento térmico entre elas.

Atualmente, este sistema MBE está equipado com oito células de efusão contendo as seguintes cargas sólidas: PbTe, SnTe, Te(1), Eu, Te(2), CaF₂, BaF₂ e Bi₂Te₃. As células podem operar isoladamente ou agrupadas conforme o objetivo do crescimento. Para tanto, é necessário o conhecimento da funcionalidade de cada material contido nas células individualmente e quando agrupados. A introdução da célula de Eu no sistema passou a permitir o crescimento de ligas semimagnéticas de compostos IV-VI, com európio. Além disso, como comentado no Capítulo 2, a introdução de Eu na liga de PbTe aumenta consideravelmente o *gap* do material, mesmo em pequenas concentrações, tornando possível a variação da energia do *gap* dos compostos IV-VI. A primeira célula de telúrio é geralmente utilizada para controle estequiométrico da liga de PbTe. O PbTe utilizado neste sistema é rico em Pb, conferindo predominância tipo-*n* aos portadores dos filmes quando apenas esta célula for usada. Na medida em que o filme é enriquecido com telúrio, a partir da célula Te(1), características tipo-*p* são introduzidas, conforme mostrado no diagrama de fase ilustrado na Figura 2.2. Além disso, a correta dosagem de telúrio melhora consideravelmente a qualidade cristalina de amostras tanto do tipo-*n* como do tipo-*p*. A segunda célula de Te é normalmente utilizada durante o crescimento de heteroestruturas envolvendo compostos com Eu e outras ligas ternárias. Conforme o ajuste da razão entre os fluxos de Eu e Te, é conferido características de nucleação em ilhas ou de crescimento camada a camada, na fabricação das ligas de PbEuTe. O Bi₂Te₃ é utilizado para a dopagem extrínseca tipo-*n*, tornando possível a obtenção de camadas com altas concentrações de elétrons. As células de CaF₂ e BaF₂ são utilizadas no crescimento de camadas intermediárias, para a aproximação dos parâmetros de rede e coeficiente de dilatação térmica dos materiais IV-VI, quando crescidos sobre substratos de silício.

O substrato utilizado nos crescimentos epitaxiais deste trabalho foi o BaF₂. Springholz (1993) aponta as principais características necessárias que qualificam um substrato para ser utilizado em crescimentos epitaxiais. São eles: (1) estabilidade térmica nas temperaturas de crescimento; (2) proximidade entre os parâmetros de rede do substrato e camada epitaxial; (3) proximidade entre os coeficientes de dilatação térmica do substrato e camada epitaxial e (4) alta qualidade cristalina do substrato. Todos estes

fatores são observados em substratos de BaF₂ e este material é correntemente utilizado em crescimentos de compostos IV-VI.

Este sistema MBE possui ainda um espectrômetro de massa, do tipo quadrupolo, para análise de gases residuais até 200 u.m.a. e um sistema para difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante (RHEED, *Reflection high energy electron diffraction*) de 12 keV, para análise *in situ* dos crescimentos, equipado com câmara de vídeo, para a digitalização dos padrões de RHEED, para posterior análise.

3.3 Difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante – RHEED

Na técnica RHEED, um feixe de elétrons de alta energia (10 – 50 keV) incide em ângulo rasante, $< 3^\circ$, sobre a superfície da amostra e é espalhado sobre uma tela fluorescente de fósforo. Devido à bidimensionalidade da superfície, os pontos da rede recíproca se transformam em bastões, e os padrões RHEED na tela podem ser entendidos como a interseção destes bastões com a superfície da esfera de Ewald, de raio determinado pelo módulo do vetor de onda dos elétrons incidentes.

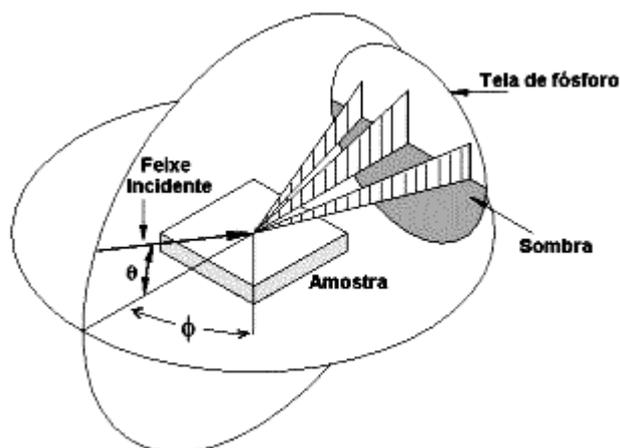


FIGURA 3.4 - Esquematização da geometria de monitoramento com RHEED.

A Figura 3.4 ilustra a geometria de monitoramento a partir da técnica RHEED. A geometria rasante, a alta sensibilidade à superfície e a compatibilidade ao UHV fizeram da técnica RHEED uma ferramenta amplamente utilizada na investigação *in situ* dos aspectos morfológicos do crescimento epitaxial MBE. Através dos padrões RHEED

obtidos, o modo, a qualidade do crescimento e a reconstrução da superfície podem ser determinados.

3.3.1 Construção de Ewald para o RHEED

A construção de Ewald fornece uma interpretação geométrica dos padrões de difração de RHEED, visualizados na tela de fósforo do sistema MBE. A geometria é desenvolvida considerando o espalhamento elástico dos elétrons, após interagirem com a superfície da amostra. O cumprimento desta condição estabelece que os vetores de onda incidente (k_i) e difratado (k) sejam iguais em módulo. A consequência é que os extremos dos vetores de onda dos feixes incidente e difratado encontram-se sobre uma superfície esférica imaginária denominada esfera de Ewald, cujo raio, medido a partir da origem no ponto de interseção entre o vetor de onda e amostra, é k_i . A Figura 3.5 esquematiza um padrão de RHEED projetado na tela de fósforo segundo a construção de Ewald.

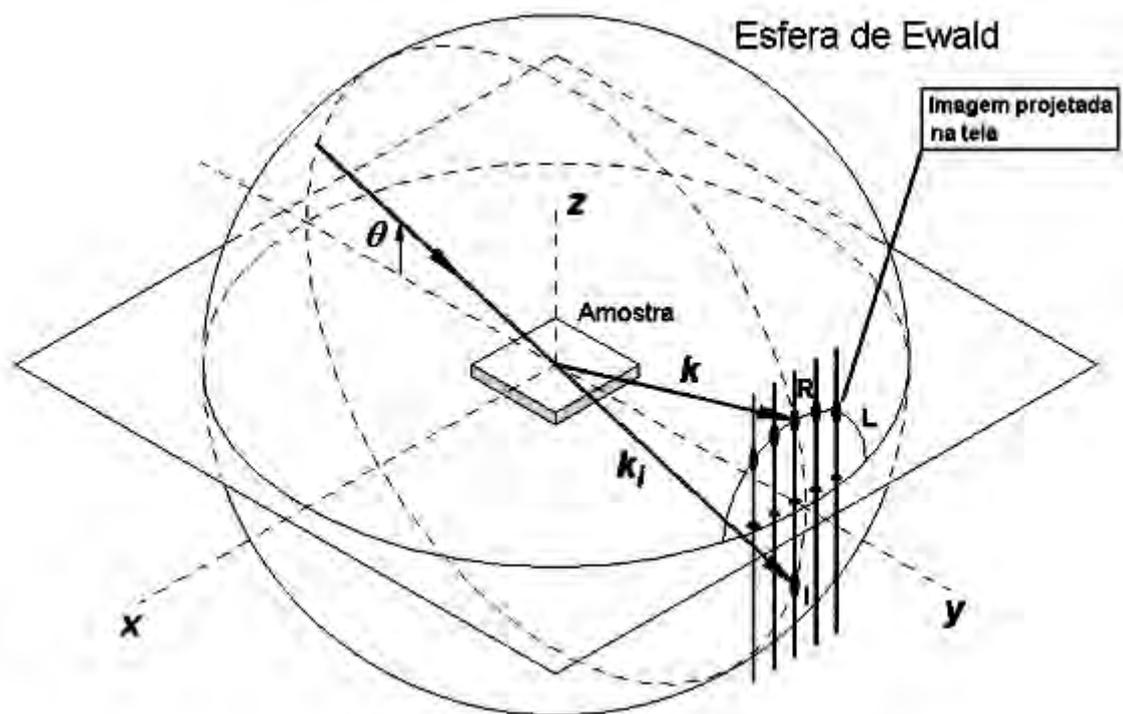


FIGURA 3.5 - Construção de Ewald ilustrando a imagem vista na tela fluorescente do RHEED.

A partir da Figura 3.5, percebe-se que os pontos representados da tela fluorescente são intersecções entre a esfera de Ewald e o vetor da rede recíproca, \mathbf{G} , degenerado na direção \mathbf{z} . A intersecção é devida a condição de interferência construtiva, que estabelece $\mathbf{G} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}$. As intersecções entre a esfera de Ewald e a rede recíproca delineiam semicírculos conhecidos como zonas de Laue. Na Figura 3.5 está representada somente a primeira zona de Laue \mathbf{L} , na qual está contido o ponto de reflexão especular \mathbf{R} . Existirão tantas zonas de Laue quantas forem as intersecções entre a rede recíproca e a esfera de Ewald.

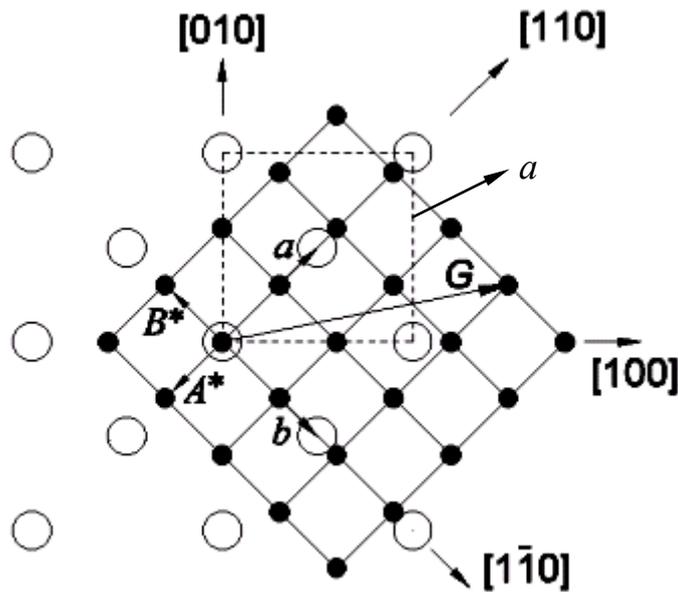


FIGURA 3.6 – Representação da rede direta FCC (círculos abertos) e sua respectiva rede recíproca (pontos sólidos) para o PbTe no plano (100). \mathbf{a} e \mathbf{b} são os vetores primitivos da rede direta, enquanto os pontos da rede recíproca são gerados por $\mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^*$.

Analisando uma situação em que o material submetido ao feixe de elétrons seja o PbTe cuja constante de rede FCC é $a = 6,460 \text{ \AA}$. Se o material cresce na direção $[111]$ o plano de interação com o feixe de elétrons é perpendicular à direção de crescimento e é, portanto, o plano (100). A interação feixe-amostra predominantemente superficial, direções \mathbf{x} e \mathbf{y} , dá origem à degenerescência da rede recíproca na direção \mathbf{z} . Os vetores da rede recíproca relativa à superfície da amostra são descritos por:

$$\mathbf{A}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{n}}{A} \quad (3.6)$$

$$\mathbf{B}^* = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}}{A} \quad (3.7)$$

onde,

\mathbf{a} e \mathbf{b} são os vetores da rede direta do plano (100), A é a área da célula unitária deste plano dada por $A = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{n}$, e \mathbf{n} é o vetor unitário perpendicular a este plano, conforme a representação mostrada na Figura 3.6.

No plano (100) tem-se que, para o PbTe, $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 4,569 \text{ \AA}$ enquanto $|\mathbf{A}^*| = |\mathbf{B}^*| = 1,375 \text{ \AA}^{-1}$. Para comparar as dimensões dos vetores da rede recíproca com o raio da esfera de Ewald é necessário determinar o módulo do vetor de onda $k_i = 2\pi/\lambda$. A Equação 3.8 relaciona o comprimento de onda de de Broglie associado aos elétrons acelerados por uma voltagem V , considerando as correções relativísticas (SPRINGHOLZ, 1993; HERMAN; SITTE, 1989).

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{(V + 2m_0c^2)}} \approx \frac{12,247}{\sqrt{(1 + 10^{-6})}} = \frac{2\pi}{|k_i|} \quad (3.8)$$

Considerando uma energia do RHEED de 12kV, equivalente ao encontrado no sistema MBE utilizado neste trabalho, a Equação 3.8 determina um comprimento de onda de 0,112 \AA e módulo do vetor de onda $|k_i| = 56 \text{ \AA}^{-1}$ para o feixe incidente. Portanto, a esfera de Ewald pode ser interseccionada diversas vezes por uma rede recíproca degenerada na direção \mathbf{z} , com dimensões de $1,375 \text{ \AA}^{-1}$, de forma a configurar diferentes zonas de Laue.

Como ilustrado na Figura 3.7, para uma superfície idealmente plana o padrão de RHEED aparece como pontos em semicírculos, respectivos a cada zona de Laue. Pequenos degraus fazem com que os padrões reais de RHEED, na tela fluorescente apareçam alongados, diferindo dos pontos bem definidos esperados numa condição ideal. O alongamento é também consequência da dispersão de energia do feixe de elétrons, conferindo uma certa espessura à esfera de Ewald. Em uma superfície rugosa, característica de uma nucleação em ilhas, também denominado tridimensional, o feixe

de elétrons passa a ser predominantemente transmitido, fazendo com que pontos fixos apareçam na tela e as zonas de Laue sejam descaracterizadas. Defeitos na rede cristalina, rugosidades e outros tipos de desordem comuns em materiais reais, também conferem um alargamento do feixe projetado na tela de fósforo. No caso do material ser policristalino, o padrão de RHEED mostra-se somente com semicírculos, que não se alteram em diferentes azimutes.

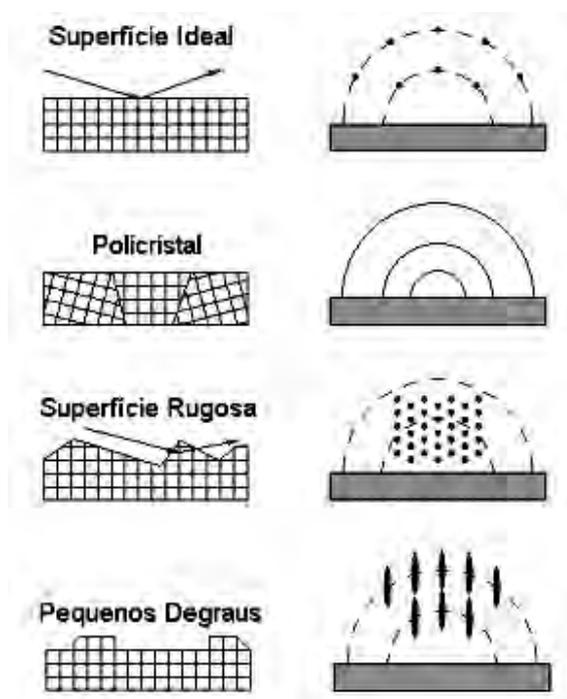


FIGURA 3.7 – Padrões de RHEED observados na tela fluorescente do sistema MBE, modificados conforme a estrutura superficial da amostra.
 FONTE: Springholz (1993).

O sistema de RHEED do MBE utilizado neste trabalho é composto por um canhão de elétrons de 12 keV, pelo programa RHEED *Vision plus 32*, para gerenciamento dos padrões coletados a partir de uma câmera CCD 16 mm, com ótica analógica PENTAX, e um vídeo cassete *Panasonic*, para gravação e análise posterior dos padrões. A partir dos padrões de RHEED, o operador pode identificar o modo de crescimento da amostra no sistema MBE, avaliando e modificando os parâmetros envolvidos de forma a se

alcançar os objetivos. No caso específico deste trabalho, pretende-se fabricar amostras com pequenos degraus, para a formação de interfaces abruptas entre camadas de diferentes materiais. Aliado aos padrões de RHEED é importante para o operador conhecer os diferentes modos de crescimento epitaxial na sua tomada de decisão.

3.3.2 Modos de crescimento

Os modos de crescimentos estão associados à intensidade da interação entre as próprias moléculas das camadas epitaxiais e entre as moléculas depositadas e o substrato. No modo conhecido como Frank-van der Merwe a ligação atômica entre o filme e o substrato supera a ligação entre os átomos do filme. Desta forma, no início da deposição, à medida que o feixe molecular atinge o substrato, a energia de ligação preferencial filme-substrato faz com que as moléculas preencham uma camada antes de formarem a camada seguinte. Esta característica faz com que este crescimento seja também conhecido como modo camada a camada. Este modo de crescimento é ideal para a construção de heteroestruturas devido à uniformidade da superfície. Normalmente, este modo de crescimento está associado a temperaturas de substrato que possibilitam elevados tempos de migração superficial de partículas adsorvidas, sem que haja dessorção significativa. No caso em que a interação filme-filme suplanta a interação filme-substrato, a condensação das moléculas adsorvidas ao substrato tende a formar ilhas que funcionam como sítios de nucleação para as novas moléculas que chegam. Este modo é conhecido como Volmer-Weber ou modo em ilhas. Este regime está associado a temperaturas de substrato que proporcionam baixa migração molecular em relação ao número de moléculas adsorvidas. O modo de crescimento Volmer-Weber é característico nos sais de chumbo, quando inicialmente depositados sobre BaF₂ (111). O modo Stranski-Krastanov, ou modo camada e ilha, é intermediário aos dois modos apresentados anteriormente. Inicialmente algumas monocamadas são formadas para depois haver a formação de ilhas. É um regime muito aplicado à construção de pontos quânticos. Através do monitoramento com o RHEED os modos de crescimento podem ser identificados e outros parâmetros a respeito da dinâmica de crescimento podem ser extraídos. Um destes parâmetros é a taxa de crescimento obtida através das oscilações de RHEED.

3.3.3 Oscilações RHEED

A intensidade do feixe projetado na tela fluorescente após ser refletido na amostra varia conforme o espalhamento difuso dos elétrons devido ao grau de desordem, atingindo um mínimo quando a superfície está preenchida pela metade. A Figura 3.8 ilustra este comportamento. Após a deposição de mais da metade de uma monocamada, a ordenação começa a aumentar durante a coalescência, e a intensidade do feixe especular aumenta. Ao término do preenchimento desta monocamada, a superfície se torna lisa novamente, fazendo com que a intensidade do feixe refletido especular retorne ao seu valor máximo. Este comportamento oscilatório é uma manifestação do modo de crescimento bidimensional chamado camada a camada.

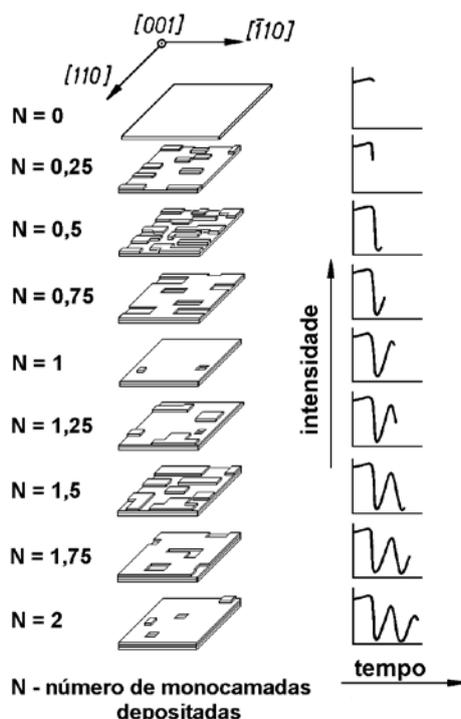


FIGURA 3.8 - Representação do modo de crescimento camada a camada, mostrando a variação da intensidade RHEED em função do preenchimento das monocamadas.

O amortecimento da oscilação é causado pelo fato de que, na realidade, o crescimento de uma camada consecutiva começa antes que a camada de baixo seja completada. Como uma oscilação de RHEED corresponde exatamente ao crescimento de uma monocamada, elas podem ser utilizadas na determinação tanto da taxa de crescimento de filmes, quanto da espessura do filme, com resolução de monocamada.

A Figura 3.9 mostra uma típica oscilação de RHEED medida durante o crescimento MBE, de uma camada de PbTe sobre BaF₂. Tais medidas podem ser extraídas a partir de padrões previamente gravados ou no momento da aquisição. O padrão de RHEED é filmado e exibido num monitor de computador. A partir de programas específicos um dos pontos, geralmente o de reflexão especular, é selecionado e sua intensidade é monitorada ao longo do tempo de deposição. Múltiplos pontos podem ser monitorados simultaneamente conforme o interesse. A partir do padrão exemplificado na Figura 3.9, a taxa de crescimento do filme pode ser determinada, segundo o procedimento demonstrado a seguir.

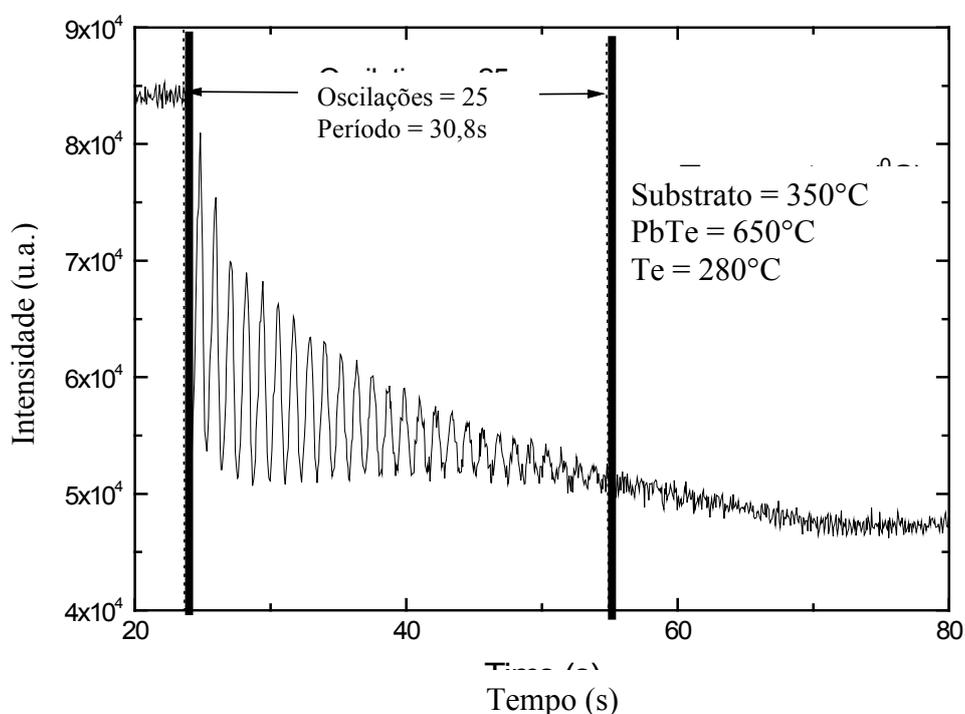


FIGURA 3.9 - Oscilações de RHEED num filme de PbTe com temperaturas de substrato, célula de PbTe e célula de Te respectivamente de 350, 650 e 280 °C.

FONTE: Anjos *et al.* (2001).

O primeiro parâmetro a ser determinado, para o cálculo da taxa de deposição, é a espessura da monocamada na direção de crescimento. Os compostos das famílias IV-VI sobre BaF₂ [111], crescem na mesma direção.

A fórmula que relaciona a distância interplanar em função do parâmetro rede para um cristal cúbico é:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (3.9)$$

onde,

h , k e l são os índices de Miller; d a distância interplanar e a o parâmetro de rede do material.

Assim, como $a = 6,460 \text{ \AA}$ para o PbTe, uma monocamada na direção [111] corresponde a $3,73 \text{ \AA}$. Pelo gráfico da Figura 3.9 temos 24 oscilações num intervalo de tempo correspondente a 30 s. Como uma oscilação corresponde a uma monocamada crescida, a taxa de crescimento para esta camada de PbTe é $\Gamma = 2,29 \text{ \AA/s}$. Além da determinação da taxa de crescimento, as oscilações de RHEED podem ser utilizadas em estudos da dinâmica de crescimento (ANJOS *et al.*, 2001).

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O LAS/INPE conta com uma série de equipamentos, possibilitando a caracterização de amostras quanto as suas propriedades estruturais, elétricas e óticas. Primeiramente será apresentada a espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier transform infrared spectroscopy*). Este tópico apresenta os princípios de medição de espessura de filmes finos e a determinação do *gap* de materiais IV-VI. Alguns exemplos são apresentados, assim como as características do equipamento utilizado. O segundo tópico aborda o efeito Hall, seus princípios básicos, o método de Van der Pauw e o sistema de medição. A caracterização por medidas de efeito Hall forneceu informações sobre as propriedades elétricas dos filmes, orientando os parâmetros de crescimento e níveis mais apropriados de dopagem. Em seguida, é apresentada a difração de raios X de alta resolução. São discutidas as características da alta resolução, o difratômetro e suas respectivas configurações. O último tópico deste capítulo aborda as medidas de corrente por tensão.

4.1 Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier

A espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier é tradicionalmente usada para a caracterização ótica em compostos IV-VI, que possuem o *gap* de energia estreito. Os espectros de transmissão e/ou reflexão são normalmente utilizados para a determinação da espessura em camadas epitaxiais simples destes materiais. O valor da espessura das camadas é um parâmetro utilizado durante o cálculo das medidas de resistividade e efeito Hall e na determinação da taxa de crescimento do filme. Os espectros de transmissão foram medidos para a determinação da espessura. Como a amostra tem que ser processada após a determinação da sua espessura, a técnica de espectroscopia de Fourier se mostrou vantajosa por ser uma técnica de medida não destrutiva.

A espessura W do filme é determinada através da separação em número de onda, Δk , entre m mínimos, ou máximos, das franjas de interferência observadas no espectro de reflexão, conhecendo-se o índice de refração n_r do material no comprimento de onda utilizado na medida. θ é o ângulo do feixe incidente em relação à normal da superfície da amostra. A espessura é calculada pelo próprio sistema, bastando fornecer o índice de refração do material, o ângulo, os números de onda da primeira e da última franja e o número de franjas. A espessura é então determinada através da seguinte relação:

$$W = \frac{m}{2\Delta k \sqrt{n_r^2 - \sin^2 \theta}} \quad (4.1)$$

A espectroscopia infravermelha também é utilizada para a determinação das transições óticas entre níveis quantizados nas bandas de valência e condução do material constituinte do poço nas heteroestruturas de compostos IV-VI, a partir dos degraus de absorção observados nos espectros de transmissão (ISHIDA *et al.*, 1987; YUAN *et al.*, 1994; ABRAMOF *et al.*, 2001; WU *et al.*, 2001). Neste trabalho, os espectros medidos em camadas simples nos compostos IV-VI foram usados para determinar o *gap* do filme. O *gap* direto dos compostos IV-VI (SPRINGHOLZ, 1993) faz com que o ponto onde o espectro de transmissão cai abruptamente para zero corresponda ao valor do *gap* do material. A partir do valor da energia do *gap*, em milieletronsvolts, a concentração de európio pode ser determinada na liga de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ a partir da seguinte relação para temperaturas medidas em kelvin, (YUAN *et al.*, 1997):

$$E_g = 189,7 + 0,48 \left(\frac{T^2}{T + 29} \right) (1 - 7,56x) + 4480x \quad (4.2)$$

A Figura 4.1 mostra dois espectros medidos por FTIR a 300 K, em amostras de PbTe e PbEuTe. As diferenças entre os pontos de extinção dos espectros são nítidas. Em número de onda, o espectro de PbTe cai para zero aproximadamente em 2700 cm^{-1} enquanto o PbEuTe cai próximo de 4000 cm^{-1} .

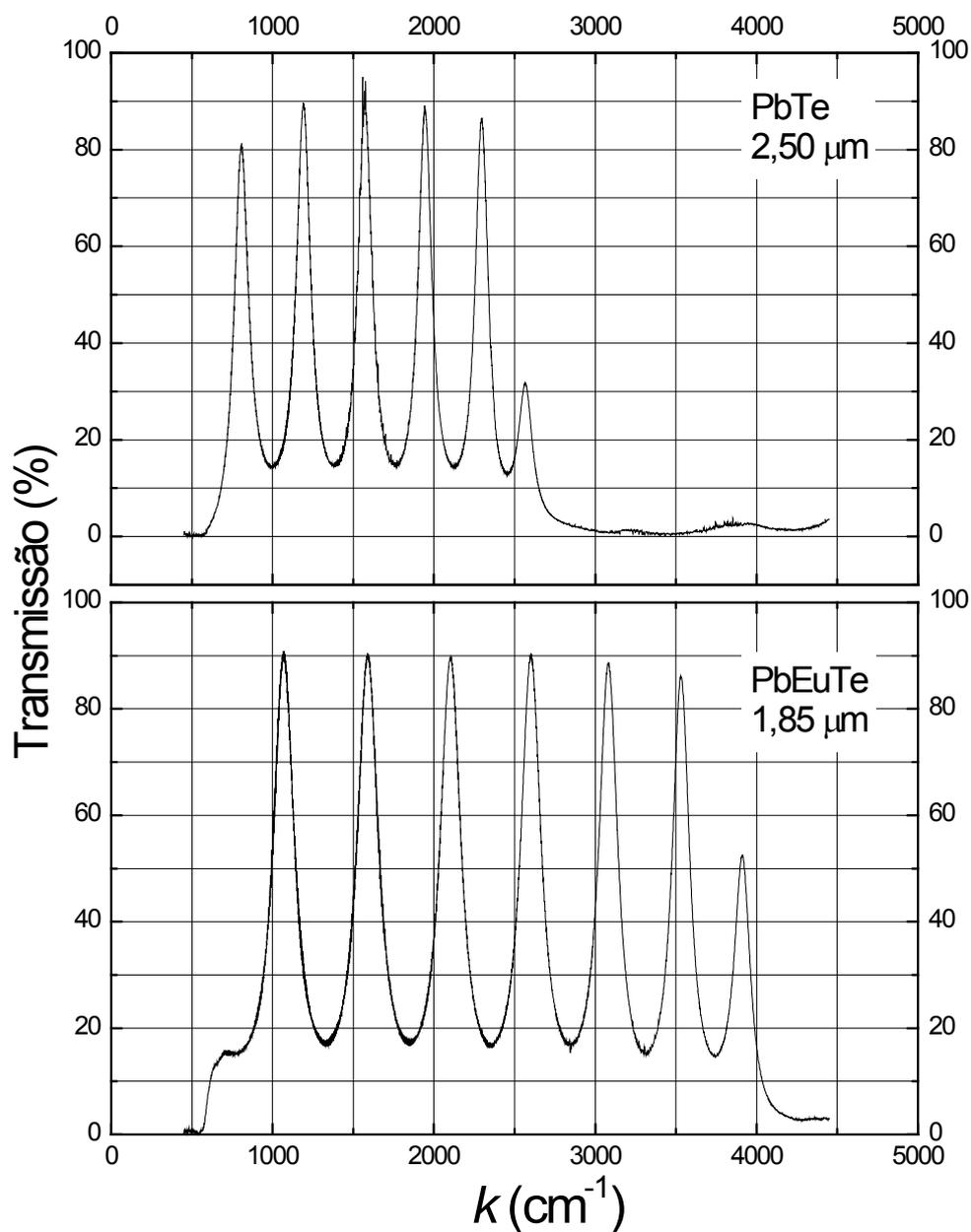


FIGURA 4.1 – Espectros de transmissão FTIR medidos em amostras de PbTe (gráfico superior) e PbEuTe (gráfico inferior) a 300 K.

As medidas de transmissão foram feitas em um espectrofotômetro de transformada de Fourier, *Perkin Elmer - FTIR 1600*, entre 450 e 4500 cm⁻¹. Este equipamento possui o acessório de refletância especular de ângulo variável, no entanto todas as medidas de transmitância foram realizadas em incidência normal à superfície da amostra, $\theta = 0^\circ$.

4.2 Efeito Hall

Neste trabalho, as propriedades elétricas de amostras de referência foram caracterizadas por medidas de resistividade e efeito Hall em diferentes temperaturas. O conhecimento da concentração de portadores, resistividade e mobilidade das amostras de referência possibilitam o ajuste dos fluxos do crescimento seguinte, de forma que as multicamadas contenham as propriedades elétricas adequadas a sua aplicação. Tais medidas foram realizadas também no estudo de dopagem com bismuto. Neste caso, medidas em função da temperatura foram realizadas em amostras com diferentes graus de dopagem. Os resultados permitiram indicar a condição mais adequada para fabricação de amostras de barreira dupla de PbTe/PbEuTe.

4.2.1 Princípios básicos

A Figura 4.2(a) representa uma amostra submetida a um campo magnético de intensidade B aplicado na direção z com um fluxo de cargas j na direção x . As cargas submetidas ao campo magnético sofrem deflexão pela ação da força de Lorentz, Figura 4.2(b), levando ao acúmulo de cargas nas laterais da amostra. O acúmulo de cargas acontece até que o equilíbrio seja estabelecido através da formação de um campo elétrico interno de intensidade E na direção y que contrapõe a força de Lorentz, Figura 4.2(c). Neste ponto o fluxo de cargas continua somente na direção x .

A força de Lorentz é determinada pela relação:

$$\mathbf{F} = e \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.3)$$

onde,

e é a carga do elétron, v é a velocidade dos elétrons e \mathbf{B} é o campo magnético aplicado.

Na condição colocada na Figura 4.2, a força de Lorentz resultante pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{F} = F_y = e v_x B_z \quad (4.4)$$

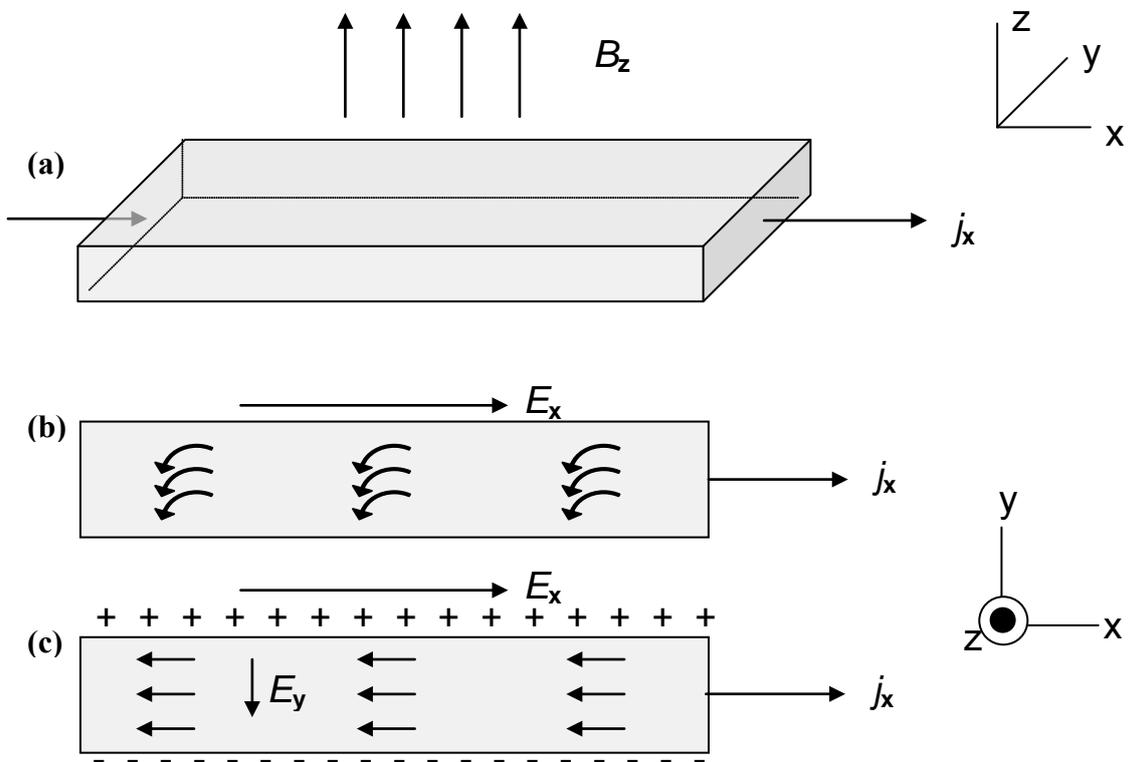


FIGURA 4.2 – Diagrama esquemático de uma amostra nas condições de medida de efeito Hall: (a) visão obliqua da amostra submetida a um campo magnético B_z e uma corrente j_x . (b) tomada superior destacando o processo de deflexão de cargas, e (c) situação de equilíbrio com cargas totalmente defletidas.

Atingida a condição de equilíbrio no sistema, o campo elétrico interno gerado devido ao rearranjo das cargas, atua com uma força eE_y de mesma intensidade da força de Lorentz e com sentido contrário. Desta forma as forças atuantes na condição de equilíbrio podem ser escritas como:

$$eE_y = ev_x B_z \quad (4.5)$$

Simplificando chega-se a:

$$E_y = v_x B_z \quad (4.6)$$

O campo E_y é denominado campo Hall.

O coeficiente Hall R_H é definido pela seguinte relação:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} \quad (4.7)$$

onde,

E_y é o campo Hall definido na Equação 4.6, B_z é o campo magnético na direção z sob o qual a amostra é submetida e J_x é a densidade de corrente na direção x dada por:

$$J_x = -e v_x n \quad (4.8)$$

onde n é a concentração de cargas por unidade de volume da amostra.

Deste modo, substituindo os valores de J_x e E_y na equação 4.7, o coeficiente Hall pode ser reescrito da seguinte forma:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (4.9)$$

Se o $R_H < 0$ os portadores majoritários são do tipo n , elétrons, e se o $R_H > 0$ os portadores majoritários são do tipo p , buracos.

4.2.2 Método de Van der Pauw

O método de medição por efeito Hall na configuração proposta por Van der Pauw permite medidas em amostras com diferentes formatos, desde que estes obedecem à condição de ter espessura homogênea e de ser simplesmente conexa, isto é, sem buracos, e possuir a distância entre os contatos bem maior do que a espessura do filme.

A partir da geometria representada pela Figura 4.3, a resistividade é calculada passando-se corrente do terminal 3 para o 2 e medindo-se a voltagem entre os terminais opostos, 4 e 1.

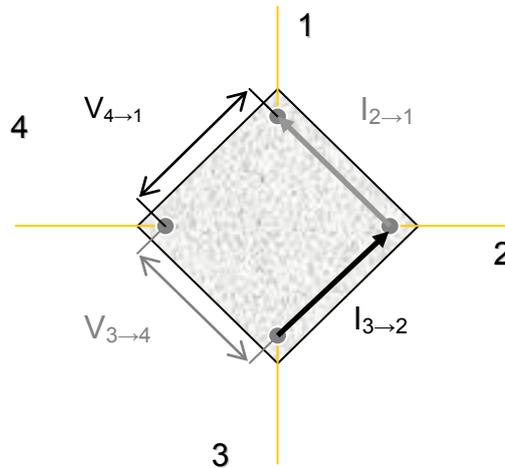


FIGURA 4.3 – Esquema da geometria Van der Pauw para medidas de resistividade.

Da mesma forma, passa-se corrente do terminal 2 para o 1 e mede-se a voltagem entre 3 e 4. Dessas medidas, extrai-se dois parâmetros de resistência dados pelas seguintes equações:

$$R_4 = \frac{V_{4 \rightarrow 1}}{I_{3 \rightarrow 2}} \quad (4.10)$$

$$R_2 = \frac{V_{3 \rightarrow 4}}{I_{2 \rightarrow 1}} \quad (4.11)$$

A resistividade é então determinada pela equação:

$$\rho = f(Q) \left(\frac{\pi W}{\ln 2} \right) \frac{R_2 + R_4}{2} \quad (4.12)$$

onde W é a espessura da amostra em cm.

A função adimensional $f(Q)$, conhecida como função de Van de Pauw, depende da geometria da amostra e da distribuição dos contatos, e é dada por:

$$\frac{(Q-1)}{(Q+1)} = \frac{f}{\ln 2} \arccos \left(\frac{1}{2} e^{\ln 2 / f} \right) \quad (4.13)$$

onde,

$$Q = \frac{R_2}{R_4} \quad (4.14)$$

A determinação do coeficiente Hall na geometria Van der Pauw é realizada passando corrente entre terminais opostos e medindo o potencial entre os contatos transversais à corrente, conforme ilustra a Figura 4.4.

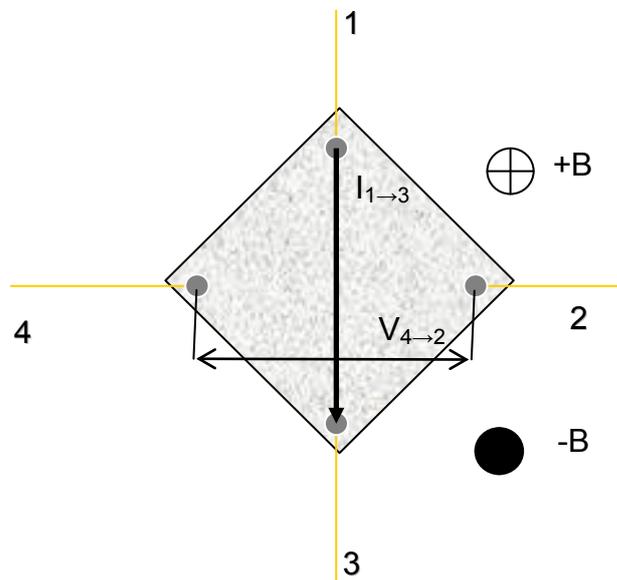


FIGURA 4.4 – Configuração da passagem de corrente e medição de tensão na geometria Van der Pauw para determinação do coeficiente Hall.

As medições são realizadas sob a ação de um campo magnético. Primeiramente a medida é realizada com o campo magnético no sentido indicado como $+B$, do qual é extraído o parâmetro R_1^+ :

$$R_1^+ = \frac{V_{4 \to 2}}{I_{1 \to 3}} \quad (4.15)$$

e em seguida o campo magnético é invertido, $-B$, e extrai-se o parâmetro R_1^- :

$$R_1^- = \frac{V_{4 \rightarrow 2}}{I_{1 \rightarrow 3}} \quad (4.16)$$

Desta forma o coeficiente Hall é determinado por:

$$R_H = \left(\frac{10^8 W}{B} \right) \left(\frac{R_1^+ - R_1^-}{2} \right) \quad (4.17)$$

onde,

B é a intensidade do campo magnético em Gauss e W a espessura da amostra em cm.

A mobilidade Hall é determinada pela relação:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (4.18)$$

Portanto, a partir de medidas de efeito Hall extrai-se os valores da concentração de portadores, resistividade e mobilidade das amostras. Normalmente, tanto para a resistividade quanto para o coeficiente Hall, é feita uma média entre as medidas nos diversos contatos para a corrente fluindo nos dois sentidos.

4.2.3 Sistema de medição de resistividade e efeito Hall

O sistema de medição de resistividade e efeito Hall utilizado, Figura 4.5, é formado por um sistema Keithley totalmente conectado com um microcomputador pela interface IEEE-488. Ele é constituído de uma fonte programável de corrente 228A, uma placa de efeito Hall 7065, inserida no sistema de chaveamento 7001, um multímetro digital DMM 199/1992 e um picoamperímetro 485. A carta de efeito Hall modelo 7065 contém amplificadores DC sensíveis e todo o chaveamento necessário para se fazer medições de resistividade e efeito Hall em amostras de alta ou baixa resistividade.



FIGURA 4.5 – Sistema de medição de resistividade e efeito Hall dependente com a temperatura.

O campo magnético para as medidas Hall é fornecido pelo eletroímã *Walker Scientific HV4W* e sua fonte de potência *HS525 25 A-50V DC*, possibilitando a aplicação de um campo magnético de 7200 Gauss e corrente de 20 A.

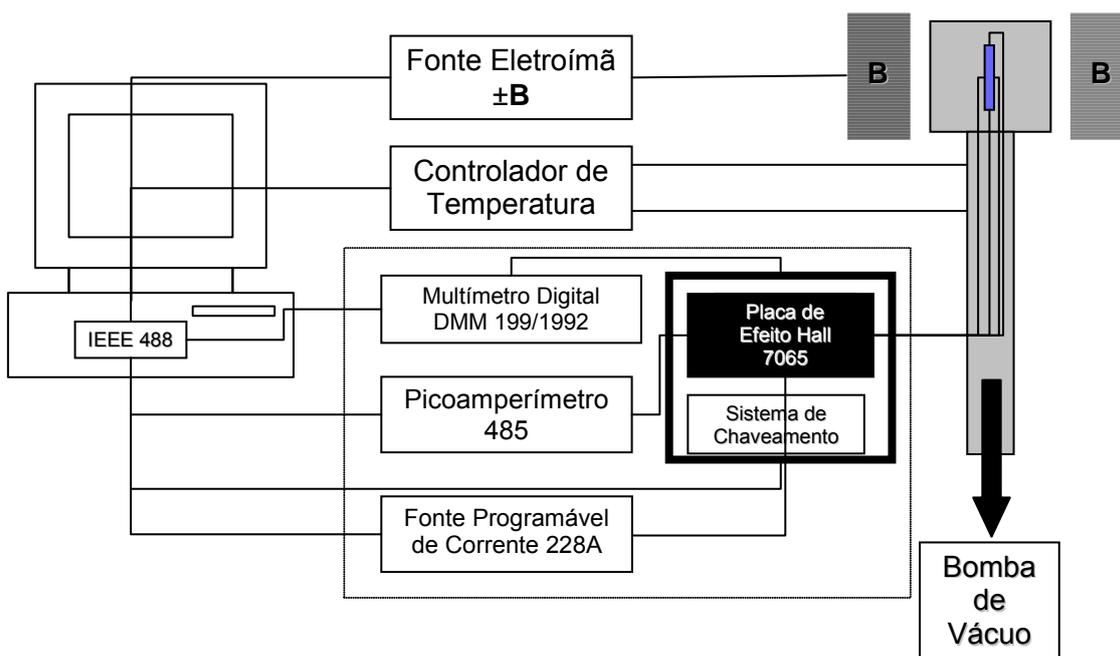


FIGURA 4.6 – Diagrama do sistema de medição de resistividade e efeito Hall.

No caso de se realizar medições somente à temperatura ambiente e a 77 K, a amostra é montada em um porta-substrato especial e é inserido em um reservatório que permite a inserção de Nitrogênio líquido. Para medições dependentes com a temperatura, a amostra é montada no criostato *Displex Air Products*, modelo *CSA-202*, de circuito

fechado de He, equipado com controlador PID com sintonia automática e interface IEEE-488 *Lakeshore 303 Autotune*, que permite realizar medições entre 10 e 450 K. O diagrama dos sistema de medições de efeito Hall e resistividade é mostrado na Figura 4.6.

O programa desenvolvido no LAS/INPE em linguagem objeto *Visual Basic* controla automaticamente todas as medidas, além de fornecer as propriedades elétricas, ou seja, resistividade, concentração de portadores e mobilidade Hall em função da temperatura

4.3 Difração de raios X de alta resolução

A difração de raios X é uma técnica de caracterização não destrutiva amplamente utilizada na caracterização de amostras poli ou monocristalinas. A radiação de raios X tem comprimentos de onda compatíveis com o parâmetro de rede de materiais cristalinos. Desta forma, um feixe de raios X colimado ao incidir em um material cristalino será difratado pelo arranjo periódico de átomos. A diferença de caminho ótico entre os feixes difratados resultará em interferências destrutivas e construtivas conforme o ângulo de incidência do feixe, o comprimento de onda da radiação e a distância interplanar do material irradiado. A Lei de Bragg estabelece de forma simples a relação entre estas variáveis, descrevendo o comportamento dos feixes difratados por um cristal. A lei de Bragg supõe a reflexão especular por variados planos do cristal de partes da radiação incidente e sem perdas de energia na interação, e é dada por:

$$2d \cdot \text{sen}\Theta = n_i \lambda \quad (4.19)$$

onde,

d é a distância interplanar no cristal, Θ é o ângulo entre o vetor de onda incidente e os planos cristalinos da amostra, n_i é um número inteiro, indicando haver interferência construtiva sempre que a diferença entre feixes difratados por diferentes planos forem múltiplos de λ , que é o comprimento de onda da radiação incidente. A distância interplanar d relaciona-se com o parâmetro de rede a de um cristal cúbico através da Equação 3.9.

A lei de difração de Bragg na forma diferencial é escrita como $\Delta d/d - \Delta\Theta/\tan\Theta = \Delta\lambda/\lambda$. Esta equação permite observar que para se resolver variações nos parâmetros de rede $\Delta d/d$ da ordem de 10^{-5} , o feixe de raios X incidente deve possuir tanto uma divergência $\Delta\Theta$ quanto variações no comprimento de onda $\Delta\lambda/\lambda$ também da ordem de 10^{-5} . O processamento de materiais cristalinos, com técnicas como epitaxia, difusão atômica ou implantação iônica, produz variações na distância interplanar $\Delta d/d$ na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} . Os difratômetros padrões de raios X não oferecem esta resolução.

A radiação emitida por um tubo de raios X apresenta um espectro relativamente largo, constituído de uma radiação de fundo em cima da qual um número de linhas é superposto, denominado radiação característica. No caso de um alvo de cobre, mesmo separando o pico $\text{CuK}\alpha_1$ do $\text{CuK}\alpha_2$ por meio de um colimador estreito, a largura de linha característica da radiação $\text{CuK}\alpha_1$ é relativamente larga, apresentando $\Delta\lambda/\lambda = 3 \times 10^{-4}$. A divergência do feixe de raios X emitido é da ordem de alguns graus. Em difratômetros convencionais utilizam-se fendas para diminuir esta divergência, porém não se consegue $\Delta\Theta$ menores do que $0,1^\circ = 1,7 \times 10^{-3}$ rad. Cristais volumétricos perfeitos, como silício ou arseneto de gálio, têm largura de linha de difração de raios X bem estreita, da ordem de $2'' \sim 10^{-5}$ rad. A perfeição da rede cristalina se encontra na faixa de 10^{-7} e uma variação de temperatura de 1°C produz uma variação na posição dos planos da rede na ordem de 10^{-6} . Portanto, para investigar com resolução, cristais ou camadas epitaxiais cristalinas, necessita-se utilizar um difratômetro de raios X de alta resolução.

O difratômetro de raios X de alta resolução *Philips X'Pert MRD* foi utilizado, neste trabalho, para a caracterização estrutural das diversas amostras. O equipamento foi aplicado primeiramente na análise de filmes finos de PbTe dopados com diferentes concentrações de bismuto. A configuração utilizada foi a de varredura- ω ou *rocking curve*. Nesta configuração, o tubo de raios X é colocado no foco ponto, e um monocromador de quatro cristais de Ge(220) é posicionado na frente do tubo, ótica primária, resultando em um feixe monocromático e convergente com dispersão $\Delta\lambda/\lambda = 2 \times 10^{-4}$ e divergência $\Delta\Theta = 12'' = 0,0032^\circ$. O feixe difratado pela amostra vai

direto para o detector com uma abertura de 1° . A Figura 4.7 mostra o esquema para medidas de raios X de alta resolução na configuração *rocking curve*.

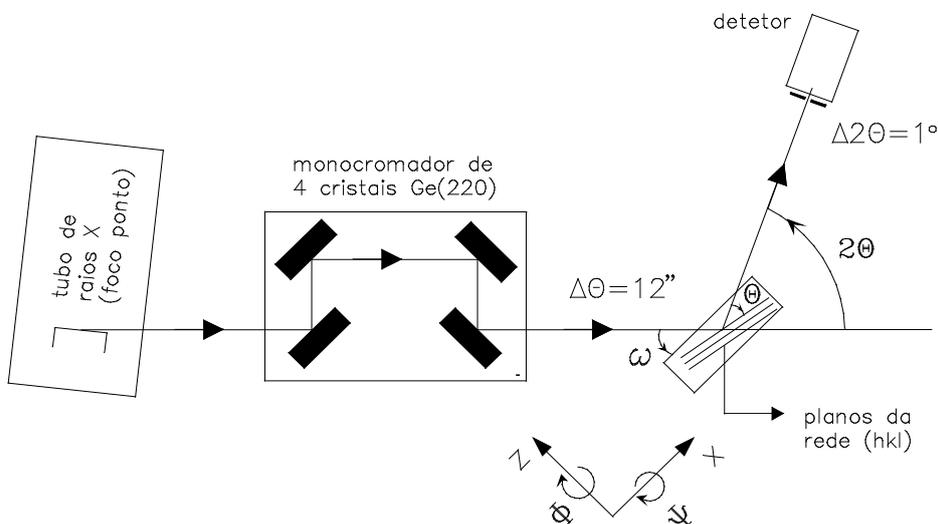


FIGURA 4.7 – Esquema do difratômetro de raios X de alta resolução na configuração de detector aberto ou *rocking curve*.

Na configuração triplo-eixo, representada na Figura 4.8, o feixe difratado passa por um analisador de corte, 2 cristais de Ge(220), antes de chegar no detector, reduzindo a entrada do mesmo para $\Delta 2\theta = 12''$.

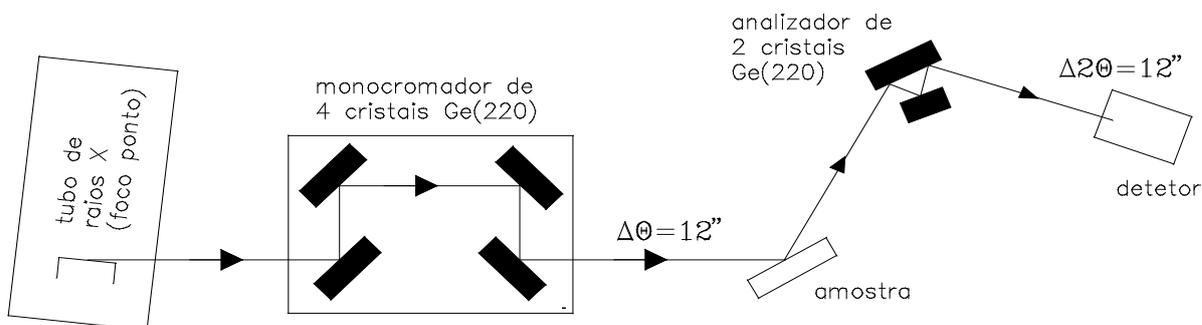


FIGURA 4.8 – Esquema da configuração triplo-eixo em raios X de alta resolução.

Informações a respeito da qualidade das interfaces foram extraídas das medições realizadas na configuração triplo-eixo. A simulação dos espectros forneceu dados a respeito das dimensões e parâmetros de rede das multicamadas. Desta forma, parâmetros nominais de crescimento puderam ser verificados, assim como a eficiência do método de determinação da taxa de crescimento pôde ser avaliado. Os espectros de

difração de raios X foram simulados usando-se teoria dinâmica de difração baseada nas equações de Takagi-Taupin (BARTELS *et al.*, 1986).



FIGURA 4.9 – Vista frontal da câmara interna do difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD.

A Figura 4.9 mostra a câmara interna do equipamento de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD. No centro, destaca-se o goniômetro de alta resolução para movimentos controlados óticamente, e independentes em ω e 2Θ , com resolução de $0,0001^\circ$. O porta-amostra, acoplado ao goniômetro, permite a realização de diversos movimentos com precisão compatível com a alta resolução, esquematizados em detalhe na Figura 4.7. O equipamento possui, além dos já citados, uma série de módulos ópticos pré-alinhados para o feixe incidente e o difratado, em aplicações de foco ponto e foco linha. Estes vários módulos ópticos permitem configurar o difratômetro de acordo com a aplicação desejada.

4.4 Medidas de corrente por tensão

Efeitos de tunelamento ressonante são verificados a partir da aplicação de uma tensão variável nas extremidades de uma estrutura modulada. A tensão induzirá um fluxo de elétrons que irá tunelar conforme as características dos materiais e a energia aplicada aos elétrons. O estudo destes efeitos em materiais que ainda não foram investigados demanda um sistema flexível de medição, capaz de explorar de diferentes formas as propriedades já conhecidas e as novas que porventura se manifestem. Portanto, a observação de tais efeitos necessita primeiramente de um sistema de medição de

corrente por tensão, $I \times V$, coerente e com características como: faixa de operação extensa, passo na coleta de dados variável, tempo de amostragem regulável, menor influência possível sobre os resultados e possibilidade de operação em diferentes temperaturas.

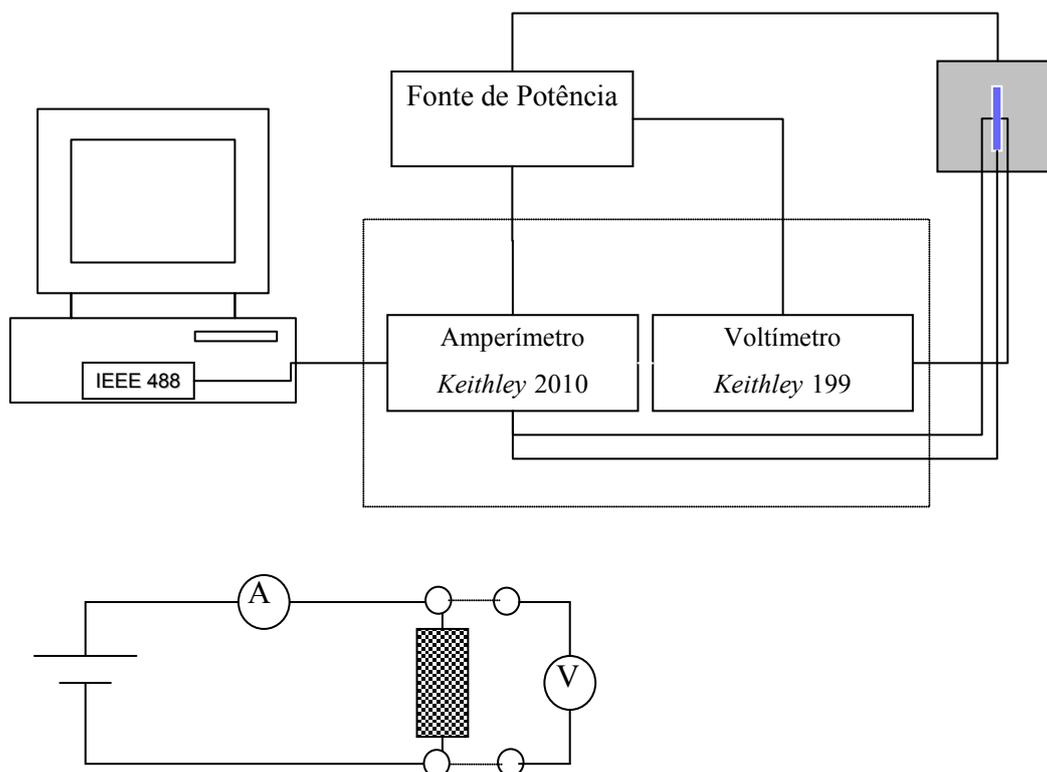


FIGURA 4.10 – Diagrama e circuito equivalente para o sistema de medidas $I \times V$.

O sistema de medidas usado neste trabalho para obtenção da curva $I \times V$ é constituído de uma fonte de potência *Keithley 228A*, um multímetro *Keithley DMM 199*, utilizado como voltmímetro, um multímetro *Keithley 2010*, utilizado como amperímetro, conectados via cabo IEEE-488 à placa IEEE-488, instalada no microcomputador de controle, conforme mostra o diagrama da Figura 4.10. O amperímetro associado mede a corrente que flui pelo sistema. É utilizado um conector *Detorotics* de 10 pinos compatível tanto com os porta-amostras, para medidas a 300 e 77 K, como com o criostato de circuito fechado de He, para medidas dependente da temperatura entre 10 e 350 K. Para medições com amostras imersas em Nitrogênio líquido o conector *Amphenol* de 9 pinos é utilizado. Os equipamentos são controlados remotamente, via

computador, a partir de programa de controle e aquisição de dados de medidas de caracterização elétrica, desenvolvido em plataforma *Visual Basic*. Através do programa é possível ajustar os parâmetros de medida tais como a voltagem mínima e máxima, o intervalo de tempo entre medições, o passo na amostragem, o número de aquisições para cálculo da média em cada ponto, o intervalo de tempo entre as aquisições para o cálculo da média e o ajuste do sentido da corrente. A configuração do sistema apresenta flexibilidade no estudo de diferentes materiais e dispositivos.

Neste trabalho as medidas IxV foram realizadas em barreiras duplas de PbTe/PbEuTe com diferentes características estruturais. O método de medida utilizado é conhecido como quatro pontos, como mostrado no circuito equivalente da Figura 4.10. Neste método o voltímetro mede a queda de tensão o mais próximo possível do dispositivo. Em decorrência da queda de tensão nos cabos e circuitos internos do sistema a tensão medida e a tensão aplicada podem ser diferentes.

Com o intuito de avaliar tais diferenças, o sistema de medição foi testado realizando-se medidas IxV em diferentes resistores de precisão de 0,14, 0,56, 10, 100, 1k e 10k Ω . A partir da curva levantada para estes resistores, determinou-se a resistência medida pelo sistema, com os dados colocados em função da voltagem medida e da voltagem aplicada. A resistência foi extraída a partir do ajuste linear aos pontos da curva. Em seguida, os valores medidos foram comparados com os valores reais dos resistores de precisão.

A Figura 4.11 mostra as curvas de corrente em função das voltagens. Um desvio máximo de 0,5% foi encontrado em relação aos valores nominais dos resistores. Este desvio foi considerado aceitável e, nesta faixa de resistências, o sistema foi considerado hábil para realizar medidas IxV, quando a corrente é colocada em função da voltagem medida.

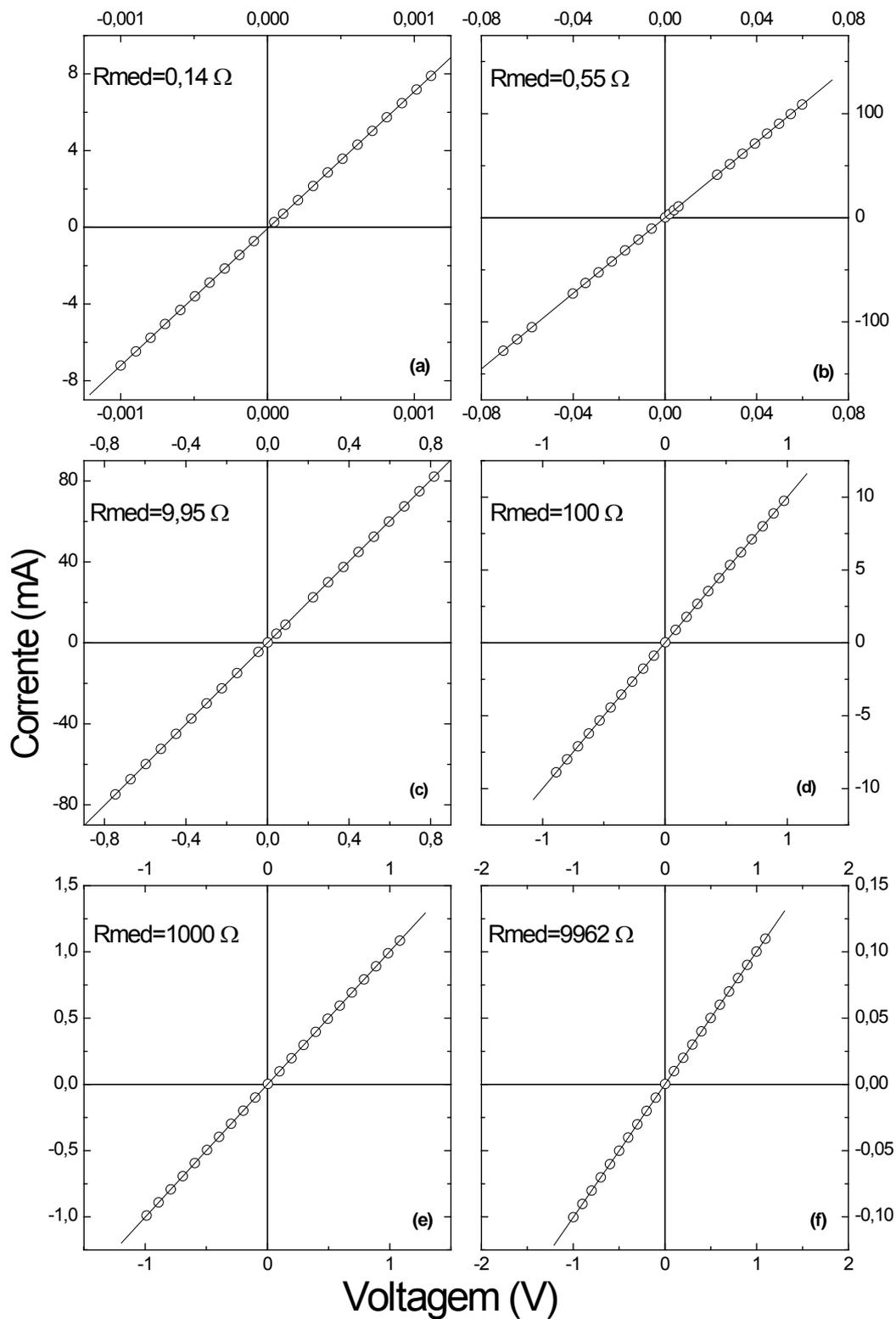


FIGURA 4.11 – Medidas de corrente em função da voltagem medida em resistores de precisão de (a) $0,14\Omega$, (b) $0,56\Omega$, (c) 10Ω , (d) 100Ω , (e) $1k\Omega$ e (f) $10k\Omega$.

A diferença entre as resistências determinadas a partir dos valores de corrente em função da voltagem aplicada e o valor real dos resistores de 10, 100, 1k e 10k Ω , torna-se sensivelmente maior na medida em que a resistência diminui, conforme mostra a Figura 4.12.

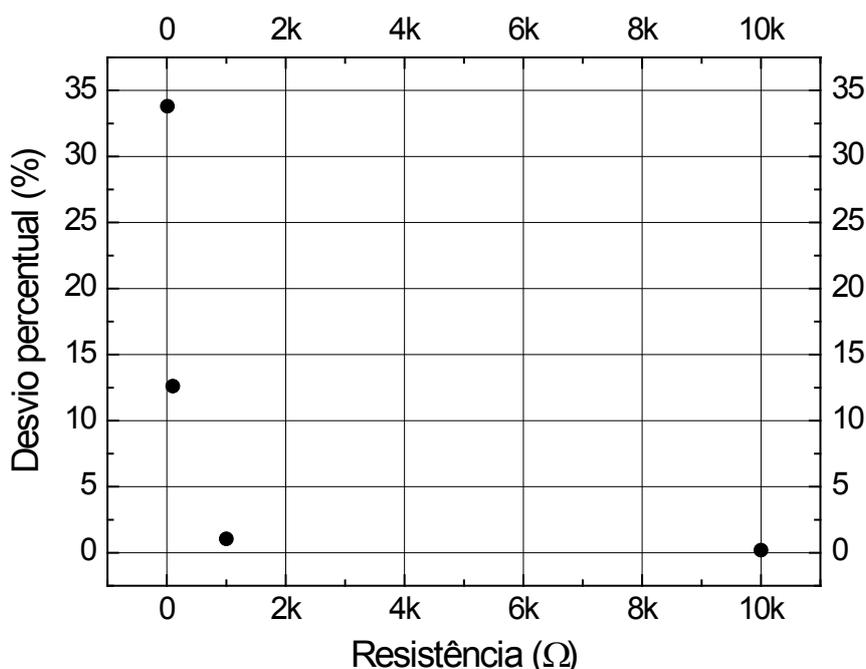


FIGURA 4.12 – Desvio percentual entre valores de resistência calculados a partir de valores de voltagem aplicada (R_{apl}) e valor real (R_{re}), $[(R_{apl} - R_{re})/R_{re}] * 100$ em função do valor das resistências.

Somente resistências acima de 1 k Ω apresentaram erros suficientemente pequenos quando se utiliza o valor da voltagem aplicada. Abaixo deste valor, há considerável influência da resistência interna do sistema e dos cabos sobre os dados colocados em função da voltagem aplicada. Para a resistência de 0,14 Ω , não mostrada na Figura 4.12, encontrou-se o desvio percentual máximo de cerca de 800%. Portanto, o desvio percentual verificado em resistências menores do que 1 k Ω , faz com que a voltagem aplicada seja inadequada para a caracterização das amostras de barreira dupla deste trabalho, que têm as resistências estimadas na ordem de 0,1 Ω , desconsiderando os efeitos do potencial das barreiras. Desta forma, as medidas IxV nas barreiras duplas serão sempre analisadas utilizando a voltagem medida.

Com o intuito de averiguar a capacidade do sistema $I \times V$ em detectar efeitos de tunelamento, foram realizadas medições de corrente em função das voltagens medidas num diodo túnel comercial 1N3716, com barreira de germânio de 0,6 V, que são mostradas na Figura 4.13.

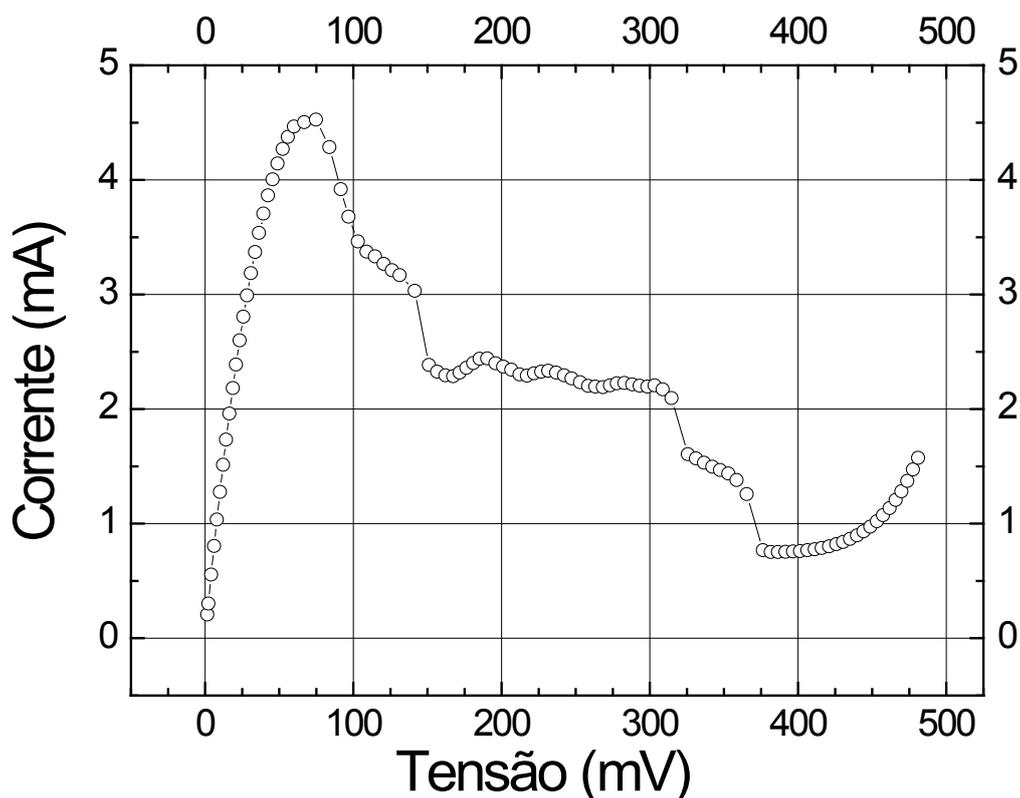


FIGURA 4.13 – Medidas de corrente em função das voltagens medidas em diodo túnel 1N3716 a 300 K.

O sistema mostrou-se capaz de medir os efeitos de tunelamento do diodo. Encontrou-se uma boa concordância entre os valores medidos e os especificados pelo fabricante para as voltagens de pico, V_p , e as de vale, V_v . Os valores medidos para estas grandezas em comparação com os dados do fabricante, mostrados entre parênteses, foram: $V_p = 66$ mV (65 mV), $V_v = 376$ mV (350 mV), $I_p = 4,5$ mA (4,7 mA), $I_v = 0,77$ mA (1,04 mA). A concordância entre os valores de vale não seguiu a excelente concordância dos valores de pico. O comportamento anômalo da curva entre as voltagens de 100 e 370 mV podem ter influenciado sobre este fato. Reuscher *et al.* (1996) descreveram o aparecimento de alterações na região de resistência negativa em

amostras de barreira dupla de CdTe/(CdMg)Te medidas a 4,2 K. A perturbação é causada por oscilações da ordem de MHz e foi solucionada acrescentando-se um capacitor de 1 μ F em paralelo. Esta configuração não foi testada neste trabalho.

CAPÍTULO 5

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE BARREIRA DUPLA

Neste Capítulo são apresentadas as diversas etapas necessárias para se realizar as medições de tunelamento ressonante em estruturas de barreira dupla (BD) de PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe. O esquema da estrutura de barreira dupla que se deseja construir por epitaxia de feixe molecular é representado na Figura 5.1.

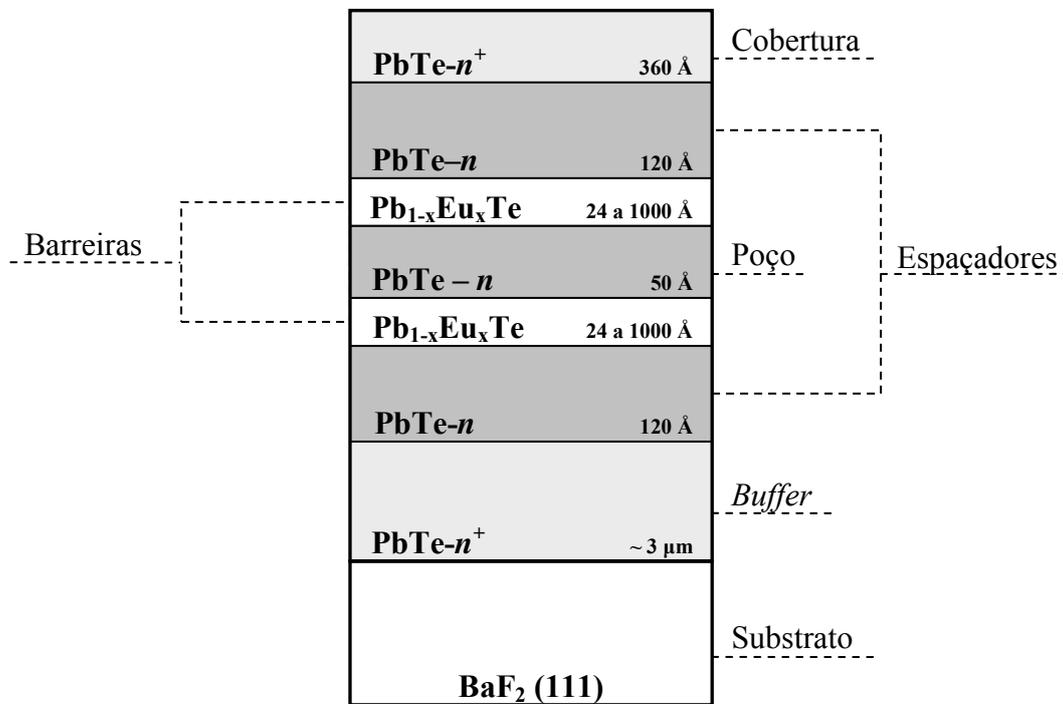


FIGURA 5.1 - Esquema da estrutura de barreira dupla de PbTe/PbEuTe, fabricada por MBE, para medida de efeito de tunelamento ressonante.

A estrutura constitui-se de uma camada *buffer* espessa de PbTe do tipo-*n*⁺, crescida sobre substrato de BaF₂, uma camada espaçadora de PbTe do tipo-*n*, a primeira barreira de Pb_{1-x}Eu_xTe, o poço de PbTe-*n*, a segunda barreira de Pb_{1-x}Eu_xTe, a segunda camada espaçadora de PbTe-*n*, e por último, a camada de cobertura de PbTe-*n*⁺. A camada *buffer* de PbTe é crescida com espessura de ~ 3 µm, para que os defeitos gerados na

nucleação tridimensional sobre o substrato de BaF₂ não tenham influência na estrutura, ou seja, que a camada de PbTe esteja completamente relaxada. As camadas onde serão depositados os contatos metálicos, após o processamento da estrutura mesa, *buffer* e cobertura, são previstas com uma alta dopagem de elétrons $n^+ \sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, para evitar efeitos de retificação e facilitar o contato elétrico. Para as camadas espaçadoras e o poço de PbTe é desejável uma concentração de elétrons relativamente baixa de $\sim 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. A concentração de európio na barreira Pb_{1-x}Eu_xTe é prevista para $x \sim 0,04 - 0,05$, que leva a barreiras de $\sim 150 \text{ meV}$, tanto para banda de condução como para a banda valência, supondo-se 50% de deslocamento entre ambas as bandas.

Para se obter a estrutura BD, esquematizada na Figura 5.1, é necessário determinar cuidadosamente os parâmetros ótimos de crescimento MBE para cada camada constituinte individualmente. Para tanto, torna-se imprescindível o crescimento e a respectiva caracterização de camadas epitaxiais de referência. A seção 5.1 apresenta o crescimento MBE das camadas referência de PbTe obtidas pelo desvio da estequiometria e por dopagem com bismuto, e de camadas de PbEuTe para a barreira. É também apresentada a caracterização elétrica, óptica e estrutural destes filmes de referência.

Após a etapa de determinação dos parâmetros ótimos de crescimento, a seção 5.2 descreve o crescimento da estrutura de barreira dupla de PbTe/PbEuTe, propriamente dita, juntamente com a determinação dos parâmetros estruturais por técnicas de difração de raios X. Finalmente, o processamento do dispositivo para formação da estrutura mesa e a medida da característica IxV são apresentados na seção 5.3.

5.1 Camadas epitaxiais de referência

O crescimento e a caracterização das camadas epitaxiais de referência, visando a construção da estrutura de BD de PbTe/PbEuTe, são apresentadas nesta seção. O primeiro objetivo é a obtenção de camadas de PbTe de qualidade, controlando-se o desvio da estequiometria através do fluxo adicional de Te. Após estabelecer os parâmetros adequados para a camada de PbTe-*n*, uma investigação cuidadosa sobre a dopagem de PbTe com Bi foi realizada visando conseguir camadas de PbTe com maior

concentração de elétrons. Subseqüentemente, os fluxos ótimos adicionais de Eu e Te foram determinados para se crescer a camada de PbEuTe com a concentração de Eu desejada para a barreira.

Para todos os crescimentos MBE relatados neste trabalho, se adotou o seguinte procedimento de preparação do substrato antes de iniciar a deposição das camadas. Os substratos de BaF₂ de 15x15 mm² foram clivados no plano (111) imediatamente antes de serem introduzidos no sistema MBE RIBER 32P, descrito em detalhe na seção 3.2. Cada substrato é fixado por uma solução eutética de índio e gálio no suporte de nióbio. O suporte com o substrato é pré-aquecido na câmara intermediária a 200 °C por 30 min. Em seguida a amostra é introduzida na câmara principal e é mantida por 15 min à temperatura de 500 °C, e então, resfriada para a temperatura de crescimento. A temperatura do substrato foi mantida a 300 °C para todas as amostras.

Antes da caracterização elétrica, a espessura das camadas de referência foi determinada por espectroscopia FTIR, seção 4.1. Para todas as medidas de resistividade e efeito Hall, as amostras, com as camadas de referência foram preparadas obedecendo à geometria Van der Pauw, conforme apresentado na seção 4.2.2. Pedacos de aproximadamente 3x3 mm² foram cortados e fios de ouro de 0,05 mm de espessura foram soldados com índio nas extremidades. Tanto In quanto Au/In formam contatos ôhmicos com o PbTe tipo-*n*, segundo Lo e Gifford (1980) e Chang *et al.* (1979). Foram, então, soldadas as amostras na geometria Van der Pauw e colocadas nos respectivos suportes, tanto para montagem no reservatório de nitrogênio líquido, para medidas a 300 e 77 K, quanto no criostato de circuito fechado de He, para medidas em função da temperatura.

5.1.1 Camadas de PbTe controladas por desvio da estequiometria

Para o crescimento das camadas de PbTe de referência foram utilizadas as células de PbTe e Te(1). Pode-se interpretar a camada de PbTe-*n* como a matriz de toda a estrutura de BD. Isso porque as células que a formarão serão as únicas mantidas ativas durante todo o crescimento. Desta forma, as dopagens e as demais ligas são formadas ativando-se outras células. A de Bi₂Te₃ no caso do PbTe-*n*⁺ e as células de Eu e Te(2), no caso do PbEuTe. A qualidade das amostras de PbTe-*n* baseou-se nas medidas

elétricas de resistividade e efeito Hall. A Tabela 5.1 relata os valores de mobilidade, concentração e resistividade a 77 e 300 K para as amostras de referência e os parâmetros de crescimento utilizados.

As amostras de PbTe- n foram crescidas utilizando-se cargas sólidas de PbTe e Te, acondicionadas nas suas respectivas células. De acordo com o diagrama de fase, mostrado na Figura 2.2 e descrito na seção 2.1, as propriedades elétricas do PbTe podem ser controladas pelo desvio da estequiometria. Considerando-se este fato, a carga sólida de $Pb_{1-y}Te_y$, destinada ao crescimento MBE, é preparada ligeiramente mais rica em chumbo, $y = 0,495$. Utilizando-se esta carga sem o fluxo adicional de Te, camadas de PbTe tipo- n com uma concentração de elétrons na faixa de 10^{17} cm^{-3} são obtidas nas temperaturas usuais de crescimento, $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, veja a amostra 762 na Tabela 5.1. Controlando-se o fluxo adicional de Te, através da temperatura da célula de efusão de Te(1), as características elétricas dos filmes de PbTe na região de transição estequiométrica puderam ser ajustadas. A Figura 5.2 mostra a resistividade, ρ , a concentração de portadores, n ou p , e a mobilidade Hall, μ , a 77 K, em função da razão entre as pressões equivalentes ao fluxo da célula de Te(1) e do PbTe, BEP_{Te} / BEP_{PbTe} , para as camadas de referência, na Tabela 5.1. Nota-se claramente a transição de caráter n para p para um fluxo adicional de Te no valor de 0,019 vezes o fluxo de PbTe. A transição n para p ocorre abruptamente, sendo necessário um controle preciso dos fluxos nesta região. Observe também que as camadas de PbTe tipo- p com concentração de portadores equivalente às do tipo- n apresentam maiores resistividades e, conseqüentemente, menores mobilidades.

TABELA 5.1 – Dados das camadas de PbTe de referência: temperatura, T , das células de PbTe e Te(1) e respectiva pressão equivalente ao fluxo BEP; espessura, W , dos filmes medida por FTIR e taxa de crescimento; resistividade, ρ , concentração de portadores, n ou p , e mobilidade, μ , medidas por efeito Hall a 77 e 300 K.

Amostra	PARÂMETROS DE CRESCIMENTO						CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA					
	PbTe		Te(1)		FTIR	Taxa (Å/s)	77K			300K		
	T (°C)	BEP (Torr)	T (°C)	BEP (Torr)			ρ (Ω cm)	n ou p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	ρ (Ω cm)	n ou p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)
761	651	$7,2 \times 10^{-7}$	260	$5,3 \times 10^{-8}$	3,42	2,29	$5,18 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{17}$	6470	$6,96 \times 10^{-2}$	$2,88 \times 10^{17}$	311
762	652	$7,1 \times 10^{-7}$	--	--	3,30	2,29	$3,04 \times 10^{-3}$	$-1,60 \times 10^{17}$	12600	$3,45 \times 10^{-2}$	$-3,45 \times 10^{17}$	524
763	652	$7,2 \times 10^{-7}$	222	$4,9 \times 10^{-9}$	2,80	2,22	$4,32 \times 10^{-3}$	$-1,27 \times 10^{17}$	11300	$4,60 \times 10^{-2}$	$-2,81 \times 10^{17}$	484
764	652	$7,2 \times 10^{-7}$	236	$1,2 \times 10^{-8}$	3,30	2,29	$3,64 \times 10^{-3}$	$-1,42 \times 10^{17}$	12000	$4,12 \times 10^{-2}$	$-2,82 \times 10^{17}$	536
765	652	$7,2 \times 10^{-7}$	243	$1,6 \times 10^{-8}$	3,35	2,33	$5,38 \times 10^{-3}$	$2,24 \times 10^{17}$	5170	$6,37 \times 10^{-2}$	$2,49 \times 10^{17}$	280
766	652	$7,2 \times 10^{-7}$	234	$1,4 \times 10^{-8}$	3,37	2,34	$6,56 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{17}$	5660	$7,31 \times 10^{-2}$	$2,64 \times 10^{17}$	323
767	653	$7,1 \times 10^{-7}$	237	$1,5 \times 10^{-8}$	3,32	2,31	$6,14 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{17}$	5851	$7,67 \times 10^{-2}$	$2,34 \times 10^{17}$	348
768	656	$7,3 \times 10^{-7}$	236	$1,3 \times 10^{-8}$	3,40	2,36	$3,95 \times 10^{-3}$	$-1,06 \times 10^{17}$	14900	$4,65 \times 10^{-2}$	$-2,43 \times 10^{17}$	553

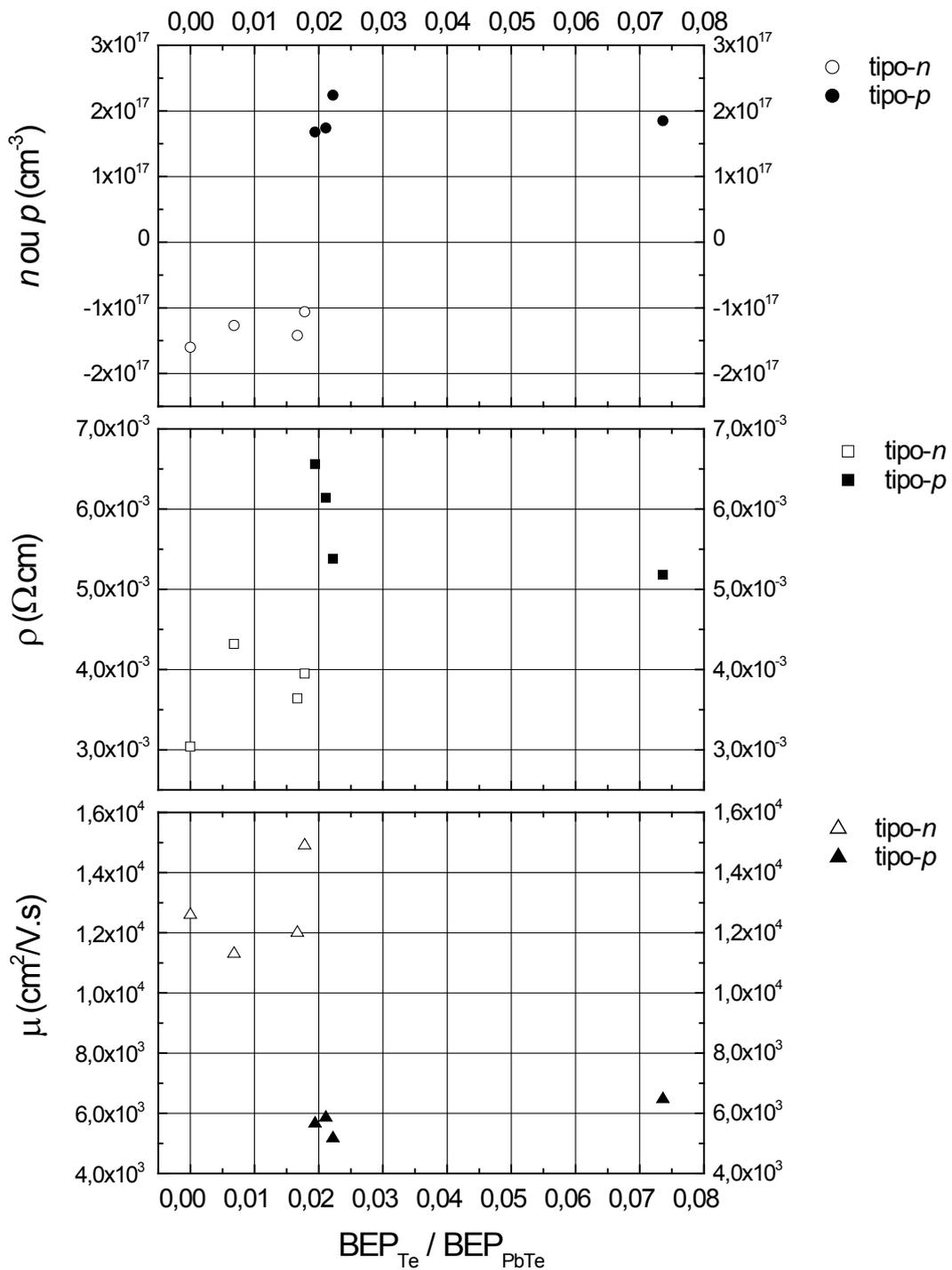


FIGURA 5.2 - Valores de resistividade, concentração de portadores e mobilidade Hall a 77 K, em função da razão entre a pressão equivalente ao fluxo de Te e PbTe.

A mobilidade pode ser encarada como uma medida indireta da qualidade cristalina da liga, uma vez que seus valores são limitados pelo espalhamento por fônons, nas temperaturas mais elevadas, e pela quantidade de defeitos, principalmente discordâncias, em temperaturas baixas (SPRINGHOLZ, 1993). Considerou-se, portanto, a mobilidade Hall como o critério de escolha para a melhor camada de PbTe-*n*. Como mostra o gráfico da Figura 5.2, os maiores valores de mobilidade de elétrons são obtidos bem próximos à região de transição. A amostra 768 apresentou valores suficientemente adequados e seus parâmetros foram adotados como referência para estudo da dopagem com bismuto.

5.1.2 Camadas de PbTe dopadas com Bi

A série de amostras com diferentes níveis de dopagem de Bi foi fabricada no sistema MBE. Os parâmetros utilizados no crescimento da amostra 768 foram mantidos constantes, ou seja, a temperatura da célula de PbTe e Te foi de 656 °C e 236 °C, respectivamente. Os BEP's equivalentes a estas temperaturas foram aproximadamente de $7,3 \times 10^{-7}$ Torr para a célula de PbTe e $1,3 \times 10^{-8}$ Torr para a célula de Te(1). O bismuto foi adicionado à liga pela carga sólida de Bi₂Te₃ contida em uma célula de efusão. De forma a se obter diferentes graus de dopagem de Bi, variou-se a temperatura da célula de Bi₂Te₃ de 360 °C a 450 °C, em crescimentos sucessivos. Na Tabela 5.2 estão dispostos os parâmetros de crescimento das amostras dopadas com Bi, assim como os valores da caracterização elétrica a 77 e 300 K.

A curva de concentração de elétrons a 77 K, em função da temperatura da célula de Bi₂Te₃, é mostrada na Figura 5.3, com o intuito de verificar a efetiva incorporação de Bi na estrutura do PbTe. O comportamento exponencial entre a concentração de elétrons e a temperatura da célula de Bi₂Te₃ indica que, na faixa de temperatura trabalhada, os átomos de Bi sublimados foram efetivamente incorporados como doadores ativos ao PbTe

TABELA 5.2 – Dados das camadas de referência de PbTe dopadas com bismuto: temperatura, T, das células de PbTe, Te(1) e Bi₂Te₃, e respectiva pressão equivalente ao fluxo, BEP; espessura, W, dos filmes, determinada por FTIR e taxa de crescimento, resistividade, ρ, concentração de portadores, n, e mobilidade, μ, medidas por efeito Hall a 77 e 300 K.

Amostra	PARÂMETROS DE CRESCIMENTO								CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA					
	PbTe		Te(1)		Bi ₂ Te ₃		FTIR	Taxa	77K			300K		
	T (°C)	BEP (Torr)	T (°C)	BEP (Torr)	T (°C)	BEP (Torr)	W (μm)	(Å/s)	ρ (Ω cm)	n (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ρ (Ω cm)	n (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)
769	655	7,4x10 ⁻⁷	236	1,1x10 ⁻⁸	360	6,5x10 ⁻¹¹	3,34	2,30	2,03x10 ⁻³	-1,92x10 ¹⁷	16000	2,73x10 ⁻²	-2,99x10 ¹⁷	764
770	655	7,2x10 ⁻⁷	236	1,3x10 ⁻⁸	370	6,5x10 ⁻¹¹	3,10	2,15	6,06x10 ⁻⁴	-4,72x10 ¹⁷	21900	9,82x10 ⁻²	-8,11x10 ¹⁷	783
771	655	7,3x10 ⁻⁷	236	1,4x10 ⁻⁸	380	1,8x10 ⁻⁹	3,10	2,15	3,55x10 ⁻⁴	-8,85x10 ¹⁷	19800	5,69x10 ⁻³	-1,35x10 ¹⁸	812
772	655	7,1x10 ⁻⁷	236	1,2x10 ⁻⁸	390	1,4x10 ⁻⁹	3,10	2,15	2,14x10 ⁻⁴	-1,66x10 ¹⁸	17500	2,95x10 ⁻³	-2,48x10 ¹⁸	852
773	656	7,1x10 ⁻⁷	236	1,2x10 ⁻⁸	400	1,5x10 ⁻⁹	3,10	2,15	1,45x10 ⁻⁴	-2,89x10 ¹⁸	14800	1,42x10 ⁻³	-4,46x10 ¹⁸	980
774	656	7,2x10 ⁻⁷	236	1,2x10 ⁻⁸	410	1,7x10 ⁻⁹	3,10	2,15	---	---	---	---	---	---
775	658	7,2x10 ⁻⁷	236	1,4x10 ⁻⁸	420	2,2x10 ⁻⁹	3,20	2,22	8,65x10 ⁻⁵	-7,93x10 ¹⁸	9090	6,77x10 ⁻⁴	-9,13x10 ¹⁸	1000
778	656	7,2x10 ⁻⁷	236	1,2x10 ⁻⁸	430	2,6x10 ⁻⁹	4,17	2,31	6,15x10 ⁻⁵	-1,23x10 ¹⁹	8250	4,64x10 ⁻⁴	-1,16x10 ¹⁹	1160
779	656	7,2x10 ⁻⁷	236	1,2x10 ⁻⁸	440	2,9x10 ⁻⁹	3,30	2,29	6,10x10 ⁻⁵	-2,10x10 ¹⁹	4890	3,67x10 ⁻⁴	-2,07x10 ¹⁹	817
780	656	7,2x10 ⁻⁷	236	1,2x10 ⁻⁸	450	4,0x10 ⁻⁹	3,50	2,36	6,85x10 ⁻⁵	-3,00x10 ¹⁹	2680	3,04x10 ⁻⁴	-3,06x10 ¹⁹	600

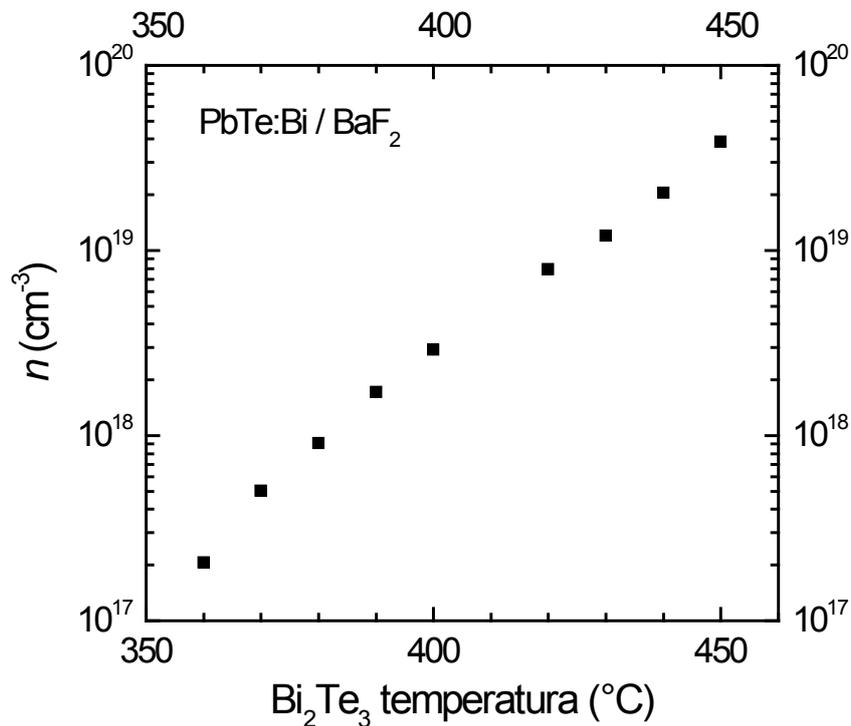


FIGURA 5.3 - Concentração de elétrons, a 77 K, em amostras de PbTe dopadas com Bi, em função da temperatura da célula de Bi₂Te₃.

Objetivando uma melhor compreensão dos efeitos da dopagem de PbTe com Bi sobre as propriedades elétricas do filme, medições de efeito hall e resistividade foram realizadas nos filmes de PbTe:Bi, em temperaturas variando de 10 a 320K.

Nos sais de chumbo, normalmente os defeitos nativos criados por desvios na estequiometria são eletricamente ativos, ou seja, vacâncias do metal ou do calcogênio agem respectivamente como receptores ou doadores. Os níveis eletrônicos criados pelas vacâncias são ressonantes com as bandas de condução e valência e o congelamento de portadores não é observado em baixas temperaturas. Contrariando os materiais semicondutores convencionais, nenhuma ativação térmica dos portadores majoritários são observadas em PbTe não dopados.

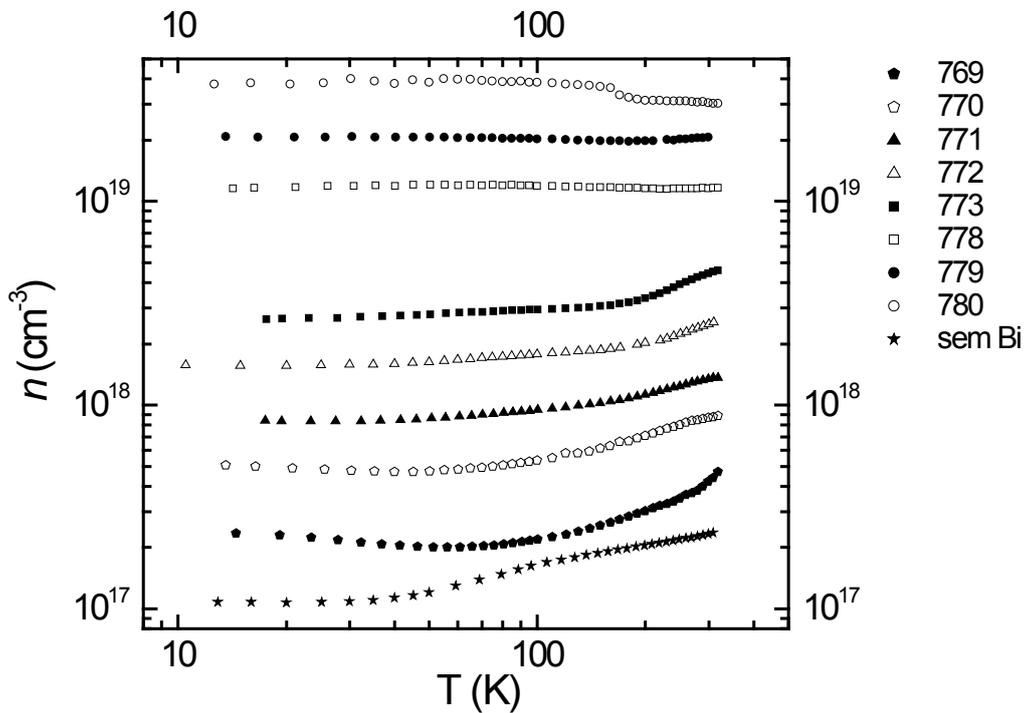


FIGURA 5.4 - Concentração de elétrons em função da temperatura das amostras de PbTe dopadas com Bi.

No caso dos filmes de PbTe dopados com Bi, a dependência da concentração de elétrons em função da temperatura também não demonstrou qualquer tipo de ativação termal, como é observado na Figura 5.4. Este fato indica que os graus de dopagem introduzidos pelos átomos de Bi são ressonantes com a banda de condução.

A mobilidade nos sais de chumbo em geral é limitada pelo espalhamento por fônons em temperaturas acima de 80 K. Em baixas temperaturas, o espalhamento devido a impurezas ionizadas, comum nos materiais semicondutores, não é observado nos compostos IV-VI. O alto valor da constante dielétrica destes materiais mascara o potencial coulombiano causado por impurezas, blindando o espalhamento por impurezas ionizadas. Este fato aliado às massas efetivas relativamente pequenas são responsáveis pela alta mobilidade verificadas no PbTe em baixas temperaturas. A mobilidade em temperaturas baixas fica, então, limitada pelo espalhamento de portadores por defeitos, principalmente discordâncias.

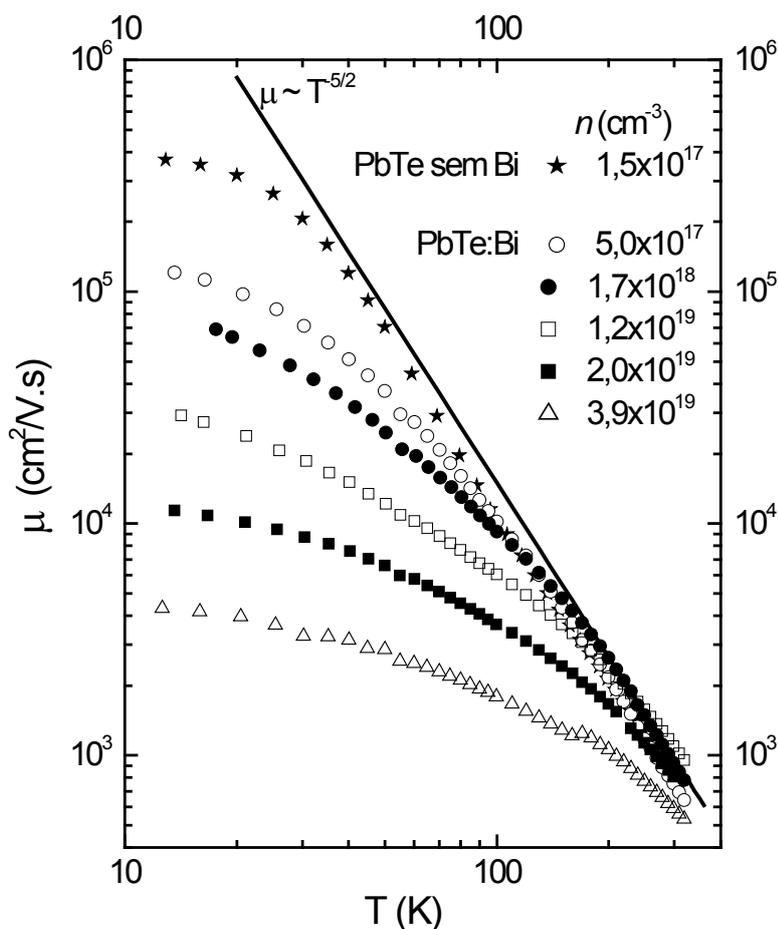


FIGURA 5.5 - Mobilidade Hall em função da temperatura das amostras de PbTe:Bi.

A Figura 5.5 descreve o comportamento da mobilidade Hall em função da temperatura dos filmes de PbTe para amostras com diferentes graus de dopagem com Bi. O gráfico também inclui os dados de uma amostra de PbTe- n sem dopagem extrínseca, representados por estrelas. O limite do espalhamento por fônons, $\mu \sim T^{-5/2}$, representado pela linha sólida da Figura 5.5, é observada em temperaturas $T > 100$ K nos filmes de PbTe com concentrações abaixo de 1×10^{18} cm⁻³. Em altas concentrações de elétrons, a mobilidade desvia cada vez mais deste limite na medida em que a temperatura diminui. Na temperatura ambiente, condição na qual o espalhamento por fônons se sobrepõe, a mobilidade mostra uma pequena queda de 900 para 500 cm²/Vs, enquanto a concentração de portadores aumenta de $1,5 \times 10^{17}$ para $3,9 \times 10^{19}$ cm⁻³. Em temperaturas intermediárias em torno de 80K, esta redução é mais evidente, de 27000 para 2100 cm²/Vs, indicando que nesta faixa de temperatura, processos adicionais de

espalhamento de portadores começam a limitar a mobilidade com o aumento de concentração. A mobilidade saturou em valores cada vez menores, como esperado, na medida em que a concentração de elétrons aumentou. A mobilidade caiu de 4×10^5 cm^2/Vs , para uma amostra sem dopagem, para 4×10^3 cm^2/Vs , para a amostra com concentração de elétrons de $3,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Comparando os valores de mobilidade encontrados aqui com os valores encontrados em Ueta *et al.*, (1997), percebe-se valores coerentes entre os dois trabalhos. A transição para puro metal, relatado no trabalho de Ueta *et al.*, (1997), não foi observado aqui já que essa transição necessita de níveis de dopagem acima de 10^{20} cm^{-3} .

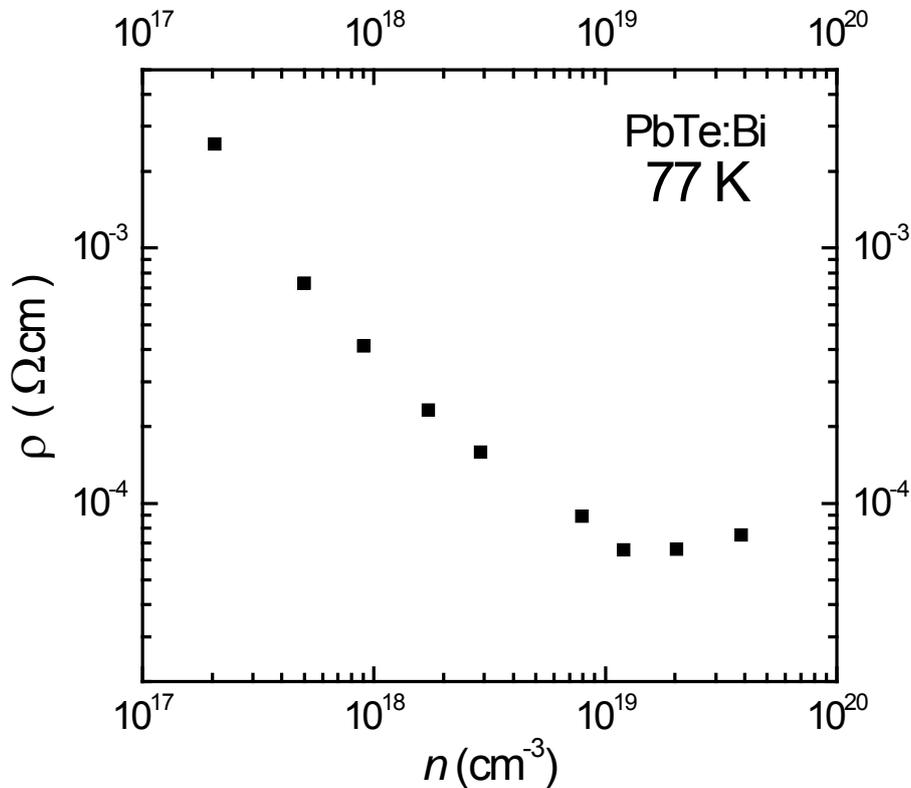


FIGURA 5.6 - Resistividade em função da densidade de elétrons a 77 K para amostras de PbTe dopadas com diferentes concentrações de Bi.

Para determinar os níveis de dopagem mais adequados para as camadas de contato de $\text{PbTe-}n^+$ nas estruturas de BD, a resistividade a 77 K é mostrada na Figura 5.6 em função da concentração de elétrons. A resistividade cai de aproximadamente 3×10^{-3} para cerca de $6 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ com o aumento da concentração de elétrons de cerca de 2×10^{17}

para $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e aumenta suavemente à medida que a concentração se eleva a partir deste ponto. Portanto, camadas de PbTe com valores $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ já apresentam menores valores de resistividade e são adequados para as camadas de contato da estrutura de BD.

Com a finalidade de avaliar possíveis alterações na estrutura cristalina do material em consequência da adição de Bi, varreduras- ω , *rocking curves*, foram medidas em torno do pico de difração de Bragg (222) do PbTe para as amostras dopadas com Bi, utilizando o difratômetro Philips X'Pert MRD na configuração mostrada na Figura 4.7. A largura à meia altura (FWHM, *full-width at half-maximum*) dos *rocking curves* é sensível às discordâncias e outros defeitos presentes na amostra e por isso é tomada como critério para a qualidade cristalina. Os valores de FWHM variaram aleatoriamente entre 70 e 140 arcos de segundo, mostrando não haver influências do Bi sobre a densidade de discordância. Os resultados indicam que a redução de mobilidade em baixas temperaturas é somente devido ao aumento de concentração de elétrons. Ueta *et al.*, (1997) observou em seu estudo de dopagem de PbTe com Bi que somente acima de concentrações da ordem de 10^{20} cm^{-3} são observadas variações no parâmetro de rede do filme, ocasião em que o FWHM aumenta linearmente com o conteúdo de Bi. Abaixo desses níveis o FWHM apresenta valores em torno de 50 arcos de segundos, comparável com os valores medidos em amostras não dopadas. Os principais resultados do estudo de dopagem de PbTe por Bi encontram-se no artigo Anjos *et al.*, (2004) do Apêndice A.

5.1.3 Camadas de referência de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

No crescimento das amostras de referência de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ foram utilizadas cargas sólidas de PbTe, Te e Eu introduzidas nas células de efusão de PbTe, Te(1), Te(2) e Eu. A utilização de uma célula extra de telúrio, Te(2), é necessária para se controlar o fornecimento adicional de Te durante o crescimento da liga de PbEuTe (SPRINGHOLZ *et al.*, 1993, YUAN *et al.*, 1994). Crescimentos preliminares demonstraram que a característica de nucleação tridimensional é observada nos padrões de RHEED ao longo de todo o crescimento, quando a célula extra de Te não é utilizada ou quando seu fluxo é insuficiente. A proporção entre os fluxos de Te e Eu, $\text{BEP}_{\text{Te}}/\text{BEP}_{\text{Eu}}$, mais adequada foi

de 2,2, encontrada na fabricação da amostra 4014 mostrada na Tabela 5.3. O fluxo da fonte de Eu foi ajustado de modo a formar um filme com concentração nominal de Eu entre 0,04 e 0,05. Para isso a concentração nominal de Eu na liga de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ foi determinada a partir dos BEP's das células de Eu e da fonte de PbTe, usando a seguinte equação:

$$x = \frac{BEP_{Eu}}{BEP_{Eu} + BEP_{PbTe}} \quad (5.1)$$

A partir dos fluxos registrados na Tabela 5.3 determinou-se uma concentração nominal de $x = 0,044$ na liga de PbEuTe.

A determinação da concentração de Eu do filme fabricado, foi feita a partir do espectro de transmissão FTIR em função da energia, Figura 5.7, medido no sistema Perkin Elmer 1600, seção 4.1. A energia do *gap*, E_g , foi determinada por meio da energia de corte, observada no espectro FTIR. que está relacionada com a concentração x na temperatura de 300 K por (YUAN *et al.*, 1997):

$$E_g(meV) = 321 + 3487,32x \quad (5.2)$$

Esta relação é a Equação 4.2 desenvolvida com $T = 300K$. Utilizando-se o valor de 500meV, extraído do ponto de inflexão da derivada do espectro de transmissão, na Equação 5.2, obteve-se o valor de concentração $x = 0,05$ de Eu na liga de PbEuTe. O valor medido por FTIR está dentro da faixa de concentração nominal pretendida. Determinou-se uma diferença de 12% na concentração nominal em relação à concentração medida. O desvio é aceitável e suas causas estão relacionadas a eventuais variações nos fluxos das células e imprecisão na determinação da energia de corte, extraída do espectro de transmissão.

Reforça-se que, a concentração $x = 0,05$ determina uma energia potencial da barreira de 150 meV, em relação ao PbTe na estrutura de barreira dupla, tanto para a banda de condução como para a banda de valência, considerando um deslocamento de 50% entre as bandas.

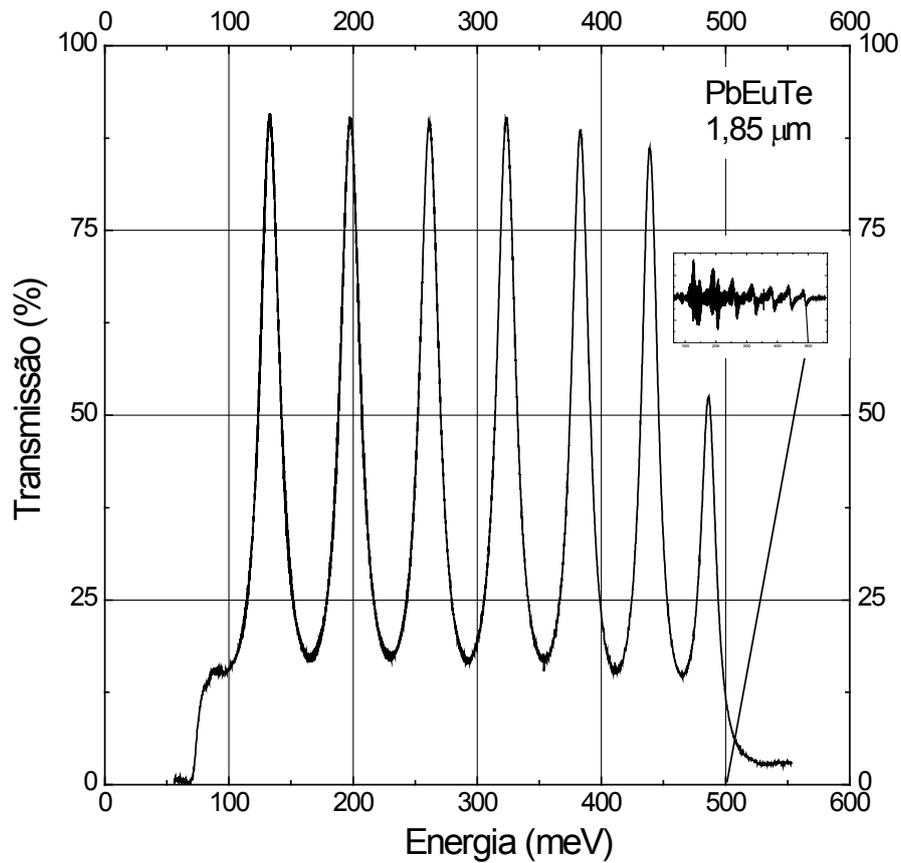


FIGURA 5.7 – Espectro de transmissão FTIR para amostra de referência de PbEuTe. Reduzido, encontra-se o gráfico da primeira derivada do espectro de transmissão.

Como o parâmetro de rede da liga de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ aumenta com a concentração de Eu, determinou-se a espessura crítica para a camada de PbEuTe quando crescida sobre PbTe. A espessura crítica é a espessura máxima possível antes que a deformação acumulada comece a relaxar e criar defeitos na camada e, conseqüentemente, gerar discordâncias na estrutura que se deseja construir. Dunstan *et al.* (1991), mostraram que a espessura crítica pode ser estimada simplesmente através do descasamento, $f = \Delta a/a$, entre os parâmetros de rede dos materiais das diferentes camadas através da relação:

$$\xi = \frac{1}{f} = \frac{a}{\Delta a} \equiv \frac{a^{PbTe}}{a^{PbEuTe} - a^{PbTe}} \text{ (em monocamadas)} \quad (5.3)$$

Considerando o parâmetro de rede de 6,475Å para o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x = 0,05$ e 6,460Å para o PbTe, a espessura crítica calculada foi de 430ML ou aproximadamente 1600Å. Portanto este é o valor máximo permitido para a espessura da barreira antes que discordâncias sejam geradas por defeitos de relaxamento da estrutura. Foi estipulado o valor de 1000Å para a espessura máxima da barreira de forma a garantir o tensionamento completo da camada de PbEuTe.

5.2 Crescimento MBE das barreiras duplas

Depois de determinados os parâmetros de crescimento MBE para cada camada individual, iniciou-se o crescimento da estrutura de BD de $PbTe/Pb_{0,95}Eu_{0,05}Te$, propriamente dita.

É importante mencionar que antes do crescimento de uma série de amostras de BD é necessário crescer novas camadas de referência para verificar se as propriedades dos filmes relatados na seção anterior se reproduzem. Normalmente, ajustes nas temperaturas das células de efusão são necessários para se conseguir os fluxos originais. Este fato é devido a não uniformidade do fluxo com o tempo de uso da carga sólida de cada célula. Principalmente após a abertura do sistema para o carregamento das células ou para reparos. Nestes casos, novas calibrações são imprescindíveis para se recompor as condições de crescimento anteriores.

A Tabela 5.3 mostra os parâmetros de crescimento e as propriedades elétricas das camadas de referência de $PbTe-n$, $PbTe-n^+$ e $PbEuTe$ crescidas para duas séries de amostras de BD, construídas neste trabalho. Os parâmetros referentes às amostras de referência $PbTe-n^+$ 4018, $PbTe-n$ 4016 e $PbEuTe$ 4014 correspondem às camadas das amostras de barreira dupla BD4019, BD4049, BD4050 e BD4051. Já os parâmetros das amostras de referência $PbTe-n^+$ 4094, $PbTe-n$ 4093 e $PbEuTe$ 4096 correspondem às camadas de barreira dupla BD4098, BD4099, BD4100, BD4102, BD4103 e BD4104.

TABELA 5.3 – Parâmetros de crescimento MBE e propriedades elétricas, caracterizadas por efeito Hall a 300 e 77 K, das camadas de referência de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, $PbTe-n$ e $PbTe-n^+$.

AMOSTRA	PARÂMETROS DE CRESCIMENTO										CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA					
	PbTe		Te(1)		Te(2)		Eu		Bi ₂ Te ₃		77K			300K		
	T (°C)	BEP (Torr)	T (°C)	BEP (Torr)	T (°C)	BEP (Torr)	T (°C)	BEP (Torr)	T (°C)	BEP (Torr)	ρ (Ω cm)	n (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ρ (Ω cm)	n ou p (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)
PbTe- n^+ 4018	647	$4,7 \times 10^7$	275	$1,2 \times 10^8$	---	---	---	---	400	$1,5 \times 10^8$	$1,30 \times 10^{-4}$	$-7,21 \times 10^{19}$	674	$4,01 \times 10^{-4}$	$-6,18 \times 10^{19}$	250
PbTe- n^+ 4094	647	xxx	275	xxx	---	---	---	---	460	xxx	$1,34 \times 10^{-4}$	$-9,02 \times 10^{19}$	514	$3,94 \times 10^{-4}$	$-8,10 \times 10^{19}$	195
PbTe- n 4016	647	$4,7 \times 10^7$	275	$1,4 \times 10^8$	---	---	---	---	---	---	$3,92 \times 10^{-3}$	$-6,87 \times 10^{16}$	23200	$5,88 \times 10^{-2}$	$-1,19 \times 10^{17}$	893
PbTe- n 4093	647	xxx	275	xxx	---	---	---	---	---	---	$1,86 \times 10^{-2}$	$-1,45 \times 10^{16}$	23100	$1,01 \times 10^{-1}$	$-1,34 \times 10^{17}$	495
PbEuTe 4014	647	$5,0 \times 10^7$	270	$1,7 \times 10^8$	300	$3,4 \times 10^8$	335	$2,3 \times 10^8$	---	---	2,30	$-2,35 \times 10^{16}$	115	$6,88 \times 10^{-1}$	$-7,51 \times 10^{16}$	120
PbEuTe 4096	647	xxx	275	xxx	300	xxx	335	xxx	---	---	$1,72 \times 10^{-1}$	$-3,18 \times 10^{17}$	113	$3,51 \times 10^{-1}$	$4,61 \times 10^{17}$	38

xxx – medições não realizadas em decorrência da operação irregular do medidor de pressão equivalente ao fluxo.

TABELA 5.4 – Parâmetros das camadas individuais da estrutura de BD de PbTe/PbEuTe: espessura nominal, W_{tx} , estimada pela taxa de crescimento e respectivo tempo de abertura dos obturadores das células de efusão; espessura, W_{rx} , e constante de rede, a , determinadas pela simulação do espectro de difração de raios X.

AMOSTRAS DE REFERÊNCIA	AMOSTRAS DE BD	BUFFER			ESPAÇADORES			BARREIRA				POÇO			COBERTURA		
		t (h)	W_{tx} (µm)	a^{PbTe} (Å)	t (s)	W_{tx} (Å)	W_{rx} (Å)	t (s)	W_{tx} (Å)	W_{rx} (Å)	a^{PbEuTe} (Å)	t (s)	W_{tx} (Å)	W_{rx} (Å)	t (s)	W_{tx} (Å)	W_{rx} (Å)
PbTe- n^+ 4018 PbTe- n 4016 PbEuTe 4014	BD4019	4,0	2,8	6,4603	60	120	162	15	30	43	6,4743	25	50	67	180	360	486
	BD4049	4,0	2,8	6,4603	60	120	126	15	30	33	6,4753	25	50	53	180	360	378
	BD4050	4,0	2,8	6,4600	60	120	144	18	36	45	6,4741	25	50	60	180	360	432
	BD4051	4,0	2,8	6,4598	60	120	162	12	24	34	6,4739	25	50	67	180	360	486
PbTe- n^+ 4094 PbTe- n 4093 PbEuTe 4096	BD4098	3,5	3,1	6,4600	48	120	138	400	1000	964	6,4734	20	50	57	144	360	414
	BD4099	3,5	3,1	6,4607	48	120	144	200	500	502	6,4735	20	50	60	144	360	432
	BD4100	3,5	3,1	6,4608	48	120	138	100	250	242	6,4750	20	50	57	144	360	414
	BD4102	3,5	3,1	--	48	120	--	50	125	--	--	20	50	--	144	360	--
	BD4103	3,5	3,1	--	48	120	--	25	62,5	--	--	20	50	--	144	360	--
	BD4104	3,5	3,1	--	48	120	--	10	25	--	--	20	50	--	144	360	--

A estrutura de barreira dupla de PbTe/PbEuTe foi construída segundo o diagrama mostrado na Figura 5.1. A espessura de cada camada que compõe o filme é consequência do tempo de abertura dos obturadores das células de efusão. O tempo de abertura dos obturadores é determinado a partir da taxa de crescimento, segundo os parâmetros de fabricação adotados. A partir dos dados extraídos da construção das amostras de referência, determinou-se uma taxa de crescimento média de 2,0 Å/s, referente às amostras BD4019 - BD4051 e 2,5 Å/s para as amostras BD4098 - BD4104. A partir destas taxas, determinaram-se os tempos de abertura dos obturadores para cada célula, conforme os valores relatados na Tabela 5.4. Os tempos de abertura dos obturadores foram inseridos no programa *Visual Basic*, que controla o sistema de crescimento MBE, cada qual associado às células utilizadas no crescimento da camada específica. Optou-se por utilizar o programa após a construção da camada *Buffer* de PbTe- n^+ , já que esta não necessita da mesma precisão e agilidade no controle dos obturadores.

Determinados os tempos de abertura dos obturadores das células de efusão, iniciaram-se os procedimentos de fabricação. O tratamento térmico do substrato antes da deposição seguiu os mesmos procedimentos descritos na seção 5.1. Em cada crescimento foram utilizados dois substratos dispostos simetricamente sobre o porta amostras de nióbio, de forma que sejam formados dois filmes gêmeos. As temperaturas das células e seus respectivos fluxos podem ser verificadas na Tabela 5.3. A metodologia adotada no crescimento das estruturas de barreira dupla, a partir do ponto em que o substrato encontra-se dentro da câmara de crescimento, seguiu o seguinte procedimento:

- (1) Aquecimento das células de PbTe, Te(1) e Bi₂Te₃ até as respectivas temperaturas para crescimento da camada *buffer*;
- (2) Espera de aproximadamente 15 min para estabilização da temperatura das células, depois de atingidas as temperaturas ajustadas;

- (3) Medição dos respectivos BEP's, partindo-se dos menores para os maiores, de modo a verificar a coerência em relação ao determinado nas amostras de referência;
- (4) Crescimento da camada *buffer* de $\text{PbTe-}n^+$. Faltando cerca de 15 min para o final do crescimento da camada as células de Te(2) e Eu são lentamente aquecidas em rampa, com os respectivos obturadores fechados, de forma que atinjam o ponto desejado cerca de 15 min após o término do crescimento da primeira camada;
- (5) Uma vez encerrado o crescimento da camada *buffer*, os BEP's das células de Eu e Te(2) são medidos, resguardados o tempo de 15 min para estabilização das mesmas;
- (6) Crescimento das estruturas de barreira dupla auxiliado pelo programa *Visual Basic*, que controla remotamente o tempo de abertura e fechamento dos obturadores. As camadas foram construídas em seqüência, sem intervalos entre o crescimento das diferentes camadas.

O início do crescimento da camada *buffer* de PbTe , sobre o substrato de BaF_2 , foi monitorado observando-se os padrões de RHEED. A transição do crescimento com predominância de ilhas de nucleação tridimensionais para o de camada a camada realizou-se entre 3 a 4 min., ou seja, ao atingir espessuras entre 360 e 480 Å. No caso da amostra BD4019, duas horas após o início do crescimento, os padrões de RHEED foram verificados e apresentavam-se intensos, mantendo as características do modo de crescimento camada a camada. Ao contrário das demais, a amostra BD4049 apresentou padrões com algumas características de nucleação tridimensional durante os primeiros 8 min de crescimento. O RHEED foi utilizado também durante o crescimento das estruturas de barreira dupla. Nenhuma alteração nos padrões foi observada nos azimutes verificados. As amostras apresentaram padrões condizentes com um filme de boa qualidade. Terminado o crescimento, a qualidade das interfaces das amostras foi verificada por difração de raios X de alta resolução.

5.2.1 Caracterização estrutural por difração de raios X

Com o objetivo de determinar os parâmetros estruturais das barreiras duplas de PbTe/PbEuTe, medições de difração de raios X foram realizadas, utilizando-se o difratômetro de alta resolução Philips X'Pert MRD na configuração triplo-eixo. O cristal analisador de corte, utilizado na frente do detector, nessa configuração, ilustrada na Figura 4.8 e descrita em detalhe na seção 4.3, aumenta a resolução do difratômetro, permitindo resolver as franjas de interferência relativas à difração dos raios X em estruturas de multicamadas epitaxiais.

Varreduras $\omega/2\Theta$ em torno do pico de difração de Bragg (222) foram medidas para a maioria das amostras. A Figura 5.8 mostra, como exemplo, os espectros (222) medidos na configuração triplo-eixo para três amostras de BD de PbTe/PbEuTe com diferentes espessuras de barreira. Pode-se identificar claramente nestes espectros o pico mais intenso, referente à camada *buffer* de PbTe, o pico do substrato de BaF₂ usado como referência para a escala Θ e as franjas de interferência correspondentes à estrutura de barreira dupla. A intensidade dos padrões de difração devido às estruturas de BD, se mostrou de 2 a 4 ordens de grandeza menor do que a do pico da camada *buffer* de PbTe. Por esta razão, foi utilizado durante a varredura um tempo longo de integração de 5 segundos para cada passo angular de 0,001°. A alta definição do padrão de difração, observado em torno do pico de Bragg de PbTe, devido às multicamadas, indica que interfaces bem abruptas foram conseguidas nas amostras de BD crescidas por MBE. Observa-se ainda que o pico mais intenso de ordem zero do padrão de difração das barreiras duplas é deslocado para ângulos menores em relação ao pico do PbTe e se tornam mais intensos na medida em que a espessura das barreiras aumenta.

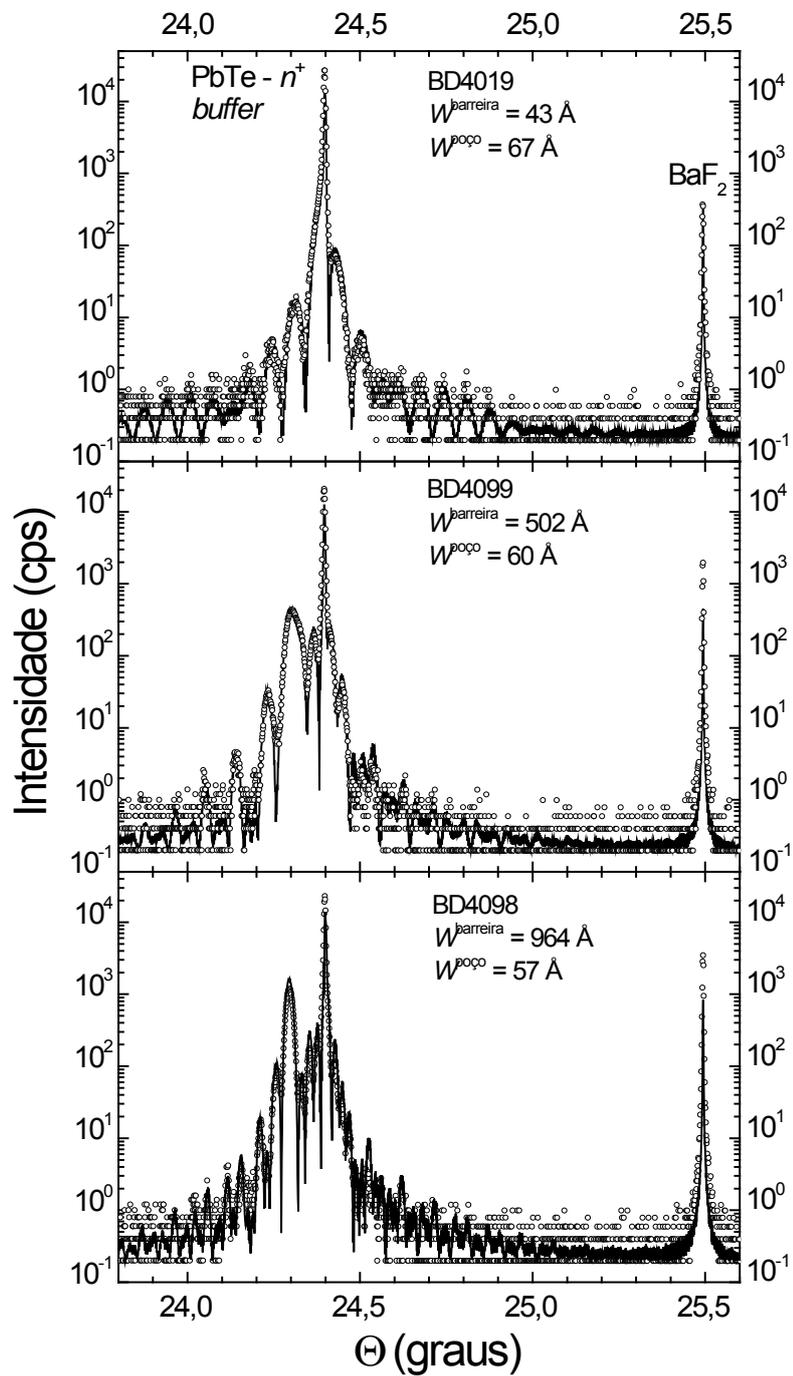


FIGURA 5.8 – Espectros de difração de raios X, medidos em torno do pico de Bragg (222), para amostras de barreira dupla de PbTe/PbEuTe com diferentes espessuras, W . A linha cheia corresponde à curva calculada por teoria dinâmica de difração que melhor se ajustou ao espectro medido.

Para se obter os parâmetros estruturais das amostras de BD, os espectros foram calculados dentro do formalismo da teoria dinâmica de difração de raios X usando as equações de Takagi-Taupin (BARTELS *et al.*, 1986), e comparados às medidas na varreduras $\omega/2\theta$. O espectro de raios X calculado, que melhor se ajustou ao espectro medido, é mostrado pela linha sólida nos gráficos da Figura 5.8. A simulação do espectro de raios X de cada amostra baseou-se no modelo de estrutura mostrado na Figura 5.1 e foi feita utilizando um código desenvolvido em *Matlab*[®].

O procedimento da simulação constituiu-se dos seguintes passos. Primeiramente, o parâmetro de rede do PbTe foi levemente alterado de forma que o pico de Bragg da camada *buffer* de PbTe e o do substrato de BaF₂ fossem ajustados simultaneamente. A constante de rede do substrato de BaF₂ foi sempre mantida em 6,2000 Å. O valor médio do parâmetro de rede encontrado para as camadas *buffer* de PbTe foi $6,4603 \pm 0,0004$ Å, conforme mostra a Tabela 5.4, muito próximo ao valor do 6,460 Å encontrado na literatura. Isto comprova que as camadas *buffer* de PbTe estão completamente relaxadas, como esperado.

No programa de ajuste, a espessura individual de cada camada da estrutura foi calculada multiplicando-se a taxa de crescimento pelo tempo em que os obturadores das respectivas células permaneceram abertos. A taxa de crescimento das barreiras de Pb_{1-x}Eu_xTe foi considerada como sendo (1+x) vezes a taxa de crescimento do PbTe. Um parâmetro importante a ser considerado na simulação é a deformação das camadas. Supõe-se nestes cálculos que as barreiras de Pb_{1-x}Eu_xTe se encontram completamente tensionadas às camadas de PbTe. Isto significa que a barreira dupla possui o parâmetro de rede no plano igual ao do PbTe, a^{PbTe} , ao longo de toda a estrutura. Nestas condições a deformação no plano das camadas de PbEuTe é:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a^{PbEuTe} - a^{PbTe}}{a^{PbTe}} \quad (5.4)$$

onde,

a^{PbEuTe} e a^{PbTe} são os parâmetros de rede dos respectivos materiais relaxados. A deformação perpendicular ao plano para um cristal cúbico na direção [111] é dada por:

$$\varepsilon_{\perp} = -2 \frac{(c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44})}{(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})} \varepsilon_{\parallel} \quad (5.5)$$

onde os c_{ij} 's são as constantes elásticas do material (ABRAMOF *et al.*, 2000).

No caso do $Pb_{1-x}Eu_xTe$, considerou-se a interpolação linear entre as constantes elásticas do PbTe e EuTe. Desta forma, a taxa de crescimento do PbTe e a constante de rede do $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ficaram sendo os dois principais parâmetros de ajuste na simulação.

A hipótese de a barreira dupla estar completamente coerente com o *buffer* de PbTe, de forma que o parâmetro de rede no plano ao longo de toda a estrutura, seja igual ao do PbTe, é comprovada pela forma de sino dos picos do padrão de difração referente à barreira dupla mostrados nos espectros da Figura 5.8 e, também, pelo excelente ajuste obtido entre o espectro calculado e o medido. Este fato comprova que, até a espessura de 1000 Å, a camada de $Pb_{0,95}Eu_{0,05}Te$ cresce coerentemente sobre o PbTe, em concordância com a espessura crítica de 1600 Å, determinada na seção anterior.

A espessura das camadas individuais dos espaçadores, barreira, poço e cobertura, obtida do melhor ajuste no processo de simulação dos espectros de raios X das amostras de BD de PbTe/PbEuTe é mostrada nas colunas *Wrx* da Tabela 5.4. O parâmetro de rede relaxado, encontrado para a camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, em cada amostra, é também relacionado na Tabela 5.4. Um valor médio de $6,4742 \pm 0,0007$ Å foi encontrado para este parâmetro, que corresponde a uma camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com concentração de európio $x \sim 0,05$, de acordo com a literatura (SPRINGHOLZ, 1993).

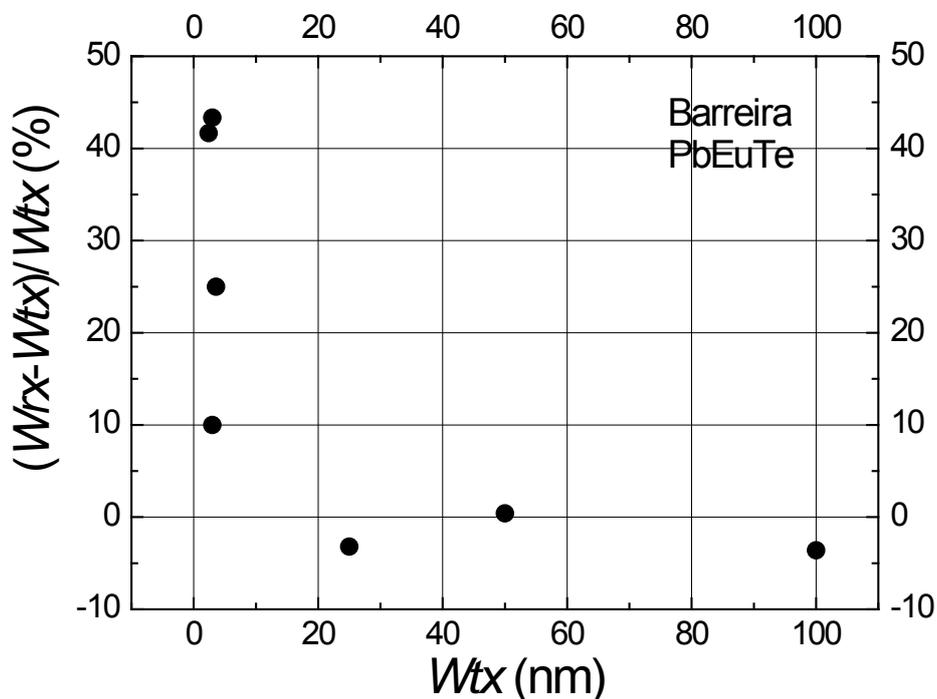


FIGURA 5.9 – Diferença percentual entre a espessura determinada por difração de raios X, W_{rx} , e o valor nominal estimado pela taxa de crescimento, W_{tx} , em função do valor nominal para as barreiras de PbEuTe.

Pela Tabela 5.4, pode-se observar que as espessuras das camadas individuais obtidas por raios X, W_{rx} , diferem dos valores nominais obtidos pela taxa de crescimento, W_{tx} . Esta diferença é proporcionalmente maior quanto menor a espessura da camada. A Figura 5.9 mostra a diferença percentual, $(W_{rx} - W_{tx}) / W_{tx}$, em função da espessura nominal para todas as barreiras de $Pb_{1-x}Eu_xTe$. Note que para barreiras menores que 10 nm os valores obtidos por raios X, considerados reais, foram de até 40% maior que os valores nominais. Quando os obturadores das células de efusão são abertos, o fluxo do material sublimado é inicialmente maior, devido às moléculas estarem represadas na célula, tendendo para um valor normal de sublimação após certo tempo de abertura. Como os valores nominais, W_{tx} , foram determinados a partir das taxas de crescimento, obtidas para filmes espessos, é razoável admitir que a diferença observada para barreiras finas seja devido a este comportamento da

célula de efusão. Note que a diferença relativa se aproxima de zero para espessuras maiores que 20 nm. Um valor médio de $2,7 \pm 0,3$ Å/s para a taxa de crescimento do PbTe foi obtido a partir dos resultados da difração de raios X, em concordância com o valor estimado pela taxa de crescimento entre 2,0 e 2,5 Å/s. Os principais resultados do crescimento e caracterização das amostras de BD estão publicadas no artigo Anjos *et al.* (2006) que se encontra no Apêndice A.

5.3 Fabricação e caracterização elétrica do dispositivo

Até aqui amostras de BD foram construídas com sucesso por MBE sobre BaF₂. A qualidade das interfaces da estrutura foi constatada por difratometria de raios X de alta resolução. A partir deste ponto, as amostras de BD foram processadas formando dispositivos de BD, de modo que suas características de transporte elétrico fossem analisadas. Os tópicos seguintes tratam detalhadamente do processamento e da caracterização elétricas dos dispositivos de BD de PbTe/Pb_{0,95}Eu_{0,5}Te.

5.3.1 Processamento da estrutura mesa

Com o objetivo de medir a corrente por tensão, as amostras de BD de PbTe/PbEuTe foram processadas para a formação de estruturas mesa. Tais estruturas são correntemente utilizadas para medidas de tunelamento em estruturas de barreira dupla (REUSCHER *et al.*, 1996, HAN *et al.*, 2000). A estrutura mesa a ser fabricada é mostrada esquematicamente na Figura 5.10.

O processo de fabricação da estrutura mesa constitui-se dos seguintes passos: (1) deposição de discos de Au na camada cobertura de PbTe- n^+ que servirão tanto para máscara durante o ataque químico como para contato elétrico no topo da mesa; (2) ataque químico para delinear a estrutura mesa; (3) deposição dos contatos de Au na base da mesa, camada *buffer* de PbTe- n^+ ; (4) soldagem dos fios de Au com In nos respectivos contatos; e (5) montagem do dispositivo no suporte para caracterização elétrica.

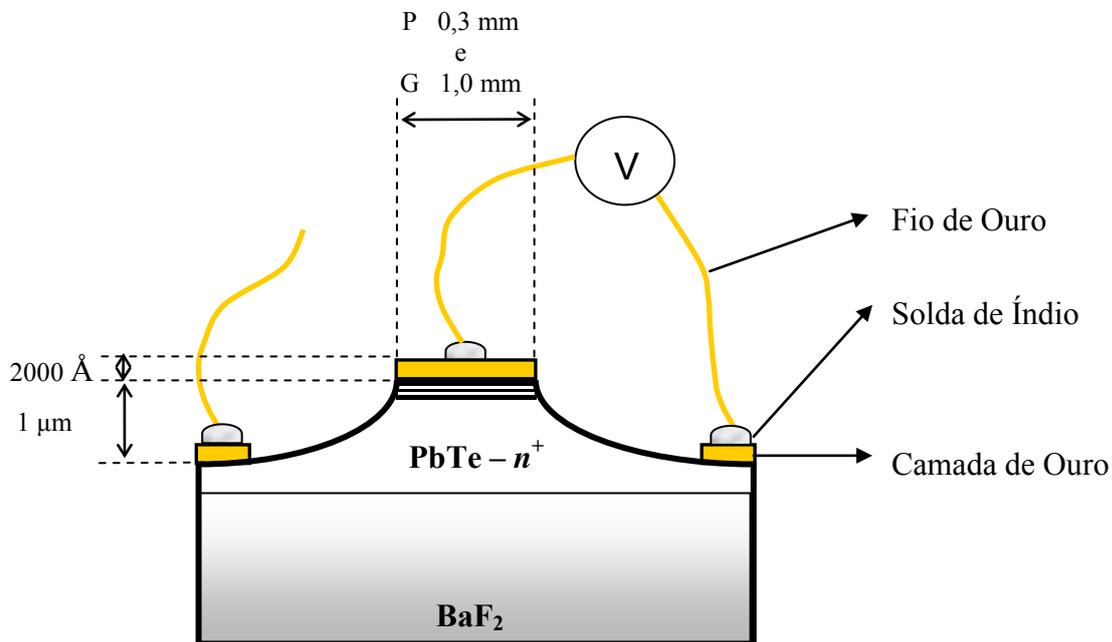


FIGURA 5.10 - Representação esquemática da estrutura mesa delineada em barreira dupla de PbTe/PbEuTe com contatos no topo e na base submetidos a tensão V.

Antes de iniciar o processo de fabricação das mesas, máscaras de aço inox foram fabricadas por técnicas de litografia no Laboratório de Circuito Impresso do INPE, de acordo com o procedimento descrito por Barros (2004).



FIGURA 5.11 – Máscaras de aço inox utilizadas na deposição de Au por feixe de elétrons. A máscara da esquerda é para o topo da mesa, enquanto a da direita destina-se à base. Escala 4:1.

As máscaras utilizadas para deposição de Au são mostradas na Figura 5.11. No lado esquerdo está representada a máscara utilizada para o topo da mesa e no lado direito a destinada à base. As partes em branco representam as áreas vazadas de modo a permitir a deposição de Au sobre a amostra de BD. As máscaras possibilitam a fabricação de 9 estruturas mesa em cada pastilha de $15 \times 15 \text{ mm}^2$, sendo 4 delas com diâmetro de 1 mm e área de $7,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ e 5 com diâmetro de 0,3 mm e área de $7,07 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$. A identificação dos dois tipos de dispositivos será feita utilizando-se a letra P, para os dispositivos de área menor, e G, para os dispositivos de área maior, na terminação da identificação das amostras de BD.

A deposição de Au foi realizada no sistema de evaporação por feixe de elétrons, *Eletron Beam Edwards Auto 306*. Para isso, foram fabricados porta-amostras especificamente desenhados para esta finalidade. A parte anterior do porta-substrato contém um sistema mola que, em contato com a parte da pastilha não depositada, pressiona o filme contra a máscara. Cada porta-substrato contém uma máscara específica. Dois porta-substrato estão representados na Figura 5.12.

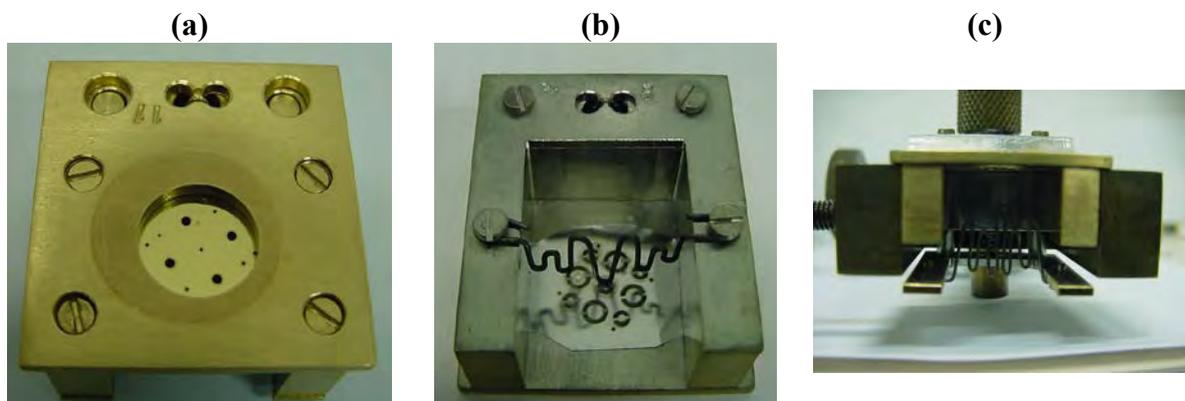


FIGURA 5.12 – Fotografias dos porta-substrato com as máscaras utilizadas para deposição de Au. A foto (a) mostra a parte frontal do porta-substrato com a máscara para deposição no topo da mesa. Em (b) encontra-se a visão anterior do porta-substrato com o sistema de molas para fixação e a máscara para deposição na base da mesa. A foto (c) mostra a visão lateral do aparato com a estrutura em U deslocada.

No lado esquerdo, a face frontal do porta-substrato, exposta à deposição, é mostrada com a máscara para o topo da mesa. Do lado direito, a parte anterior de outro porta-substrato é destacada. Presa a dois parafusos laterais está a mola, que pressiona a pastilha de BaF₂. A parte superior, de toda a estrutura, em forma de U é móvel e é comprimida contra o restante do porta-substrato por uma mola. Na Figura 5.12, é possível observar dois furos adjacentes na parte superior das fotos. Nestes furos a mola é fixada unindo a parte frontal e anterior do porta-substrato.

A amostra foi introduzida no sistema de evaporação, fixando-se o porta-substrato na bandeja de deposição. Em seguida a câmara foi evacuada até a pressão de 2×10^{-5} mbar. A deposição de Au foi monitorada por um oscilador de quartzo, operacional no sistema *Edwards* Auto 306, a partir do qual se extraiu uma taxa de deposição de 200 Å/min. Filmes de 2000 Å de Au foram depositados para todos os contatos.

Após a deposição de Au no topo da estrutura mesa, a amostra foi submetida ao ataque químico em solução de ácido bromídrico Br₂:HBr:H₂O, na proporção de 1:100:100. Nesta concentração a solução apresenta uma taxa de corrosão média de 2 µm/min (BARROS, 2004). As amostras foram totalmente submersas na solução corrosiva durante 30 seg e logo em seguida lavadas com água. Medidas de perfilometria obtidas no *DekTak Alpha Step 500*, instalado no LAS/INPE, confirmaram a taxa de corrosão conferindo à estrutura mesa uma altura média de 1 µm.

Depois do ataque químico a amostra foi colocada no outro porta-substrato para a deposição do contato elétrico da base. O casamento da área previamente depositada com Au e a nova máscara é orientado pelos quatro furos mais externos e simetricamente dispostos, comuns aos dois tipos de máscara. Posteriormente, fios de Au de 0,05 mm de espessura foram soldados no topo e na base da estrutura mesa com In, com a pastilha sobre uma chapa aquecida até a temperatura de 160°C. Finalmente, o dispositivo é posicionado no porta-amostra e os fios de

Au são soldados aos terminais do conector *Amphenol* de 9 pinos para a aquisição das medidas da característica IxV.

5.4 Característica IxV do dispositivo

As medidas elétricas de corrente por tensão foram realizadas no sistema IxV, descrito no Capítulo 4, seção 4.4. As medições foram realizadas na temperatura de 77K, por imersão em nitrogênio líquido. As medições de IxV realizadas na amostra BD4019P e BD4019G apontaram algumas considerações preliminares descritas a seguir.

O porta-amostra adaptado ao cabo *Detoronic*s de dez pinos se mostrou inadequado para as medições em estruturas de BD. O material isolante, do qual é formado, apresenta influência eletrostática sobre as medidas em determinadas voltagens, modificando consideravelmente os resultados. Portanto, foi utilizado o porta-amostra, com blindagem eletrostática, adaptado ao conector *Amphenol* de 9 pinos.

Aquisições de dados no sistema IxV foram realizadas aplicando-se diferentes configurações no tempo de amostragem, número de pontos para determinação da média e passos de coleta num mesmo dispositivo. A sobreposição das diferentes curvas e a resistência calculada a partir do ajuste linear aos pontos, indicaram reprodutibilidade nas medidas realizadas com este equipamento em diferentes configurações de aquisição de dados.

As medidas de teste indicaram que a amostra não sofreu degradação por efeito da passagem de corrente, dentro dos parâmetros de voltagem máximos aplicados, de -1,5V a +1,5V. Algumas medidas apresentaram sinais de retificação nas curvas de densidade de corrente em função da voltagem medida. Observou-se que os efeitos de retificação estavam associados ao processo de soldagem dos fios de Au com In na amostra. Verificou-se o descolamento total, algumas vezes parcial, das soldas, principalmente após o resfriamento, nos casos de retificação. Não foram observadas alterações nos dados extraídos com a passagem de corrente do topo para a base e da base para o topo nas estruturas mesa.

O sistema apresenta descontinuidade durante as medidas IxV, em consequência de mudanças de escala do equipamento de medida de corrente. No entanto, este fato aparentemente não comprometeu os resultados.

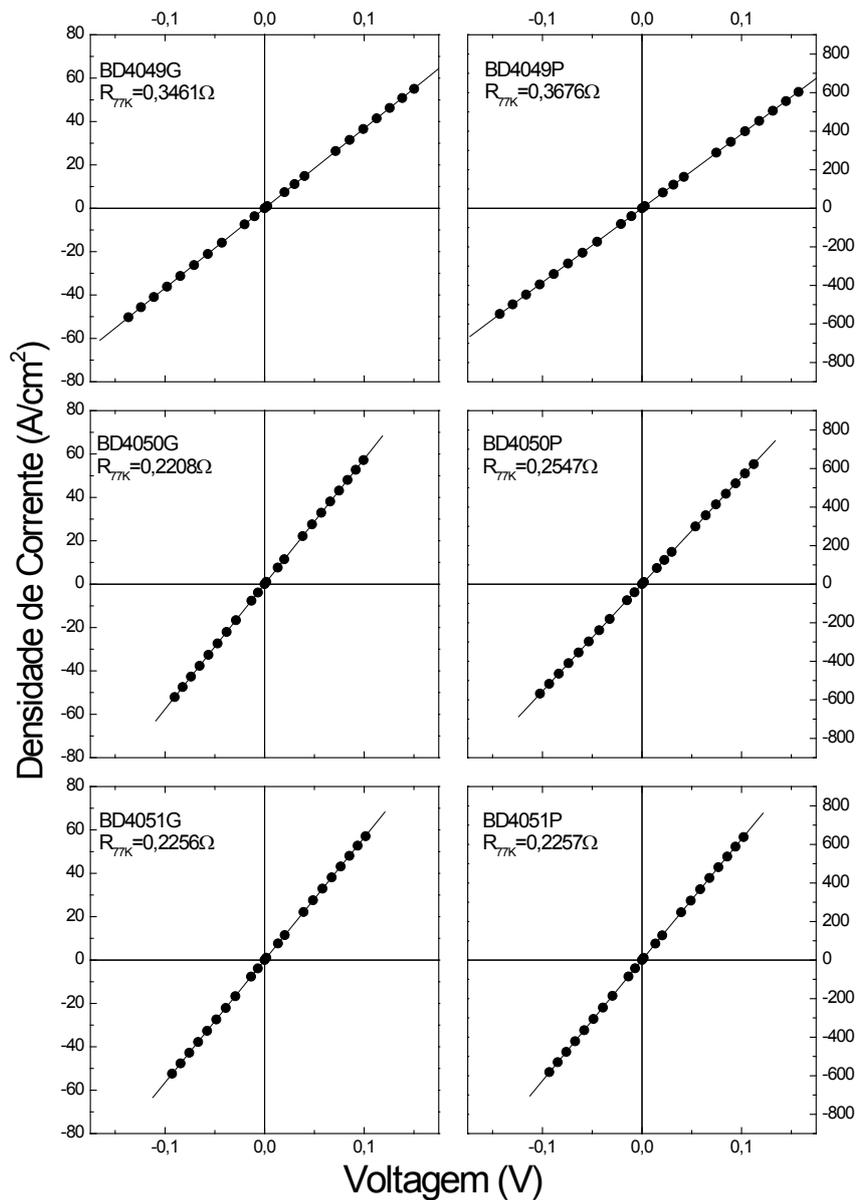


FIGURA 5.13 - Medidas de densidade de corrente em função da voltagem medida a 77K. Na coluna da esquerda utilizou-se dispositivo de área maior e na coluna da direita usou-se o dispositivo de área menor.

A Figura 5.13 apresenta as medidas de densidade de corrente em função da voltagem, realizadas nas amostras BD4049P e G, BD4050P e G e BD4051P e G. Nestas medições, aplicou-se voltagem variando entre -1,0 V a 1,0 V. O passo de aquisição dos dados foi de 0,1V, com intervalo de 1s entre cada tomada. Cada ponto adquirido corresponde à média de três leituras. As características encontradas nas curvas da Figura 5.13 representam de forma geral as demais amostras, ou seja, o comportamento ôhmico das medidas. Este fato indica que os graus de dopagem de PbTe com Bi, aplicados na fabricação das estruturas de BD, foram satisfatórios.

Efeitos de tunelamento ressonante não foram observados em nenhuma das medidas realizadas. A primeira e segunda derivadas das curvas de $I \times V$ mostraram características que variavam aleatoriamente entre si, descartando a possibilidade de ocorrência de efeitos de tunelamento ainda que sutis.

A principal hipótese levantada para a não verificação do efeito de tunelamento ressonante foi a existência de uma corrente de fuga pelas bordas da estrutura mesa. Uma forma de verificar a existência de corrente de fuga é determinar a resistência por unidade de área em dispositivos com diferentes tamanhos de topo da estrutura mesa. Para isso, curvas $I \times V$ foram comparadas a partir de medições em oito diferentes dispositivos da amostra BD4019, sendo quatro de área pequena e quatro de área grande. A partir do ajuste linear às curvas $I \times V$, extraiu-se o valor das resistências por unidade de área R_{\square} , para cada dispositivo. Encontram-se relatados na Tabela 5.5 os valores de R_{\square} , o valor médio e o desvio padrão dos quatro dispositivos P e G, sendo que cada um deles é numerado de 1 a 4.

TABELA 5.5 – Valores de resistência por área (R_{\square}) determinados a partir de ajuste linear aos pontos da curva $I \times V$, medidos em quatro diferentes dispositivos P e G na amostra BD4019 de $\text{PbTe}/\text{Pb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Te}$

TIPO	RESISTÊNCIA POR UNIDADE DE ÁREA (Ω/CM^2)					DESVIO PADRÃO
	$R_{\square 1}$	$R_{\square 2}$	$R_{\square 3}$	$R_{\square 4}$	MÉDIA	
P	1848	1193	1837	1817	1674	320
G	48,28	48,72	48,81	48,76	48,64	0,24

Se não houvesse corrente de fuga, os valores de R_{\square} deveriam ser iguais, ou bem próximos, entre os dispositivos de áreas diferentes. O fato de estas resistências por área serem de até 40 vezes diferentes, é um indicativo da presença de corrente de fuga pelas bordas das estruturas mesa. O efeito da corrente de fuga nas medidas de R_{\square} é proporcionalmente maior quanto menor a área do dispositivo. Isso explica o fato dos valores de R_{\square} para os dispositivos P serem maiores do que os dispositivos G. Este comportamento foi observado em todos os dispositivos medidos.

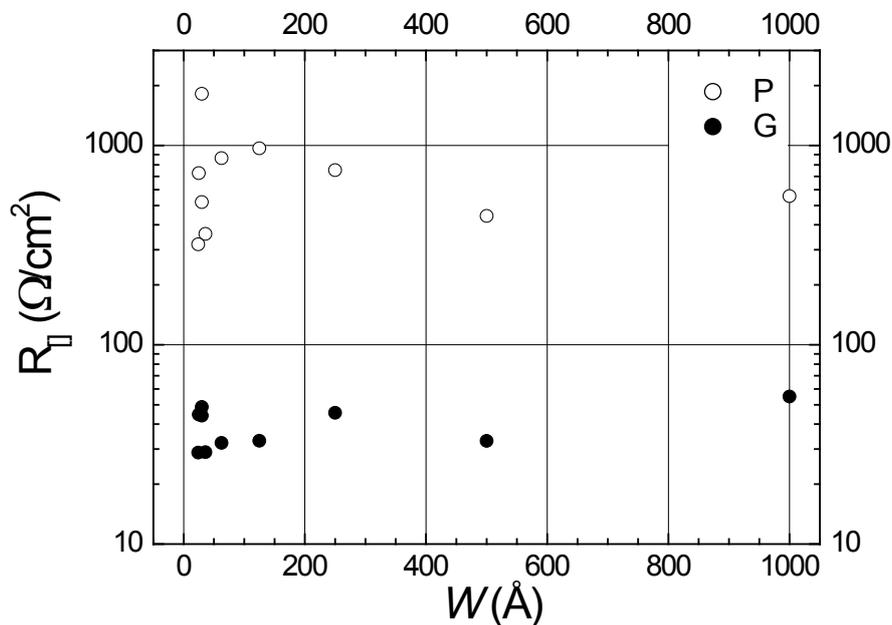


FIGURA 5.14 – Resistência por unidade de área, R_{\square} , em função da espessura nominal da barreira, W , medida em dispositivos P de área $7,07 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ e dispositivos G de área $7,85 \times 10^{-3} \text{cm}^2$.

O gráfico da Figura 5.14 mostra as resistências medidas nos dois tamanhos de dispositivos P e G em função dos valores de espessura nominal das barreiras. Verificou-se a tendência a um comportamento oscilatório nos valores de R_{\square} com o aumento da espessura da barreira. Portanto, a variação da espessura das barreiras, a partir da análise do gráfico da Figura 5.14, não influenciaram significativamente as medidas $I \times V$.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou o crescimento por epitaxia de feixe molecular de estruturas de barreira dupla de PbTe/Pb_{0,95}Eu_{0,05}Te, os processos para formação da estrutura mesa e as medidas da característica IxV do dispositivo. A estrutura de BD proposta é constituída seqüencialmente de uma camada *buffer* espessa de PbTe tipo- n^+ , crescida sobre substrato de (111) BaF₂, um espaçador de PbTe tipo- n , a primeira barreira de Pb_{1-x}Eu_xTe, o poço de PbTe- n , a segunda barreira de Pb_{1-x}Eu_xTe, o segundo espaçador de PbTe- n , e por último, a camada de cobertura de PbTe- n^+ . Para determinar os parâmetros ótimos do crescimento MBE de cada camada da estrutura, filmes de referência foram inicialmente crescidos e caracterizados eletricamente, através de medidas de resistividade e efeito Hall. Todos os crescimentos foram realizados a uma temperatura de substrato de 300 °C.

Primeiramente, as propriedades elétricas das camadas de PbTe foram controladas pelo desvio estequiométrico ajustando-se o fluxo adicional de Te. Para a carga sólida rica em metal, Pb_{0,505}Te_{0,495}, e a temperatura de crescimento em 300 °C, a transição do caráter n para p ocorreu abruptamente para a razão entre os fluxos de Te sobre PbTe igual a 0,019. Os maiores valores de mobilidade Hall, considerada como o critério de escolha para a melhor camada de PbTe- n , foram obtidos bem próximos à região de transição. Esta camada, adequada para os espaçadores e o poço na estrutura de BD apresentou valores de $n = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 4 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$ e $\mu = 1,5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Com o objetivo de se obter camadas com maiores concentrações de elétrons, um estudo sobre a dopagem de PbTe com Bi foi realizado. Variando-se a temperatura da célula de Bi₂Te₃ entre 360 e 450 °C, filmes de PbTe com valores de n entre 1×10^{17} e $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ foram obtidos. O comportamento exponencial da curva de n versus temperatura da célula de Bi₂Te₃ mostra a

efetiva incorporação dos átomos de Bi como doadores ativos no PbTe. Para um melhor entendimento dos efeitos da dopagem, medições de resistividade e efeito Hall foram realizadas nestes filmes em temperaturas variando de 10 a 320 K. Não foi observada ativação termal nas curvas de $n \times T$ para nenhuma amostra, indicando que o Bi acrescentou níveis ressonantes com a banda de condução. As curvas de mobilidade mostraram que as camadas de PbTe tendem ao comportamento metálico com o aumento da concentração de elétrons e que a redução da mobilidade em baixas temperaturas é somente devido ao aumento de concentração de elétrons. Valores em torno de 10^{19} cm^{-3} são sugeridos como os mais adequados para as camadas de contato $\text{PbTe-}n^+$ em dispositivos. A análise dos espectros de difração de raios X mostrou não haver influências do Bi sobre a densidade de discordâncias do PbTe até o nível máximo de dopagem alcançado.

No crescimento das amostras de referência de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ para as barreiras, obteve-se uma concentração $x = 0,050$, determinada pelos espectros FTIR, partindo de uma relação entre os fluxos de Eu e PbTe que previa uma concentração nominal de $x = 0,044$. Determinou-se a razão de 2,2 entre o BEP_{Te} e o BEP_{Eu} como a mais adequada no crescimento desta camada para a temperatura de substrato de 300°C . Supondo-se 50% de descasamento entre as bandas de valência e condução, uma altura de barreira de 150 meV na interface PbTe/PbEuTe foi determinada pelos espectros FTIR.

Depois de determinado os parâmetros MBE ótimos para as camadas individuais, iniciou-se o crescimento de amostras de barreira dupla. O início do crescimento da camada *buffer* de $\text{PbTe-}n^+$ de $\sim 3 \mu\text{m}$ sobre o substrato de BaF_2 foi sempre monitorado observando-se os padrões de RHEED. A transição do crescimento com predominância de ilhas de nucleação tridimensionais para o modo camada a camada realizou-se entre 3 a 4 min, ou seja, ao atingir espessuras entre 360 e 480 Å. Baseado nas taxas de crescimento nominais, os tempos de abertura dos obturadores das respectivas células de efusão, foram estimados e colocados no programa de controle MBE, para se obter as espessuras desejadas. Um conjunto de amostras

de BD de PbTe/PbEuTe foi crescido com a estrutura programada para espaçadores de 120 Å, poço de 50 Å, barreiras entre 25 e 1000 Å e camadas de cobertura de 360 Å.

A caracterização estrutural das amostras crescidas foi realizada pela análise dos espectros de difração de raios X de alta resolução, medidos em torno do pico de Bragg (222). Para se obter os parâmetros estruturais, os espectros foram calculados usando as equações de Takagi-Taupin e comparados com as medidas na varredura $\omega/2\Theta$. Através do melhor ajuste, a espessura individual das camadas constituintes das estruturas de BD foi determinada com precisão. Obteve-se uma boa correlação entre as espessuras nominais e as determinadas por raios X, exceto para espessuras menores que 10 nm, onde uma discrepância de até 40% foi observada. O parâmetro de rede da camada $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ obtido no processo de simulação correspondeu a concentração de európio $x \sim 0,05$, em concordância com o valor nominal e o obtido por FTIR. Além disto, a análise por raios X revelou que a camada buffer de PbTe com 3 μm de espessura encontra-se completamente relaxada, que interfaces bem abruptas foram obtidas no crescimento MBE, e que para as barreiras de até 1000 Å, as camadas de $\text{Pb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Te}$ ficam completamente tensionadas às camadas de PbTe dentro das estruturas de BD.

O sistema para a medição da característica IxV foi montado, com base no método de quatro pontos. O sistema se mostrou adequado à medição de resistores de precisão e, inclusive, da resistência negativa em um diodo túnel comercial. A caracterização elétrica dos dispositivos de BD em estrutura mesa mostraram o comportamento ôhmico nas curvas IxV, confirmando a eficiência da dopagem de Bi das camadas de contato. Eventuais efeitos de retificação nas curvas IxV foram associados ao processo de soldagem dos fios de Au com In. Efeitos de tunelamento ressonante não foram observados em nenhuma das medidas obtidas. A primeira e segunda derivadas das curvas IxV mostraram feições que variavam aleatoriamente entre si descartando a possibilidade de ocorrência de efeitos de tunelamento mesmo que sutis. A corrente de fuga superficial pelas bordas da mesa foi considerada a principal hipótese para a não detecção de efeitos de tunelamento ressonante em duplas barreiras de PbTe/PbEuTe. Este fato foi comprovado pela diferença entre os valores de resistência por área para dispositivos de

áreas de mesa diferentes. Discrepâncias de até 40 vezes foram verificadas entre os dispositivos de área menor P e maior G. Nenhuma relação entre os valores das resistências medidas com o aumento da espessura da barreira foi observado nas medidas IxV.

Camadas passivadoras são normalmente utilizadas para solucionar o problema das correntes de fuga superficiais em dispositivos semicondutores. Processos de fotolitografia, bem mais precisos que a litografia usada neste trabalho, seriam necessários para se fazer a passivação, além de permitir a fabricação de estruturas menores com maior precisão. Os degraus de clivagem comuns aos substratos de BaF₂ inviabilizam a aplicação desta técnica. Isto poderia ser realizado em estruturas de BD crescidas sobre substratos de silício com camadas intermediárias de fluoretos, como no caso de arranjos de detectores fotovoltaicos de compostos IV-VI sobre Si (ZOGG *et al.*, 2002), porém, a qualidade estrutural das amostras seria comprometida pelos defeitos gerados, principalmente, pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica do Si e do PbTe. Diferentes alturas de potencial das barreiras mediante a variação de concentração de európio podem ser testadas. É esperado haver maior corrente de fuga com o aumento da altura da barreira, no entanto, a influência das barreiras sobre as medidas elétricas complementaria os resultados expostos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abramof, E.; Andrada e Silva, E.A.; Ferreira, S.O.; Motisuke, P.; Rappl, P.H.O.; Ueta, A.Y. Optical spectra of PbTe/PbEuTe quantum wells. **Physical Review B**, v. 63, p. 085304-1, fev. 2001.
- Abramof, E.; Rappl, P.H.O.; Ueta, A.Y.; Motisuke, P. Strain determination in PbEuTe/PbTe multi-quantum wells. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 2, p. 725-729, jul. 2000.
- Abramof, E.; Andrada e Silva, E.A.; Zasavitskii, I.I.; Ferreira, S.O.; Motizuke, P.; Rappl, P.H.O.; Ueta, A.Y. Absorption and photoluminescence in PbTe/PbEuTe quantum wells. **Physica E**, v. 13, n. , p. 1224-1228, 2002.
- Barros, A.S. **Caracterização elétrica de junções p-n de pbte para aplicação em detectores de infravermelho**. 2004. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - INPE, São José dos Campos.
- Bartels, W.J.; Hornstra, J.; Lobeek, D.J. X-ray diffraction of multilayers and superlattices. **Acta Crystallografica**, v. A, n. 42, p. 539-545, maio 1986.
- Bauer, G.; Kriechbaum, M.; Shi, Z.; Tacke, M. IV-VI quantum wells for infrared lasers. **Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials**. 4, n. 2, p. 283-312, 1995 Disponível em: <chemport.cas.org>. Acesso em 23 março 2006.
- Boschetti, C.; Rappl, P.H.O.; Ueta, A.Y.; Bandeira, I.N. Growth of narrow gap epilayers and p-n junctions on silicon for infrared detectors arrays. **Infrared Physics**, v. 34, n. 3, p. 281-287, 1993.
- Chang, B.; Singer, K.E.; Northrop, D.C. Indium contacts to lead telluride. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 13, p. 715-723, nov. 1979.
- Chang, L.L.; Esaki, L.; Tsu, R. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. **Applied Physics Letters**, 24, n. 12, p. 593-595, jun. 1974 Disponível em: <apl.aip.org/apl/copyright.jsp>. Acesso em 14 outubro 2004.
- Chitta, V.A.; Desrat, W.; Maude, D.K.; Piot, B.A.; Oliveira, N.F.Jr.; Rappl, P.H.O.; Ueta, A.Y.; Abramof, E. Multivalley transport and the integer quantum Hall effect in a PbTe quantum well. **Physical Review B**, v. 72, p. 195326-1-6, nov. 2005.
- Andrada e Silva, E.A. Optical transition energies for lead-salt semiconductor quantum wells. **Physical Review B**. 60, p. 8859-8865, set. 1999 Disponível em: <prola.aps.org>. Acesso em 15 março 2006.
- Dimmock, J.O.; Wright, G.B. Band edge structure of PbS, PbSe, and PbTe. **Physical Review**. 135, n. 3A, p. A821-A830, ago. 1964 Disponível em: <prola.asp.org>. Acesso em 23 março 2006.

Dunstan, D.J.; Young, S.; Dixon, R.H. Geometrical theory of critical thickness and relaxation in strained-layer growth. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 6, p. 3038-3045, Spet. 1991.

Farrow, R.F.C. **Molecular beam epitaxy: applications to key materials**. Park Ridge, NJ: Noyes, 1995. 772 p.

Feit, Z.; McDonald, M.; Woods, R.J.; Archambault, V.; Mark, P. Low threshold PbEuSeTe/PbTe separate confinement buried heterostructures diode laser. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 6, p. 738-740, fev. 1996.

Fürst, J.; Pascher, H.; Schwarzl, T.; Böberl, M.; Heiss, W.; Springholz, G.; Bauer, G. Midinfrared IV-VI vertical-cavity surface-emitting lasers with zero-, two-, and three-dimensional systems in the active regions. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 2, p. 208-210, July. 2002.

Grabecki, G.; Wróbel, J.; Dietl, T.; Byczuk, K.; Papis, E.; Kamińska, E.; Piotrowska, A.; Springholz, G.; Pinczolits, M.; Bauer, G. Quantum ballistic transport in constrictions of n-PbTe. **Physical Review B**. 60, p. R5133-R5136, ago. 1999 Disponível em: <prola.aps.org>. Acesso em 15 março 2006.

Han, P.; Sakuraba, M.; Jeong, Y.; Bock, K.; Matsuura, T.; Murota, J. Observation of sharp current peaks in resonant tunneling diode with strained SiGe/Si(100) grown by low-temperature low-pressure CVD. **Journal of Crystal Growth**, v. 209, p. 315-320, 2000.

Heinrich, H. **Narrow gap semiconductors: physical and applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1980. 407 p.

Heiss, W.; Schwarzl, T.; Springholz, G.; Biermann, K.; Reimann, K. Above-room-temperature mid-infrared lasing from vertical-cavity surface-emitting PbTe quantum-well lasers. **Applied Physics Letters**, v. 78, p. 862-864, fev. 2001.

Herman, M.A.; Sitter, H. **Molecular beam epitaxy**. volume 7. Berlin: Springer-Verlag, 1989. Springer Series in Materials Science. .

Holloway, H.; Walpole, J.N. MBE techniques for IV-VI optoelectronic devices. **Progress in Crystal Growth and Characterization**, v. 2, p. 49-94, 1979.

Holy, V.; Springholz, G.; Pinczolits, M.; Bauer, G. Strain induced vertical and lateral correlations in quantum dot superlattices. **Physical Review Letters**, v. 83, n. 2, p. 356-359, 1999.

Ishida, A.; Matsuura, S.; Mizuno, M.; Fujiyasu, H. Observation of quantum-size effects in optical transmission spectra of PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 51, p. 478-480, ago. 1987.

John, J.; Zogg, H. Infrared p-n-junction diodes in epitaxial narrow gap PbTe layers on Si substrates. **Journal of Applied Physics**. 85, n. 6, p. 3364-3367, 1999 Disponível em: <jap.aip.org/jap/copyright.jsp>. Acesso em 16 abril 2004.

- Khodr, M.F.; MacCann, P.J.; Mason, B.A. Gain and current-density calculation in IV-VI quantum well laser. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 10, p. 4927-4930, 1995.
- Koga, T.; Harman, T.C.; Cronin, S.B.; Dresselhaus, M.S. Mechanism of the enhanced thermoelectric power in (111)-oriented n-type PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe multiple quantum wells. **Physical Review B**. 60, p. 14286-14293, nov. 1999 Disponível em: <prola.asp.org>. Acesso em 15 março 2006.
- Koike, K.; Honden, T.; Makabe, I.; Yan, F.P.; Yano, M. PbTe/CdTe single quantum wells grown on GaAs (100) substrates by molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, n. 257, p. 212-217, maio 2003.
- Lewis, R.M.; Wei, H.P.; Lin, S.Y.; Klem, J.F. Effects of prewells on transport in p-type resonant tunneling diodes. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 17, p. 2722-2724, out. 2000.
- Lo W.; Gifford, F.E. Contact reliability studies on lead-salt diode lasers. **Journal of the Electrochemical Society : solid-state science and technology**, v. 127, n. 6, p. 1372-1375, jun. 1980.
- Parada, N.J.; Localized defects in PbTe. **Physical Review B**. 3, n. , p. 2042-2055, mar. 1971 Disponível em: <prola.asp.org>. Acesso em 15 março 2006.
- Partin, D.L. ; **Strained-layer superlattices: materials science and technology**. New York: Academic Press, 1991. p.311-336.
- Pinczolits, M.; Springholz, G.; Bauer, G. Direct formation of self-assembled quantum dots under tensile strain by heteroepitaxy of PbSe on PbTe (111). **Applied Physics Letters**, v. 73, p. 250-252, jul. 1998.
- Preier, H.; Recent advances in lead-chalcogenide diode lasers. **Applied Physics A: Material Science & Processing**. 20, n. 3, p. 189-206, nov. 1979 Disponível em: <www.springerlink.com>. Acesso em 15 março 2006.
- Qiu, Z.J.; Gui, Y.S.; Guo, S.L.; Dai, N.; Chu, J.H.; Zhang, X.X.; Zeng, Y.P. Experimental verification on the origin of plateau-like current-voltage characteristics of resonant tunneling diodes. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 11, p. 1961-1963, 2004.
- Reuscher, G.; Keim, M.; Fischer, F.; Waag, A.; Landwehr, G. Resonant tunneling in CdTe/CdMgTe double-barrier single-quantum-well heterostructures. **Physical Review B**, v. 53, n. 24, p. 16414-16419, 1996.
- Sollner, T.C.L.G.; Goodhue, W.D.; Tannenwald, P.E.; Parker, C.D.; Peck, D.D. Resonant tunneling through quantum wells at frequencies up to 2.5 THz. **Applied Physics Letters**, v. 43, n. , p. 488, 1983.
- Springholz, G.; Holy, V.; Piczolits, M.; Bauer, G. Self-organized growth of three dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant. **Science**. v. 282, p. 734-737, 1998 Disponível em: <www.sciencemag.org>. Acesso em 07 janeiro 2006.

- Springholz, G.; **Molecular beam epitaxy and in situ reflection high-energy electron diffraction of IV-VI semiconductor heterostructures**. Linz: Universitätverlag Rudolf Trauner, 1993. 286 p.
- Springholz, G.; Holy, V.; Pinczolits, M.; Bauer, G. Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant. **Science**. 282, n. , p. 734-737, out. 1998 Disponível em: <www.sciencemag.org>. Acesso em 15 março 2006.
- Springholz, G.; Ihninger, G.; Bauer, G.; Oliver, M.M.; Pastalan, J.Z.; Romaine S.; Goldberg, B.B. Modulation doping and observation of the integral quantum Hall effect in PbTe/PbEuTe multiquantum wells. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 21, p. 2908-2910, 1993.
- Springholz, G.; Schwarzl, T.; Heiss, W.; Bauer, G.; Aigle, M.; Pascher, H.; Vavra, I. Midinfrared surface-emitting PbSe/PbEuTe quantum-dot laser. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 9, p. 1225-1227, 2001.
- Tsao, J.Y. **Materials fundamentals of molecular beam epitaxy**. Boston: MA: Academic, 1993. 301 p.
- Ueta, A.Y.; Springholz, G.; Schinagl, F.; Marschner, G.; Bauer, G. Doping studies for molecular beam epitaxy of PbTe and PbEuTe. **Thin Solid Films**, v. 306, p. 320-325, 1997.
- Wie, C.R.; Choi, Y.W. Designing resonant tunneling structures for increased peak current density. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 10, p. 1077-1079, 1991.
- Wu, H. Z.; Dai, N.; Johnson, M. B.; McCann, P. J.; Shi, Z. S. Unambiguous observation of subband transitions from longitudinal valley and oblique valleys in IV–VI multiple quantum wells. **Applied Physics Letters**, v. 78, p. 2199-2201, 2001.
- Yuan, S.; Krenn, H.; Springholz, G.; Ueta, A.Y.; Bauer, G.; MacCann, P.J. Magnetorefectivity of Pb_{1-x}Eu_xTe epilayers and PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe multiple quantum wells . **Physical Review B**. 55, p. 4607-4619, fev. 1997 Disponível em: <prola.aps.org>. Acesso em 15 março 2006.
- Yuan, S.; Springholz, G.; Bauer, G.; Kriechbaum, M. Eletronic and optical properties of PbTe/PbEuTe multiple-quantum-well structures. **Physical Review B**, v. 49, n. 8, p. 5476-5489, 1994.
- Zogg, H.; Alchalabi, K.; Zimim, D.; Kellermann, K. Lead chalcogenide on silicon infrared sensors: focal plane array with 96x128 pixels on active Si-chip. **Infrared Physics & Technology**. 43, p. 251-255, 2002 Disponível em: <www.elsevier/locate/infrared>. Acesso em 15 junho 2005.

APÊNDICE A

ARTIGOS E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Anjos, A.M.P.; Abramof, E.; Rappl, P.H.O. Growth and structural characterization of PbTe/PbEuTe double Barrier. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 1B, 2006.

Anjos, A.M.P. dos; Abramof, E.; Rappl, P.H.O.; Ueta, A.Y.; Closs, H. Electrical properties of Bi-doped PbTe layers grown by molecular beam epitaxy on BaF₂ substrates. **Brazilian Journal of Physics**, v. 34, n. 2B, p. 653-655, 2004.

Anjos, A.M.P.; Rappl, P.H.O.; Abramof, E.; Ueta, A.Y.; Colss, H.; Boschetti, C.; Motizuke, P.; Bandeira, I.N. Growth and characterization of PbTe/PbEuTe/PbTe single quantum wells. In: NANO'2001. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2001. v. , p. PQ18.

Anjos, A.M.P.; Abramof, E.; Ueta, A.Y.; Colss, H.; Boschetti, C.; Motizuke, P.; Bandeira, I.N. RHEED intensity oscillations and high-resolution x-ray diffraction studies of IV-VI compounds grown on BaF₂(111) by MBE. In: XXII CBRAVIC. **Anais...** Guaratinguetá: UNESP, 2001. v. , p. 108.