

Utilização de Cloreto de Érbio como Precursor na Dopagem de GaAs pelo Método de Evaporação Resistiva

M. C. Castro^{ab}, E. A. Morais^a, L.V. A. Scalvi^a, L. O. Ruggiero^a

^a Dep. Física – FC UNESP, C.P. 473, 17033-360 Bauru SP Brazil

e-mail: marceloc@feb.unesp.br, evmorais@fc.unesp.br, scalvi@fc.unesp.br, ligia@fc.unesp.br

^b Dep. Engenharia Elétrica – FEB UNESP, C.P. 473, 17033-360 Bauru SP Brazil

RESUMO

Depositamos filmes de GaAs pela técnica de evaporação resistiva, que é usada pela primeira vez com este propósito. O dopante é adicionado à matriz através do composto precursor ErCl_3 . Resultados de espectroscopia de raios-X mostram a incorporação de Er no filme e resultados de difração de raios-X indicam domínios monocristalinos, distribuídos randomicamente por toda a estrutura. A transmitância da amostra no infravermelho próximo é máxima no intervalo 1500-1600nm, coincidente com a mínima absorção de fibras ópticas, o que indica uma aplicação potencial deste material em dispositivos de comunicação óptica. A caracterização elétrica leva a resultados inesperados, pois a curva de resistência, no escuro, apresenta um pico no intervalo 55-70 K.

Palavras chaves: Evaporação resistiva, arseneto de gálio, érbio.

Use of Erbium Chloride as Precursor for Doping GaAs by the Resistive Evaporation Method

ABSTRACT

We have deposited Er-doped GaAs films by resistive evaporation technique, which is used by the first time with this purpose. The doping is added to the matrix through ErCl_3 precursor. Results of X-ray spectroscopy of energy dispersion show the Er incorporation into the film and results of X-ray diffraction indicate single-crystals domains, randomly distributed throughout the structure. Sample transmittance in the near infrared is maximum in the 1500-1600nm range, coincident with the minimum absorption of optical fibers, which indicates a potential application of this material in optical communication devices. Electrical characterization leads to unexpected results, since the resistance curve, in the dark, presents a peak in the range 55-70K.

Keywords: Resistive evaporation, gallium arsenide, erbium.

1 INTRODUÇÃO

Semicondutores dopados com terras-raras têm obtido uma grande atenção devido à transição interna 4f do átomo terra-rara dentro da matriz [1]. Particularmente, a dopagem de semicondutores III-V com íons terras-raras trivalentes é um campo promissor na direção de se produzir dispositivos optoeletrônicos. Er^{3+} apresenta diversas transições radiativas [2], sendo de interesse particular a transição em 1,54 μm , pois coincide com o mínimo de absorção de fibras ópticas baseadas em sílica. Esta transição é independente da natureza da matriz hospedeira [3], a qual afeta apenas a estrutura fina do espectro de luminescência. Neste caso as bandas de luminescência devido a matriz são separadas, o que sugere a presença de vários centros associados ao terra-rara [4,5], provavelmente devido à interação entre íons terras-raras excitados com sítios da matriz. As propriedades ópticas das várias combinações de semicondutores III-V, dopados com íons terras-raras têm sido largamente investigadas. R. A. Hogg et. al. [6] reportam anisotropia óptica e alinhamento preferencial de um centro de Er-2O dentro do hospedeiro GaAs ao longo da direção de crescimento, que é responsável pela luminescência intracamadas $4f \ ^4I_{13/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$. No entanto, as propriedades elétricas permanecem praticamente desconhecidas [7].

Diversos métodos de deposição de GaAs não dopado, GaAs dopado com Er ou ligas ErAs-GaAs têm sido desenvolvidos, e as possibilidades de crescimento com controle da espessura e composição levam a uma grande gama de materiais com as mais diversas propriedades. Recentemente, medidas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão revelaram aglomerados de dimensões nanométricas (*nanoclusters*) de GaAs, orientados randomicamente dentro de uma fase amorfa rica em As [8]. Implantação iônica também tem sido usada para enterrar aglomerados de GaAs dentro de silício [9]. Neste caso, GaAs existe na forma de nanocristais, que são orientados em relação à matriz de silício. Filmes produzidos pela deposição de clusters atômicos de dimensões 1-10nm têm recebido grande atenção [10]. As possibilidades de crescimento permitem grande flexibilidade na criação de novos tipos de nanoestruturas, que possibilitam pesquisa sobre o comportamento fundamental da matéria em escalas mesoscópicas. Além disso, possuem enorme potencial na criação de novos materiais com uma grande variedade de propriedades. ErAs semimetálico enterrado em GaAs foram encontrados previamente [11]. Neste caso, o espalhamento devido à desordem por spin produz uma anomalia na resistividade a baixas temperaturas, devido ao contorno de grão entre fases antiferromagnética - paramagnética. O transporte em nanocompositos de ErAs:GaAs pode também ser explicado pelo salto de polarons magnéticos ligados entre nanopartículas do composto semimetálico magnético ErAs [12], sendo observado um pico na curva de resistividade em função do campo magnético aplicado. Partículas magnéticas de dimensões nanométricas possuem um grande potencial para armazenagem de memória e semicondutores de alta velocidade, enquanto compósitos de componentes magnéticos misturados a componentes não magnéticos estão sendo desenvolvidos para sistemas de leitura magnética [13].

Neste artigo nós apresentamos primeiros resultados da investigação de GaAs produzido pela técnica de evaporação resistiva e dopados com ErCl_3 . Quando Er é incorporado significativamente no filme, o composto resultante tem uma transmissão máxima no infravermelho no intervalo 1500-1600 nm, que coincide com a absorção mínima de fibras ópticas baseadas em sílica. Neste caso, difração de raios-X revela a presença de regiões cristalinas dentro do filme que podem ser associadas com nanodomínios de GaAs cristalino envolvidos por uma fase amorfa rica em Ga. Os filmes apresentam uma resistividade relativamente alta devido à compensação entre níveis profundos de Er^{3+} e níveis doadores de Cl^- . O resultado mais surpreendente é um pico de resistência, observado no intervalo 55-70K, no escuro, quando propriedades elétricas em função da temperatura são avaliadas.

2 EXPERIMENTAL

Filmes finos de GaAs dopados com Er foram depositados sobre substratos de vidro borossilicato pela técnica de evaporação resistiva. Antes da deposição o composto dopante ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é submetido a tratamento térmico por 20 minutos, para eliminação do excesso de água. A temperatura usada com este intuito foi de 600°C . Uma temperatura inferior (400°C) foi também tentada. Caso não eliminado, o excesso de água dificultaria a diminuição da pressão dentro da câmara de evaporação. A série de amostras A foi produzida tendo como intuito a verificação da possibilidade de se introduzir Er na matriz GaAs através do precursor ErCl_3 . Assim a quantidade de ErCl_3 na massa total foi exagerada para 30% da massa total. A série de filmes B foi produzida com 9% de ErCl_3 relativo à massa total de evaporação. A deposição começa quando a pressão na câmara atinge 1×10^{-5} Torr, instante em que uma corrente elétrica começa a circular pelo cadinho de Ta. Esta corrente é aumentada até cerca de 44 A, através de passos de 2A com duração de 5 minutos, até 10 A e duração de 10 minutos no intervalo 10A a 44A. A calibração da temperatura do cadinho de tântalo, com pirômetro óptico, indica temperatura da ordem de 1860°C correspondente a corrente final do sistema. O tempo total de evaporação é cerca de 3 horas.

Os filmes são caracterizados estruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX). MEV e EDX foram realizados em um microscópio Steroscan 440-LEO. DRX foi feito em um difratômetro Rigaku, acoplado com uma fonte de radiação CuK_α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) operando sob 40kV e 20mA, com taxa de detecção de 10 grau.min^{-1} e passo de 0,02 graus.

Transmitância no infravermelho foi medida com um espectrofotômetro Nicolet no intervalo 1300-25000 nm. Para medir a resistência do filme, caracterização elétrica foi feita no intervalo 11-300K com temperatura medida dentro de 0,1K de precisão em um criostato Cryogenics CCS-450. A pressão na câmara criogênica foi mantida abaixo de 10^{-5} Torr e a resistência é medida com um eletrômetro Keithley.

3 RESULTADOS

A figura 1 mostra resultados de EDX para a amostra A3. Pode ser verificado que somente 3,5at% of átomos de Er relativo ao total de átomos relevantes na matriz (Ga, As e Er) foi detectado. Uma quantidade menor de Cl^- também foi identificada, o que significa que os íons de cloro não são completamente incorporados no filme, pelo menos comparado com a concentração de íons Er^{3+} . Átomos de Si, Ca e Sn, identificados pelo EDX, são devido ao substrato de vidro. Au é originário do sistema de análise por EDX. Para comparação, nós também mostramos resultados de EDX para GaAs não dopado e para GaAs dopado com óxido de érbio, na figura 2. A dopagem com Er aumenta significativamente a incorporação de Ga, desde que GaAs não dopado produzido por este método possui apenas 13at% de Ga e 87at% de As. Para a amostra dopada com óxido de Er a concentração de gálio aumenta para 33at%. Os resultados de EDX não identificam a presença de Er neste filme, pois a técnica não detecta concentrações menores que 0,5at%.

Figura 1: Medidas de EDX para filmes de GaAs dopados com ErCl_3 da série A.

Figura 2: Medidas de EDX para GaAs não dopado e dopado com Er_2O_3

A figura 3 mostra transmitância óptica no infravermelho próximo para amostras das séries A e B. A única diferença entre os espectros da figura 3 é uma banda larga, com um pico a 1540nm para as amostras da série A. Embora os filmes da série A (figura 3a) mostrem diferentes coeficientes de transmissão (amostra A4 transmite somente 35% ao passo que a amostra A3 transmite 56% no pico de transmissão), as curvas possuem exatamente o mesmo formato. Os filmes da série B apresentam um coeficiente de transmissão muito menor e aparência mais opaca. O formato da curva é também idêntico para ambas as curvas da figura 3b.

Figura 3: (a) Transmitância no infravermelho próximo para filmes de GaAs da série A
(b) Transmitância no infravermelho próximo para filmes de GaAs da série B.

A figura 4 mostra resultados de difração de raios-X para filmes da série B. O detalhe na figura 4 mostra resultados de difração de raios-X para filmes de GaAs dopados com Er_2O_3 . Conforme pode ser verificado, ambos os filmes da série B apresentam os mesmos picos, mudando apenas as intensidades, que são mostradas na figura. No detalhe da figura 4, os filmes possuem estrutura característica de natureza amorfa, desde que somente uma banda larga é observada. Eventualmente um pico em aproximadamente 35 graus é observado, o que corresponde a uma distância entre planos atômicos de 2,855 Å, em excelente concordância com as distâncias entre planos no Er_2O_3 (2,875 Å [14]). A estrutura de difração de raios-X dos filmes da série A (não mostrados) são bastante similares àquela mostrado no detalhe da figura 4. A única diferença é que a banda amorfa é mais larga que aquela apresentada no detalhe da figura.

Figura 4: Difração de raios-X para filmes de GaAs dopados com ErCl_3 (série B). Difração de raios-X para filmes de GaAs dopados com Er_2O_3

A figura 5 apresenta resistividade normalizada para filmes de GaAs dopado com ErCl_3 , para amostras da série A preparadas conforme descrito anteriormente, porém com temperaturas diferentes para o tratamento térmico do precursor $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Num caso o precursor é tratado a 600°C e em outro caso a 400°C, conforme já mencionado. É interessante citar que nas curvas mostradas na figura 5, quando a temperatura é abaixada seguidamente, a resistividade do filme aumenta, como se a baixa temperatura tivesse algum efeito na compensação de carga. Além disso, a magnitude desta mudança pode variar de amostra para amostra.

Figura 5: Resistividade normalizada x temperatura, no escuro, para amostras de GaAs dopado com ErCl_3 , filmes da serie A.

4 DISCUSSÃO

Dos resultados de espectroscopia de raios-X, pode-se dizer que a composição não estequiométrica de 58% de Ga e 39% de As está relacionada à alta volatilidade de As. Assim, uma deposição mais rica em Ga é esperada. Porém, nossos resultados indicam que a presença de Er ajuda a incorporação de Ga por esta técnica, pois comparando a amostra não dopada e aquelas dopadas (figura 2), a composição de Ga aumenta com o aumento da concentração de Er^{3+} . Esta alta incorporação de Er do filme dopado com ErCl_3 deve propiciar luminescência desses filmes. Este experimento está sendo montado e deve fornecer resultados muito em breve. Um outro aspecto importante é que a espessura dos filmes obtida a partir de MEV (não mostrado) é cerca de 2 μm , o que significa que o método de deposição é eficiente.

Os resultados de transmitância apresentados na figura 3 mostram curvas similares, o que significa que este procedimento está levando a filmes reprodutíveis. A curva da figura 3a indica que existe Er incorporado na matriz e este deve ser responsável pela alta transmitância na região de interesse para comunicação via fibra óptica. As bandas observadas entre 2600-4000 nm podem estar relacionadas aos grupos hidroxila (OH^-) [15] que não são completamente eliminados com o tratamento térmico a 600°C do precursor dopante ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Os filmes da série B foram produzidos considerando dois aspectos: i) somente um décimo do Er introduzido no pó a ser evaporado nas amostras da série A foi efetivamente incorporado na amostra, ii) buscando a introdução de uma quantidade razoável de Er, para ser considerado como dopante. Assim foi usado 9% em massa de ErCl_3 na massa total do pó a ser evaporado. O procedimento de evaporação foi exatamente o mesmo da série A. Os resultados de difração de raios-X mostrados na figura 3 apresentam picos localizados em $27,3^\circ$, $45,3^\circ$ e $43,7^\circ$, que correspondem a reflexões de Bragg dos planos (110), (220) e (311), de monocristais de GaAs. Dinh et. al. [8] reportam exatamente os mesmos picos para GaAs *nanoclusters* crescidos sobre substratos de Si (100) pela técnica de deposição a pulsos de laser. É interessante mencionar que esta técnica é similar ao método de evaporação usado aqui. Então a estrutura de DRX mostrada na figura 4 levanta a possibilidade da formação de clusters também em nossos filmes; DRX realizado sobre filmes da serie A não apresentam qualquer pico, e sim a banda larga característica filmes amorfos. Estes resultados reforçam a possibilidade da formação de cluster, pois a técnica de evaporação resistiva leva essencialmente a filmes amorfos. Os picos observados para GaAs dopado com Er podem ser originários de clusters cristalinos orientados randomicamente e distribuídos por todo o filme. Neste caso, a matriz seria composta de um material rico em Ga, em boa concordância com os resultados de EDX, mostrados na figura 1. A posição dos átomos de Er na matriz é ainda desconhecida.

A figura 5 corresponde a medidas de resistência x temperatura para filmes de GaAs dopados com ErCl_3 . O pico existente nestas curvas é um tanto inesperado e, embora um leve deslocamento seja observado entre as diferentes curvas, ele está presente em todos os filmes depositados com dopagem de ErCl_3 . A resistência dos filmes dopados com cloreto de érbio muda de amostra para amostra, mas é sempre alta e para um filme de 2 μm de espessura chega a ser da ordem de G-ohm, e aumenta de um experimento para outro, sugerindo um efeito permanente devido à baixa temperatura, conforme já mencionado. A posição deste pico muda um pouco de amostra para amostra, porém está sempre localizado entre 55 e 70K. A dopagem com Cl^- leva a uma alta concentração de doadores, em analogia ao que foi concluído de estudos realizados para o semicondutor ZnSe, onde átomos de Cl são doadores bastante eficientes, devido à forte ionicidade deste átomo, que apresenta energia de ativação no intervalo 25-31 meV [16]. Por outro lado, o ion Er^{3+} cria uma armadilha de elétrons em GaAs, com nível de energia localizado a 0,67eV da banda de condução [6]. Portanto, a presença simultânea destes dois elementos dopantes na matriz justifica a alta resistividade obtida nestes filmes, devido à alta compensação de cargas. Por exemplo, à temperatura ambiente a resistividade dos filmes da figura 5 estão no intervalo 300-400 ohm.cm.

O pico observado na curva de resistência x temperatura é um resultado surpreendente. Previamente, observamos que este comportamento em ligas de GaAs somente quando iluminados com luz monocromática [17]. Considerando que a medida da figura 5 é realizada no escuro, não existe efeitos fotoinduzidos nesta amostra. Acreditamos que pode estar ocorrendo algum tipo de transição de fase magnética neste intervalo de temperatura (55-70K), o qual depende da composição relativa GaAs: ErCl_3 . Portanto, uma investigação mais detalhada está sendo realizada.

As propriedades magnéticas deste filmes serão assunto de nossa pesquisa seguinte. Temos observado que filmes produzidos com excesso de Er (serie A) atraem pequenos pedaços de ferro e, portanto, este fato sugere que estes filmes podem apresentar partículas magnéticas. Assim sendo, são bastante adequados para investigação de propriedades de transporte.

5 CONCLUSÃO

Produzimos GaAs dopados com Er usando uma nova técnica e novos precursores. Os resultados apresentados aqui são as primeiras observações baseadas na caracterização destes materiais. Estes resultados indicam uma nova série de propriedades que merecem uma investigação aprofundada. Além da alta transmitância no infravermelho próximo, numa região de interesse para a comunicação óptica, estes filmes apresentam picos de difração de raios-X que podem estar relacionados a domínios cristalinos inseridos na matriz. O pico obtido na curva de resistência x temperatura, medida no escuro, é observado para todos os filmes de GaAs dopados com ErCl_3 . Além da conhecida transição 4f, de interesse para a comunicação óptica, estes filmes apresentam propriedades magnéticas, que podem estar relacionadas à presença de aglomerados (*clusters*). A natureza microscópica ou nanoscópica destes cristallitos é matéria para nossa pesquisa futura, baseada principalmente nas propriedades elétricas e magnéticas.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Prof. Margarida J. Saeki pelas medidas de transmitância no infravermelho. Os autores agradecem também as fontes de financiamento: CAPES, CNPq, FAPESP e MCT-PRONEX.

7 REFERÊNCIAS

[1] TAKARABE, K., "Photoluminescence study of rare-earth doped semiconductors under pressure", *Physica*

Status Solidi (b), v.198, n.1, pp. 211-222, 1996;

- [2] MORAIS, E.A., RIBEIRO, S.J.L., SCALVI, L.V.A., SANTILLI, C.V., RUGGIERO, L.O., PULCINELLI, S.H., MESSADDEQ, Y., "Optical Characteristics of Er^{3+} - Yb^{3+} doped SnO_2 xerogels", **Journal of Alloys and Componds**, v. 344, pp. 217-220, 2002;
- [3] COFFA, S., FRANZO, G., PRIOLO, F., POLMAN, A., SENNA, R., "Temperature-Dependence and quenching processes of the intra 4f luminescence of Er in crystalline Si", **Physical Review B**, v. 49, n.23, pp. 16313-16320, 1994;
- [4] TAKAHEI, K., TAGUCHI, A. e HOGG, R.A., "Atomic configurations of Er centers in GaAs:Er,O and AlGaAs:Er,O studied by site-selective luminescence spectroscopy", **Journal of Applied Physics**, v.82, n. 8, pp. 3997-4005, 1997;
- [5] HOGG, R.A., TAKAHEI, K., TAGUCHI, A., "Er-related trap levels in GaAs:Er,O studied by optical spectroscopy under hydrostatic pressure", **Physical Review B**, v. 56, n. 16, pp. 10255-10263, 1997;
- [6] HOGG, R.A., TAKAHEI, K., TAGUCHI, A., HORIKOSHI, Y., "Preferential Alignment of Et-2O centers em GaAs:Er,O revealed by anisotropic host-excited photoluminescence", **Applied Physics Letters**, v. 68, n.23, pp. 3317-3319, 1996;
- [7] SEGHIER, D., BENYATTOU, T., A., KALBOUSSI, A. S. Moneger, S.; G. Marrakchi, G.; G. Guillot, G.; B. Lambert, B. e Guivarc'h, A., Optical and electrical properties of rare-earth (Yb,Er) doped GaAs grown by molecular beam epitaxy, **Journal of Applied Physics**, v.75, n. 8, p. 4174-4175, 1994
- [8] Dinh, L. N.; Hayes, S.; Saw, C. K.; W. McLean, W.; Balooch, M. e J. A. Reamer, J.A., GAAs nanostructures and films deposited by Cu-vapor laser, **Applied Physics Letters**, v. 75, n.15, p. 2208-2210, 1999
- [9] White, C.W.; Buddai, J. D.; Zhu, J.G.; Withrow, S.P. e Aziz, M.J., Ion-beam synthesis and stability of GaAs nanocrystals in silicon, **Applied Physics Letters**, v. 68 n. 17, p. 2389-2391, 1996
- [10] Binns, C., Nanoclusters deposited on surfaces, **Surface Science Reports**, v. 44, n.1-2, p.1-49, 2001
- [11] Allen, S. J.; Tabatabaie, N.; Palmstrom, C.J.; Hull, G.W; Sands, T.; De Rosa, F.; Gilchrist, H.L. e Garrison, K.C., ErAs epitaxial layers buried in GaAs: Magnetotransport and spin-disorder scattering, **Physical Review Letters**, v. 62, n.19, p. 2309-2312, 1989
- [12] Schmidt, D.R.; A. G. Petukhov, A.G.; M. Foygel, M.; J. P. Ibbertson, J.P.; S. J. Allen, S.J., Fluctuation Controlled hopping of bound polarons in ErAs:GaAs nanocomposites, **Physical Review Letters**, v. 82, n.4, p. 823-826, 1999
- [13] Schmidt, D.R.; Ibbetson, J.P.; Brehmer, D.E.; Palmstrom, C.J. e Allen, S.J., Giant Magnetoresistance of Self-assembled ErAs Islands in GaAs, **MRS Symp. Proc.**, v. 475 p. 251- 256, 1995
- [14] Powder Diffraction File, Inorganics vol 19, pub. By JCPDS Swarthmore, 1983
- [15] Lin, Y.J. e Wu, C.S., The properties of antimony-doped tin oxide thin films from the sol-gel process, **Surface and Coatings Technology**, v. 88, n.1-3, p. 239-247, 1996
- [16] Melo, O.; Hernandez, L.; Melendez-Lira, M.; Riviera-Alvarez, Z. e Hernandez-Calderon, I., Influence of Cl doping in the optical and electrical properties of ZnSe grown by molecular beam epitaxy, SBMO/IEEE MTT-5 **Microwave and Optoelectronics Conference'95 Proc.**, p.455-459, 1995
- [17] Taquecira, M. H.; Scalvi, L.V.A.; Oliveira, L.; Siu Li, M. e Parreira, S. B.; Investigation of temperature influence on photo-induced conductivity in n-type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 146, p. 175-186, 1998