

Universidade Estadual de Campinas

***Crescimento de InGaP sobre GaAs
por Epitaxia de Feixe Químico***

por

Jefferson Bettini

Este exemplar corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pelo aluno Jefferson Bettini e aprovada pela comissão julgadora. Cps, 16/12/2004
Mauro M. S. de Carvalho

Orientação: Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho
LPD-DFA-IFGW-UNICAMP

Tese a ser apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Campinas, setembro de 2003.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

B466c	<p>Bettini, Jefferson Crescimento de InGaP sobre GaAs por epitaxia de feixe químico / Jefferson Bettini. – Campinas, SP : [s.n.], 2003.</p> <p>Orientador: Mauro Monteiro Garcia de Carvalho. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p>1. Semicondutores. 2. Epitaxia. 3. Arsenieto de Galio. I. Carvalho, Mauro Monteiro Garcia de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p>
-------	--

Carta de Aprovação



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **JEFFERSON BETTINI – RA 946267** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30/09/2003.


COMISSÃO JULGADORA:


Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho (Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP


Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta – IFGW/UNICAMP


Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte – LNLS


Prof. Dr. José Roberto Leite – IF/USP


Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso – IFGW/UNICAMP

Dedicatória

A Deus Pai, a Jesus Filho e ao Espírito Santo.

Aos meus pais, Hamilton e Zélia, pelo imenso amor e apoio.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Mauro Monteiro Garcia de Carvalho, pela orientação, pela amizade, pela compreensão, pela paciência, pela liberdade que concede aos seus alunos, para que possam pensar, opinar, acertar, errar e aprender.

À técnica Kimie, pela competência e responsabilidade em seu trabalho, pela amizade e pela ajuda no laboratório.

À Professora Mônica Alonso Cotta, pelas medidas de Microscopia de Força Atômica, pelo carinho, pela preocupação e pelas sugestões.

Ao grupo de Microscopia Eletrônica do LNLS: Varlei Rodrigues, Paulo Cesar, Sidnei Araújo e à Professora Daniela Zanchet pelo ensino, pelas sugestões e pelo ambiente de trabalho agradável em que sempre recebem a todos seus usuários. Em especial ao Professor Daniel Mario Ugarte, pelos conselhos e pelas valiosas discussões sobre Microscopia.

Ao grupo de Caracterização de Óptica Laser: Pricila, Lisandra, Gustavo, Adenir e Totó. Em especial ao Professor Newton Frateschi pelo aprendizado em dispositivos.

Ao Professor Márcio Pudenzi, pelas análises SIMS.

Ao Professor Lisandro Cardoso e ao técnico Rogério pelas medidas de difração de Raios-X.

Ao Professor Eliermes Meneses e ao Edson Laureto pelas medidas de fotoluminescência e as discussões sobre os resultados.

Ao Ricardo, pelo aprendizado sobre Transistor Bipolar de Heterojunção.

À secretária Márcia, pela eficiência, simpatia e amizade.

Ao José Carlos (vidraria), ao Pedrinho (oficina mecânica) e ao Pineli (oficina de vácuo) pelas montagens de peças e soldas.

À UNICAMP e ao Instituto de Física Gleb Wataghin, pela oportunidade.

Ao CNPq e à CAPES, pelo suporte financeiro;

Enfim, a tantos outros amigos que agora fazem parte de minha vida: Humberto, Roberto, Lino, Júlio, Carlos,

Resumo

Apresentamos, neste trabalho, um estudo da dopagem residual e intencional, do ordenamento e das interfaces no crescimento epitaxial de InGaP/GaAs com os parâmetro de rede casados. O objetivo do trabalho é propiciar a obtenção de dispositivos com este material.

Para a dopagem residual verificamos que o Carbono é o principal dopante. Sua incorporação ocorre, ao mesmo tempo, tanto como doador quanto como aceitador. A proporção entre a parte doadora e aceitadora depende da temperatura de crescimento.

Para as dopagens com o Silício, verificamos, em baixas temperaturas de crescimento e concentrações de Si menores que aproximadamente $4,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, que a concentração de portadores é proporcional à pressão de vapor deste elemento na célula de efusão do Si. Vimos que para maiores temperaturas de crescimento ocorre um aumento da concentração de portadores e a cristalinidade do material melhora.

Para as dopagens com o Berílio, verificamos, em altas temperaturas de crescimento e concentrações de Be menores que aproximadamente $3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, que a concentração de portadores é proporcional à pressão de vapor deste elemento na célula de efusão do Be. Observamos que para menores temperaturas de crescimento ocorre um aumento da concentração de portadores e a cristalinidade do material melhora.

Tanto no caso do Si como no do Be, a análise dos resultados indica a formação de complexos Si-C e Be-P, respectivamente.

Dentro da faixa de temperatura estudada ($500^{\circ}\text{C} - 580^{\circ}\text{C}$), verificamos que o ordenamento no InGaP aumenta linearmente com o aumento da temperatura de crescimento e que a razão V/III influencia levemente o ordenamento. Para altas temperaturas de crescimento observamos uma relação entre as estruturas superficiais e as regiões ordenadas.

Realizamos também crescimentos de poços quânticos de InGaP/GaAs/InGaP, para o estudo de suas interfaces. Identificamos a formação de uma camada de InGaAsP na interface InGaP-GaAs. Através do estudo dos parâmetros de crescimento conseguimos minimizar a formação desta camada e aumentar a qualidade das interfaces.

Por fim, mostramos a aplicação do nosso estudo em dispositivos.

Abstract

In this work we present a study on residual and intentional dopant elements, on ordering and on interfaces of InGaP lattice matched with GaAs. The goal of this study is to obtain semiconductor devices using this material.

We have found that Carbon is the main residual dopant. It is incorporated as donor and as acceptor, the ratio between these two incorporation modes depends on the growth temperature.

For intentional silicon doping, it was found that, at low growth temperatures and Si concentration lower than $4,0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, silicon incorporation as donor is proportional to the Si vapour pressure in the Si effusion cell temperature. For higher growth temperatures, Si-donor concentration increases and there is an improvement on crystal quality.

For intentional Beryllium doping, it was found that, at high growth temperatures and Be concentration lower than $3,0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, beryllium as acceptor incorporation is proportional to the Be vapour pressure in the Be effusion cell. For lower growth temperatures, Be-acceptor concentration increases and there is an improvement on crystal quality.

In Si as well as in Be dopage, the data analysis indicates the complex formation of Si-C and Be-P, respectively .

In the usual growth temperature range (500°C - 560°C) we have also verified that the ordering increases as the temperature increases and it is almost insensitive to the III/V ratio. For higher growth temperatures, we have found a relationship between surface structures and ordered regions.

In growing InGaP/GaAs/InGaP quantum wells, we have found an InGaAsP layer formation at the interface InGaP/GaAs. We were able to minimize this layer and improve the interface quality.

Finally, we could show the application of our study in some semiconductor devices.

Índice

Dedicatória.....	iv
Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Índice.....	viii
Introdução.....	1
Capítulo 1 O crescimento do InGaP por CBE.....	5
1.1. Introdução.....	5
1.2. O casamento da camada de InGaP em função da temperatura de crescimento.....	5
1.3. O casamento da camada de InGaP em função da razão V/III.....	8
1.4. Reprodutibilidade do InGaP no nosso sistema CBE.....	11
1.5. Referências.....	13
Capítulo 2 Dopagem na camada de InGaP.....	15
2.1. Introdução.....	15
2.2. Dopagem residual da camada de InGaP.....	15
2.3. Dopagem da camada de InGaP com Si (tipo N).....	25
2.4. Dopagem da camada de InGaP com Be (tipo P).....	38
2.5. Referências.....	51
Capítulo 3 O ordenamento em InGaP crescido por CBE.....	54
3.1. Introdução.....	54
3.2. Ordenamento em função da temperatura de crescimento.....	58
3.3. Ordenamento em função da razão V/III.....	64
3.4. Referências.....	78

Índice

Capítulo 4 As interfaces da heteroestrutura InGaP/GaAs.....80

4.1. Introdução.....	80
4.2. Interfaces em poços quânticos de InGaP/GaAs crescidos por CBE.....	81
4.3. Referências.....	101

Capítulo 5 Dispositivos e colaborações.....103

5.1. Introdução.....	103
5.2. Laser de Dupla Heteroestrutura de InGaP/GaAs com emissão em 9800 Å.....	103
5.3. Transistor Bipolar de Heterojunção de InGaP/GaAs.....	107
5.4. Referências.....	110

Conclusões gerais.....113

Apêndice 1 A técnica CBE.....116

A.1.1. Introdução.....	116
A.1.2. Controle dos fluxos de gases.....	118
A.1.3. Câmara de crescimento.....	121
A.1.4. Controle da temperatura do substrato.....	122
A.1.5. Referências.....	123

Apêndice 2 Métodos experimentais.....125

A.2.1. O crescimento.....	125
A.2.2. Caracterização elétrica da camada de InGaP por efeito Hall.....	126
A.2.3. Fotoluminescência a 2K e 77K.....	127
A.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	128
A.2.5. Difração de Raios – X.....	135
A.2.6. Microscopia de Força Atômica AFM).....	137
A.2.7. Referências.....	139

Introdução Geral

Hoje em dia, a crescente disponibilidade de acesso à tecnologia tem gerado a necessidade de um grande volume de dispositivos, eletrônicos e optoeletrônicos, que possam realizar tarefas complexas. Este aumento da demanda, por estes tipos de dispositivos, motiva o estudo e desenvolvimento dos mais variados circuitos integrados que aliem alta velocidade de processamento, boa estabilidade e menores correntes de funcionamento.

A maioria dos dispositivos eletrônicos é baseada em Silício. Contudo, devido à recombinação elétron-buraco no Silício ser indireta, existem certas áreas onde os semicondutores III-V são utilizados com grande eficiência, tal como na optoeletrônica, por exemplo, os lasers de semicondutores. Além disso, certos dispositivos eletrônicos necessitam de respostas ultra-rápidas, por exemplo, os transistores para telefonia celular.

A possibilidade atual de gerar novas heteroestruturas semicondutoras III-V, através de diversos sistemas de crescimento epitaxial [1-3], causou um grande aumento na busca e aperfeiçoamento de novos materiais e dispositivos para atender estas novas necessidades. Portanto, o estudo do crescimento de semicondutores III-V torna-se necessário para a fabricação destes novos dispositivos. A compreensão dos processos físicos envolvidos também é um outro fator importante para a otimização destes dispositivos.

Nos últimos anos, um material estudado e aplicado com grande interesse, tanto na eletrônica quanto na optoeletrônica é a liga ternária $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, que com a composição atômica de 48,5% de In e 51,5% de Ga, possui o mesmo parâmetro de rede que o GaAs, como mostra a figura 1.1. Doravante chamaremos a liga $\text{In}_{0,485}\text{Ga}_{0,515}\text{P}$ apenas de InGaP.

O InGaP tem energia da banda proibida direta (band gap) de aproximadamente 1,92 eV a 300K, o que possibilita sua utilização como substituto do AlGaAs [4-6], cujo crescimento epitaxial é dificultado pela eficiência do Alumínio em se ligar com o Oxigênio e Carbono, além de apresentar a presença de níveis profundos. Ainda há outros fatores que contribuem para a utilização do InGaP: a heterojunção InGaP/GaAs apresenta uma maior descontinuidade na banda de valência, seletividade a ataques químicos, maior velocidade

Introdução Geral

de recombinação superficial, favorecendo o InGaP na fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

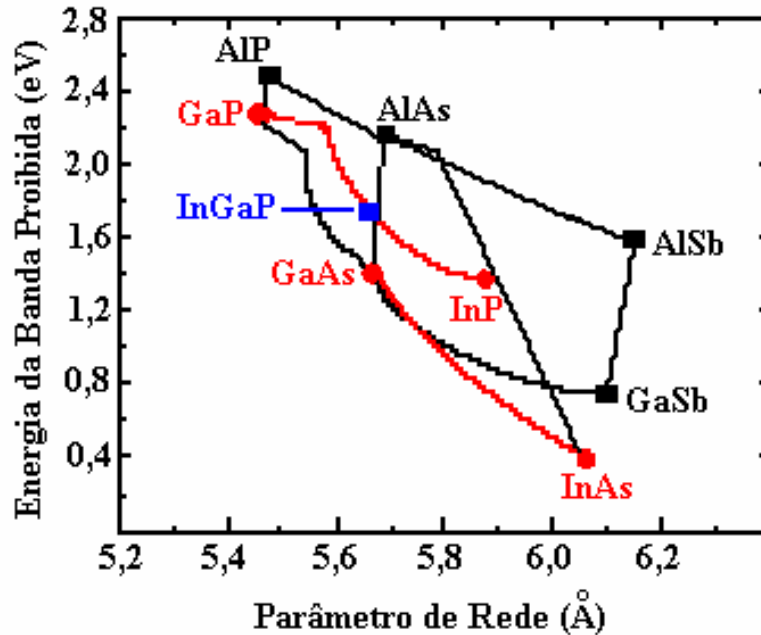


Figura 1.1. Energia da banda proibida em função do parâmetro de rede de alguns materiais e a variação esperada da energia da banda proibida das ligas ternárias possíveis. A linha clara representa a energia da banda proibida indireta (band gap) indireta, e a linha escura representa a direta [8].

O objetivo principal deste trabalho é o crescimento, pela técnica CBE, e a caracterização da camada de InGaP sem dopagem intencional, dopada com Silício (tipo N), dopada com Berílio (tipo P) e as interfaces da heteroestrutura InGaP/GaAs/InGaP para aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, bem como o estudo do crescimento ordenado e não ordenado do InGaP. Além disso, como consequência do objetivo principal procurou-se fornecer amostras para outros pesquisadores do grupo, ou fora dele, para estudos mais diretamente ligados a seus objetivos..

O primeiro capítulo apresenta um estudo para a obtenção do parâmetro de rede do InGaP casado com o do GaAs em função da temperatura de crescimento e da razão entre os

Introdução Geral

fluxos das fontes precursoras do grupo V e do grupo III (razão V/III). Também apresenta um estudo sobre a reprodutibilidade das camadas de InGaP crescidas em nosso sistema. Todas as curvas de varredura (espectros) de difração de Raios-X apresentadas na dissertação foram medidas utilizando a reflexão 004 do GaAs.

O segundo capítulo apresenta um estudo da dopagem do InGaP. Estudamos a dopagem residual, a dopagem intencional tipo N, obtida com o dopante Silício, e a dopagem intencional tipo P, obtida com o dopante Berílio.

O terceiro capítulo apresenta um estudo do ordenamento no InGaP em função da temperatura de crescimento e da razão V/III.

No quarto capítulo, abordamos as interfaces InGaP/GaAs e GaAs/InGaP, mostrando os efeitos dos parâmetros de crescimento sobre as mesmas.

Finalmente, no quinto capítulo, apresentamos algumas aplicações dos resultados obtidos em dispositivos, em colaboração com outros estudantes de pós-graduação.

Para um melhor entendimento da tese, anexamos dois apêndices. O primeiro apêndice, descreve de forma sucinta a técnica de crescimento por epitaxia de feixe químico (CBE). O segundo apêndice, trata dos principais métodos experimentais utilizados nesta tese.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Saito, T. Igarashi, T. Nakamura, K. Kondo and A. Shibatomi, J. Cryst. Growth 81 (1987) 188.
- [2] T. Sonoda, M. Ito, K. Segawa, S. Takamiya and S. Mitsui, Jpn J. Appl. Phys. 27 (1988) 337.
- [3] W. T. Sang, M. C. Wu, T. Tambun-Ek, R. A. Logan, S. N. G. Chu, A. M. Sargent, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2065.
- [4] W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 51.
- [5] M. Razeghi, P. Maruel, F. Ommes, M. Defour, C. Bootroyd, W. M. Stobbs and M. Kelly, J. Appl. Phys. 63 (1988) 4511.

Introdução Geral

[6] J. M. Olson, R. K. Arenkiel, D. J. Dunvaly, B. Keyes and A. E. Kibbler, Appl .Phys. Lett. 55 (1989) 1208.

[7] D. Biwas, N. Debbar, P. Bhattacharya, M. Razeghi, M. Defour and F. Omnes, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 833.

[8] R. J. Nelson and N. Holanyak, Jr., J. Phys. Chem. Solids 37, 629 (1976).

Capítulo 1

O crescimento do InGaP por CBE

1.1. Introdução

Como mostramos na introdução geral (Figura 1.1), o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ tem o mesmo parâmetro de rede que o GaAs para a composição de 48,5% de In e 51,5% de Ga. Conforme menção anterior, chamaremos a liga $\text{In}_{0,485}\text{Ga}_{0,515}\text{P}$, casada com o parâmetro de rede do GaAs, apenas de InGaP. Para estudarmos a heteroestrutura InGaP/GaAs sobre diferentes aspectos, é necessária a obtenção de amostras casadas que apresentem boa morfologia e cristalinidade.

Para outras técnicas de crescimentos, tais como epitaxia por feixe molecular de organometálicos (Metalorganic Molecular Beam Epitaxy, MOMBE) e epitaxia por fase de vapor dos organometálicos (Metalic Organic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE), é conhecido que a composição do InGaP varia com a temperatura de crescimento [1-3] e com a razão V/III [4-6].

Neste capítulo, apresentaremos um estudo do parâmetro de rede do InGaP em função da temperatura de crescimento e da razão V/III, no caso da técnica CBE. Também mostramos um estudo da reprodutibilidade em nosso sistema para o crescimento do InGaP.

1.2. O casamento da camada de InGaP em função da temperatura de crescimento

Para obtermos o casamento da liga ternária de InGaP em diferentes temperaturas de crescimento, realizamos vários crescimentos, onde o fluxo do Trimetil-Índio (TMIn) foi ajustado com o objetivo de obtermos o casamento do parâmetro de rede do InGaP com o do GaAs. O fluxo de Trietil-Gálio (TEGa) e o de Fosfina (PH_3) foram mantidos constantes em

1,08 e 15 sccm (standard cubic centimeter per minute), respectivamente, para todos os crescimentos.

A figura 1.2 mostra o fluxo de TMIn necessário para obter casamento do parâmetro de rede da liga ternária de InGaP com o do GaAs, em função da temperatura de crescimento.

Na figura, observamos que, entre as temperaturas de crescimento de 480°C a 560°C, o fluxo de TMIn é uma função linear da temperatura de crescimento. Acima de 560°C, ocorre uma redução na derivada da curva. Sendo assim, podemos dizer que acima de 560°C, a incorporação de Ga na camada de crescimento está diminuindo e/ou a incorporação de In está aumentando. Devido a maior pressão de vapor do In em relação ao Ga, é improvável que a sua incorporação esteja aumentando.

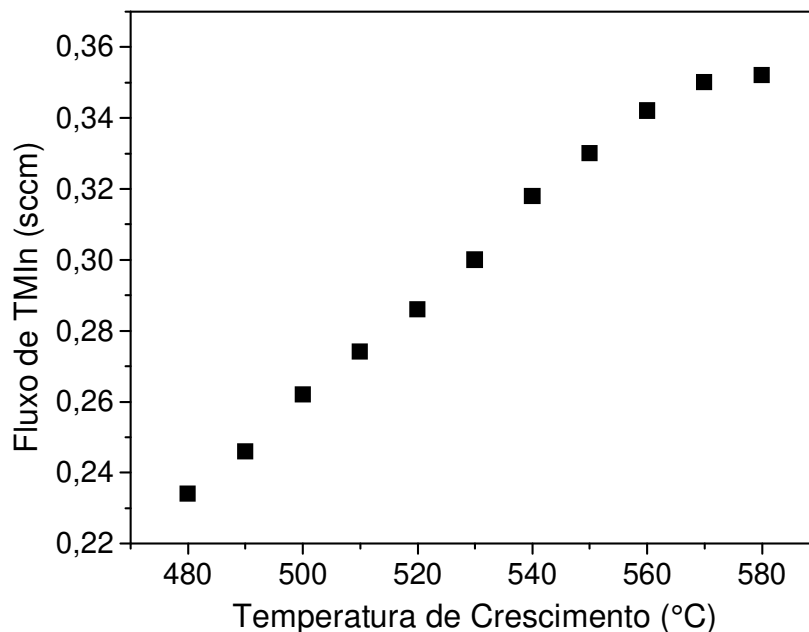


Figura 1.2. Fluxo de TMIn, para o qual conseguimos obter a liga ternária de InGaP casada com o GaAs, em função da temperatura de crescimento.

Mesmo com o parâmetro de rede casado, a cristalinidade da camada de InGaP varia em função dos parâmetros de crescimento. Este fator de qualidade pode ser verificado,

utilizando técnicas de difração de raios-X e de fotoluminescência. A presença de defeitos aumenta a largura à meia altura do pico da camada de InGaP, conhecido como largura de linha, em ambas as técnicas. Portanto, para todos os crescimentos realizados, tomamos o cuidado de verificar a largura de linha nas duas técnicas supracitadas.

A figura 1.3 apresenta as larguras de linha típicas de difração de raio-X e de fotoluminescência para o InGaP, em função da temperatura de crescimento.

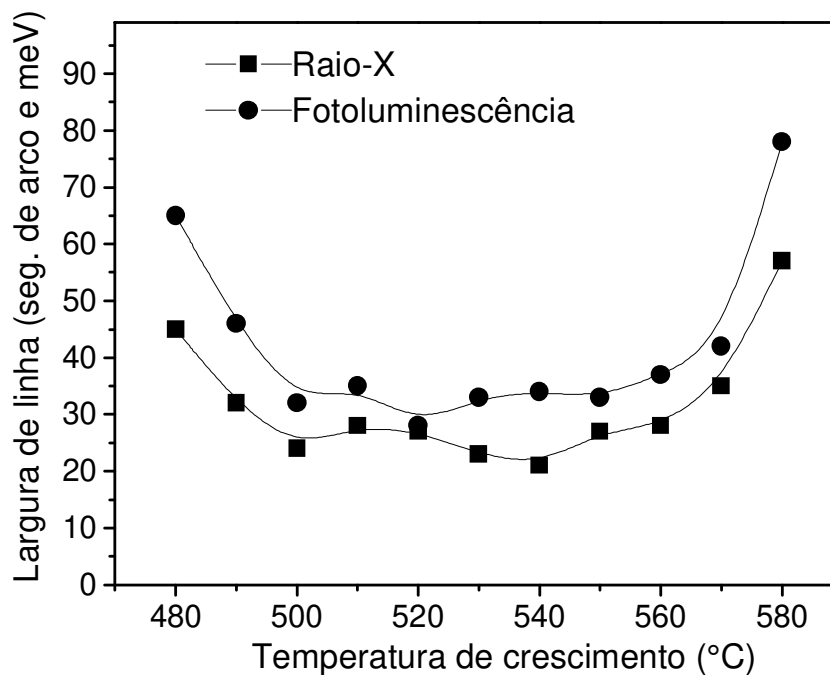


Figura 1.3. *Larguras de linha típicas de difração de raio-X e de fotoluminescência, em função da temperatura de crescimento.*

Observamos que, entre 500°C e 560°C, a largura de linha é constante para as duas técnicas, aumentando fora deste intervalo.

Para temperaturas menores que 500°C, o aumento da largura de linha para as duas técnicas pode ser entendido pela variação da difusão superficial dos elementos precursores (Ga, In e P), a qual é dada por uma expressão tipo Arrhenius [3].

Com a redução da difusão superficial, aumenta a probabilidade de um dos elementos precursores ser incorporado em um sítio de maior energia, o que, por sua vez, pode produzir aglomerados (clusters) de átomos em uma dada região (um crescimento tipo 3D), gerando defeitos na camada que pioram sua cristalinidade.

Para as temperaturas maiores que 560°C, a adsorção de fósforo diminui, devido ao aumento da energia térmica superficial, aumentando a probabilidade de elementos do grupo III ligarem-se entre si e gerar aglomerados de Ga e/ou In, que aumentam a largura de linha. A fim de compensar este efeito deve-se aumentar o fluxo de PH₃ (quantidade de fósforo na superfície). Em nosso sistema, as camadas crescidas a 560°C apresentaram menores larguras de linha com o fluxômetro de PH₃ totalmente aberto, não sendo mais possível aumentar o fluxo. Mesmo se possível, estaríamos limitados pelo aumento da pressão na câmara de crescimento. Portanto, a quase totalidade das amostras estudadas neste trabalho foram crescidas com a temperatura de crescimento, variando entre 500°C e 560°C.

1.3. O casamento da camada de InGaP em função da razão V/III

Como foi comentado acima, para obtermos o InGaP, crescido a 560°C, com boa cristalinidade, precisamos utilizar o fluxômetro de PH₃ totalmente aberto. Da mesma forma, variamos o fluxo de PH₃, a fim de obtermos o InGaP com a menor largura de linha, para cada temperatura de crescimento. Para outras técnicas de crescimentos, é conhecido que a composição do InGaP varia com a razão V/III [2].

A figura 1.4 mostra, para o nosso sistema, a composição da camada de InGaP, obtida a partir das medidas de Raio-X aplicando a lei de Vegard [2], crescida em diferentes temperaturas de crescimento, em função da razão V/III, variando apenas a PH₃. Vemos que, dentro da faixa de fluxo estudada, não há variação considerável da composição, em função do fluxo de PH₃.

Para analisarmos a cristalinidade da camada de InGaP, em função da razão V/III, novamente utilizamos a difração de Raios-X e a fotoluminescência. A figura 1.5 mostra as

larguras de linha do InGaP em função da razão V/III, para diferentes temperaturas de crescimento.

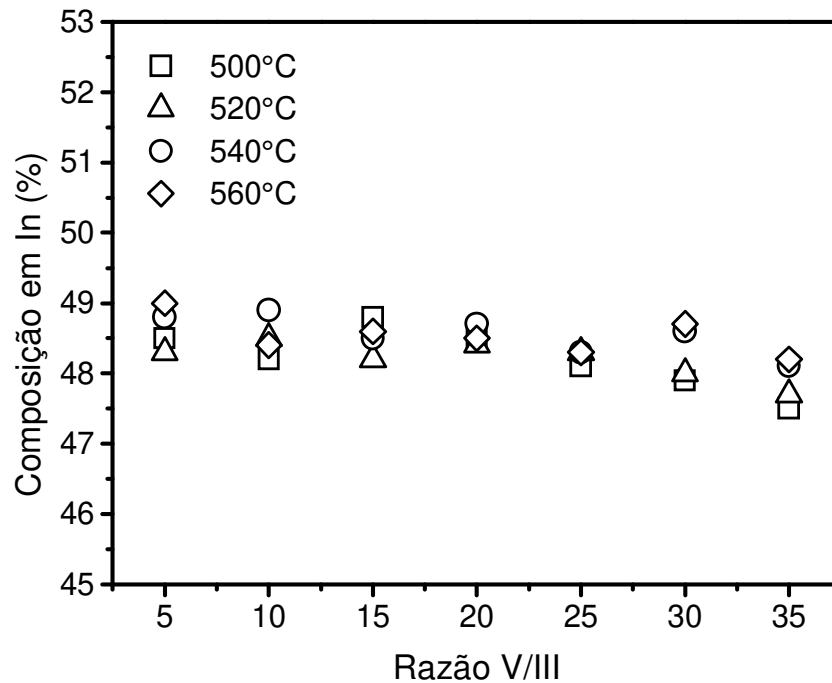


Figura 1.4. Composição da camada de InGaP para diferentes temperaturas de crescimento, em função da razão V/III.

Observamos que, para temperaturas de crescimento mais baixas, a largura de linha para as duas técnicas aumenta para altas razões V/III. Isto ocorre, devido à redução da difusão superficial dos elementos precursores quando o fluxo de PH_3 aumenta.

Com a redução da difusão superficial, aumenta a probabilidade de um dos elementos precursores ser incorporado em um sítio de maior energia, podendo produzir aglomerados de átomos em uma dada região (um crescimento tipo 3D), causando defeitos na camada que pioram sua cristalinidade.

Para temperaturas de crescimento mais altas, a largura de linha para as duas técnicas aumenta, quando a razão V/III diminui. Isto acontece, devido ao aumento da energia

térmica superficial, que diminui a adsorção de fósforo. Isto pode gerar aglomerados de Ga e/ou In, que aumentam a largura de linha.

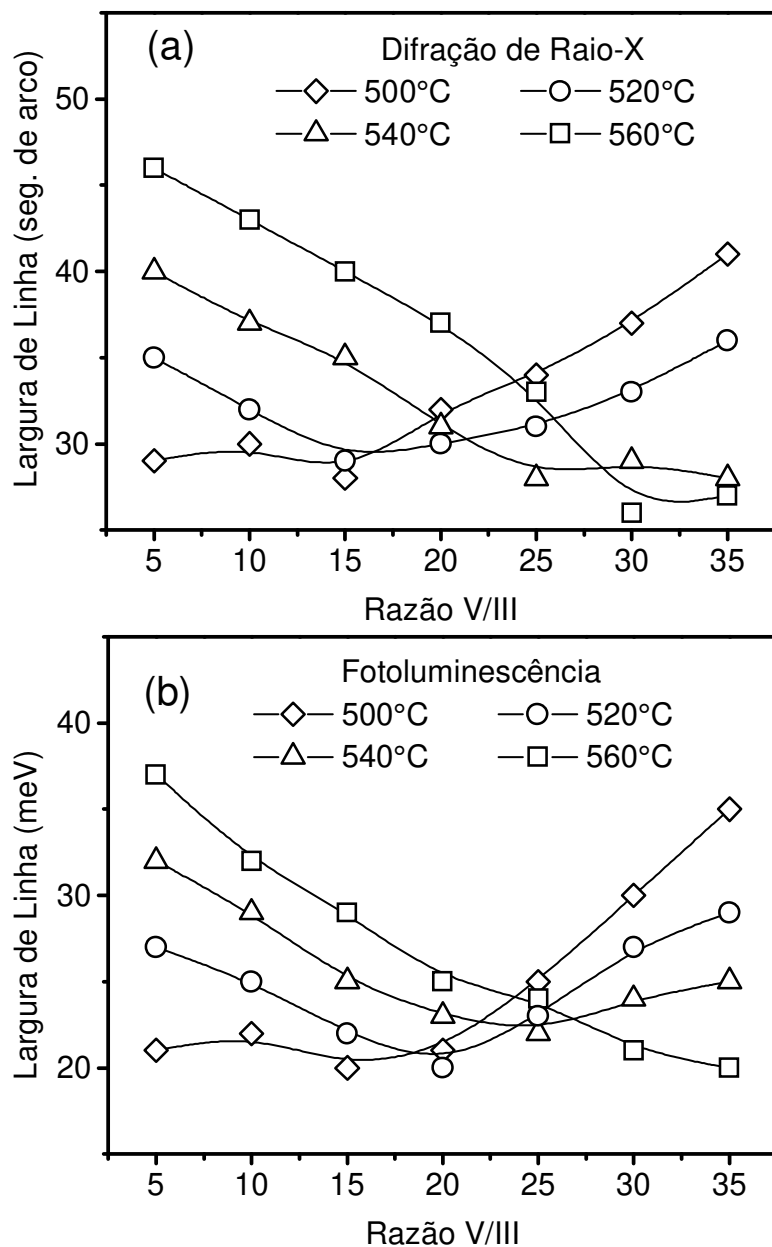


Figura 1.5. Larguras de linha típicas do InGaP em função da razão V/III, para diferentes temperaturas de crescimento: (a) difração de Raios-X e (b) fotoluminescência.

1.4. Reprodutibilidade do InGaP no nosso sistema CBE

Outro fator importante, que deve ser analisado juntamente com os resultados já mostrados, é a reprodutibilidade das amostras obtidas em nosso sistema de crescimento, tanto para amostras crescidas em um mesmo dia, em subsequentes crescimentos, quanto para amostras crescidas em dias diferentes. A figura 1.6 mostra os espectros de Raios-X de amostras crescidas no mesmo dia, em crescimentos subsequentes.

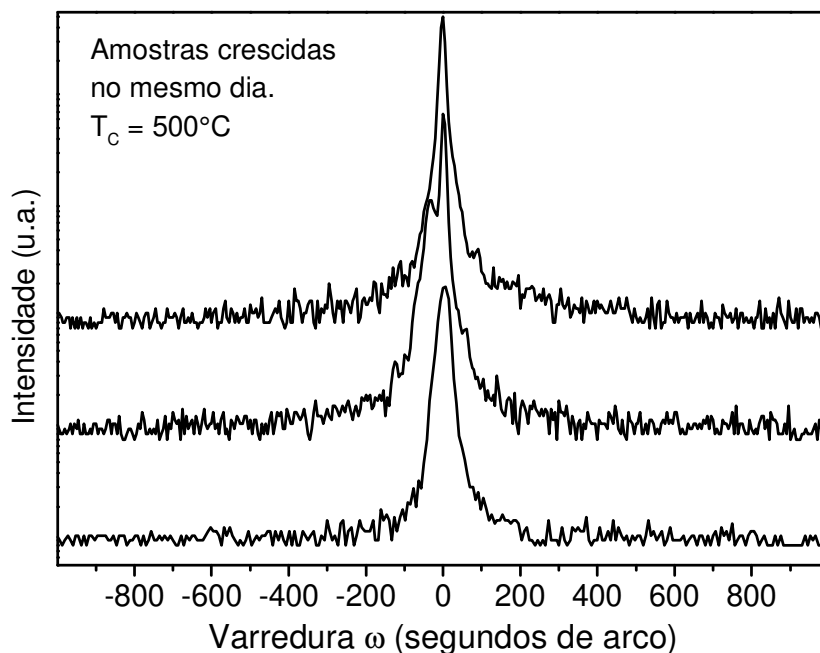


Figura 1.6. Espectros de Raios-X de amostras de InGaP crescidas no mesmo dia, usando diferentes pedaços de substratos, em crescimentos subsequentes.

As camadas de InGaP foram crescidas com 1 μm de espessura. Os parâmetros de crescimento foram mantidos constantes: fluxo de TMIIn - 0,26 sccm; fluxo de TEGa - 1,08 sccm; o fluxo de PH_3 - 15 sccm; temperatura de crescimento - 500°C . Utilizando estes parâmetros, a camada de InGaP cresce casada com o GaAs.

Apenas uma amostra apresentou um pequeno descasamento de 24 segundos de arco. Portanto, para crescimentos realizados em um mesmo dia podemos dizer que nosso sistema possui boa reprodutibilidade.

A figura 1.7 mostra os espectros de Raios-X de amostras crescidas em diferentes datas. A amostra (a) foi crescida em 13/05/1998, a amostra (b) foi crescida em 17/08/1999, e a amostra (c) foi crescida em 12/07/2000.

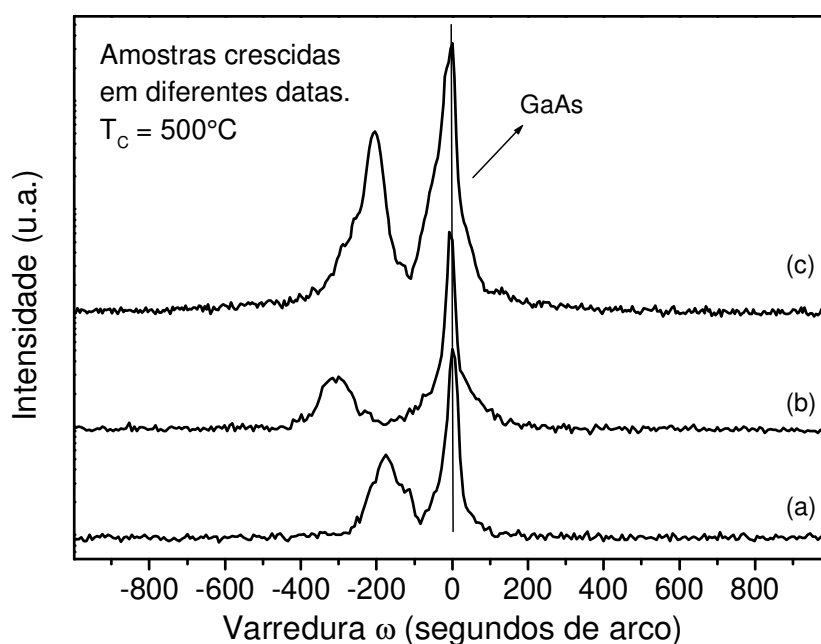


Figura 1.7. Espectros de Raios-X de amostras crescidas em diferentes datas, (a) 1998, (b) 1999 e (c) 2000.

Os parâmetros de crescimento diferem das amostras cujos espectros aparecem na figura 1.6, apenas para o fluxo de TMIn. Neste caso, utilizamos o valor de 0,268 sccm de fluxo.

Verificamos que a maior diferença angular na figura 1.7 ocorre entre os picos de difração das amostras (a) e (b), e seu valor é de 136 segundos de arco, mostrando que o

sistema apresenta boa reprodutibilidade, mesmo para crescimentos realizados com anos de diferença.

Ao longo deste trabalho, também realizamos esta mesma análise para outras temperaturas de crescimento, observamos que a reprodutibilidade do nosso sistema é de aproximadamente ± 200 segundos de arco, o que corresponde, em média, a uma variação composicional de $\pm 0,2\%$ dos elementos do grupo III. Este valor pode ser considerado muito bom, pois apenas a imprecisão de controle do fluxômetro de massa introduz uma variação de $\pm 0,1\%$ ou $\pm 0,002$ sccm no fluxo dos elementos utilizados, o qual corresponde a uma variação de ± 60 segundos de arco.

Em resumo, obtivemos camadas de InGaP com o mesmo parâmetro de rede que o do GaAs, para diferentes temperaturas. Entre as temperaturas de crescimento de 500°C a 560°C, as camadas de InGaP apresentam boa cristalinidade, com valores típicos de largura de linha de difração de raio-X (30 segundos de arco) e fotoluminescência (20 meV), comparáveis com os apresentados na literatura [4-6]. Mostramos que nosso sistema de crescimento possui boa reprodutibilidade, tanto para crescimentos realizados em um mesmo dia quanto para crescimentos realizados com grande intervalo de tempo (> 1 ano) entre eles.

1.5. Referências Bibliográficas

- [1] K. Ozasa, M Yuri, S. Tanaka and H. Matsunami, J. Appl. Phys. 65 (1989) 2711.
- [2] J. Ch. Garcia, P.h. Maruel, Ph. Bove and J. Hirtz, J. Appl. Phys. 69 (1991) 3297.
- [3] C. R. Abernathy, P. W. Wisk, F. Ren, S. J. Pearton, A. C. Jones and S. A. Rushworth, J. Appl. Phys. 73 (1993) 2263.
- [4] P. R. Hageman, A. van Geelen, W. Grabielse, G. J. Bauhuis and L. J. Giling, J. Cryst. Growth 125 (1992) 336.
- [5] J. Ch. Garcia, P.h. Maruel, Ph. Bove, J. Hirtz and A. Barski, J. Cryst. Growth 111 (1991) 578.

[6] M. Razeghi, P. Maruel, F. Ommes, M. Defour, C. Bootroyd, W. M. Stobbs and M. Kelly, J. Appl. Phys. 63 (1988) 4511.

Capítulo 2

Dopagem na camada de InGaP

2.1. Introdução

Para aplicação em dispositivos, é necessária a obtenção de camadas de InGaP com boa cristalinidade e morfologia. Além disso, a dopagem (residual, tipo N ou tipo P) da camada de InGaP é muito importante, quando consideramos esta aplicação. Portanto, é necessário um estudo da dopagem, principalmente em altas concentrações. Para a dopagem intencional, utilizamos o Silício (Si) para as dopagens do tipo N, e o Berílio (Be) para as dopagens do tipo P.

Muitos dispositivos também são baseados em camadas de InGaP (não dopada intencionalmente) com alta resistência ou semi-isolantes [1-3]. Portanto, o estudo das propriedades elétricas, morfológicas, e da cristalinidade do InGaP não dopado intencionalmente, também é fundamental para a aplicação em dispositivos.

Para compostos binários (InP, GaAs, InAs, etc) crescidos em nosso sistema, o sítio de incorporação dos elementos residuais (tipo N ou P) e sua concentração depende das condições de crescimento, tais como, a temperatura de crescimento e a razão V/III. Portanto, é de se esperar o mesmo comportamento para o InGaP.

2.2. Dopagem residual da camada de InGaP

A dopagem residual foi estudada em função da temperatura de crescimento. Medidas Hall foram realizadas para determinar o tipo e a concentração de portadores. Medidas de fotoluminescência foram utilizadas para identificar o dopante residual. Medidas de espectroscopia de massa por íons secundários (SIMS) foram utilizadas para medir a concentração de átomos de impurezas nas amostras. Finalmente, as propriedades elétricas e

ópticas da camada de InGaP, não dopada intencionalmente, são discutidas em conexão com a dopagem residual.

Para o estudo do InGaP não dopado intencionalmente em função da temperatura de crescimento, foi utilizada uma taxa de crescimento em $1 \mu\text{m/h}$, e a espessura crescida foi $4 \mu\text{m}$. A figura 2.1 mostra a concentração de portadores obtida por efeito Hall à 300K e a concentração de Carbono residual na camada de InGaP, obtida por SIMS, como função da temperatura de crescimento.

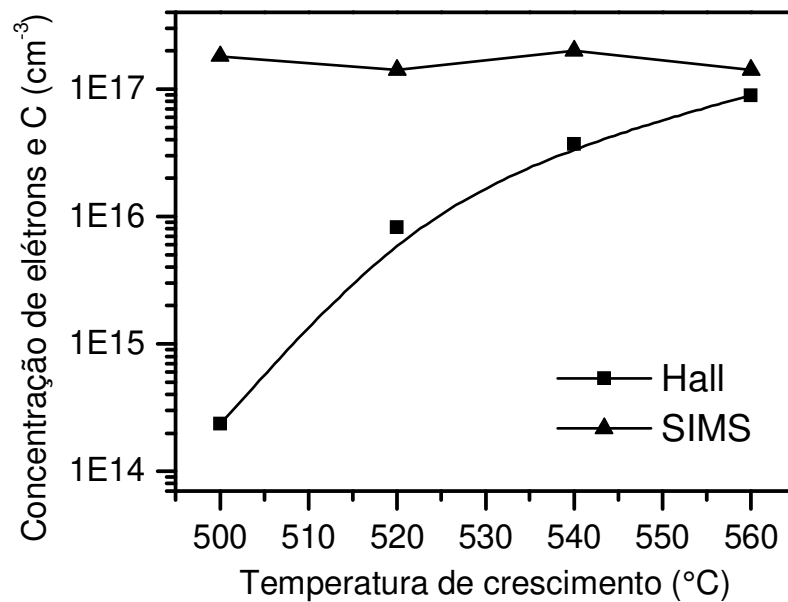


Figura 2.1. Concentração de portadores e carbono em função da temperatura de crescimento. As linhas são guias para os olhos.

As amostras são tipo N e, na figura, verificamos que a concentração de elétrons aumenta de $2,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para $8,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, quando a temperatura de crescimento aumenta de 500°C para 560°C . A concentração residual de C, medida por SIMS, permanece aproximadamente constante em $1,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, porque este é o limite de detecção da medida SIMS para o Carbono. A figura 2.2 mostra a mobilidade e a resistividade das mesmas amostras como função da temperatura de crescimento.

A figura mostra a resistividade diminuindo de $630 \, \Omega \cdot \text{cm}$ para $5,4 \times 10^{-2} \, \Omega \cdot \text{cm}$, quando a temperatura de crescimento aumenta de 500°C para 560°C . Vemos também, que a mobilidade aumenta de $858 \, \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ para $3.420 \, \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ na mesma faixa de temperatura de crescimento. Para as menores temperaturas de crescimento, podemos dizer que obtemos camadas de InGaP com alta resistência.

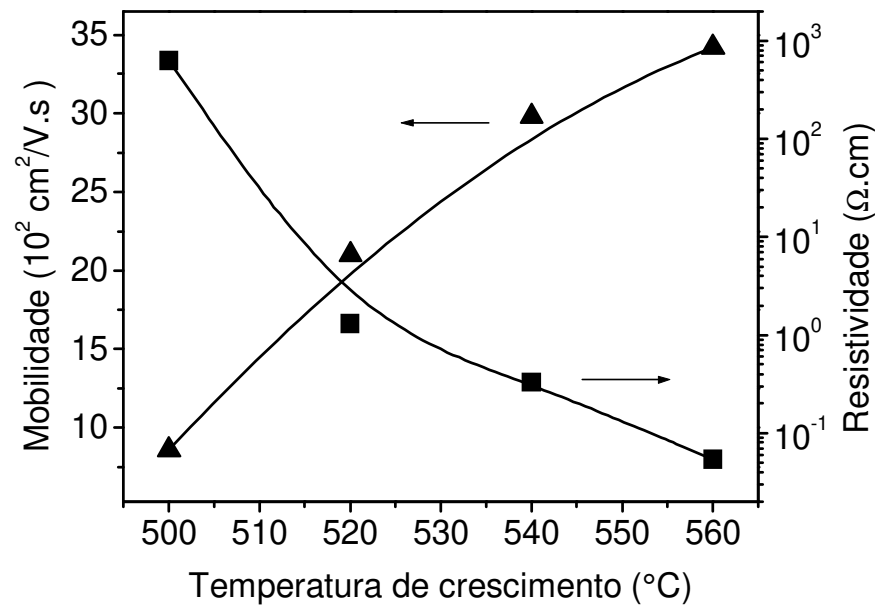


Figura 2.2. Mobilidade e resistividade das mesmas amostras em função da temperatura de crescimento. As linhas são guias para os olhos.

Camadas de InGaP com alta resistividade e semi-isolantes foram crescidas por D. C. Look *et al.* [1], em baixas temperaturas de crescimento ($150\text{-}250^\circ\text{C}$), usando epitaxia de feixe molecular, com fontes gasosas para o grupo V (Gas Source Molecular Beam Epitaxy, GSMBE). Baseados em um gráfico da energia de ativação e cálculos teóricos (a partir do gráfico) para um anti-sítio de P no lugar de um elemento do grupo III, os autores sugerem que este anti-sítio é responsável pelo aumento da resistividade do InGaP.

Usando epitaxia por fase de vapor dos organometálicos (Metalic Organic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE), Q.J. Hartmann *et al.* também cresceram camadas de InGaP altamente resistivas, em baixas temperaturas de crescimento (490°C) [4]. Neste caso, foi

observado um significativo aumento da concentração de Hidrogênio e Carbono nas camadas semi-isolantes. Foi sugerido, que o Carbono ou o Hidrogênio ou a combinação de ambos foi responsável pelo aumento da resistividade.

Analisando em conjunto os resultados mostrados nas figuras 2.1 e 2.2, notamos que, ao contrário do esperado, a mobilidade aumenta, quando a concentração de portadores aumenta. Este fato sugere que os portadores no InGaP estão compensados, nas amostras crescidas em temperaturas mais baixas.

A figura 2.3 mostra os espectros de fotoluminescência obtidos a 2K e a 77K para as amostras crescidas nas mesmas temperaturas das mostradas nas figuras 2.1 e 2.2.

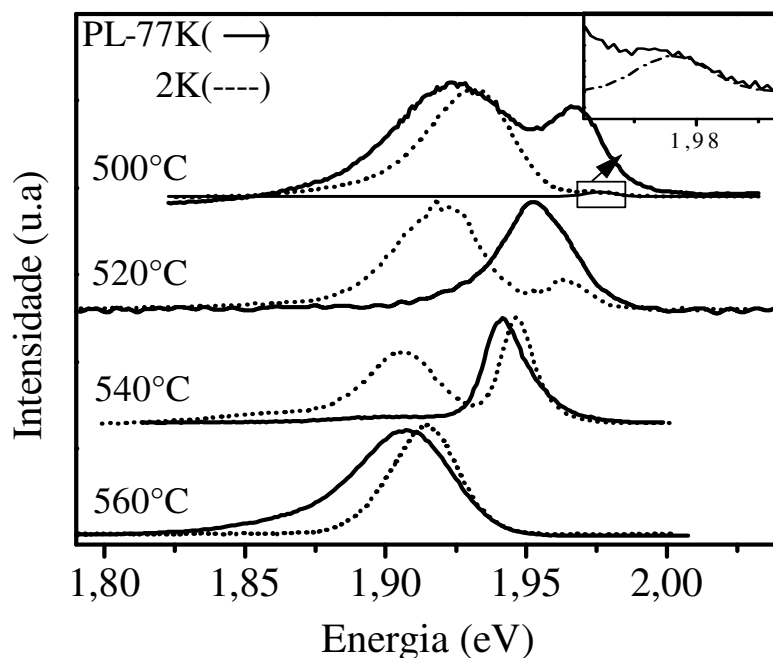


Figura 2.3 Espectros de fotoluminescência obtidos a 2K e a 77K para amostras crescidas a 500°C, 520°C, 540°C e 560°C. O gráfico inserido é o pico de maior energia da amostra crescida a 500°C e medida a 77K.

O espectro de fotoluminescência da amostra crescida a 500°C mostra dois picos de excitação tanto a 2K quanto a 77K. A intensidade do pico de menor energia diminui, e o pico de maior energia aumenta, quando a temperatura aumenta de 2K para 77K. Este fato

indica que o pico de menor energia é devido à presença de impurezas, enquanto que o pico de maior energia corresponde à energia da banda proibida.

Para as amostras crescidas a 520°C e 540°C, os espectros mostram dois picos a 2K, e apenas um pico a 77K. Novamente, este fato indica que o pico de menor energia corresponde a impurezas, e o pico de maior energia à da banda proibida.

A amostra crescida a 560°C apresenta em seus espectros apenas um pico em ambas temperaturas, 2K e 77K. Este fato indica, que a incorporação da impureza a esta temperatura de crescimento diminui sensivelmente.

As posições em energia a 2K e 77K dos picos de excitação, bem como a diferença de energia (ΔE) entre eles obtida a 2K, são mostradas na tabela 2.1. Também é exibido o descasamento ($\Delta a/a$) obtido por difração de Raios-X para cada amostra.

Tabela 2.1. Posições em energia a 2K e 77K dos picos de excitação, bem como a diferença de energia (ΔE) entre elas obtidas a 2K.

Temperatura de crescimento (°C)	$\Delta a/a$	2K		77K		$\Delta E(\text{meV})$ 2K
		Pico 1 (eV)	Pico 2 (eV)	Pico 1 (eV)	Pico 2 (eV)	
500	$1,2 \times 10^{-4}$	1,931	1,972	1,922	1,966	41
520	$-3,4 \times 10^{-4}$	1,918	1,961	-	1,953	43
540	$2,3 \times 10^{-4}$	1,903	1,948	-	1,941	45
560	$8,6 \times 10^{-4}$	-	1,915	-	1,905	-

Observamos que, para 2K, a diferença entre o pico da impureza (menor energia) e o pico da banda proibida (maior energia) é aproximadamente igual entre 500 e 540°C. Isto indica que a mesma impureza é incorporada para as diferentes temperaturas. Além disso, o valor de 45 meV indica que pode ser uma impureza aceitadora.

A figura 2.3 mostra ainda que, para os espectros obtidos a 2K, a intensidade do pico da impureza aceitadora, em relação ao pico da banda proibida, diminui com o aumento da

temperatura de crescimento. Para 560°C, supomos que a incorporação da impureza diminui a ponto de não a observarmos. Portanto, podemos supor que a incorporação da impureza aceitadora diminui, quando a temperatura de crescimento aumenta.

Nos espectros obtidos a 77K, notamos que a energia da banda proibida diminui de 1,969 eV para 1,905 eV, quando a temperatura de crescimento aumenta de 500°C para 560°C. O mesmo comportamento ocorre a 2K, onde a energia da banda proibida diminui de 1,976 eV para 1,915 eV. Isto ocorre pelo aumento do grau de ordenamento para temperaturas de crescimento mais altas [5]. Este fato foi confirmado em nossas amostras, através de medidas de difração de elétrons de uma área selecionada. Estes resultados serão apresentados no capítulo referente ao estudo do ordenamento em InGaP crescido por CBE.

Devido aos organometálicos utilizados em nosso sistema, podemos supor que, em nossas amostras o principal dopante residual é o Carbono. M. Yoshimoto *et al.* mostraram que, em InGaP crescido por MOVPE, o principal dopante residual é o Carbono [6]. Todas as amostras são tipo N. A concentração de elétrons e a mobilidade diminuem, quando a temperatura de crescimento diminui (figura 2.1 e 2.2). Isto sugere que a incorporação do Carbono como aceitador aumenta, quando a temperatura de crescimento diminui, ou seja, as amostras tornam-se compensadas. Confirmam este comportamento os resultados da figura 2.3, onde o carbono incorporado como aceitador aumenta, quando a temperatura de crescimento diminui. Portanto, supomos, baseados nos comportamentos elétricos (figuras 2.1 e 2.2) e ópticos (figura 2.3) de nossas amostras, que os átomos de Carbono presentes nos compostos organometálicos são incorporados nas amostras como aceitador (tipo P) ou como doador (tipo N), simultaneamente. A proporção entre Carbono doador e aceitador varia com a temperatura de crescimento.

No sentido de verificarmos nossa suposição, o Carbono foi co-implantado com Fósforo em uma amostra crescida a 540°C. A co-implantação aumenta a ativação elétrica do Carbono como aceitador [7]. Os parâmetros utilizados na implantação do Carbono foram: dose de C - $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; energia - 50KeV; para a co-implantação do Fósforo, os parâmetros foram: dose de P- $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; energia - 100KeV. Em seguida, a amostra foi aquecida (annealing) durante 15s a 800°C sob um fluxo de Nitrogênio.

A medida de efeito Hall desta amostra mostrou que a concentração superficial de portadores mudou de $2,3 \times 10^{13}$ elétrons/cm² antes da implantação para $2,4 \times 10^{13}$ buracos/cm² depois da implantação. Portanto, o Carbono implantado incorporou-se principalmente como aceitador.

A figura 2.4 mostra os espectros de fotoluminescência a 77K, antes e depois da implantação.

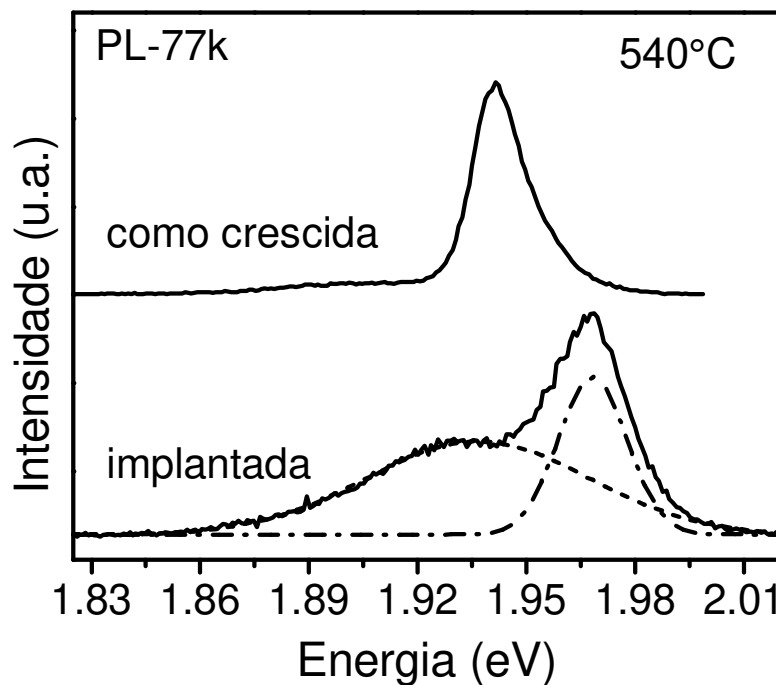


Figura 2.4. Espectros de fotoluminescência da amostra crescida a 540°C antes e depois da implantação. As linhas pontilhadas e tracejadas são as desconvoluções dos espectros, utilizando curvas gaussianas.

Na figura, observamos que o espectro de fotoluminescência antes da implantação, apresenta apenas um pico em 1,942 eV. A amostra implantada apresenta dois picos, um em 1,971 eV (energia da banda proibida), e outro em 1,933 eV (pico correspondente ao nível aceitador gerado pela implantação do Carbono). A diferença entre os dois picos é de 38 meV. Constatamos que a implantação deslocou o pico da banda proibida de 1,942 eV para

1,975 eV. Isto ocorre devido à redução do grau de ordenamento, o qual foi confirmado por medida de difração de elétrons de uma área selecionada [9].

A figura 2.5 mostra a intensidade integrada e normalizada da emissão correspondente ao pico da impureza, das amostras crescidas a 500°C e a 540°C (implantada e não implantada), em função da temperatura de medida. Para calcular a energia de ativação da impureza e do Carbono implantado, utilizamos a seguinte equação [8]:

$$I = I_0 / [1 + C_A \exp(-E_A / kT) + C_B \exp(-E_B / kT)] \quad (2.1)$$

Onde I_0 é a intensidade, E_A e E_B são as energias de ativação em processos não radioativos ativados termicamente, C_A e C_B são constantes, k representa a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta na medida.

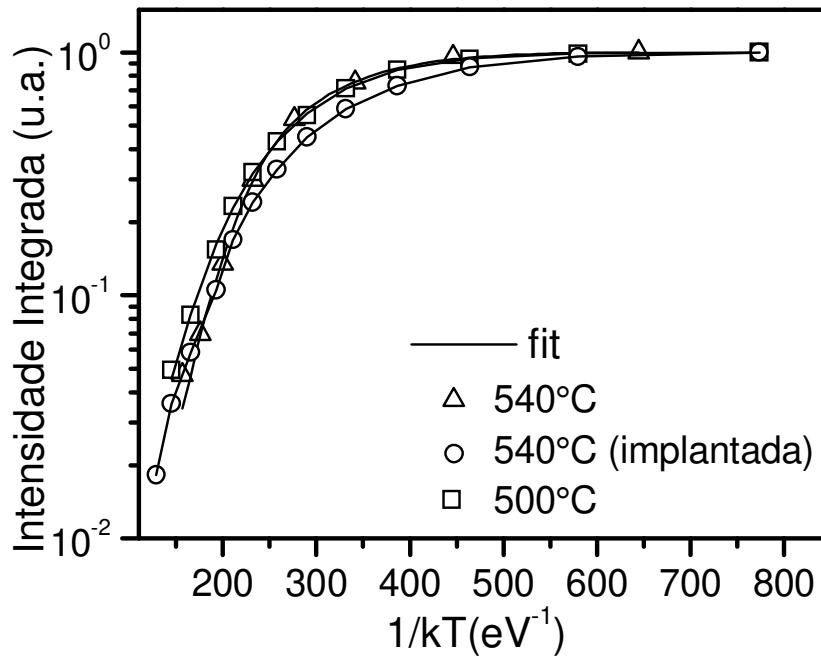


Figura 2.5. Intensidade integrada e normalizada da emissão correspondente ao pico de menor energia das amostras crescidas a 500°C e a 540°C implantada e a não implantada.

A tabela 2.2 mostra as energias de ativação calculadas por uma interpolação da equação 2.1 pelo método de mínimos quadrados.

Tabela 2.2. Energias de ativação calculadas por uma interpolação (fitting) pelo método dos mínimos quadrados, utilizando a equação 2.1 nos pontos mostrados na figura 2.5.

Temperatura de crescimento (°C)	E_A (meV)	E_B (meV)
500	14,5	40,4
540	14,1	43,4
540+Implantação	13,8	38,9

Verificamos que os valores calculados para ambas energias de ativação (E_A e E_B) são aproximadamente iguais para todas as amostras. Portanto, o cálculo da energia de ativação do Carbono, na amostra implantada, e a energia de ativação da impureza aceitadora na amostra não implantada, parecem confirmar nossa suposição de que o Carbono é o único responsável pelo aumento da resistividade em baixas temperaturas de crescimento. A energia $E_B \cong 40$ meV é a energia de ativação do Carbono como aceitador na camada de InGaP. Este valor é aproximadamente o mesmo que o obtido nos espectros de fotoluminescência. A energia $E_A \cong 14$ meV é de difícil interpretação a partir dos nossos dados. Contudo, acreditamos que ela possa ser interpretada como a energia de ativação do Carbono, incorporando como doador. Esta hipótese é baseada nas medidas de fotoluminescência.

O Carbono pode ser incorporado como aceitador e doador ao mesmo tempo. A figura 2.6 mostra um esquema da estrutura de banda do InGaP com a incorporação do carbono como aceitador e doador.

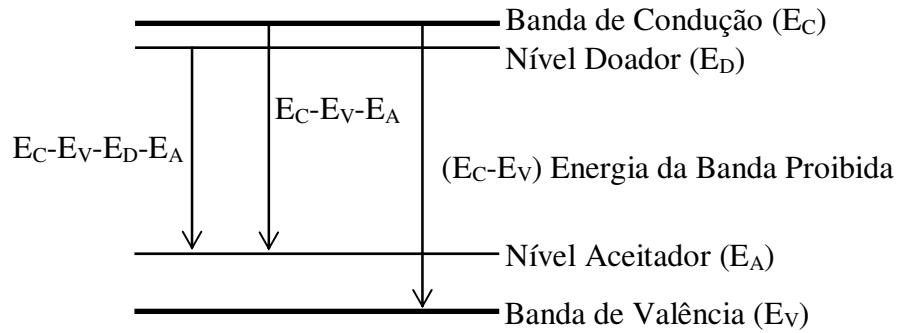


Figura 2.6. Esquema da estrutura de banda do InGaP com a incorporação do carbono como aceitador e doador.

O pico de menor energia nos espectros de fotoluminescência pode ser interpretado a partir da soma de duas recombinações entre elétrons e buracos: uma entre o nível aceitador e a borda da banda de condução ($E_C - E_V - E_A$), e outra entre o nível aceitador e doador do Carbono ($E_C - E_V - E_D - E_A$). A primeira é de maior valor em energia do que a segunda. Quando a quantidade de Carbono que incorpora como aceitador aumenta, a primeira é favorecida. Isto provoca uma redução da diferença entre o pico de menor energia e o pico da banda proibida (ΔE). Confirmamos este fato, quando comparamos o ΔE das amostras crescidas $\cong 45$ meV (tabela 2.1) com a amostra implantada $\cong 38$ meV (tabela 2.2).

Baseados nestes resultados, podemos concluir que o Carbono é incorporado simultaneamente como doador e aceitador nas camadas de InGaP crescidas em nosso sistema. Para baixas temperaturas de crescimento, a proporção de Carbono incorporado como aceitador compete com a de doador. Isto torna a camada de InGaP compensada, o que explica a redução da mobilidade e o aumento da resistividade.

Em resumo, mostramos que as propriedades elétricas e ópticas do InGaP não dopado intencionalmente, em função da temperatura de crescimento, são dependentes do processo de incorporação do Carbono. Para altas temperaturas de crescimento, o Carbono é incorporado essencialmente como doador. À medida que se diminui a temperatura de crescimento, a proporção de Carbono incorporado como aceitador aumenta, compensando o material [9].

2.3. Dopagem da camada de InGaP com Si (tipo N)

Utilizamos o Silício para a dopagem tipo N na camada de InGaP. O Silício é um dopante comumente usado para a dopagem tipo N em compostos III-V crescidos por epitaxia de feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy, MBE) [10], epitaxia por fase de vapor dos organometálicos (Metalic Organic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE) [11] e epitaxia de feixe químico (Chemical Beam Epitaxy, CBE) [12]. Ele tem vantagens tais como: baixa pressão de vapor, não tem efeito memória e pode ser utilizado a partir de uma célula de efusão, o que evita o aumento significativo da pressão na câmara de crescimento [13].

Para o estudo da dopagem de Silício, medidas Hall e espectroscopia de ions secundários (SIMS) foram realizadas para determinar as concentrações de portadores e atômica de Si. Medidas de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para analisar a morfologia. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão para verificar a presença de defeitos na camada. Finalmente, as propriedades elétricas e morfológicas são discutidas em conexão com a dopagem.

As primeiras camadas de InGaP dopadas com Silício foram crescidas com 2 μm de espessura, taxa de crescimento de 0,80 $\mu\text{m/h}$ e temperatura de crescimento de 500°C. Para as dopagens, utilizamos a temperatura da célula de Silício em 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C.

A figura 2.7 mostra as concentrações de elétrons medidas à 300K por efeito Hall, a concentração de Si medida por SIMS e a pressão de vapor do Silício [17], em função do inverso da temperatura da célula de Silício.

Podemos observar que a concentração de elétrons aumenta de $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, quando a temperatura da célula de Silício aumenta de 1000°C para 1200°C. Também verificamos que, para concentrações de elétrons menores que $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a concentração de elétrons no InGaP é proporcional à concentração de Si, e cresce exponencialmente com o aumento da temperatura da célula de Silício. Além disso, para concentrações menores que este valor, a inclinação da reta da concentração de elétrons é igual à inclinação da curva da

pressão de vapor do Si, ou seja, a incorporação de Silício no sítio III é proporcional à pressão de vapor do mesmo.

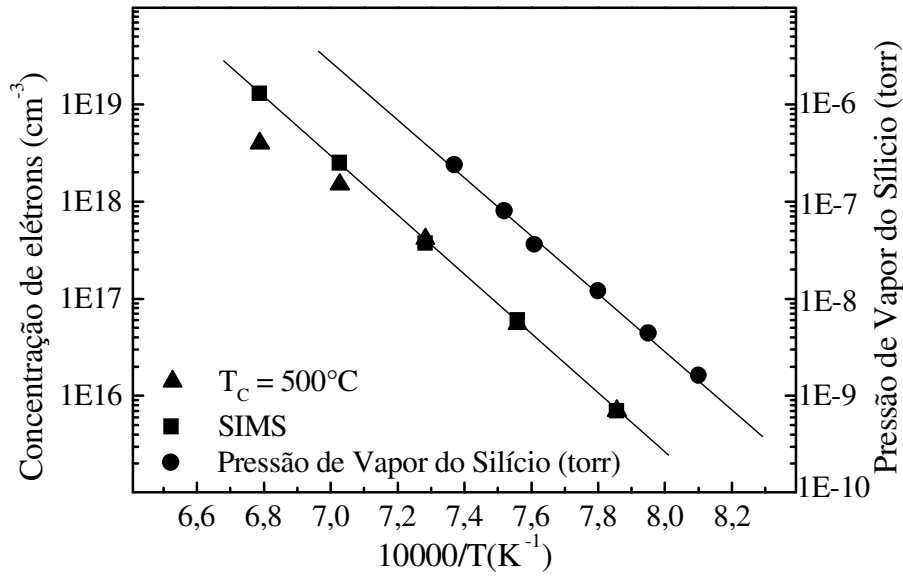


Figura 2.7. Concentração de elétrons (▲), concentração de Si (■) e pressão de vapor do Silício (●) em função do inverso das temperaturas usadas na célula de Silício.

Para as mais altas temperaturas da célula de Silício, a concentração de elétrons está um pouco abaixo da concentração de Si medida por SIMS. Isto sugere que parte do Si não está eletricamente ativa ou não foi incorporada como doadora.

Exibimos, na figura 2.8, a mobilidade Hall a 300K em função da concentração de elétrons, para a dopagem com Silício. Para uma comparação direta com dados bibliográficos, colocamos também na figura, os resultados experimentais obtidos em outras técnicas de crescimento, MOCVD [14] e GSMBE [15].

Na figura, notamos que, para nossas amostras, a mobilidade diminui de 2140 cm²/V.s para 240 cm²/V.s, quando a concentração de elétrons aumenta de 7x10¹⁵ cm⁻³ para 4x10¹⁸ cm⁻³. Nossos resultados estão próximos dos obtidos por MOCVD e um pouco abaixo dos obtidos por GSMBE. Para as maiores concentrações de elétrons, verificamos que a redução da mobilidade, em comparação com as outras técnicas, é mais evidenciada.

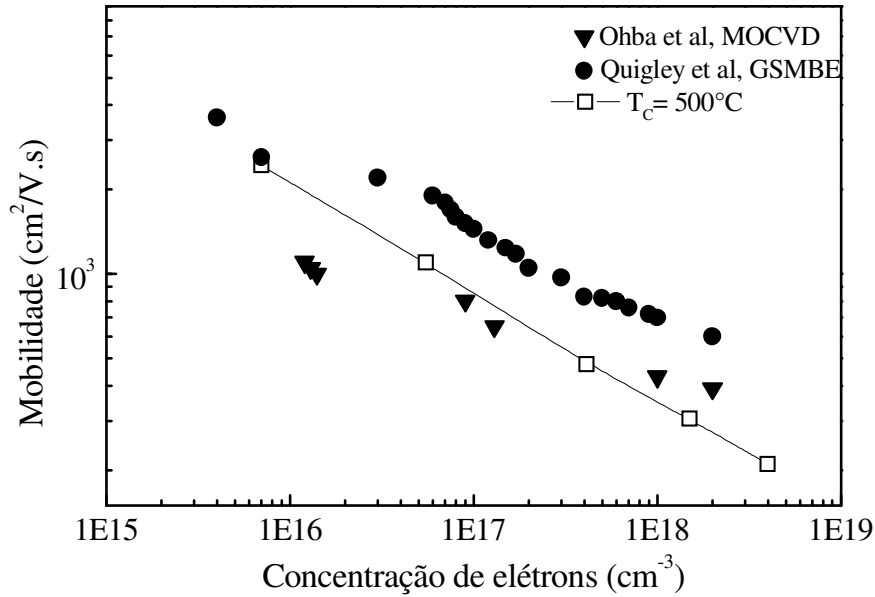


Figura 2.8. Mobilidade Hall em função da concentração de elétrons para a dopagem com Silício: MOCVD (▼), GSMBE (●) e nosso trabalho (■).

Quando observadas visualmente, as amostras mais dopadas apresentam uma superfície com um aspecto leitoso. Para melhor analisar suas morfologias, utilizamos medidas de microscopia eletrônica de varredura. A figura 2.9 mostra as imagens das superfícies das amostras para as diferentes dopagens com Silício.

Podemos constatar, nas imagens, que a amostra dopada com a temperatura da célula de Si a 1050°C (figura 2.9.a) apresenta uma superfície lisa. A amostra dopada a 1000°C , não mostrada aqui, apresenta superfície semelhante. A amostra dopada a 1100°C (figura 2.9.b) apresenta uma superfície com defeitos, como “grãos de areia”. A amostra dopada com a temperatura da célula de Si a 1150°C (figura 2.9.c) apresenta uma alta densidade de defeitos em sua superfície. O tamanho e densidade dos defeitos são maiores que os observados para amostra dopada a 1100°C . Finalmente, a amostra dopada a 1200°C (figura 2.9.d) apresenta uma superfície um pouco pior do que a amostra dopada a 1150°C .

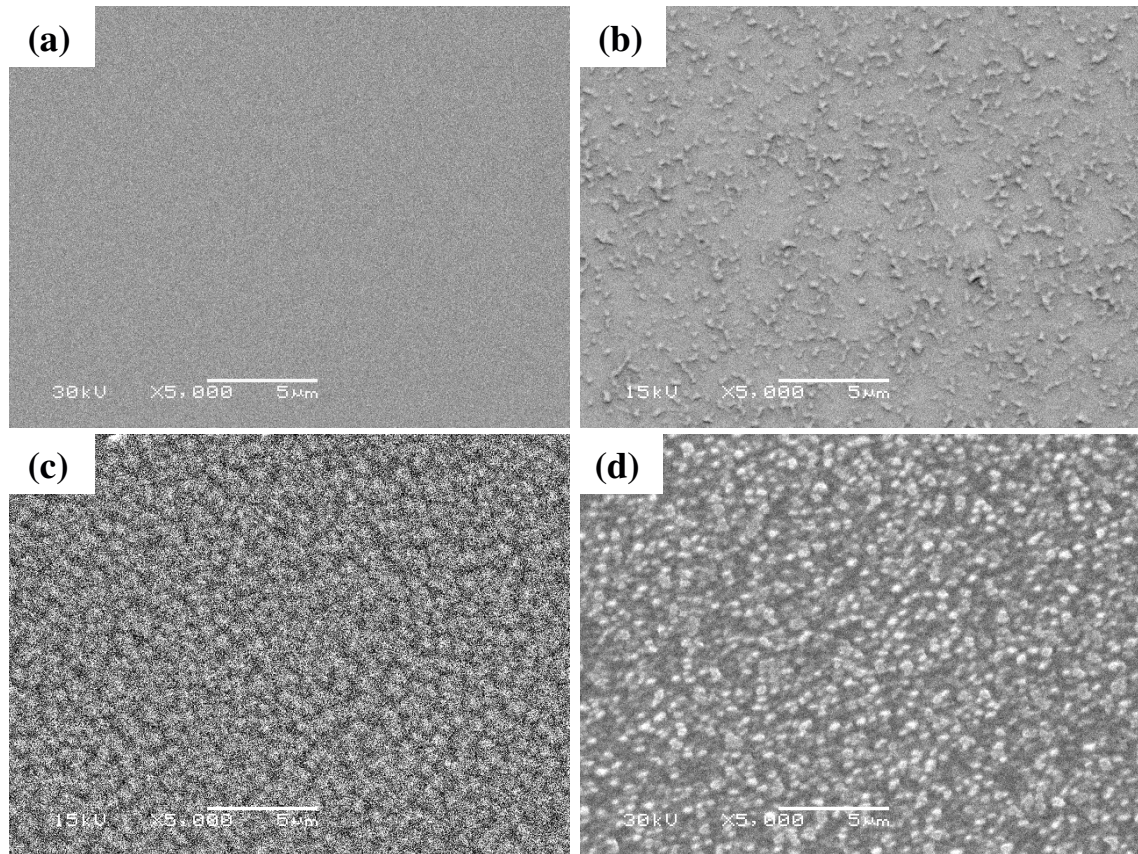


Figura 2.9. *Imagens das superfícies das amostras dopadas com Silício e uma não dopada: (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C e (d) 1200°C obtidas por microscopia eletrônica de varredura.*

A difusão atômica na superfície de crescimento pode ser descrita por uma expressão de Arrhenius [16]. Desta forma, um dos fatores que pode influenciar a morfologia das amostras é a temperatura de crescimento. Portanto, para tentarmos melhorar a morfologia das amostras, realizamos o crescimento de mais duas séries, em diferentes temperaturas de crescimento. Para efeito de comparação, a espessura crescida foi mantida em 2 μm . Novamente, utilizamos as temperaturas da célula de Silício em 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C. As temperaturas de crescimento utilizadas foram 520°C e 540°C. A taxa de crescimento foi 0,85 $\mu\text{m/h}$ para 520°C e 0,9 $\mu\text{m/h}$ para 540°C.

A figura 2.10 mostra, para as três séries (500°C, 520°C e 540°C), as concentrações de elétrons medidas a 300K por efeito Hall em função do inverso da temperatura da célula de Silício.

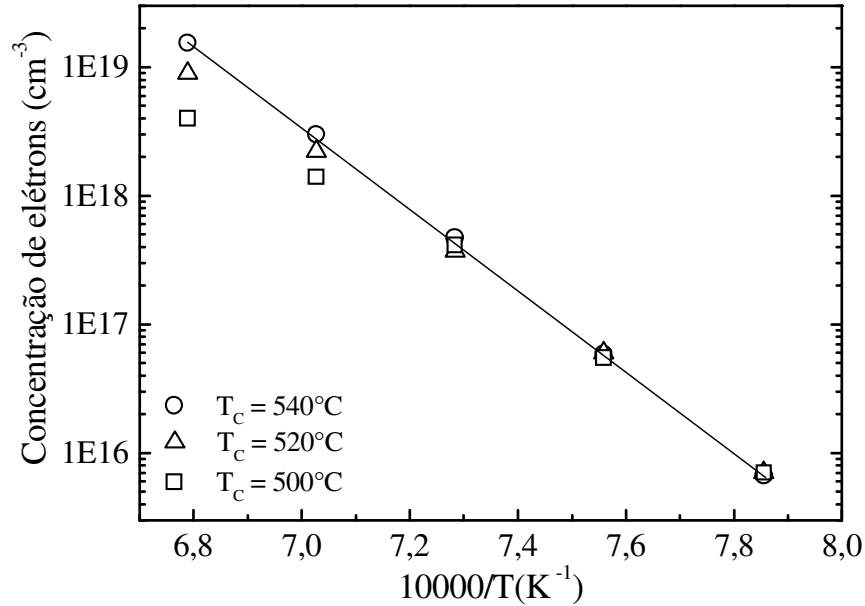


Figura 2.10. Concentração de elétrons para as temperaturas de crescimento de 540°C (O), 520°C (Δ) e 500°C () em função do inverso da temperatura da célula de Silício.

Verificamos que, para as mais altas temperaturas da célula de Silício, a incorporação do Silício melhora com o aumento da temperatura de crescimento.

Para a temperatura de crescimento de 540°C, a concentração de elétrons varia exponencialmente com o inverso da temperatura da célula de Silício, dentro de toda a faixa estudada. Ainda ressaltamos que, para esta temperatura de crescimento, a concentração de elétrons é semelhante à concentração de Si medida por SIMS (figura 2.7). Isto sugere que, praticamente todo Silício incorporado está eletricamente ativo como doador.

A figura 2.11 mostra a mobilidade Hall a 300K, em função da concentração de elétrons para as temperaturas de crescimento de 500°C, 520°C e 540°C. Para uma comparação direta com dados bibliográficos, colocamos novamente na figura os resultados experimentais obtidos com outras técnicas de crescimento: MOCVD [14] e GSMBE [15].

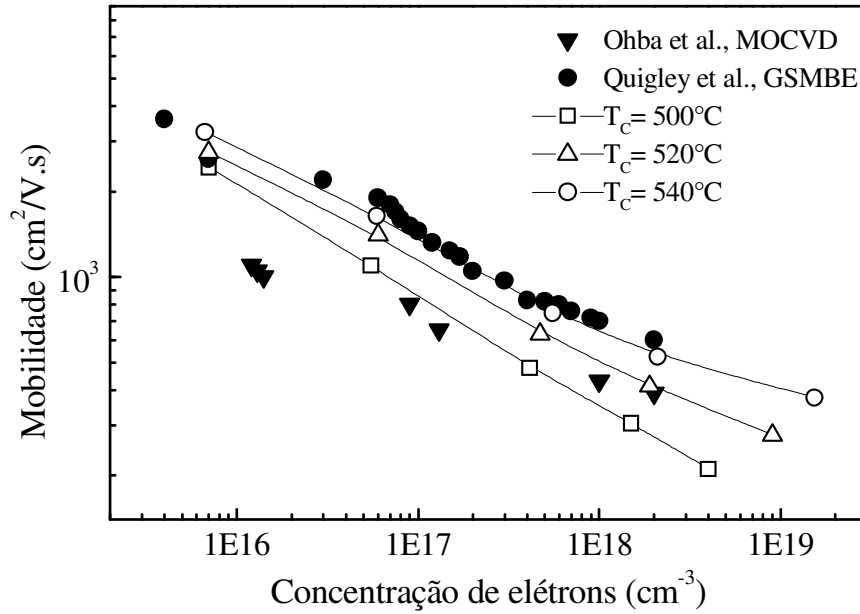


Figura 2.11. Mobilidade Hall em função da concentração de elétrons para as temperaturas de crescimento de 540°C (O), 520°C (Δ), 500°C (\square), MOCVD (\blacktriangledown) e GSMBE (\bullet).

Notamos que a mobilidade em todas as dopagens aumenta com o aumento da temperatura de crescimento. Para 520°C, nossos resultados estão acima dos obtidos por MOCVD e abaixo dos obtidos por GSMBE. Para 540°C, nossos resultados são semelhantes aos obtidos por GSMBE. Além disso, para as maiores concentrações de elétrons, o aumento da mobilidade é mais evidenciado, em comparação com as outras técnicas.

A figura 2.12 mostra as imagens das superfícies das amostras mais dopadas e crescidas a 520°C e 540°C. As amostras crescidas a 520°C apresentam características muito semelhantes às amostras crescidas a 500°C, mas com uma densidade de defeitos menor. Para comparação, a amostra crescida a 520°C e dopada a 1100°C (figura 2.12e), quase não apresenta defeitos. Para todas as dopagens, a densidade de defeitos, para a mesma dopagem das amostras crescidas a 540°C, é menor do que as crescidas a 520°C. Portanto, parece claro que a densidade de defeitos diminui, quando a temperatura de crescimento aumenta ou quando a dopagem de Silício diminui.

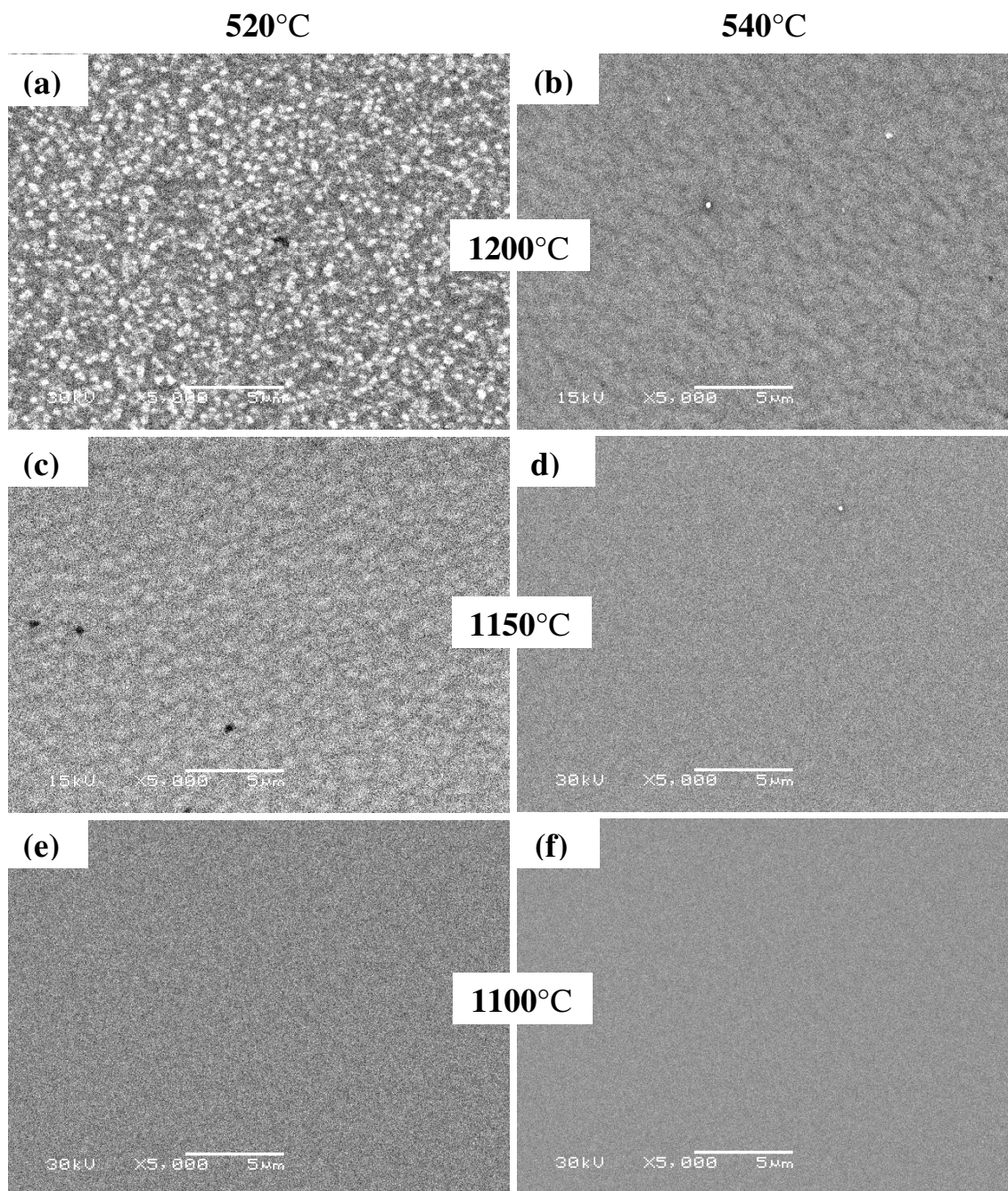


Figura 2.12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras crescidas a 520°C e 540°C dopadas com a temperatura da célula de Si em: (a) e (b) 1200°C, (c) e (d) 1150°C e (e) e (f) 1100°C.

A figura 2.13 mostra as curvas de varredura de difração de Raios-X das amostras mais dopadas, crescidas com a temperatura da célula de Silício a 1200°C , para as diferentes temperaturas de crescimento.

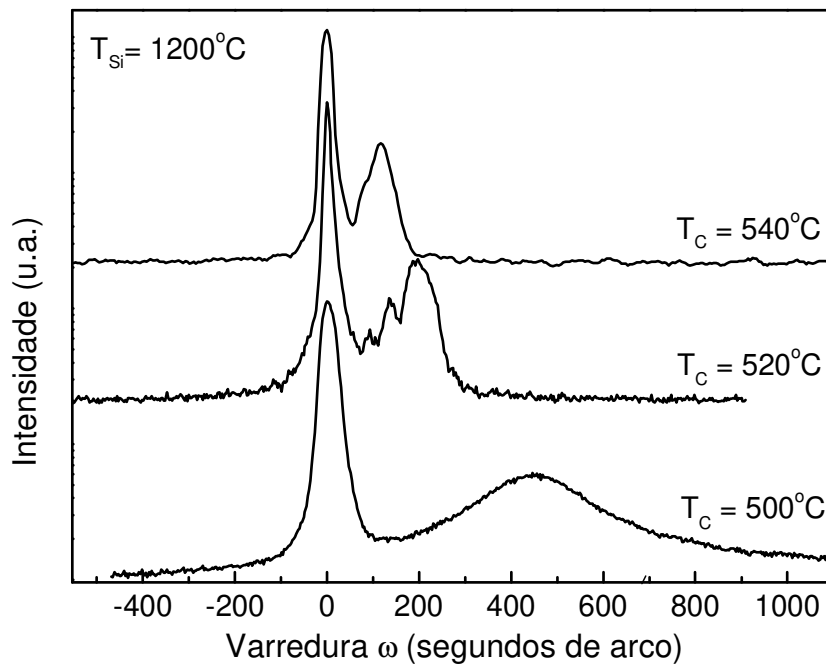


Figura 2.13. *Curvas de varredura de Raios-X das amostras crescidas com a temperatura da célula de Silício a 1200°C , para as diferentes temperaturas de crescimento.*

Como observamos, a largura de linha diminui de 400 para 80 segundos de arco, quando a temperatura de crescimento aumenta de 500°C para 540°C . Portanto, a cristalinidade do InGaP dopado com Silício melhora com o aumento da temperatura de crescimento. Além disso, observamos um deslocamento do pico de difração da camada de InGaP de 460 para 120 segundos de arco, ou seja, para maior parâmetro de rede, quando a temperatura de crescimento aumenta. Em princípio, este fato sugere uma variação da composição do InGaP. Baseados nas imagens de microscopia de varredura, também podemos supor que os defeitos produzem tal deslocamento. Utilizamos medidas de

fotoluminescência a 77K, para analisarmos a possível variação da composição, como mostra a figura 2.14.

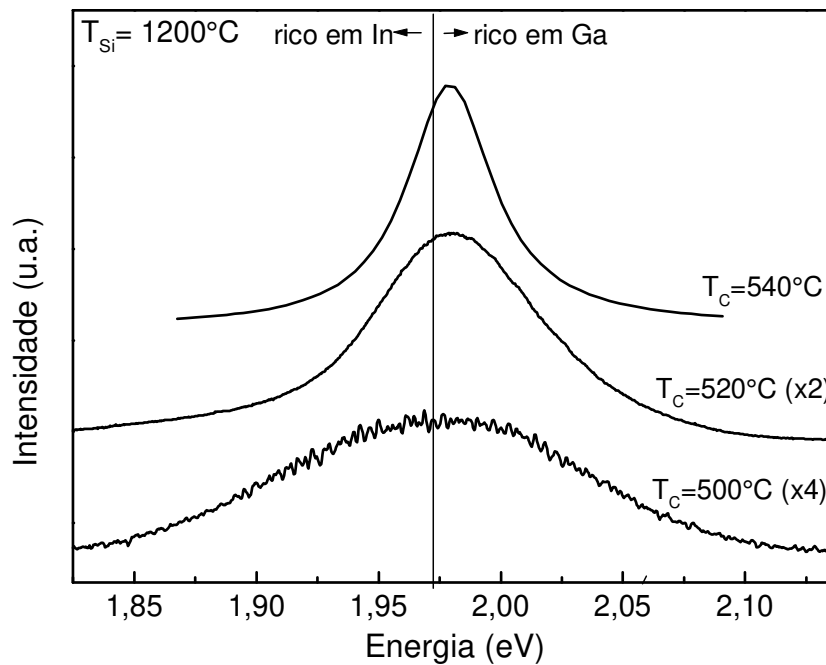


Figura 2.14. Espectros de fotoluminescência das amostras crescidas com a temperatura da célula de Silício a 1200°C , para as diferentes temperaturas de crescimento.

Como vemos na figura, a largura de linha diminui de 193 meV para 63 meV, quando a temperatura de crescimento aumenta. Ainda verificamos que, praticamente não há variação da composição, pois observamos apenas um pico de fotoluminescência para todas as amostras e sua posição em energia permanece aproximadamente constante em função da temperatura de crescimento. Portanto, acreditamos que a degradação da morfologia, a piora da cristalinidade e o deslocamento para menor parâmetro de rede, em amostras com altas dopagens de Silício e crescidas em baixas temperaturas, são causados pela presença de defeitos.

No sentido de entendermos o processo físico gerador dos defeitos, observamos as amostras por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Foi observada a seção

transversal [110]. A figura 2.15 mostra as imagens das amostras mais dopadas ($T_{Si}=1200^{\circ}\text{C}$) e crescidas a 500°C , 520°C e 540°C . Para comparação, colocamos também uma imagem do InGaP não dopado.

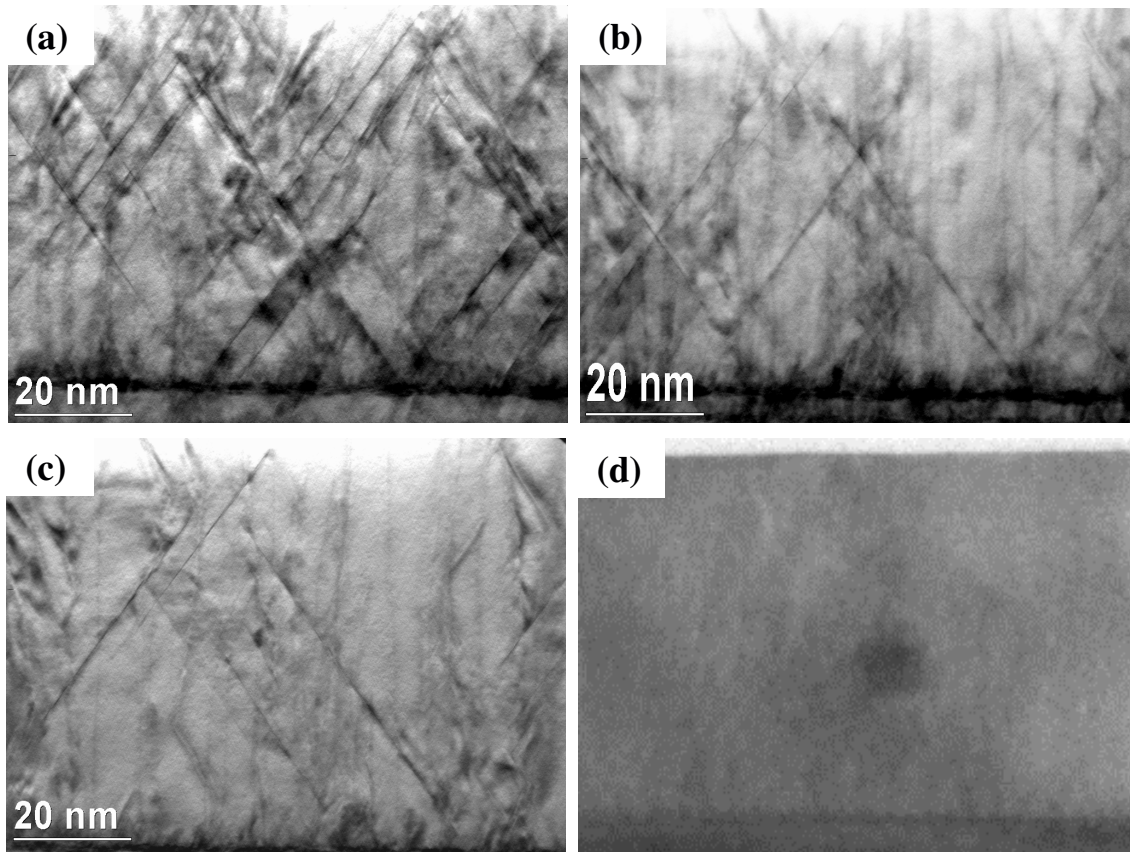


Figura 2.15. *Imagens da seção transversal [110] das amostras de InGaP mais dopadas e crescidas a (a) 500°C , (b) 520°C , (c) 540°C e (d) InGaP não dopado.*

Observamos que, a amostra crescida a 500°C e dopada a 1200°C (figura 2.15a) apresenta defeitos, que são deslocamentos ao longo das direções $[-111]$ e $[1-11]$. Como este tipo de defeitos foi também observado na seção transversal $[1-10]$ (não mostrado na figura), podemos dizer que eles estão na direção $\langle 111 \rangle$. Além disso, vemos que a densidade de defeitos diminui, quando a temperatura de crescimento aumenta.

Como mostramos no capítulo 2.1, o InGaP crescido em temperaturas menores apresenta um aumento da incorporação do Carbono como aceitador, ou seja, no sítio do

grupo V, conforme mostra a figura 2.16a. Quando aumentamos a temperatura de crescimento, a incorporação do Carbono como aceitador diminui [9].

Vimos também que, as amostras dopadas com Si são tipo N (doador), ou seja, o Si está incorporado no sítio do grupo III (ver figura 2.16b).

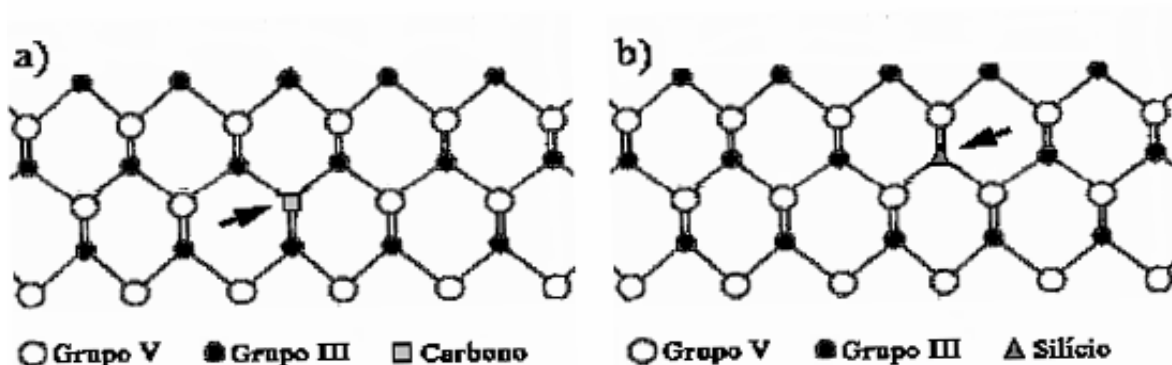


Figura 2.16. *Imagens esquemáticas da seção transversal [110] das amostras de InGaP: (a) incorporação do C como aceitador e (b) incorporação do Si como doador.*

Nossa suposição baseia-se na probabilidade da ligação entre o Carbono e Silício (CSi) [17, 18]. Quanto menor a temperatura de crescimento, maior a probabilidade desta ligação. No Carbeto de Silício, a distância inter-atômica é aproximadamente duas vezes menor que a do InGaP. Portanto, para amostras que possuem alta densidade de defeitos, poderia ocorrer uma redução do parâmetro de rede. Além do mais, assim como a ligação entre o P e o grupo III, a ligação entre o C e Si é direcional, aproximadamente paralela aos planos {111}. Portanto, esta ligação pode causar a formação de defeitos, que são deslocamentos na direção {111}.

Aumentando a temperatura de crescimento, a probabilidade da formação da ligação CSi diminui, pois a incorporação do Carbono ocorre principalmente no sítio do grupo III. O mesmo acontece, reduzindo a dopagem de Silício. Isto pode explicar, porque observamos uma redução da densidade de defeitos, tanto para baixas dopagens quanto para altas temperaturas de crescimento. A presença dos defeitos produz a degradação da morfologia. Como o Silício e o Carbono são do mesmo grupo (IV), o Silício fica eletricamente inativo.

Nossa explicação para a formação dos defeitos baseia-se apenas na formação da ligação entre o Carbono e o Silício. Sendo assim, para verificar esta explicação, podemos confrontá-la para outros tipos de crescimento III-V.

Para o GaAs crescido em nosso sistema, há dois parâmetros principais, que mais influenciam a dopagem residual: a temperatura de crescimento e a razão V/III. No estudo que fizemos para o GaAs (fora do escopo desta tese), realizamos varias séries de crescimento da seguinte forma: para cada temperatura de crescimento - 500°C, 520°C, 540°C e 560°C - variamos a razão V/III. A figura 2.17 mostra a concentração de elétrons, medida por efeito Hall a 300K, em função da razão V/III para as diferentes temperaturas de crescimento.

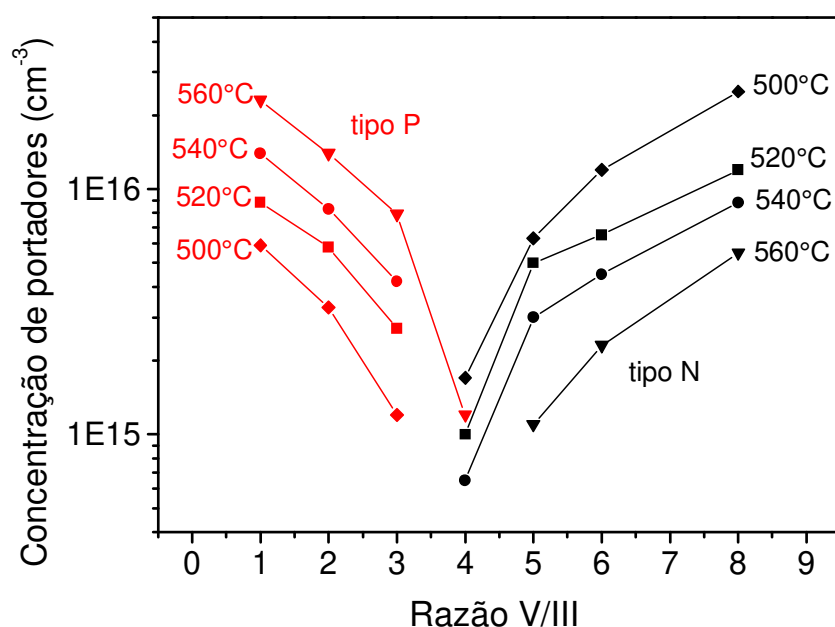


Figura 2.17. Concentração de portadores para o GaAs medida por efeito Hall a 300K em função da razão V/III para diferentes temperaturas de crescimento.

A concentração de portadores variou de $2,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ de buracos (crescida a 560°C) para $2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ elétrons (crescida a 500°C). Todas as amostras apresentam boa mobilidade, cristalinidade e morfologia. Observamos que, dentro da faixa de temperatura estudada, a mudança de tipo ocorre em torno de 3 a 5 na razão V/III.

Para verificar nossa explicação sobre a formação dos defeitos no InGaP, crescemos duas amostras de GaAs (em condições diferentes) altamente dopadas com o Silício. Utilizamos a temperatura da célula de Si a 1200°C. Uma amostra foi crescida a 560°C e com baixa razão V/III (tipo P), e a outra foi crescida a 500°C e com alta razão V/III (tipo N).

A figura 2.18 mostra as imagens das superfícies destas duas amostras. As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

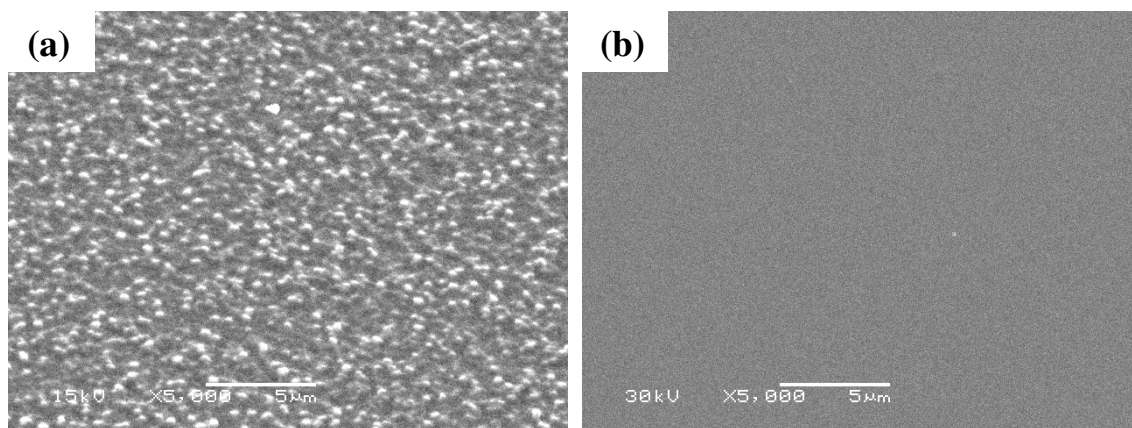


Figura 2.18. Imagens das superfícies obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) amostra de GaAs crescida a 560°C com baixa razão V/III e dopada com a temperatura de Si a 1200°C e (b) e uma amostra de GaAs crescida a 500°C com alta razão V/III e dopada com a temperatura de Si a 1200°C.

Observamos que a amostra de GaAs tipo P apresenta os mesmos defeitos observados na amostra de InGaP crescida a temperatura de 500°C e com alta dopagem. A amostra de GaAs tipo N apresenta uma clara redução dos defeitos, semelhante à amostra de InGaP crescida a 540°C com alta dopagem.

Além disso, resultados para a concentração de elétrons, a mobilidade e a cristalinidade (difração de Raios-X), apresentaram comportamento semelhantes aos observados para as amostras de InGaP.

Ressaltamos que as amostras de GaAs e InGaP que apresentam os mesmos tipos de defeitos foram crescidas a uma temperatura de 560°C para o GaAs e a 500°C para o InGaP. As amostras de GaAs e InGaP que não apresentam os defeitos foram crescidas respectivamente a 500°C e a 540°C. Portanto, podemos dizer que a melhora da morfologia, com respeito à incorporação do Silício é independente da temperatura de crescimento. A melhora da morfologia depende da incorporação residual de Carbono que, por sua vez, depende da temperatura de crescimento. Em termos da temperatura de crescimento, a incorporação residual do Carbono como aceitador (tipo P) para o GaAs ocorre em um sentido inverso do InGaP.

Em resumo, mostramos que a obtenção de alta concentração de elétrons, boa mobilidade, morfologia e cristalinidade no InGaP altamente dopadas com Si, depende da incorporação residual do Carbono. Quando o Carbono residual é incorporado como aceitador, a alta dopagem com o Silício pode gerar defeitos através da ligação C-Si [19, 20]. Estes defeitos degradam a morfologia e cristalinidade da camada de InGaP. Quando o Carbono residual é incorporado como doador, ocorre uma significativa redução dos defeitos mesmo para as camadas de InGaP altamente dopadas. Desta forma, acreditamos que para o GaAs também acontece a degradação da morfologia devido à formação da ligação Si-C.

2.4. Dopagem da camada de InGaP com Be (tipo P)

Para a dopagem tipo P na camada de InGaP utilizamos o Berílio. Porque possui baixa pressão de vapor, não possui efeito memória e pode ser utilizado em uma célula de efusão, a qual evita o aumento da pressão na câmara de crescimento. O Berílio é comumente utilizado como dopante tipo P em compostos III-V crescidos por epitaxia de feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy, MBE) e epitaxia de feixe químico (Chemical Beam Epitaxy, CBE) [21-30].

Para os primeiros crescimentos de InGaP dopados com Berílio, utilizamos a temperatura de crescimento em 540°C, a taxa de crescimento em 0,9 µm/h e espessura de 2 µm. As temperaturas da célula de Berílio foram: 700°C, 750°C, 800°C e 850°C.

A figura 2.19 mostra a concentração de buracos medida por efeito Hall a 300K, e a concentração de Berílio medida por SIMS em função do inverso da temperatura da célula de Berílio.

Podemos observar que até à temperatura de 750°C, a concentração de buracos aumenta exponencialmente com a temperatura. Para temperaturas mais altas, a concentração de buracos satura em $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, embora a concentração de Berílio (medida por SIMS) continue a aumentar.

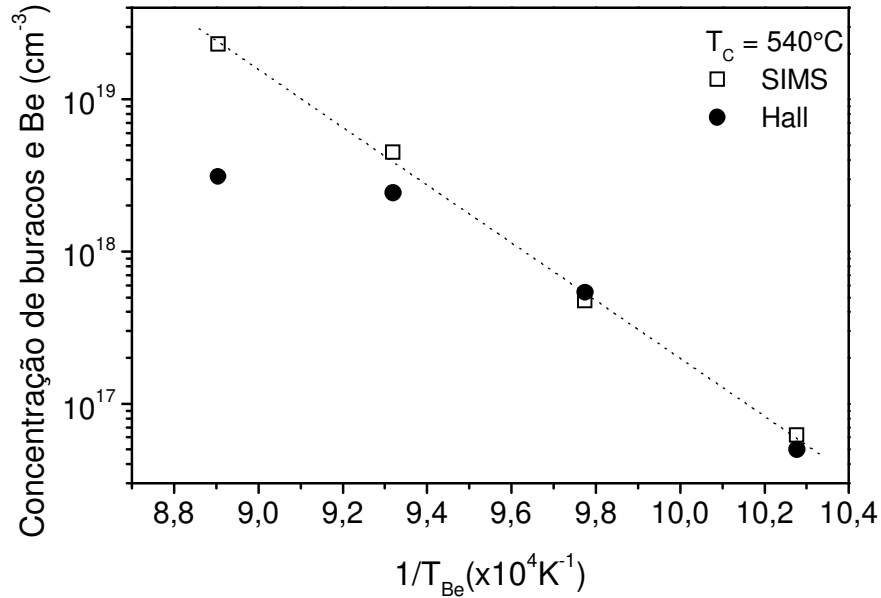


Figura 2.19. Concentração de buracos e de Berílio, medida por SIMS em função do inverso da temperatura da célula de Be.

A figura 2.20 mostra a mobilidade destas amostras em função da concentração de buracos.

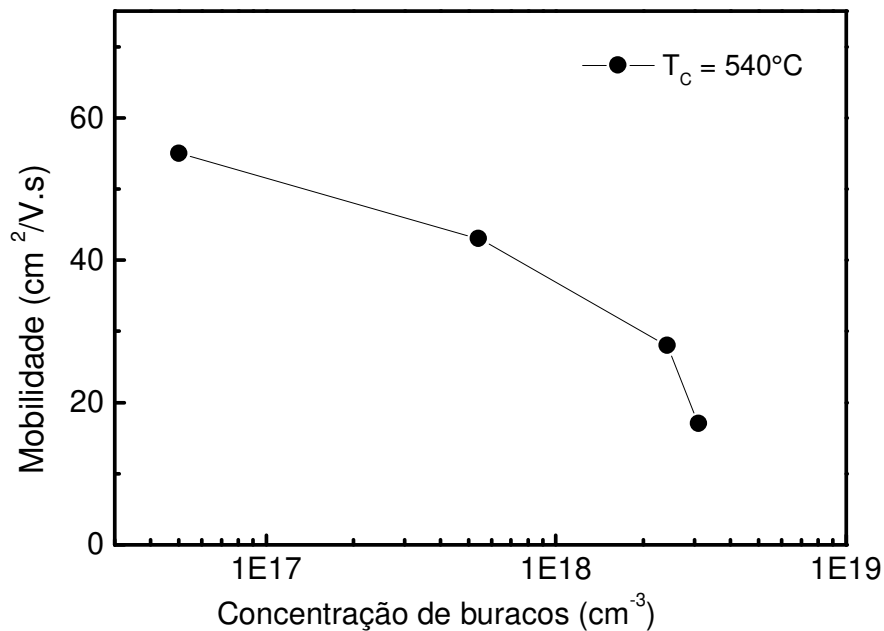


Figura 2.20. Mobilidade medida por efeito Hall a 300K em função da concentração de buracos.

Comparada com resultados encontrados na literatura [31-32], a mobilidade destas amostras é baixa. O espectro de Raios-X destas amostras, figura 2.21, mostra um aumento da largura de linha a meia altura (FWHM) de 65 para 589 segundos de arco, quando a temperatura da célula de efusão aumenta de 700°C para 850°C . Além disso, ocorre um deslocamento da posição do pico de difração do InGaP de -126 para 381 segundos de arco, indicando uma redução do parâmetro de rede. Mesmo para a amostra crescida com a temperatura da célula de Be a 700°C , observamos a presença de picos extras não observados para a amostra não dopada, crescida na mesma condição.

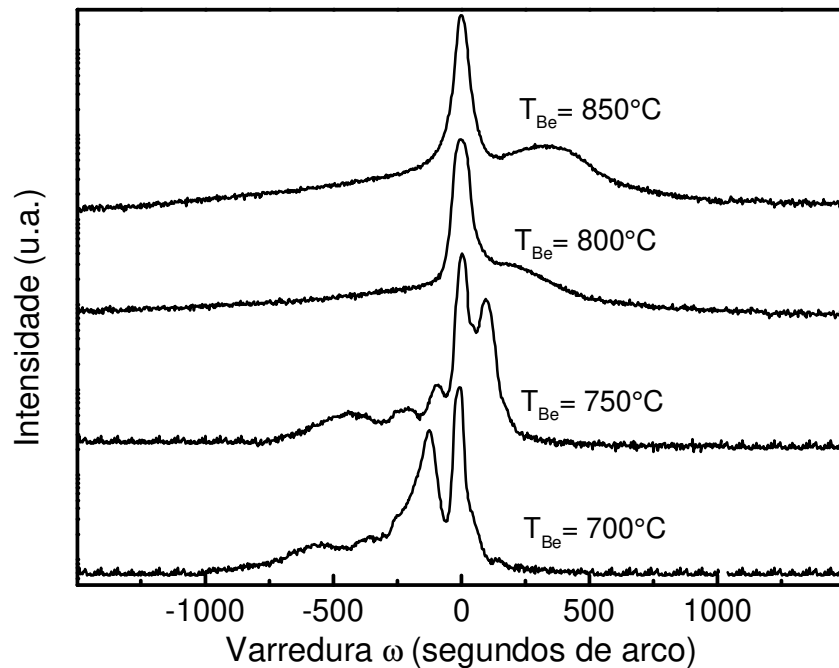


Figura 2.21. Espectros de Raios-X para as amostras crescidas a 540°C e em diferentes temperaturas da célula de Be.

O aumento da largura de linha é mais evidente para as amostras mais dopadas, crescidas, utilizando a temperatura da célula de Be a 800°C e 850°C . Este fato pode estar associado à saturação da concentração de buracos, mostrada na figura 2.19, para altas temperaturas da célula de Berílio.

Este comportamento também é observado no caso da dopagem de InP com Berílio [33]. O aumento da largura de linha e a presença de picos extras indicam uma degradação da cristalinidade, confirmada pela degradação da morfologia medida por Microscopia de Força Atômica (AFM), ver figura 2.22.

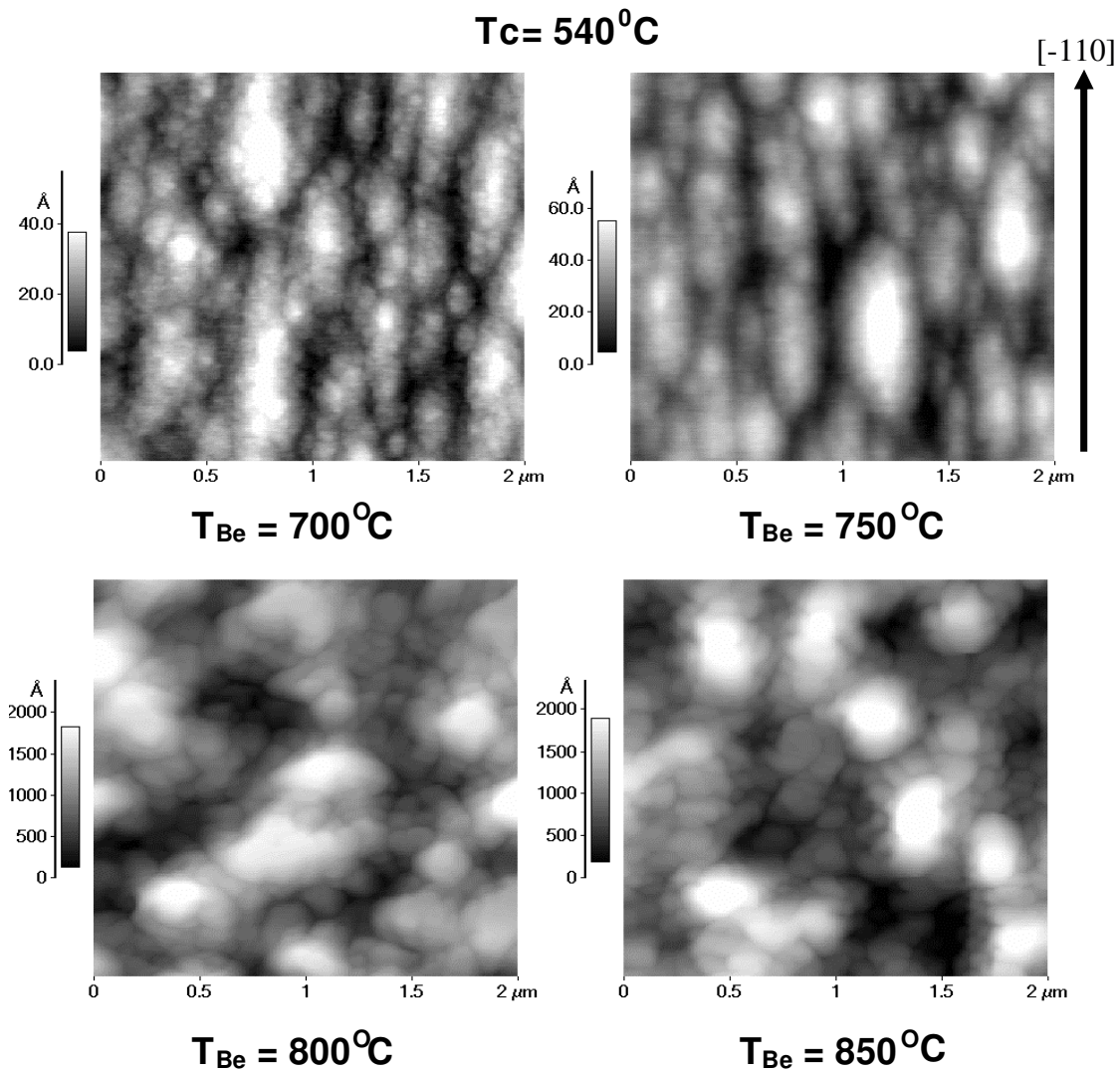


Figura 2.22. Morfologia da superfície medida por AFM das amostras crescidas a 540°C e em diferentes temperaturas da célula de Be.

Nesta figura, observamos que a amostra menos dopada ($T_{Be}=700^\circ\text{C}$) apresenta, na sua superfície, estruturas alongadas na direção $[-110]$ e uma pequena variação na altura pico-vale. Quando a temperatura da célula de Be aumenta para 750°C , estas estruturas tornam-se mais evidentes devido ao aumento da altura pico-vale. Este tipo de estruturas é usualmente observado na superfície de alguns semicondutores, e elas são atribuídas a uma difusão anisotrópica na superfície e/ou uma incorporação anisotrópica nos cantos dos

degraus [34, 35].

A amostra crescida a 800°C apresenta estruturas mais isotrópicas, mas com um aumento expressivo da altura pico-vale. Devido à isto, a superfície desta amostra, quando observada por microscopia óptica Normaski, apresenta uma superfície semelhante a "grãos de areia". A amostra crescida a 850°C apresenta o mesmo tipo de estruturas da amostra crescida a 800°C, observada por AFM ou por microscopia óptica Normaski. A tabela 2.3 mostra a rugosidade média (ver apêndice 2.6) e a altura pico-vale para as amostras mostradas na figura 2.20.

Tabela 2.3. Rugosidade média e a altura pico-vale ($h_{max}-h_{min}$) para as camadas de InGaP crescidas a 540°C e diferentes temperaturas da célula de Be.

	T _C =540°C			
	T _{Be} =700°C	T _{Be} =750°C	T _{Be} =800°C	T _{Be} =850°C
Pico-Vale	55,5 Å	75 Å	2400 Å	2360 Å
Rugosidade Média	8,2 Å	11,5 Å	377 Å	440 Å

Comparando os resultados apresentados na tabela acima, observamos que há um aumento na altura pico-vale de 55,5 Å para 2360 Å e um aumento na rugosidade média de 8,2 Å para 440 Å, quando a temperatura da célula de Be aumenta de 700°C para 850°C. Estes fatos sugerem a formação de defeitos na superfície de crescimento, os quais agiriam como um limitante no mecanismo de difusão dos elementos precursores na superfície de crescimento.

Stackelberg e Paulus [36] obtiveram Be₃P₂ passando P + H₂ sobre Be a uma temperatura de 700°C. Cristais de Be₃P₂ também foram obtidos por El Maslout e seus colaboradores [37] pela simples reação direta do vapor de fósforo com o Berílio também mantido a uma temperatura de 700°C. A difusão atômica na superfície de crescimento pode ser descrita por uma expressão de Arrhenius [16]. Neste sentido, para altas temperaturas, esperamos alta taxa de difusão dos átomos de Berílio. Na superfície de crescimento, temos P e Be em uma temperatura próxima de 700°C e uma alta difusão dos átomos de Be. Portanto, a probabilidade de repetidas interações dos átomos de Be e P não pode ser

desprezada. Estas observações levam-nos a supor que microcristais de Be_3P_2 formam-se na superfície durante o crescimento. Desta forma, temos o agente limitante no mecanismo de difusão dos elementos precursores (microcristais de Be_3P_2), o que altera a dinâmica da superfície e, conseqüentemente, o modo de crescimento. Estes microcristais também atuam, gerando os defeitos na camada que degradam a cristalinidade e a morfologia.

A célula unitária do Be_3P_2 contém 16 moléculas [38], e seu parâmetro de rede é 1,015 nm. Se microcristais de Be_3P_2 se formam durante o crescimento, uma grande quantidade de P é usada, gerando uma grande quantidade de vacâncias de P na amostra. Isto pode reduzir o parâmetro de rede (como visto na figura 2.21). No sentido de verificarmos esta hipótese, crescemos uma amostra de InGaP com os mesmos parâmetros de crescimento onde encontraríamos a maior formação de microcristais de Be_3P_2 (temperatura de crescimento em 540°C e temperatura da célula de Be em 850°C), mas com o fluxo de PH_3 dobrado.

As mudanças obtidas para esta amostra podem ser observadas na figura 2.23, a qual mostra os espectros de Raios-X para uma amostra crescida com um fluxo de PH_3 de 7,5 sccm, e para outra com um fluxo de PH_3 de 15 sccm.

O aumento da cristalinidade é facilmente observado, quando comparamos os dois espectros. A largura de linha a meia altura do pico de difração do InGaP foi reduzida de 589 para 79 segundos de arco, quando o fluxo de PH_3 foi dobrado. Outro fato importante a ser observado, é que o pico de difração da camada de InGaP crescida com o maior fluxo de PH_3 , não apresenta mais o deslocamento para menor parâmetro de rede.

A melhora da cristalinidade também é confirmada pela figura 2.24, que mostra os espectros de fotoluminescência para estas duas amostras. Verificamos que houve uma redução da largura de linha de 173 meV para 49 meV e também ocorreu um aumento na intensidade do pico de luminescência, quando o fluxo de PH_3 foi dobrado.

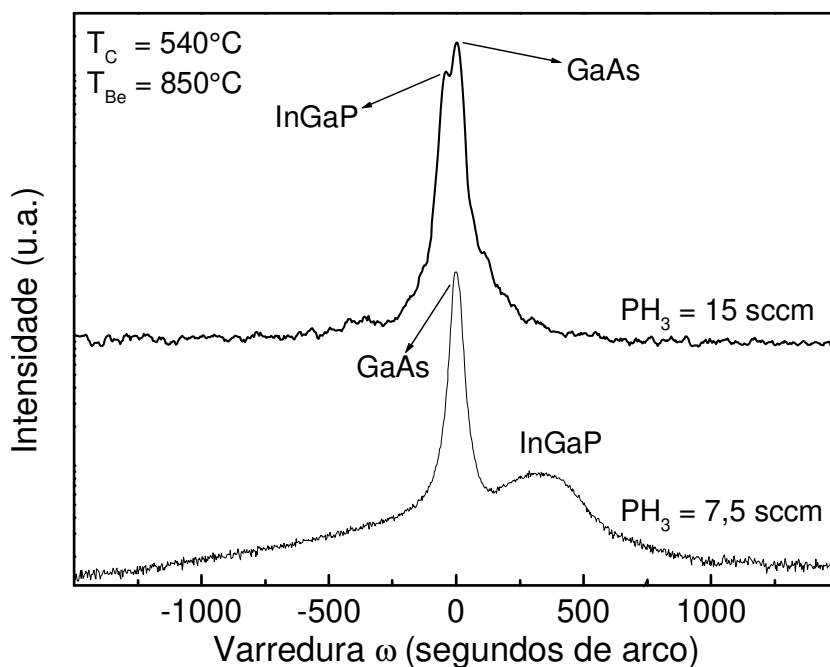


Figura 2.23. Espectros de Raios-X para a amostra crescida com a metade do fluxo de PH_3 e para a amostra com o fluxo de PH_3 dobrado.

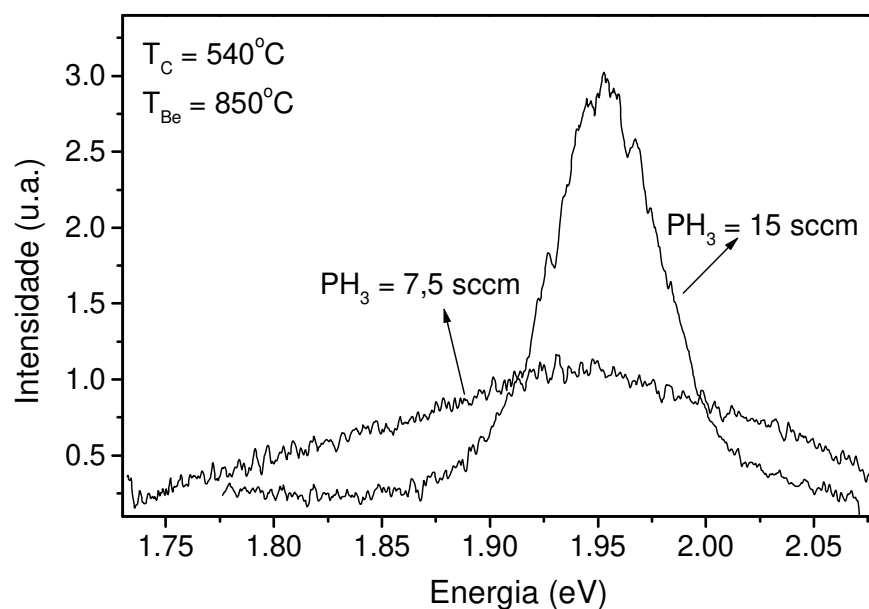


Figura 2.24. Espectros de fotoluminescência para a amostra crescida com a metade do fluxo de PH_3 e para a amostra com o fluxo de PH_3 dobrado.

Apesar de todas as mudanças observadas na cristalinidade da camada, não houve mudanças significativas nos valores da concentração de buracos e mobilidade. Este fato já era esperado, visto que o excesso de P não impede a formação de microcristais de Be_3P_2 , apenas previne a formação de vacâncias de P.

Baseados em nossos resultados, podemos dizer que a formação de microcristais de Be_3P_2 aumenta com a temperatura de crescimento. Portanto, o crescimento em menores temperaturas evitaria ou reduziria a formação de microcristais de Be_3P_2 . Por consequência, investigamos camadas de InGaP dopadas com Be e crescidas em temperaturas de crescimento menores que 540°C . Estas amostras foram crescidas com o fluxo de TMin ajustado em cada temperatura, para obtermos o casamento do parâmetro de rede com o GaAs. Os demais parâmetros de crescimento foram mantidos iguais aos das amostras crescidas a 540°C (mostradas na figura 2.19).

A figura 2.25 mostra a concentração de buracos medida por efeito Hall a 300K em função do inverso da temperatura da célula de Berílio, para diferentes temperaturas de crescimento.

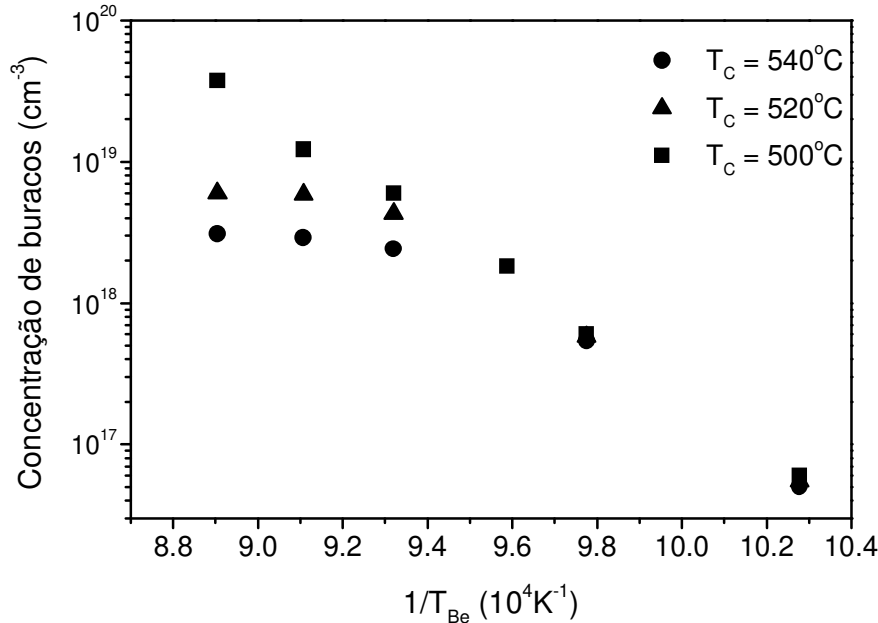


Figura 2.25. Concentração de buracos, medida por efeito Hall a 300K, da camada de InGaP, em função do inverso da temperatura da célula de Berílio, para diferentes temperaturas de crescimento.

Observamos que o ponto de saturação da concentração de buracos aumenta, quando a temperatura de crescimento diminui.

Para a temperatura de crescimento de 500°C não observamos mais nenhum ponto de saturação, dentro da faixa de dopagem estudada, e a curva da concentração de buracos descrita é similar à concentração de Berílio medida por SIMS (mostrada na figura 2.19).

A figura 2.26 mostra a mobilidade, medida por efeito Hall a 300k, das amostras mostradas na figura 2.25, em função da concentração de buracos, para diferentes temperaturas de crescimento.

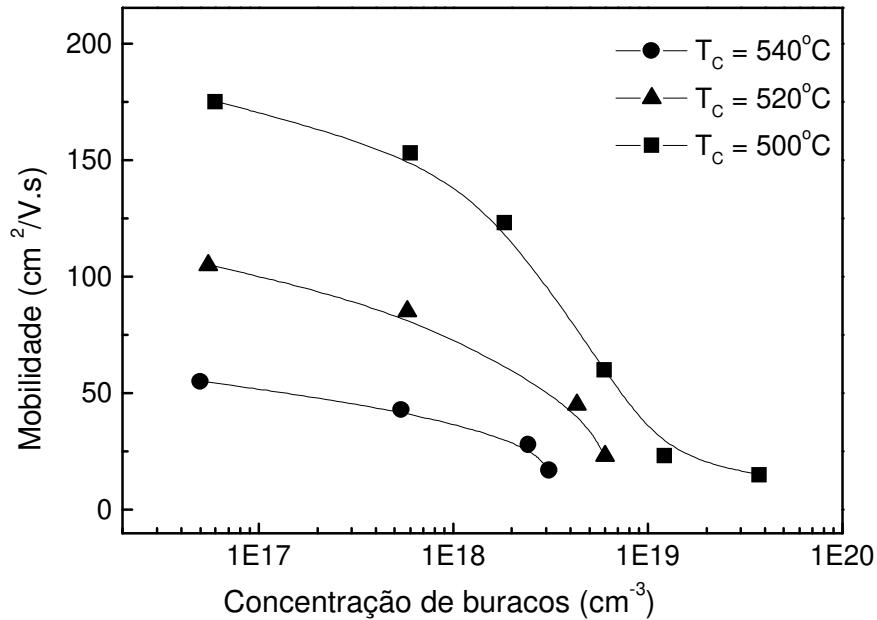


Figura 2.26. Mobilidade da camada de InGaP dopada com Berílio, em função da concentração de buracos para diferentes temperaturas de crescimento.

Na figura, observamos que a mobilidade para todas as concentrações de buracos aumenta, quando a temperatura de crescimento diminui de 540°C para 500°C.

A figura 2.27 mostra os espectros de difração de Raios-X das amostras mais dopadas, crescidas com a temperatura da célula de Be a 850°C, para as diferentes temperaturas de crescimento.

Observamos que a amostra crescida a 520°C apresenta menor largura de linha e maior intensidade no pico de difração da camada do InGaP, do que a amostra crescida a 540°C. A largura de linha diminui de 589 para 194 segundos de arco. A amostra crescida a 520°C ainda apresenta um deslocamento do pico de difração para menor parâmetro de rede. Este fato indica que ainda há presença de vacâncias de P nesta temperatura de crescimento e dopagem.

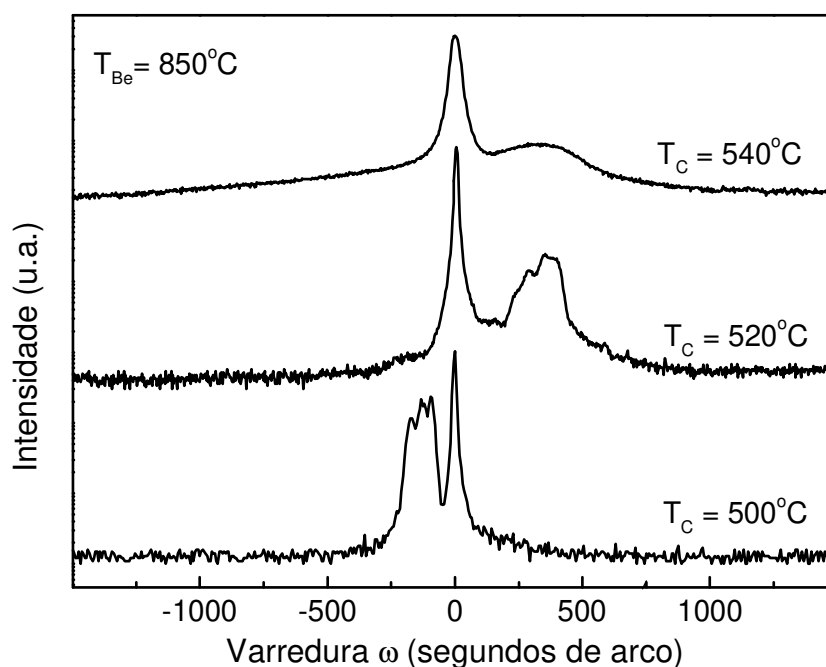


Figura 2.27. Espectros de difração de Raios-X obtidos para as amostras crescidas com a célula de Be a 850°C e em diferentes temperaturas de crescimento.

Para a amostra crescida a 500°C, novamente observamos uma redução da largura de linha e maior intensidade no pico de difração da camada do InGaP, em relação à amostra crescida a 520°C. A largura de linha diminui de 194 para 85 segundos de arco. Além disso, observamos um deslocamento do pico de difração da camada de InGaP para maior parâmetro de rede (perto do casamento com o parâmetro de rede do GaAs), indicando que, nesta temperatura, há poucas vacâncias de P, apesar de mantermos o mesmo fluxo de PH_3 (7,5 sccm) para todas as amostras.

A figura 2.28 mostra a morfologia da superfície medida por AFM das amostras mostradas na figura 2.27.

A amostra crescida a 520°C apresenta estruturas alongadas na direção $[\bar{1}10]$, que também aparecem, mais finas, na amostra crescida a 500°C. Esta última amostra apresenta uma superfície semelhante à amostra crescida sem dopagem e com os mesmos parâmetros de crescimento. Tanto a amostra crescida a 520°C quanto a crescida em 500°C, apresentam superfícies lisas e espelhadas, quando observadas por microscopia óptica Normaski.

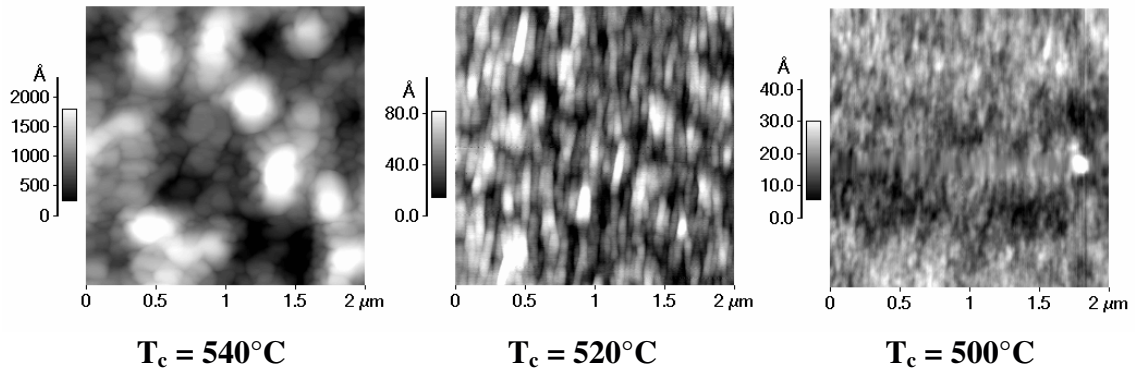


Figura 2.27. Morfologia da superfície medida por AFM das amostras crescidas com a célula de Be a 850°C e em diferentes temperaturas de crescimento.

Na figura, observamos que a altura pico-vale diminui, quando a temperatura de crescimento diminui de 540°C para 500°C.

A tabela 2.4 mostra a rugosidade média e a altura pico-vale para as camadas de InGaP crescidas com a célula de Be a 850°C, em diferentes temperaturas de crescimento.

Na tabela, observamos que houve uma grande redução tanto para a altura pico-vale (de 2360 Å para 29,7 Å) quanto para a rugosidade média (de 440 Å para 4,4 Å), quando a temperatura de crescimento diminui de 540°C para 500°C. A amostra crescida a 500°C apresenta aproximadamente duas camadas atômicas (2,8 Å) de rugosidade média. Sendo assim, podemos dizer que esta amostra crescida apresenta um crescimento bidimensional.

Tabela 2.4. Rugosidade média e a altura pico-vale ($h_{max}-h_{min}$) para as camadas de InGaP crescidas com a célula de Be a 850°C e em diferentes temperaturas de crescimento.

	$T_{Be}=850^{\circ}C$		
	$T_C=540^{\circ}C$	$T_C=520^{\circ}C$	$T_C=500^{\circ}C$
Pico-Vale	2360 Å	110 Å	29,7 Å
Rugosidade Média	440 Å	17,5 Å	4,4 Å

Os resultados apresentados acima sugerem que, utilizando a temperatura de crescimento de 500°C, o Berílio na superfície não afeta significativamente o modo de crescimento e que houve uma redução acentuada na formação de microcristais de Be_3P_2 .

Em resumo, mostramos que a forma da incorporação do Be nas camadas de InGaP depende da temperatura de crescimento. Para alta temperatura de crescimento e altas dopagens, parte do Be não é incorporada como aceitador. O Be não incorporado forma microcristais de Be_3P_2 .

Para baixas temperaturas de crescimento, a difusão superficial do Be diminui. Isto causa uma redução na formação de microcristais de Be_3P_2 . A saturação da concentração de portadores e a mobilidade aumentam significativamente. Com a redução da temperatura de crescimento, outras características melhoram: a largura de linha do pico de difração de Raios-X e da fotoluminescência, a diferença de altura pico-vale e a rugosidade das camadas diminuem sensivelmente.

Portanto, devido à redução na formação de microcristais de Be_3P_2 , para baixas temperaturas de crescimento, a camada de InGaP melhora suas características elétricas, morfológicas e cristalinas. De forma geral, a mobilidade para as amostras crescidas a 500°C aumentou por um fator de 4 (em algumas amostras chegou a um fator de 5). Os valores alcançados na mobilidade para 500°C são os melhores até hoje obtidos para o InGaP (com a dopagem de Be).

Estes resultados, pela primeira vez evidenciados [39, 40], são especialmente importantes para a aplicação em dispositivos. Além disso, o estudo pode ser estendido a

qualquer crescimento III-P dopado com Be. Amostras de InP crescidas em nosso sistema apresentaram comportamento semelhante ao mostrado para o InGaP.

2.5. Referências Bibliográficas

- [1] D.C. Look, Y. He, J. Ramdani, N. El-Masry and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1231.
- [2] F. W. Smith, A. R. Calawa, C. L. Chen, M. J. Manfra and L. F. Mahoney, IEEE Electron Device Lett. 9 (1988) 7.
- [3] A. C. Campbell, G. E. Crook, T. J. Rogers and B. G. Streetman, J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 305.
- [4] Q.J. Hartmann, N.F. Gardner, T.U. Horto, A.P. Curtis, D.A. Ahmari, M.T. Fresina, J.E. Baker and G.E. Stillman, Appl. Phys. Lett. 70(14), (1997) 1822.
- [5] T.-Y. Seong, J.-J. Yang, M. Y. Ryu, J.-I. Song and P. W. Yu, J. Electr. Materials 27, (1998) 409.
- [6] M. Yoshimoto, S. Tanaka, T. Tisuji, H. Kurata, K. Nishimura and H. Matisunami, J. Crystal Growth 150, (1995) 241.
- [7] C.B. Vartuli, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, J.C. Zolper and A.J. Howard, J. Electron. Mater 25, (1996) 1640.
- [8] J.D. Lambkin, L. Cosidine, S. Walsh, G.M. O'Connor, C.J. McDonagh, T.J. Glynn, Appl. Phys. Lett. 65(1), (1994) 73.
- [9] J. Bettini, M. M. G. de Carvalho, M. A. A. Pudenzi, E. Laureto and E. Meneses, Thin Sol. Films 429 (2003) 91.
- [10] W. T. Tsang, B. Tell, J. A. Ditzenberger and A. H. Dayem, J. Appl. Phys. 60 (1986) 4182.
- [11] M Ikeda and K. Kaneko, J. Appl. Phys. 66 (1989) 5285.
- [12] Ph. Bove, J. Ch. Garcia, Ph. Maurel and J. P. Hirtz, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1973.
- [13] N. Ogawa and T. Baba, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L572.
- [14] J. Ch. Garcia, Ph. Maurel, Ph. Bove, J. P. Hirtz and A. Barsaki, J. Cryst. Growth 111 (1991) 578.

- [15] J. H. Quigley, M. J. Hafich, H. Y. Lee, R. E. Stave and G. Y. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. B 7, 358 (1989).
- [16] A. L. Barabási and H. E. Stanley, “Fractal Concepts in Surface Growth” (Cambridge University Press, Cambridge UK, 1995) 133.
- [17] C. R. Stoldt, C. Carraro, W. R. Ashurst, D. Gao, R. T. Howe and R. Maboudian, Sensors and Act. A-Phys. 97 (2002) 410.
- [18] Z. Q. Liu, J. F. Liu, J. Y. Feng and W. Z. Li, Diamond and Related Mat. 10 (2001) 2195.
- [19] J. Bettini and M. M. G. de Carvalho, submetido para J. Cryst. Growth
- [20] J. Bettini, M. I. N. da Silva and M. M. G. de Carvalho, submetido para Appl. Phys. Lett.
- [21] W.T.Tsang, J.Cryst.Growth, 105 (1990) 1.
- [22] T.Uchida, N. Yokouchi, T. Miyamoto, F. Koyama and K. Iga, J.Cryst.Growth, 129 (1993) 275.
- [23] M.A.Cotta, M.M.G. de Carvalho, M.A.A. Pudenzi, K.M.I. Landers, C.F. de Souza, R. Landers and O. Teschke, Appl.Phys.Lett. 67 (1995) 1124.
- [24] J. P. Donnelly and C. A. Armiento, Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 96.
- [25] W. T. Tsang, F. S. Choa, M. C. Wu, Y. K. Chen, A. M. Sergent and P. Sciortino Jr., Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2610.
- [26] T. Uchida, N. Yokouchi, T. Myamoto, F.koyama and K. Iga, J. Cryst. Growth 129 (1993) 275.
- [27] W. T. Tsang, B. Tell, J. A. Ditzenberger and A. H. Dayem, J. Appl. Phys. 60 (1986) 4182.
- [28] M. B. Panish, R. A. Hamm, D. Ritter, H. S. Luftman and C. M. Cotell, J. Cryst. Growth 112 (1991) 343.
- [29] T. K. Uchida, T. Uchida, N. Yokouchi, F. Koyama and K. Iga, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2146.
- [30] J. Nagle, R. J. Malik and D. Gershonid, J. of Cryst. Growth, 111 (1991) 256.
- [31] M.V. Tagare, T. P. Chin and J. M. Woodall, Appl.Phys.Lett. 68 (1996) 3485.

- [32] R. M. Kapre, W. T. Tsang, N. T. Ha, M. C. Wu and Y. K. Chen, Appl.Phys.Lett. 62 (1993) 2212.
- [33] R. A. Hamm, M.B. Panish, R. N. Nottenburg, Y. K. Chen and D. A. humphrey, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2586.
- [34] E.J. Heller and M.G.Lagally, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2675.
- [35] K. Ohta, T. Kajima and T. Nakagawa, J.Cryst. Growth 95 (1989) 71.
- [36] M.V. Stackelberg and R.Paulus, Z.Phys.Chem. B 22 (1933) 305 .
- [37] A. El Maslout, J.P Motte, A. Courtois, J. Protas and C. Gleitzer, J.Sol.St.Chem. 15 (1975) 223.
- [38] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, (Interscience, New York, 1964) , vol.2, p.3.
- [39] M. M. G. de Carvalho, J. Bettini, M. A. A. Pudenzi, L. P. Cardoso and M. A. Cotta, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3669.
- [40] J.Bettini, M.M.G.de Carvalho, M.A.Cotta, M.A.A.Pudenzi, N.C.Frateschi, A.Silva Filho, L.P.Cardoso and R.Landers, J.Cryst. Growth 208 (2000) 65.

Capítulo 3

O ordenamento em InGaP crescido por CBE

3.1. Introdução

O ordenamento atômico em ligas semicondutoras III-V (InGaP, AlGaAs, GaAsSb, InGaAs, etc) tem sido observado em várias técnicas de crescimento [1-3]. Este fenômeno envolve a formação de super estruturas, ao longo de uma dada direção cristalográfica durante o crescimento. Para o InGaP crescido sobre o GaAs ocorre frequentemente o ordenamento tipo CuPt_B [4, 5], que consiste na formação de planos ordenados $\{111\}_B$, ou seja, dos quatro planos $\{111\}$, apenas os planos (1-11) e (-111) apresentam ordenamento, enquanto os outros dois não. A figura 3.1 mostra os planos que apresentam ordenamento e os planos que não apresentam.

Alguns autores têm relatado [6,7], a presença do ordenamento tipo CuPt_A, que consiste no ordenamento dos planos (111) e (-1-11). Nossas amostras apresentaram apenas o do tipo CuPt_B. Portanto, sempre que nos referirmos ao ordenamento, estaremos tratando apenas deste tipo.

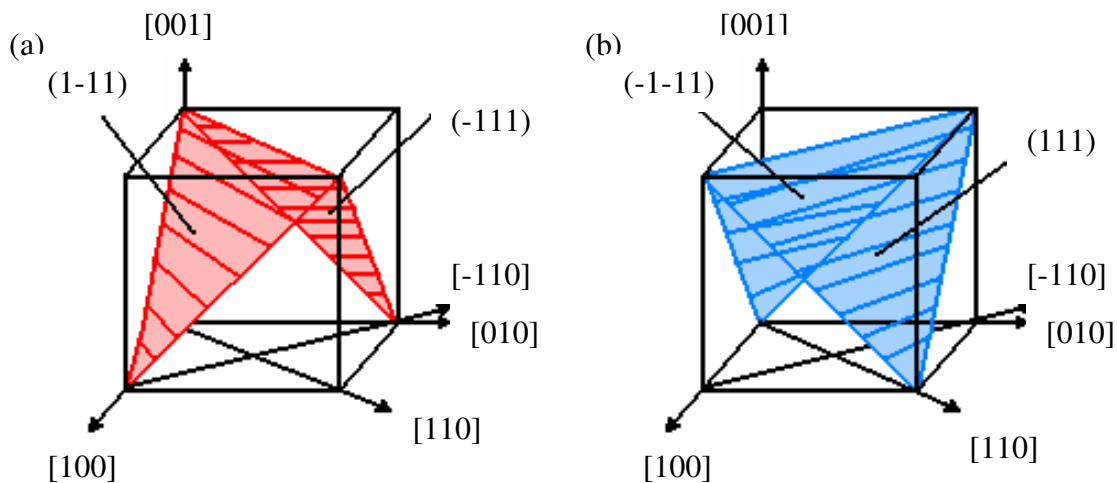


Figura 3.1. (a) Planos que apresentam ordenamento e (b) planos que não apresentam.

Quando ordenados totalmente, os planos $\{111\}_B$ são formados alternadamente por In e Ga (figura 3.2b). Mas, normalmente os cristais não são totalmente ordenados, mas constituídos por regiões ordenadas inseridas dentro de uma matriz desordenada, ver figura 3.2c. Quanto maior for o volume das regiões ordenadas, maior será o grau de ordenamento. Portanto, os planos $\{111\}_B$ são formados alternadamente por regiões ricas em In/pobres em Ga e ricas em Ga/pobres em In, quando ordenados.

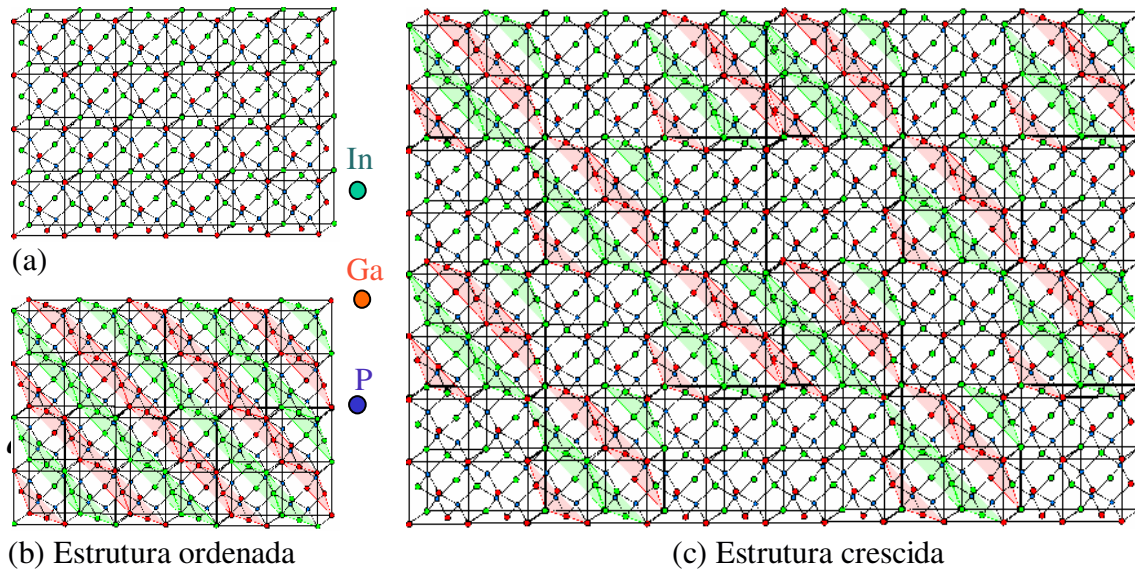


Figura 3.2. (a) esquema da estrutura do InGaP desordenada, (b) estrutura totalmente ordenada e (c) estrutura crescida do InGaP. Note que as regiões ordenadas estão inseridas na matriz desordenada.

Muitas observações experimentais [8] e cálculos teóricos [9] mostram que a formação de uma superfície com uma reconstrução superficial tipo (2×1) é de fundamental importância para o ordenamento em InGaP. A figura 3.3a mostra um esquema da seção transversal na direção $[110]$ da superfície de crescimento para regiões ordenadas, e a figura 3.3b para regiões não ordenadas. A presença dos dímeros de P, na superfície de crescimento, alinhados ao longo da direção $[-110]$, causa uma tensão na camada inferior. Esta tensão favorece a formação do ordenamento tipo CuPt_B nos planos $(1-11)$ e (-111) . De um lado, os dímeros de P causam uma compressão nos sítios do grupo III logo abaixo,

que reduz seu espaçamento. Por outro, as vacâncias entres os dímeros de P causam uma expansão, nos sítios do grupo III logo abaixo, que aumentam seu espaçamento. O Ga é menor que o In. Portanto, a probabilidade de incorporação do Ga, logo abaixo dos dímeros de P, é maior que a do In. Do mesmo modo, a probabilidade de incorporação do In, logo abaixo da vacância, é maior que a do Ga. O ordenamento diminui as tensões da superfície geradas pela reconstrução (2x1).

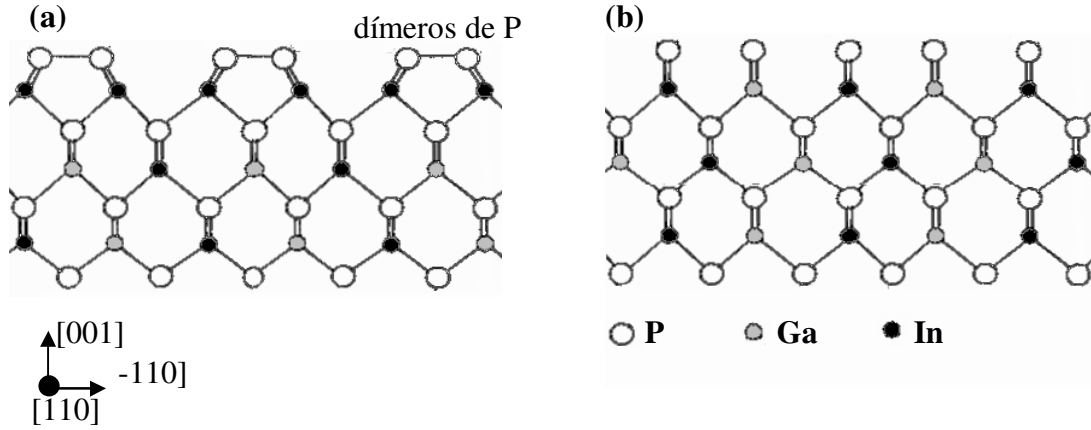


Figura 3.3. A seção transversal [110] (a) com a reconstrução superficial (2x1) e (b) mostrando uma superfície normal de crescimento.

Resultados experimentais [10] e cálculos teóricos de estrutura de banda, baseados em primeiros princípios [11], mostram que o ordenamento causa a redução da energia da banda proibida e o levantamento da degenerescência da banda de valência [12] em buraco leve e buraco pesado. Como consequência, as propriedades elétricas e ópticas do InGaP são afetadas pelo ordenamento. Portanto, a determinação e controle deste fenômeno são de vital importância para sua aplicação em dispositivos [13, 14].

Para calcular o grau de ordenamento, muitos autores [15] têm usado uma equação baseada na energia (E_η) da banda proibida do material com grau de ordenamento η :

$$E_\eta = E_0 + \underbrace{\eta^2}_{\Delta E} (E_1 - E_0) \quad (3.1)$$

Nesta equação, E_0 é energia da banda proibida do material totalmente desordenado e ΔE é a redução, teoricamente calculada, da energia da banda proibida no material

totalmente ordenado (E_I), em relação à do material totalmente desordenado. Os valores para o InGaP usualmente utilizados em E_0 são 2,005 eV a 2K ou 1,989 eV a 77K. Para ΔE o valor utilizado é 0,470 meV.

Em espectros de fotoluminescência, uma redução da energia da banda proibida pode ser causada por outros fatores, como: dopagem da camada, variação da composição do InGaP durante o crescimento, etc. Portanto, a fotoluminescência não é uma técnica conclusiva para a verificação da presença do ordenamento. Imagens do padrão de difração de elétrons obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) são utilizadas para a confirmação da presença do ordenamento [16, 17]. Estas imagens são obtidas da sessão transversal (cross-section) na direção [110] do InGaP.

O ordenamento muda a estrutura do material de Blenda de Zinco para ortorrômbica, e reflexões em $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle_B$, proibidas para a estrutura Blenda de Zinco tornam-se possíveis. Utilizando a difração de elétrons em uma área selecionada (Selected Area Diffraction) da seção transversal [110], para o InGaP pouco ordenado, o padrão de difração de elétrons apresenta, além dos pontos de difração tradicionais, um espalhamento difuso na forma de uma onda ao longo da direção (001). Para o InGaP com maior grau de ordenamento, o padrão de difração de elétrons mostra pontos de difração nas posições $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle_B$, relativos à difração dos planos ordenados, cuja distância entre si, para um período tomado a partir do plano de In-P ou Ga-P, é o dobro da distância entre dois planos $\{111\}_B$ no espaço real.

Imagens da camada de InGaP obtidas por TEM em campo escuro (dark-field, ver apêndice 2.4), selecionando os pontos de difração correspondentes aos planos $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle_B$ são utilizadas para estudar o tamanho, a orientação e a uniformidade das regiões ordenadas.

O ordenamento em InGaP tem sido largamente observado e estudado em crescimentos por OMVPE [18-20]. Contudo, poucos trabalhos foram realizados para a determinação e estudo do ordenamento em InGaP crescido por CBE [21]. Isto se deve ao fato de que, em CBE, o grau de ordenamento é menor que em OMVPE, sendo usualmente e, como mostraremos, erroneamente desprezado. Em OMVPE, constatou-se que o grau de ordenamento da camada de InGaP muda principalmente em função da temperatura de crescimento e da razão entre os fluxos dos materiais do grupo V e os do grupo III (razão

V/III). A desorientação do substrato, a taxa de crescimento, a dopagem, etc, também influenciam o grau de ordenamento, mas de uma forma menos acentuada. Neste capítulo, apresentaremos um estudo do ordenamento no InGaP crescido por CBE, em função da temperatura de crescimento e da razão V/III.

3.2. Ordenamento em função da temperatura de crescimento

Para o estudo do ordenamento em função da temperatura de crescimento, a taxa de crescimento utilizada foi de aproximadamente $1 \mu\text{m/h}$. Uma camada de $0,5 \mu\text{m}$ de espessura de InGaP foi crescida sobre uma camada de ajuste de GaAs. A faixa de temperatura utilizada variou entre 500°C e 560°C , enquanto a razão V/III foi mantida constante em 15.

A figura 3.4 mostra os espectros de fotoluminescência a 77K das amostras de InGaP crescidas em diferentes temperaturas.

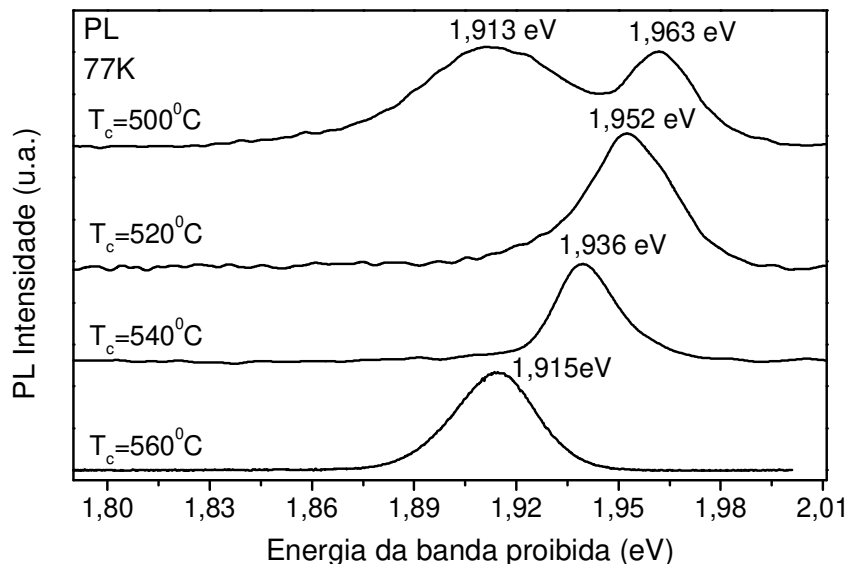


Figura 3.4. Espectros de fotoluminescência a 77K das amostras de InGaP, crescidas em diferentes temperaturas de crescimento.

Para a amostra crescida a 500°C, observamos a presença de dois picos de emissão, um em 1,913 eV e outro em 1,963 eV. Como vimos no capítulo 2.1, o pico de menor energia está relacionado a uma transição, envolvendo uma impureza aceitadora (provavelmente o carbono), enquanto que a emissão de maior energia corresponde a energia da banda proibida do InGaP. Para as amostras crescidas em temperaturas maiores, o pico de emissão corresponde à energia da banda proibida da camada de InGaP. Desta forma, observamos que a energia da banda proibida diminui 48 meV, quando a temperatura de crescimento aumenta de 500°C para 560°C. É conhecido o fato de o ordenamento em InGaP causar uma redução da energia da banda proibida. Quanto maior o grau de ordenamento, maior a redução desta energia. Portanto, podemos supor que o ordenamento aumenta com o aumento da temperatura de crescimento.

Ressaltamos que, mesmo para a amostra crescida a 500°C, ocorre uma redução da energia da banda proibida (1,963 eV), quando comparada com a energia da banda proibida do InGaP totalmente desordenado, 1,992 eV a 77K. Substituindo o valor da energia do pico de fotoluminescência na equação 3.1, obtemos o valor do grau de ordenamento para cada temperatura de crescimento, conforme mostrado na figura 3.5.

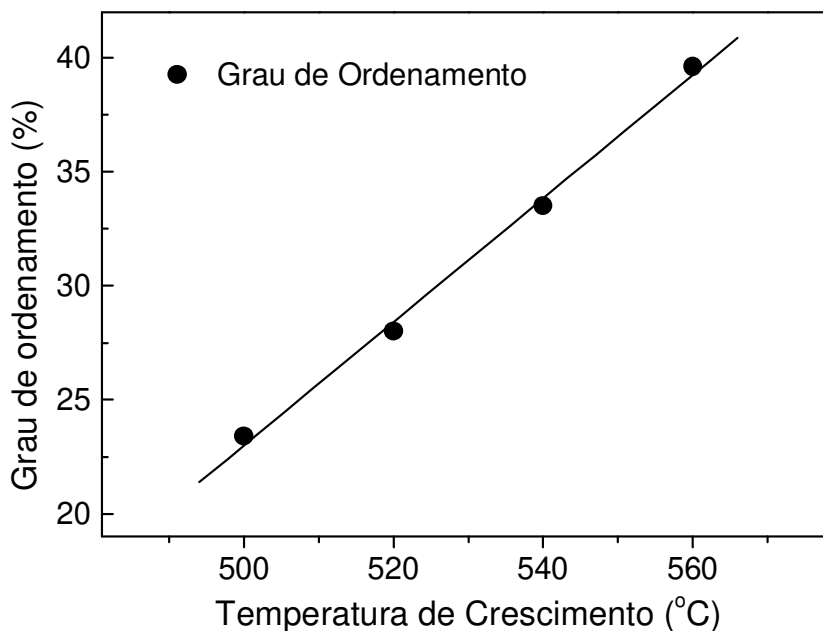


Figura 3.5. Grau de ordenamento, em função da temperatura de crescimento.

Observamos que o aumento do grau de ordenamento é linear com a temperatura de crescimento na faixa considerada, chegando a $\approx 40\%$ para amostras crescidas a 560°C . Para confirmar que a redução da energia da banda proibida se deve realmente ao ordenamento, utilizamos o padrão de difração de elétrons de uma área selecionada (SAD), obtido por Microscopia Eletrônica de Transmissão. A figura 3.6 mostra as imagens dos padrões de difração das camadas de InGaP para as diferentes temperaturas de crescimento. Estas imagens foram obtidas da sessão transversal das camadas de InGaP na direção $[110]$.

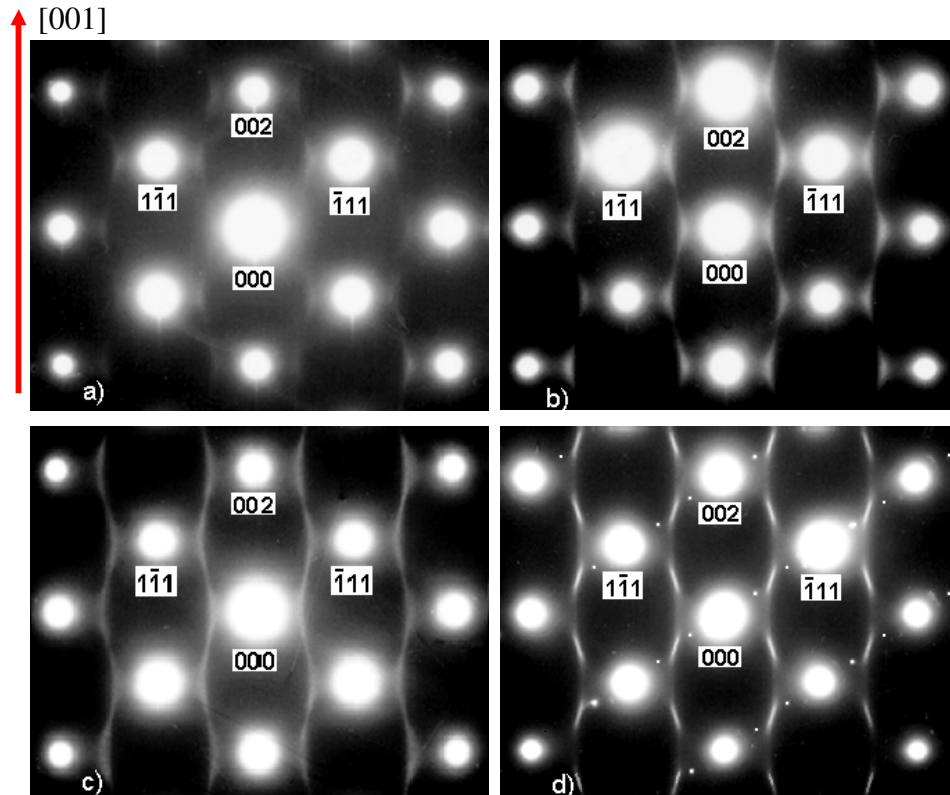


Figura 3.6. Imagens dos padrões de difração das camadas de InGaP para as diferentes temperaturas de crescimento, (a) 500°C , (b) 520°C , (c) 540°C e (d) 560°C .

Além das reflexões correspondentes à estrutura Blenda de Zinco, observamos a presença de um espalhamento difuso ao longo da direção (001) , que possui uma forma de

onda. Com o aumento da temperatura de crescimento de 500°C para 560°C, notamos um aumento na intensidade do espalhamento difuso.

As coordenadas do máximo de intensidade do espalhamento difuso são determinadas como mostra a figura 3.7a. Os valores são obtidos, dividindo a distância da posição (000) à posição da intensidade máxima pela distância da posição (000) à posição (1-10), tomada como unidade. O ângulo do espalhamento difuso é determinado como mostra a figura 3.7b.

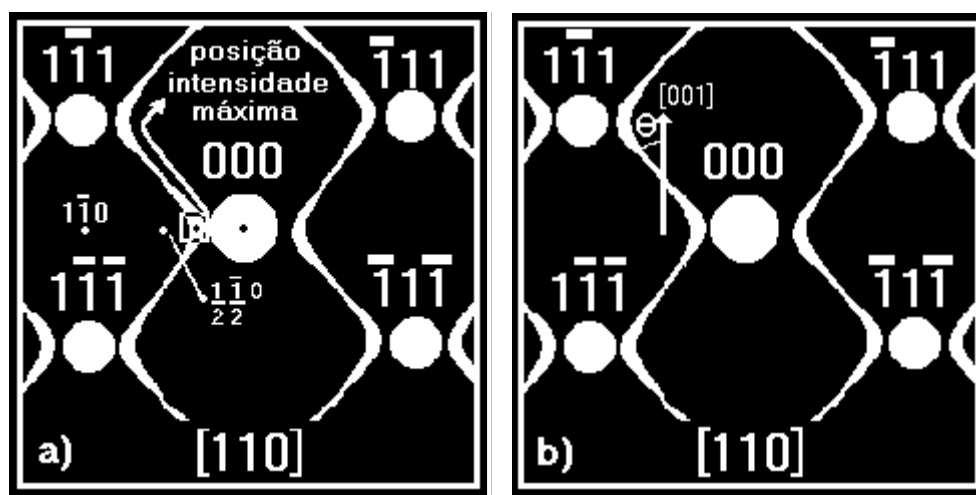


Figura 3.7. (a) Esquema do padrão de difração de elétrons de uma camada de InGaP ordenada que apresenta espalhamento difuso. É mostrada a posição (1-10), a posição $\frac{1}{2}(1-10)$ e a posição da intensidade máxima do espalhamento difuso, (b) esquema onde se mostra como é obtido o ângulo θ com respeito à direção [001].

Para a amostra crescida a 500°C (figura 3.6a), o espalhamento difuso é pouco observado, indicando um baixo grau de ordenamento. A intensidade máxima do espalhamento difuso está na posição $\frac{1}{2}[0,79 \ -0,79 \ 0]$. Observamos também que o espalhamento passa pela posição $\frac{1}{2}(1-11)$, alongado e inclinado de um ângulo de inclinação de 16° com respeito à direção (001). O espalhamento difuso também passa pelas outras posições $\frac{1}{2}(111)_B$, contudo vamos manter a posição $\frac{1}{2}(1-11)$ para analisarmos o ângulo desta inclinação.

Para a amostra crescida a 520°C (figura 3.6b), o espalhamento difuso apresenta a mesma forma de onda, a intensidade máxima do espalhamento difuso, porém, está na posição $\frac{1}{2}[0,82 -0,82 0]$. Novamente, o espalhamento passa pela posição $\frac{1}{2}(1-11)$, alongado e inclinado de 14° com respeito à direção (001).

Para a amostra crescida a 540°C (figura 3.6c), o espalhamento difuso apresenta maior intensidade na posição $\frac{1}{2}[0,84 -0,84 0]$. O ângulo de inclinação é de 13 com respeito à direção (001).

Para a amostra crescida a 560°C (figura 3.6d), a intensidade máxima do espalhamento difuso está claramente na posição $\frac{1}{2}[1-11]$, e o ângulo de inclinação é de 11°.

Em resumo, o espalhamento difuso apresenta uma forma de onda. Com o aumento da temperatura de crescimento de 500°C para 560°C, a intensidade do espalhamento difuso nas posições $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle_B$ (característica do ordenamento tipo CuPt_B) aumenta, e a posição da intensidade máxima muda de $\frac{1}{2}[1-\delta -1+\delta 0]$ para $\frac{1}{2}[111]_B$, onde δ vale 0,21, 0,18, 0,16 e 0,0, respectivamente para 500°C, 520°C, 540°C e 560°C. O espalhamento difuso passa pela posição $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle_B$, inclinado em 16°, 14°, 13° e 11° com respeito à direção (001), até à posição $\frac{1}{2}[1-\delta -1+\delta 0]$ onde δ vale 0,21, 0,18, 0,16 e 0,14 respectivamente para estas temperaturas.

A redução do ângulo de inclinação, o aumento da intensidade do espalhamento difuso nas posições $\frac{1}{2}[111]_B$ e a mudança de posição da intensidade máxima sugerem que o ordenamento está mudando de curto para longo alcance, isto é, que as regiões ordenadas tornam-se maiores, com os contornos mais definidos e que o volume das regiões ordenadas aumentam. Vários autores relatam a presença de espalhamento difuso em camadas de InGaP crescidas por outras técnicas (OMVPE, GSMBE, etc...) [22, 23]. Eles atribuem a presença do espalhamento difuso à alta densidade de antifase (Anti Phase Boundaries, APB), que é a mudança de direção dos planos ordenados de (1-11) para (-111) ou vice versa, dentro de uma mesma região ordenada. Além disso, contribuem ao espalhamento difuso a mudança do tamanho e do contorno das regiões ordenadas e defeitos planares nas mesmas. Contudo, o mecanismo pelo qual ocorrem as mudanças no espalhamento difuso, ainda não está claro.

Para analisarmos a evolução das regiões ordenadas em função da temperatura de crescimento, utilizamos imagens de TEM em campo escuro. A figura 3.8 mostra as imagens de TEM em campo escuro (dark-field) para as diferentes temperaturas de crescimento. Estas imagens foram obtidas, usando a posição $\frac{1}{2}[1-11]$ dos padrões de difrações de elétrons. Desta forma, apenas as estruturas que possuem este tipo de difração aparecerão na imagem, ou seja, as regiões ordenadas aparecerão claras, e as não ordenadas, escuras (ver apêndice 2.4).

As imagens das regiões ordenadas possuem alto contraste. Para calcular a área das regiões ordenadas, foi utilizado um programa (Digitlamicograph da Gatan) que realiza análise de contraste. A imagem da amostra crescida a 520°C (figura 3.8b) mostra pequenas regiões ordenadas (brilhantes). Elas possuem tamanhos variando de 3 nm a 10 nm (algumas chegando a 20nm).

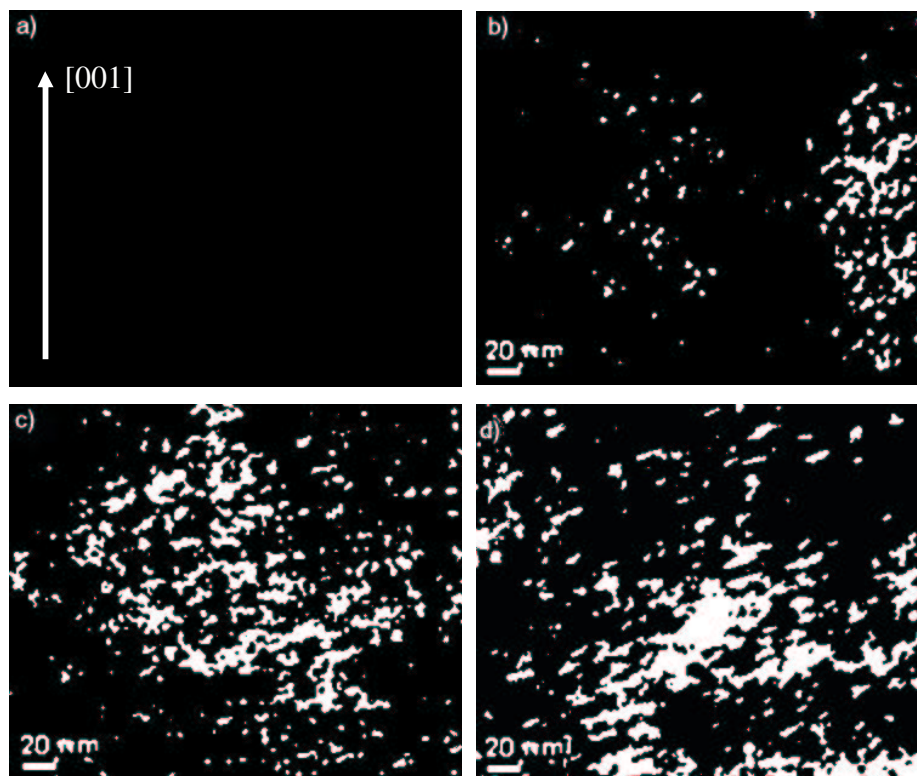


Figura 3.8. Imagens de TEM, em campo escuro (dark-field), do InGaP para as diferentes temperaturas de crescimento: (a) 500°C, (b) 520°C, (c) 540°C e (d) 560°C.

A imagem da amostra crescida a 540°C (figura 3.8c) apresenta regiões ordenadas maiores e um aumento da área total das mesmas, com seus tamanhos variando de 7 a 25 nm (algumas chegando a 40nm). Além disso, as regiões ordenadas são mais alongadas e inclinadas. Esta inclinação é mais visível para a amostra crescida a 560°C (figura 3.8d). Esta amostra possui a maior área de regiões ordenadas. Os tamanhos variam de 15 a 30 nm (algumas chegando a 60 nm). Isto está de acordo com os resultados de fotoluminescência, isto é, com o aumento da temperatura de crescimento: as regiões ordenadas tornam-se maiores, melhor definidas e a área total (volume) das regiões ordenadas aumenta.

Para a amostra crescida a 500°C (figura 3.8a), não foi possível obtermos uma imagem em campo escuro, devido ao pobre contraste entre o espalhamento difuso e o ruído de fundo do feixe direto (000).

Mostramos que as amostras de InGaP crescidas por CBE apresentam ordenamento dentro de toda a faixa de temperatura estudada. A redução de 48 meV da energia da banda proibida do InGaP pode ser atribuída ao aumento do grau de ordenamento, com o aumento da temperatura de crescimento. Através da difração de elétrons (SAD), observamos o aumento do grau de ordenamento, confirmado através das imagens de TEM em campo escuro, as quais mostram o aumento do tamanho das regiões ordenadas e da área total para temperaturas de crescimento mais altas. Obtivemos uma boa concordância entre os resultados de fotoluminescência, difração de elétrons e a análise por TEM em campo escuro. As amostras apresentaram ordenamento, que pode ser controlado através da temperatura de crescimento.

3.3. Ordenamento em função da razão V/III

Como próximo passo do nosso estudo, analisaremos a evolução do ordenamento em função da razão V/III, visto que este é um parâmetro que influencia fortemente o grau de ordenamento em amostras crescidas por OMVPE [18-20]. Como vimos, o maior grau de ordenamento, em função da temperatura de crescimento, foi obtido em 560°C. Por isso, para o estudo do ordenamento em função da razão V/III, mantivemos a temperatura de

crescimento fixa em 560°C. A taxa de crescimento também foi mantida em aproximadamente 1 $\mu\text{m/h}$, e a espessura da camada de InGaP em 0,5 μm , crescida sobre uma camada de ajuste de GaAs. As amostras foram crescidas, variando a razão V/III de 15 a 35 de 5 em 5. A figura 3.9 mostra os espectros de fotoluminescência a 77K das amostras de InGaP crescidas em diferentes razões V/III.

A análise destes picos, em função da potência do laser e em função da temperatura de medida, mostrou que estes picos correspondem à energia da banda proibida do material. Desta forma, observamos que a energia da banda proibida do InGaP diminui de 1,915 para 1,901 eV, ou seja, uma redução de 14 meV, quando a razão V/III aumenta de 15 para 35.

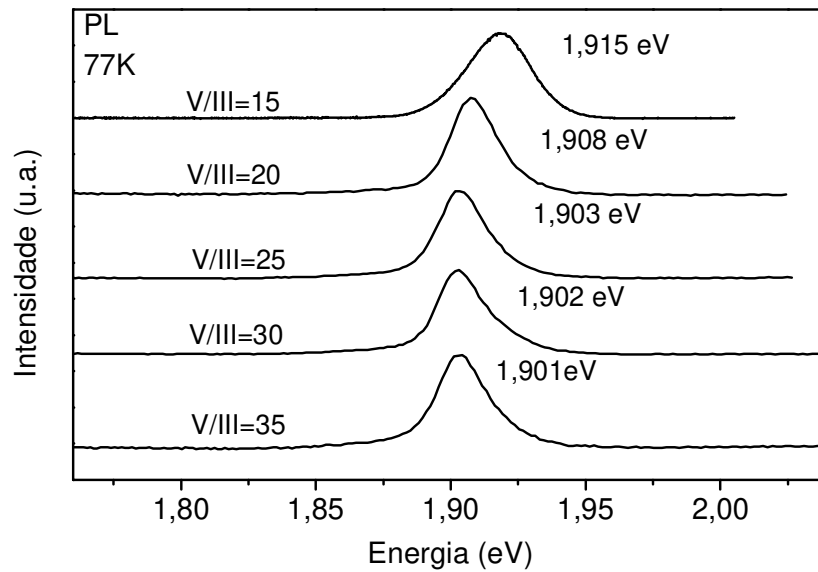


Figura 3.9. Espectros de fotoluminescência a 77K, das amostras de InGaP crescidas em diferentes razões V/III.

Novamente, substituindo o valor da energia na equação 3.1, calculamos o valor do grau de ordenamento para cada razão V/III, conforme mostra a figura 3.10.

Dentro da faixa estudada, identificamos dois comportamentos na evolução do grau de ordenamento. Para razões V/III menores que 25, o grau de ordenamento, aumenta de

forma aparentemente linear. Para razões V/III maiores que 25, ele permanece essencialmente constante.

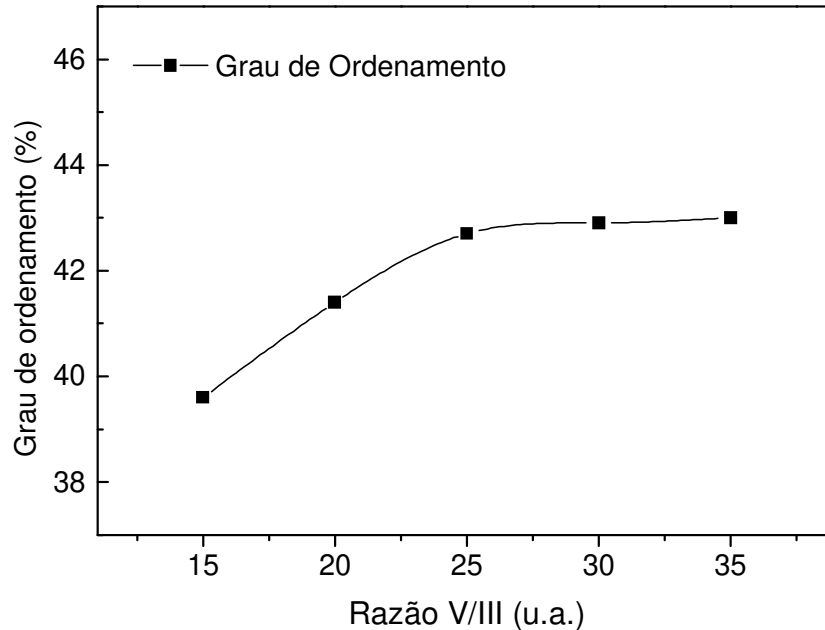


Figura 3.10. Grau de ordenamento, em função da razão V/III, para amostras crescidas a 560°C.

Esta evolução do grau de ordenamento sugere que o volume das regiões ordenadas deve aumentar, quando a razão V/III aumenta de 15 para 25, e deve permanecer aproximadamente constante para valores maiores que 25. O fato do volume das regiões ordenadas permanecer constante, não implica que elas não possam mudar o tamanho e a forma.

Para camadas de InGaP crescidas a 500°C por MBE, Yoon et al [24] observaram que o ordenamento diminui, quando a razão V/III aumenta de 5 para 50. Este efeito foi atribuído à redução do comprimento de difusão superficial dos elementos do grupo III, quando a razão V/III é alta, ou seja, o excesso de P, na superfície de crescimento, é sugerido como a causa deste comportamento.

Para nossas amostras, a largura de linha a meia altura (FWHM) do pico de fotoluminescência diminui de 24,6 meV para 19,2 meV, quando a razão V/III aumenta. Da mesma forma, a largura de linha (FWHM) do pico de difração de Raios-X diminui de 27

para 15 segundos de arco. Isto indica não haver excesso de P, na superfície de crescimento, para as nossas amostras. Ao contrário, estes resultados sugerem que, para baixa razão V/III, a cobertura de P, na superfície de crescimento, não está completa. A falta de P diminui a formação de dímeros de P ao longo da direção $[-110]$, reportado como essencial para a formação do ordenamento [25]. Desta forma, podemos entender porque o grau de ordenamento aumenta para razões V/III entre 15 e 25. S.H. Lee et al [15] reportaram semelhante comportamento para amostras de InGaP, crescidas a 620°C e 670°C por OMVPE.

Para analisarmos a evolução do ordenamento e das regiões ordenadas (tamanho, forma e inclinação), novamente utilizamos o padrão de difração de elétrons e realizamos medidas de TEM em campo escuro, utilizando a posição $\frac{1}{2}[1-11]$. A figura 3.11 mostra as imagens dos padrões de difração e de campo escuro para diferentes razões V/III.

As imagens do padrão de difração mostram espalhamento difuso nas posições $\frac{1}{2}[111]_B$ para as amostras crescidas com razão V/III menor que 30. A imagem da amostra crescida com razão V/III igual a 35 mostra pontos de difração e espalhamento difuso nas posições $\frac{1}{2}[111]_B$. Pontos de difração indicam que as regiões ordenadas podem estar aumentando de tamanho e mudando de forma.

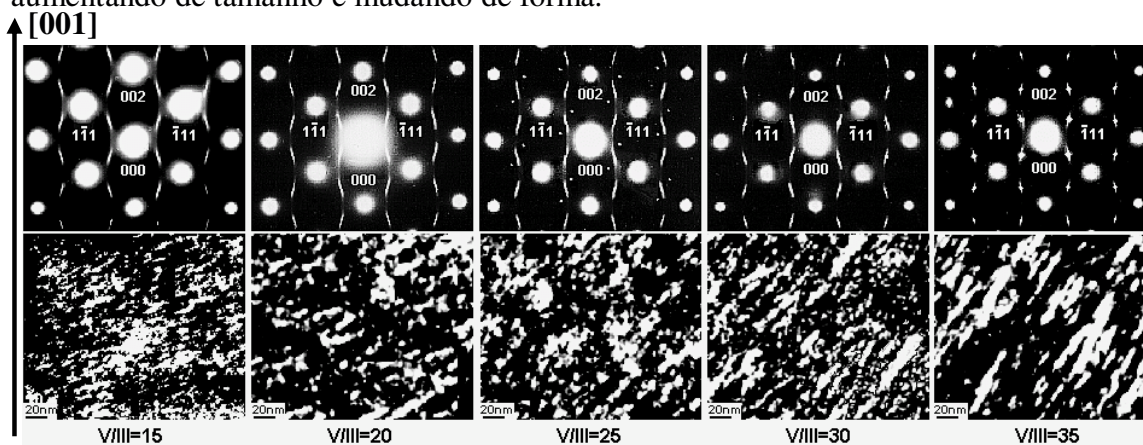


Figura 3.11. Imagens dos padrões de difração e em campo escuro (dark-field) das camadas de InGaP para as diferentes razões V/III.

Para a amostra crescida com a razão V/III de 25, observamos também pontos de difração próximos à posição $\frac{1}{2}[1-11]$, distribuídos ao longo da direção (-111) . Estes pontos não são observados nos padrões de difrações obtidos da seção transversal $[-110]$. Desta forma, acreditamos que estes pontos de difração estão relacionados com o ordenamento. Contudo, a causa para a sua presença ainda não está clara.

A imagem de campo escuro, para a amostra crescida com a razão V/III de 15, mostra que as regiões ordenadas possuem tamanhos variando de 15 a 30 nm (algumas chegando a 60 nm). As regiões ordenadas estão inclinadas com respeito à horizontal, em um ângulo aproximado de 25° . Para a amostra crescida com a razão V/III de 20, a imagem mostra que o tamanho das regiões ordenadas varia de 20 a 40 nm (algumas chegando a 80 nm). A área total das regiões ordenadas aumentou, quando comparada com a amostra crescida com razão 15. O ângulo de inclinação das regiões ordenadas mudou para aproximadamente 30° . As regiões ordenadas para a amostra crescida com a razão 25 são maiores, com tamanhos variando de 25 a 45 nm (algumas chegando a 90 nm). Novamente, a área total das regiões ordenadas aumentou, quando comparada com as amostras crescidas com razões V/III menores, e o ângulo de inclinação mudou para aproximadamente 40° . Para a amostra crescida com razão 30, os tamanhos das regiões ordenadas variam de 35 a 55 nm (algumas chegando a 100 nm), mas a área total das regiões ordenadas permanece aproximadamente constante, quando comparada com a crescida com razão 25. O ângulo de inclinação das regiões ordenadas aumentou para aproximadamente 50° . Finalmente, a amostra crescida com razão 35, tem regiões ordenadas variando de 45 a 70 nm (algumas chegando a 120 nm). Novamente, a área total das regiões ordenadas permaneceu aproximadamente constante, quando comparada com a amostra crescida com razão 30. O ângulo de inclinação das regiões ordenadas aumentou para 55° , o qual corresponde aproximadamente à direção dos planos $[1-11]$. Além disso, vemos que a inclinação é bem homogênea em todas as regiões ordenadas.

O fato das regiões ordenadas se tornarem maiores e inclinadas em uma mesma direção, implica em um aumento no tamanho da coerência da difração das regiões ordenadas (perfect diffraction block dimension). Isto pode explicar a mudança do

espalhamento difuso para pontos de difração, quando a razão V/III aumenta. Também, observamos que a área total das regiões ordenadas aumentou quando a razão V/III aumentou de 15 para 25, e permaneceu aproximadamente constante para valores maiores que 25. Estes resultados concordam com os obtidos por fotoluminescência.

Como as regiões ordenadas tornaram-se mais definidas, foi possível observá-las em imagens de alta resolução por microscopia de transmissão (HRTEM). A figura 3.12 mostra imagens das amostras crescidas com razão V/III de 15, 25 e 35.

Em imagens de alta resolução, as regiões ordenadas aparecem como planos na direção $[1-11]$ ou $[-111]$, ou seja, em um ângulo de aproximadamente 55° com a direção $[001]$. O espaçamento entre eles é exatamente o dobro do espaçamento entre os planos $\{111\}$.

Podemos observar que, para a amostra crescida com a razão V/III de 15, não é possível observar com clareza a presença dos planos ordenados. Para a amostra crescida com 25, estes planos estão pouco definidos. Esta amostra apresenta uma alta densidade de antifase (APB). Na amostra crescida com razão 35, os planos são claramente observados.

Como nesta última série, a temperatura de crescimento foi mantida fixa. Conseguimos analisar a influência do ordenamento sobre a morfologia do InGaP. Para este estudo, utilizamos imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) [26]. A figura 3.13 mostra as imagens de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ da superfície, e o perfil de uma linha da superfície tomada na direção $[-110]$ para as camadas de InGaP, crescidas com razões V/III de 15, 25 e 35.

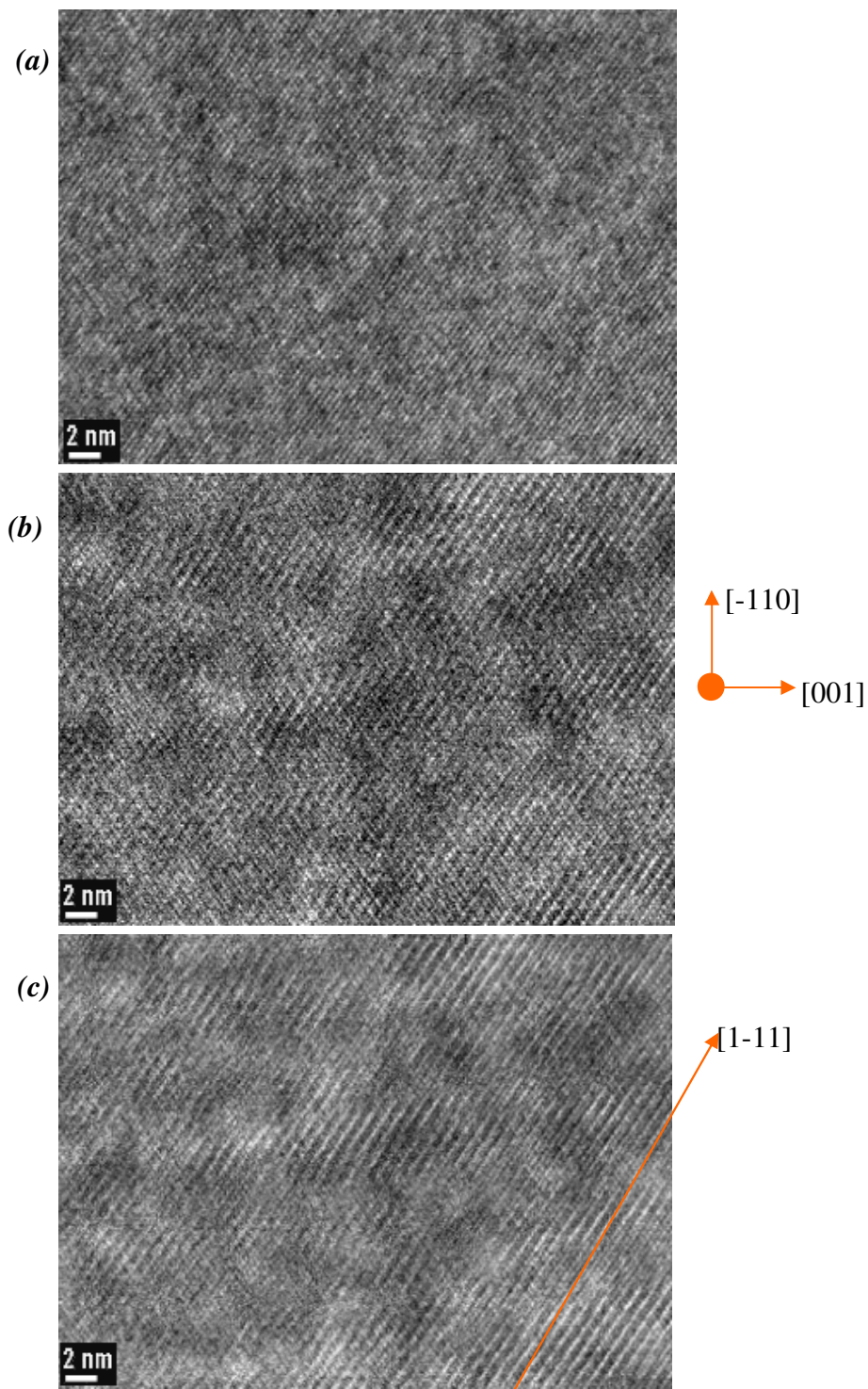


Figura 3.12. Imagens de alta resolução atômica das amostras de InGaP, crescidas com diferentes razões V/III (a) 15, (b) 25 e (c) 35.

Todas as imagens apresentam dois tipos de estruturas: estruturas de grande escala (estruturas na forma de platôs) e superposta por estruturas de menor escala (estruturas na forma elipsoidais).

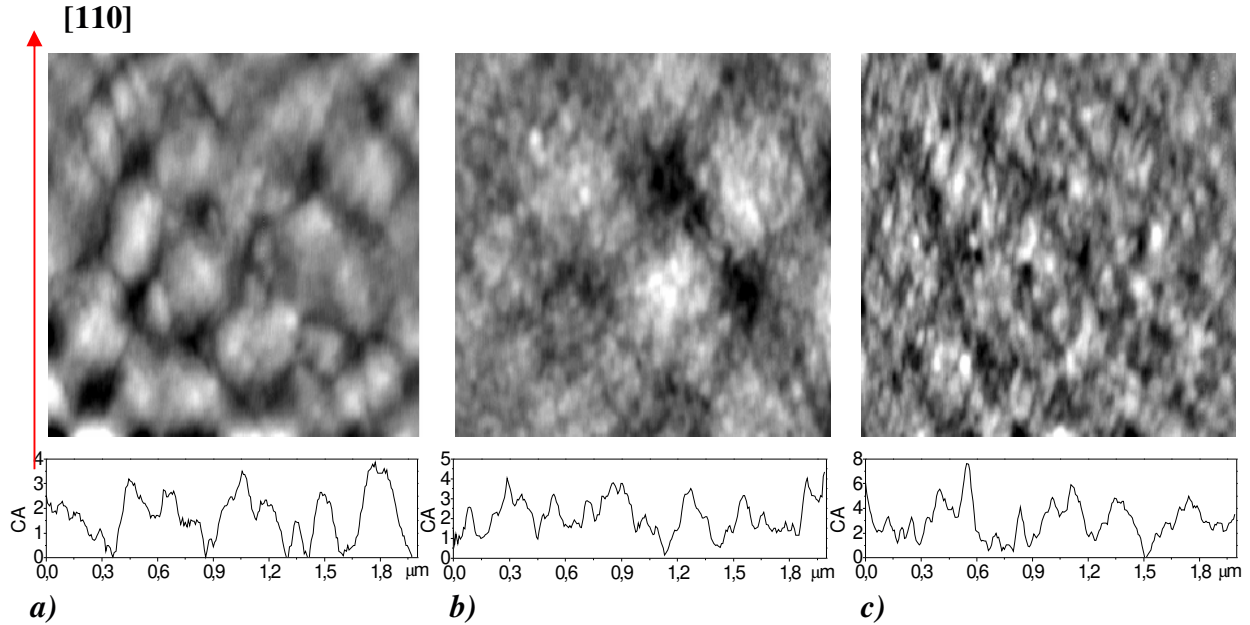


Figura 3.13. *Imagens de AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ da superfície e perfil de uma linha da superfície tomada na direção $[-110]$ das camadas de InGaP, crescidas com razões V/III de a) 15, b) 25 e c) 35.*

Para a amostra crescida com razão 15, a superfície é composta pelas estruturas de grande escala, levemente alongadas na direção $[110]$. O tamanho destas estruturas varia de 200 a 500 nm na direção $[-110]$, e de 500 a 800 nm na direção $[110]$. Esta amostra também apresenta as estruturas de menor escala. Elas são alongadas na direção $[110]$, e seu tamanho médio na direção $[-110]$ é de 60 nm.

Para a amostra crescida com razão 25, as estruturas de grande escala se tornam menos alongadas na direção $[110]$, e seus tamanhos permanecem aproximadamente os mesmos. A densidade das estruturas de menor escala aumenta, e elas se tornam mais definidas, apresentando uma forma elipsoidal. Seus tamanhos variam de 80 a 100 nm na direção $[-110]$.

Para a amostra crescida com razão 35, as estruturas de menor escala (elipsoidais) estão superpostas às estruturas de grande escala. O tamanho das estruturas elipsoidais varia de 120 a 160 nm na direção $[-110]$, e sua densidade permanece aproximadamente constante, quando comparada com a amostra crescida com a razão V/III de 25.

O fato da superfície de crescimento apresentar duas estruturas com escalas diferentes, sugere que a mesma tenha pelo menos duas superfícies de crescimento. Muitas observações experimentais e cálculos teóricos [25-27] têm mostrado que, a formação de uma reconstrução superficial tipo (2×1) é de fundamental importância para gerar o ordenamento no InGaP. Para observar a superfície de crescimento, utilizamos difração de elétrons rasantes de alta energia (RHEED). Amostras crescidas em nosso sistema a 560°C com altas razões V/III apresentam reconstrução superficial tipo (2×1) , enquanto que a do tipo (2×4) foi observada para amostras crescidas com baixas razões V/III, conforme mostra a figura 3.14.

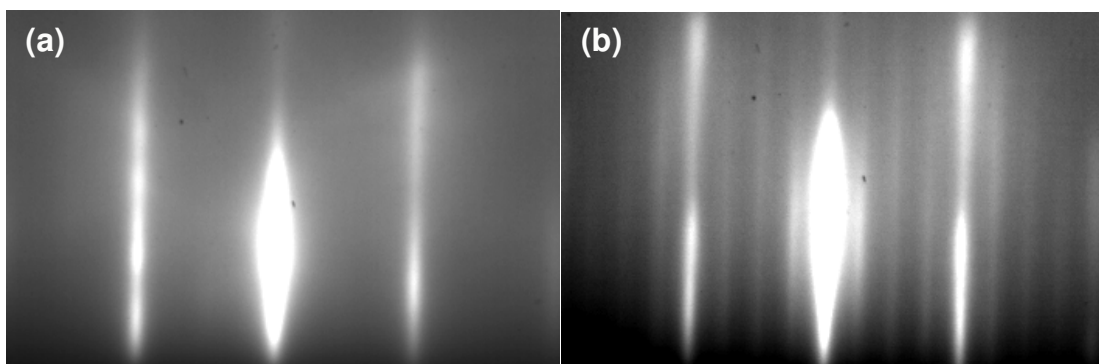


Figura 3.14. *Imagens de padrão de difração de elétrons rasantes de alta energia (RHEED) na direção $[-110]$, para o InGaP crescido a 560°C com razão V/III de (a) 35 e (b) 15.*

Analisando conjuntamente os resultados obtidos por AFM e RHEED, podemos supor que as estruturas de grande escala, dominantes na morfologia de amostras crescidas com baixa razão V/III, podem estar associadas à superfície tipo (2×4) . As estruturas elipsoidais são formadas, quando a superfície é tipo (2×1) , dominantes em alta razão V/III.

A análise da superfície de crescimento, usando AFM mostra outros importantes fatores relacionados ao ordenamento [25-29]. Em particular, a presença de degraus na direção [110] favorece a formação do ordenamento, enquanto que a presença de degraus na direção [-110] desfavorece [28]. Um estudo mais detalhado da estrutura dos degraus na direção [110], mostrou que o grau de ordenamento está relacionado com a porcentagem relativa entre degraus, com uma camada atômica e com duas camadas atômicas [29].

A análise do percentual de degraus com duas camadas atômicas, foi realizada cuidadosamente, através de uma rotina computacional. Primeiramente, esta rotina toma cada ponto do perfil de linha de altura relativa, ao longo da direção [-110] (figura 3.13), e dividi por 2,8 Å. Isto nos fornece um novo arquivo da variação da altura da superfície, medida em unidades de camadas atômica (CA). A rotina faz então, a diferença entre dois pontos consecutivos no perfil. Quando a diferença muda de sinal, a rotina assume que a superfície esta passando em um pico (sinal mudando de mais para menos) ou um vale (sinal mudando de menos para mais). Quando a diferença for zero, a superfície é um platô. O degrau foi assumido como sendo a diferença de altura entre um pico e um vale, ou entre um pico e um platô, ou entre um vale e um platô. Se a altura do degrau for menor do que 0,5 camada atômica, a rotina considera o degrau como parte do ruído. Se a altura do degrau estiver entre 0,5 e 1,5 camada atômica, a rotina considera o degrau como uma camada atômica (1 CA). Se a altura do degrau estiver entre 1,5 e 2,5 camadas atômicas, a rotina considera o degrau como duas camadas atômicas (2 CA). Degraus maiores que 2,5 camadas atômicas, por serem menos frequentes, foram desconsiderados. Este procedimento foi realizado cuidadosamente nos 256 pontos em cada um dos 256 perfis que formam a imagem de AFM. A figura 3.15 apresenta a porcentagem relativa de degraus com duas camadas atômicas, na superfície de crescimento, e o grau de ordenamento em função da razão V/III. Observamos que o percentual de degraus de duas camadas atômicas e o ordenamento têm comportamento idêntico. A taxa de variação de ambos diminui com o aumento da razão V/III, tendendo a zero para razões maiores que 25. Isto nos leva a crer que, dentro da faixa de variação V/III usada, o grau de ordenamento está relacionado com a porcentagem de degraus de duas camadas atômicas.

Ressaltamos que a distância média entre os degraus com duas camadas atômicas é da mesma ordem que nas estruturas de menor escala (elipsoidais). Este fato sugere que a formação deste tipo de degrau ocorre principalmente nos cantos destas estruturas.

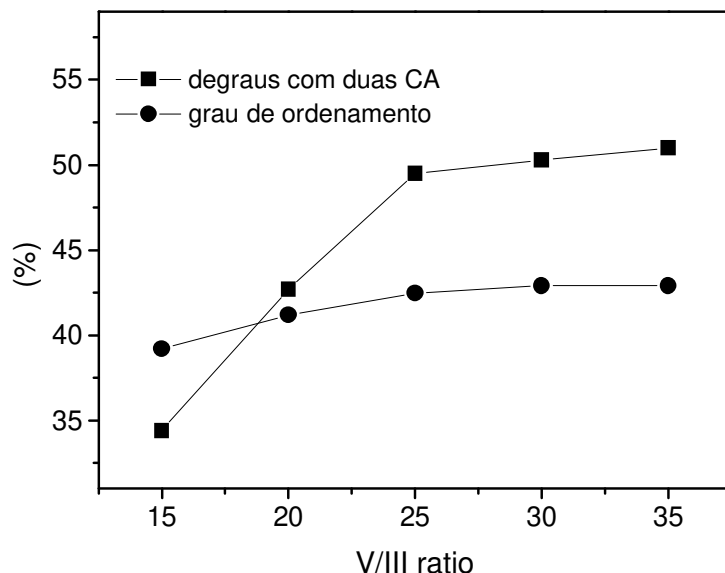


Figura 3.15. Porcentagem de degraus com duas camadas atômicas, na direção $[110]$, na superfície de crescimento, e o grau de ordenamento em função da razão V/III.

A figura 3.16 mostra um esquema da seção transversal da direção $[-110]$ da superfície de crescimento para as regiões ordenadas.

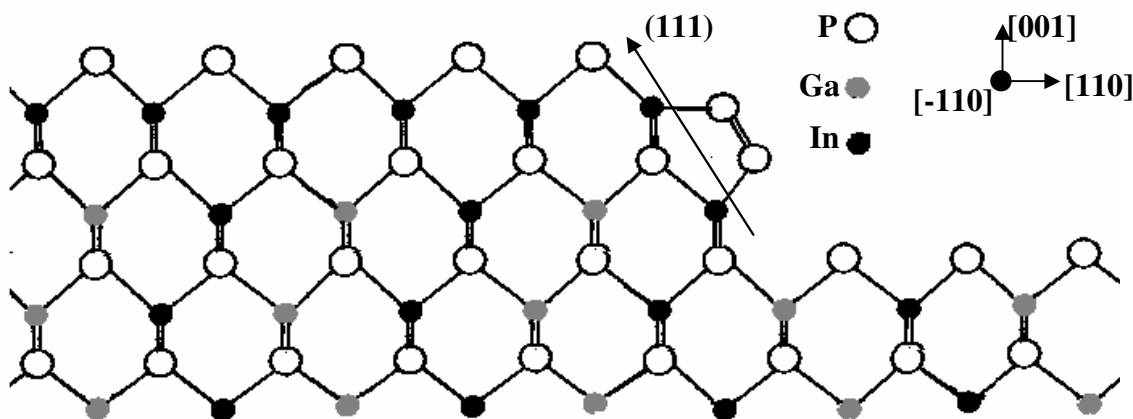


Figura 3.16. Esquema da seção transversal da região ordenada da direção $[-110]$.

A estabilização dos degraus com duas camadas atômicas é atribuída à redução da energia no canto do degrau. Isto ocorre devido à eliminação das ligações pendentes em um plano-degrau $\{111\}$, quando uma reconstrução superficial (2×2) é formada no canto do degrau [25]. Para baixas razões V/III, não ocorre a formação dos dímeros de P no plano-degrau $\{111\}$, desta forma o plano tem ligações pendentes e há a possibilidade de crescimento lateral. Este crescimento ocorre em todos os planos-degraus até à junção dos mesmos, levando a superfície a apresentar degraus de uma camada atômica.

Nossos resultados de PL e Raios-X sugerem que a cobertura de P, na superfície, diminui para baixas razões V/III. Sendo assim, as ligações em um plano-degrau $\{111\}$ estão pendentes. Isto possibilita o crescimento lateral dos degraus até à sua junção, reduzindo a probabilidade de formação de degraus com duas camadas atômicas. Além disto, a redução da cobertura de P, diminui a formação de dímeros de P na direção $[-110]$, que resulta em um menor grau de ordenamento.

Para as maiores razões V/III, nossos resultados sugerem que a cobertura de P, na superfície, se estabiliza. Isto gera uma condição ideal para a formação do ordenamento. Então o aumento do grau de ordenamento torna-se constante com a razão V/III. Estas observações podem explicar a relação entre o grau de ordenamento e a porcentagem de degraus com duas camadas atômicas.

As estruturas elipsoidais e as regiões ordenadas apresentam comportamentos semelhantes em função da razão V/III, ou seja, ambas aumentam de tamanho e densidade, quando a razão V/III aumenta de 15 para 25. Para razões V/III maiores que 25, suas densidades permanecem aproximadamente constante, mas aumentam de tamanho. Além disso, como descrevemos acima, existem outros fatores que indicam uma relação entre as estruturas elipsoidais e as regiões ordenadas. A figura 3.17 mostra o tamanho médio na direção $[-110]$ das regiões ordenadas e das estruturas elipsoidais, em função da razão V/III.

Observamos claramente o mesmo comportamento para a variação do tamanho das regiões ordenadas e das estruturas elipsoidais. O tamanho médio das regiões ordenadas aumenta de 15 para 70 nm, e o das estruturas elipsoidais de 60 para 130 nm, quando a razão V/III aumenta de 15 para 35. Além disso, a densidade das estruturas elipsoidais e a área

total das regiões ordenadas aumentam para baixas razões V/III, e permanecem aproximadamente constante para altas razões. Comportamento semelhante ocorre para o grau de ordenamento e a porcentagem de degraus com duas camadas atômicas. Portanto, temos fortes indícios de que as regiões ordenadas ocorrem principalmente na superfície das estruturas elipsoidais.

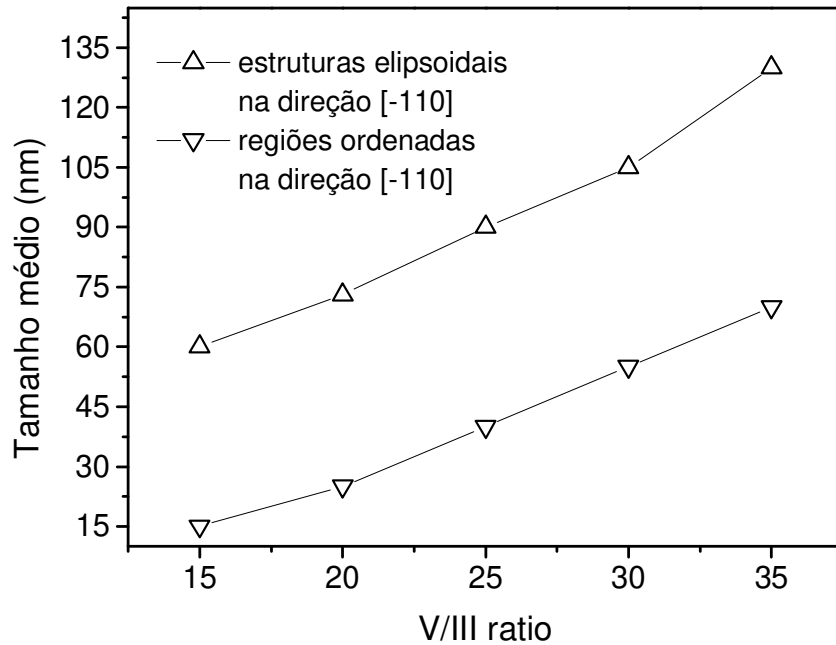


Figura 3.17. Tamanho médio na direção [-110] das regiões ordenadas e das estruturas elipsoidais, em função da razão V/III.

Como a fotoluminescência é uma técnica de medida rápida, realizamos esta medida para camadas de InGaP crescidas com diferentes razões V/III, em diferentes temperaturas de crescimento. A figura 3.18 mostra a energia da banda proibida para estas amostras.

Utilizando a equação 3.1, calculamos o grau de ordenamento para as amostras mostradas na figura 3.18. A figura 3.19 mostra o grau de ordenamento calculado para estas amostras.

Na figura, vemos que, para temperaturas de crescimento menores, o grau de ordenamento permanece aproximadamente constante para baixas razões V/III, e reduz para altas razões V/III. Para maiores temperaturas de crescimento, o grau de ordenamento

aumenta para altas razões V/III, e permanece aproximadamente constante para altas razões V/III.

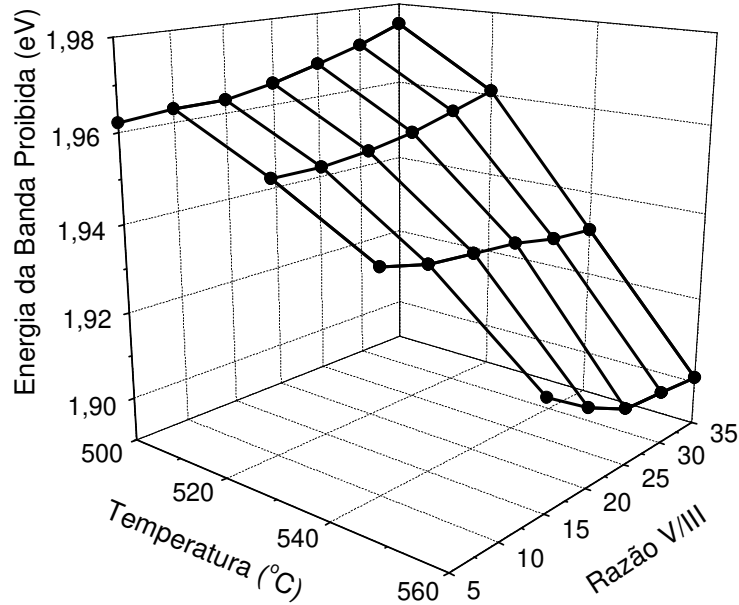


Figura 3.18. Energia da banda proibida para amostras de InGaP, crescidas com diferentes razões V/III em diferentes temperaturas de crescimento.

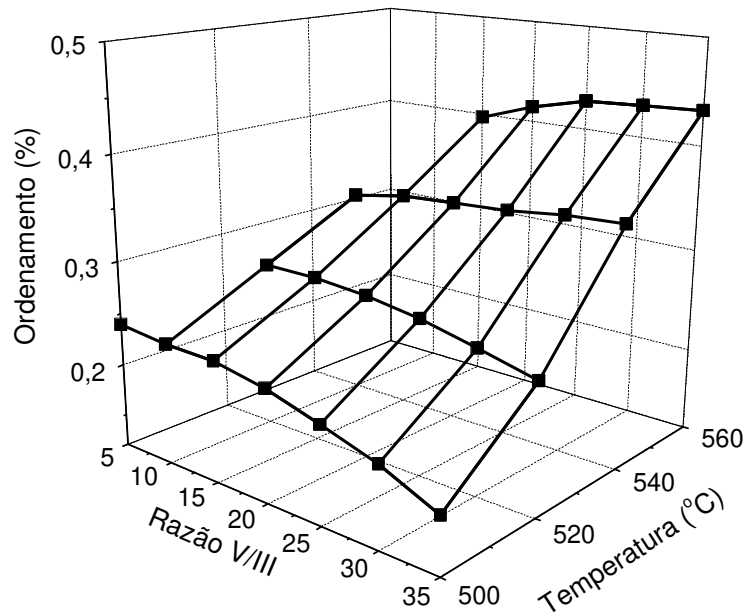


Figura 3.19. Energia da banda proibida para amostras de InGaP, crescidas com diferentes razões V/III em diferentes temperaturas de crescimento.

Em resumo, mostramos que o grau de ordenamento varia pouco com a razão V/III. A porcentagem de degraus com duas camadas atômicas, o grau de ordenamento e o tamanho das regiões ordenadas estão associados [30]. Encontramos boa correlação entre os resultados de fotoluminescência, difração de elétrons, TEM em campo escuro e AFM.

3.4. Referências Bibliográficas.

- [1] M. A. Shahid and S. Mahajan, Phys. Rev. B 38 (1988) 1344.
- [2] A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino and T. Yuasa, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 673.
- [3] T. S. Kuan, W. I. Wang and E. L. Wilkie, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 51.
- [4] L. C. Su, I. H. Ho and G. B. Stringfellow, J. Appl. Phys. 75 (1994) 5135.
- [5] L. C. Su, I. H. Ho and G. B. Stringfellow, J. Appl. Phys, 76 (1994) 3257.
- [6] A. Gomyo, M. Sumino, I. Hino and T. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys, 34 (1995) L469.
- [7] J. D. Song, Y. K. Ok, J. M. Kim, Y. T. Lee and T. Y. Seong, Appl. Surf. Science 183 (2001) 13.
- [8] H. Murata, I. H. Ho and G. B. Stringfellow. J. Cryst. Growth 170 (1997) 1219.
- [9] S. B. Zhang, S. Froyen and A. Zunger, Appl. Phys Lett. 67 (1995) 3141.
- [10] S. H. Wei and A. Zunger, App. Phys. Lett. 56 (1990) 662.
- [11] G. S. Horner, A. Mascarenhas, R. G. Alonso , D. J. Friedman, K. Sinha, K. A. Bertness, J. G. Zhu and J. M. Olson, Phys Rev. B 48 (1993) 4944.
- [12] P. Ernest, C. Geng, F. Scholz and H. Schweizer, Phys. Stat. Sol. (b) 192 (1996) 213.
- [13] F. A. Kish, F. M. Steranka, D. C. Defever, D. A. Vandenwater, K. G. Park, C. P. Kuo, T. D. Ostenowshi, M. J. Peanaski, J. G. Yu, R. M. Fletcher, D. A. Steigerwald and M. G. Craford, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2839.
- [14] T. Katsuyama, I. Oshida, J. Shinkai, J. Hashimoto and H. Hayashi, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3351.
- [15] S. H. Lee, I. H. Ho and G. B. Stringfellow, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3620.
- [16] G. B. Stringfellow and G. S. Chen, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 2182.

- [17] P. Bellon, J. P. Chevalier, E. Augarde, J. P. André and G. P. Martin, J. Appl. Phys. 66 (1989) 2388.
- [18] L. C. Su, I. H. Ho and G. B. Stringfellow, J. Cryst Growth 146 (1995) 558.
- [19] H. Murata, I. H. Ho and G. B. Stringfellow, Appl. Phys Lett. 68 (1996) 2237.
- [20] A. Gomyo, T. Suzuki and S. Iijima, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2645.
- [21] T. -Y. Seong, J. -J. Yang, M. Y. Ryu, J. -I. Song and P. W. Yu, J. Electr. Materials 27 (1998) 409.
- [22] M. C. Delong, D.J. Mowbray, R. A. Hogg, M. S. Skonick, J. E. Williams, K. Meehan, S. R. Kurtz, J. M. Olson, R. P. Schneider, M. C. Wu, M. Hopkinson, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3185.
- [23] C. S. Baxter, W. M. Stobbs and J. H. Wilkie, J. Cryst. Growth 112 (1991) 373.
- [24] S. F. Yoon, K. W. Mah, H. Q. Zheng and P. H. Zhang, J. Cryst. Growth 208 (2000) 197.
- [25] H. Murata, I. H. Ho and G. B. Stringfellow, J. Cryst. Growth 170 (1997) 1219.
- [26] Y. S. Chun, H. Murata, T. C. Hsu, I. H. Ho, L. C. Su, Y. Hosokawa and G. B. Stringfellow, J. Appl. Phys. 79 (1996) 6900.
- [27] S. B. Zhang, S. Froyen and A. Zunger, Appl. Phys Lett. 67 (1995) 3141.
- [28] M. Zorn, P. Kurpas, A. I. Shkrebtii, B. Junno, A. Bhattacharya, K. Knorr, M. Eweyers, L. Samuelson, J.T. Zettler and W. Richter, Phys. Rev. B 60 (1999) 8185.
- [29] S. H. Lee, Yu Hsu and G. B. Stringfellow, J. Electron. Mater. 26 (1997) 1244.
- [30] J. Bettini, M. M. G. de Carvalho, M. A. Cotta and D. Ugarte, Surf. Science 540 (2003) 129.

Capítulo 4

As interfaces da heteroestrutura InGaP/GaAs

4.1. Introdução

A obtenção de interfaces planas e abruptas, em crescimentos de heteroestruturas, é essencial, para a confecção de dispositivos. Neste capítulo, abordaremos os processos de formação das interfaces entre a camada de GaAs e a camada de InGaP e vice-versa.

O crescimento de poços quânticos de heteroestruturas, no nosso caso o de GaAs em InGaP, é um bom procedimento para este tipo de estudo [1-5]. Portanto, discutiremos os resultados obtidos, para as interfaces InGaP/GaAs e GaAs/InGaP, em poços quânticos.

Os crescimentos de poços quânticos foram analisados através de medidas de fotoluminescência e medidas de microscopia eletrônica de transmissão. Das medidas de fotoluminescência, podemos comparar a posição calculada em energia, para a correspondente espessura do poço quântico, com a posição experimental. Podemos ainda, analisar a largura de linha à meia altura do pico de emissão, e a intensidade relativa, entre o pico de luminescência do poço e a do pico do GaAs. Através das imagens de alta resolução, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, podemos estudar principalmente a rugosidade das interfaces.

Para cada série de crescimento de poços quânticos, modificamos apenas um dos parâmetros importantes (fluxo de AsH_3 , fluxo de PH_3 , tempo entre trocas das fontes precursoras do crescimento, etc.), todos os outros parâmetros foram mantidos constantes.

Como foi mostrado, no terceiro capítulo, o crescimento do InGaP a 500°C apresenta o menor grau de ordenamento [6, 7], dentro da faixa de temperatura estudada. Portanto, todos os crescimentos de poços quânticos foram realizados a 500°C , para minimizarmos a influência do ordenamento nas interfaces. Para a maioria dos crescimentos, o poço de GaAs foi crescido com uma espessura nominal de 50 \AA , e a barreira de InGaP foi crescida com uma espessura nominal maior que 300 \AA . A espessura da barreira acima de 250 \AA impede o

acoplamento entre poços vizinhos, para amostras de múltiplos poços quânticos. A figura 4.1 mostra um esquema do crescimento de uma amostra com três poços quânticos.

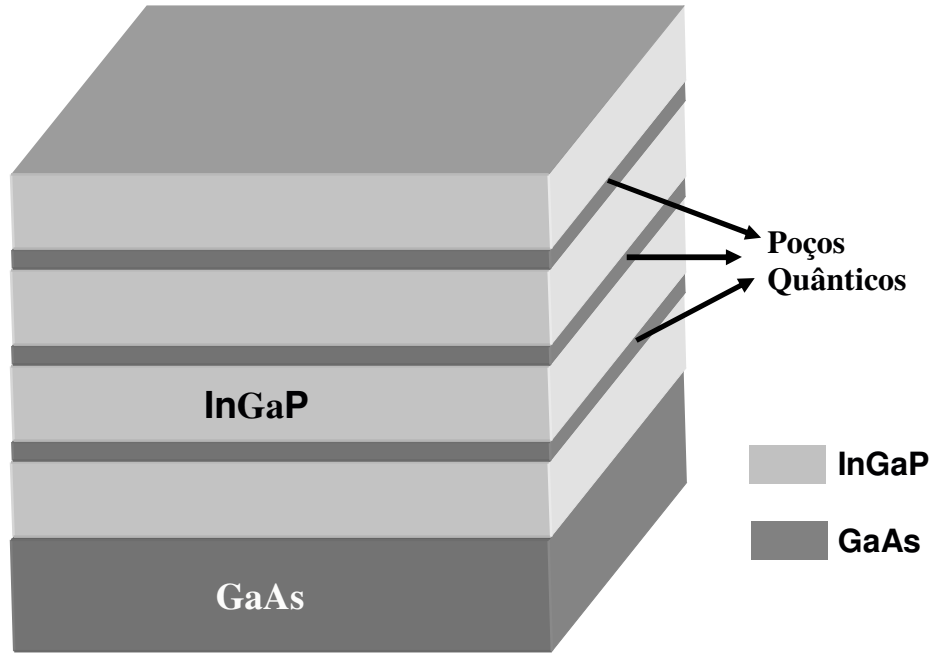


Figura 4.1. Esquema do crescimento de uma amostra com três poços quânticos de GaAs.

4.2. Interfaces em poços quânticos de InGaP/GaAs crescidos por CBE

Para um poço de GaAs de 50 Å, o valor calculado teoricamente para o pico de emissão é 1,572 eV. Este valor foi calculado, utilizando um programa de computador capaz de modelar o potencial de um poço, levando em conta ou não a existência de camadas interfaciais (binárias, ternárias ou quaternárias). Para tanto, a equação de Schrödinger, independente do tempo, é resolvida numericamente de modo a obter os autovalores e autofunções para elétron, buraco leve e buraco pesado submetidos ao potencial resultante. A partir dos níveis de energia calculados, estimamos a energia do pico de emissão.

A estrutura simulada de cada amostra é construída, informando ao programa os materiais que a compõem, desde o substrato até a última camada crescida. Para construir o potencial, o programa utiliza a energia da banda proibida de cada material e do

acoplamento das bandas entre diferentes materiais. As energias das bandas proibidas de ligas ternárias e quaternárias são deduzidas por interpolações entre os valores referentes aos das ligas binárias. Massas efetivas, parâmetros de rede e demais fatores que entram nos cálculos são obtidos através de interpolação linear entre seus valores para os correspondentes binários. A relação destes parâmetros e seus valores para os binários que utilizamos neste trabalho, está contida na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros utilizados nas simulações do perfil de potencial das amostras do CBE

		GaAs	GaP	InAs	InP
Massa efetiva do elétron	m_e^*/m_o	0,067	0,17	0,024	0,077
Massa efetiva do buraco pesado	m_{hh}^*/m_o	0,38	0,45	0,34	0,48
Massa efetiva de buraco leve	m_{lh}^*/m_o	0,082	0,16	0,025	0,12
Potencial de deformação hidrostática (eV)	a	-8,16	-9,5	-5,9	-8
Potencial de deformação de cisalhamento (eV)	b	-1,7	-1,3	-1,8	-1,55
Parâmetro de rede (Å)	\square	5,653	5,450	6,058	5,868
Constantes elásticas (10^{10} Pa)	C_{11}	11,9	14,05	8,33	10,11
	C_{12}	5,38	6,2	4,526	5,61
Energia da banda proibida em temperatura ambiente	eV	1,424	2,26	0,354	1,344

Para os primeiros crescimentos dos poços quânticos de InGaP/GaAs, utilizamos, como parâmetros, aqueles para os quais cada material foi otimizado à 500°C.

A figura 4.2 mostra o espectro de fotoluminescência para o poço quântico de algumas amostras crescidas. Os parâmetros de crescimento destas amostras são idênticos em todos os aspectos.

Os espectros de fotoluminescência mostram três picos de emissão para as três amostras. Os dois picos de maior energia repetem-se em todas as amostras. O pico com a emissão em 1,514 eV corresponde à recombinação da banda de valência com a banda de condução do GaAs. O pico com a emissão em 1,493 eV corresponde à recombinação da banda de condução com o nível aceitador do carbono no GaAs. Além disso, os espectros mostram a presença de um pico de emissão com a energia menor que a do GaAs. Como vemos, o pico de menor energia varia para cada amostra, por razões que comentaremos, posteriormente. Não foi observada a presença do pico de emissão do poço calculado teoricamente.

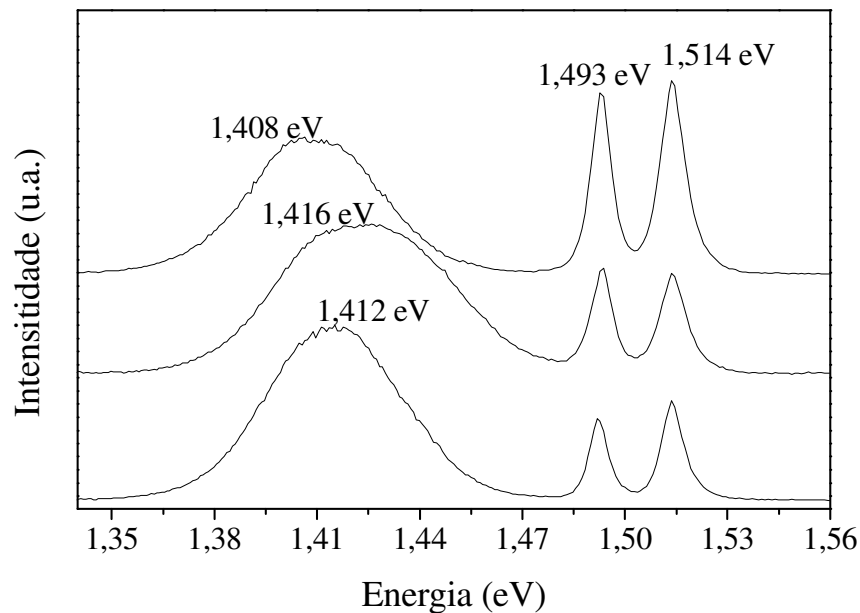


Figura 4.2. Espectros de fotoluminescência de diferentes amostras de poços quânticos de InGaP/GaAs.

Pico de emissão com energia menor que a do GaAs, em amostras de poços quânticos de GaAs em InGaP, foi observado por vários autores [8-13]. Há duas hipóteses principais para explicar a sua ocorrência. A primeira baseia-se na formação de uma interface de InGaAsP (com energia de emissão menor que a do GaAs) na interface InGaP/GaAs. Isto pode ocorrer pela incorporação do As no InGaP, durante a troca do P

para o As, quando a AsH_3 é introduzida para o crescimento do GaAs, [14, 15] e/ou pela incorporação do In residual, presente na câmara, no GaAs (efeito memória), e/ou proveniente da segregação do In, do InGaP, dentro do poço de GaAs [16, 17]. A segunda hipótese baseia-se no ordenamento do InGaP. Para alto grau de ordenamento pode ocorrer um alinhamento tipo II, entre as estruturas de banda do InGaP e a do GaAs. Neste caso, os elétrons da banda de condução do InGaP podem recombinar com os buracos da banda de valência do GaAs [18, 19].

Para nossas amostras, o ordenamento foi intencionalmente minimizado, por isso a segunda hipótese pode, em princípio, ser descartada.

Para evitar a formação da indesejável interface de InGaAsP, muitos autores utilizam a colocação de uma fina camada de GaP, na interface InGaP/GaAs ou GaAs/InGaP [15-17]. O GaP, na interface InGaP/GaAs, atua como uma barreira que impede a incorporação do As no InGaP e a segregação do In, do InGaP, para o GaAs. O GaP, na interface GaAs/InGaP, impede a segregação do As, do GaAs, no InGaP e a difusão do In, do InGaP, para o GaAs. A espessura do GaP varia muito na literatura.

Outra alternativa usada é uma mudança nos tempos de troca entre as fontes do crescimento. Novamente, o tempo de troca entre as fontes e os resultados obtidos variam muito na literatura.

Para verificarmos qual interface é mais crítica, crescemos uma amostra com uma camada de GaP, de aproximadamente 6 Å de espessura, colocada na interface GaAs/InGaP, e outra amostra, com o GaP colocado na interface InGaP/GaAs, com de 6 Å de espessura, que corresponde aproximadamente a duas camadas atômicas (2 CA).

A figura 4.3 mostra os espectros de fotoluminescência para colocação da camada de GaP. No primeiro caso, crescemos a camada de GaP na interface InGaP/GaAs (figura 4.3a), no segundo caso, na interface GaAs/InGaP (figura 4.3b). Com exceção da camada de GaP, as amostras foram crescidas com os mesmos parâmetros das amostras mostradas na figura 4.2

Na figura, observamos que, para o primeiro caso, houve um deslocamento do pico de menor energia para a posição em energia de 1,491 eV. Para o segundo caso, a camada de

GaP praticamente não mudou o espectro de fotoluminescência, quando comparado com os espectros mostrados na figura 4.2.

Este resultado indica que a interface InGaP/GaAs é mais crítica e responsável pelo aparecimento do pico de menor energia. O pico do poço de GaAs não aparece, possivelmente devido à existência de um estreito poço, na interface InGaP/GaAs, que funciona como uma armadilha para os portadores e emite em menor energia.

Analisando os possíveis compostos binários e suas correspondentes energias, podemos dizer que, na interface InGaP/GaAs, podem existir algumas monocamadas de InGaAsP, ricas em In e As, energia menor que a do GaAs.

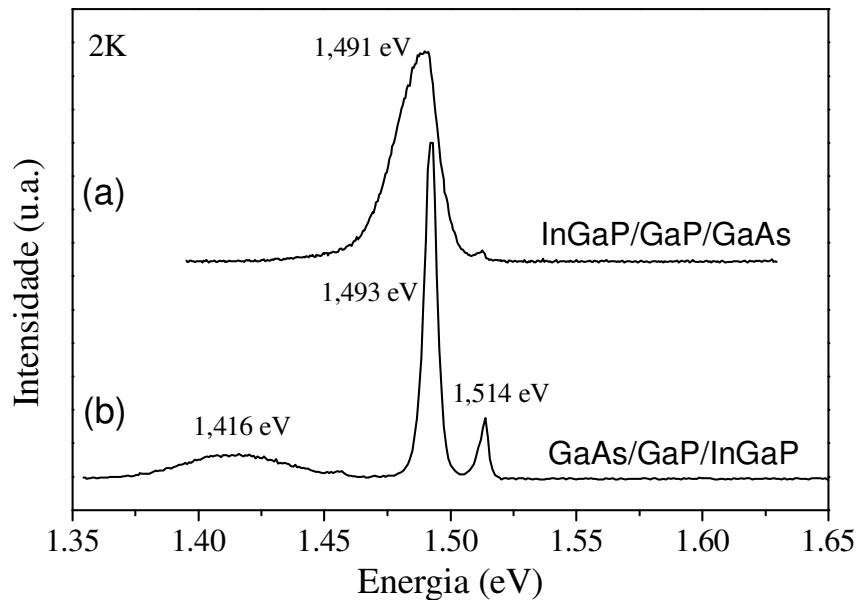


Figura 4.3. Espectros de fotoluminescência para amostras de poços quânticos de InGaP/GaAs, (a) camada de GaP na interface InGaP/GaAs, (b) camada de GaP na interface GaAs/InGaP.

A figura 4.4 mostra o esquema de crescimento utilizado para as amostras de poços que apresentaram um pico de emissão com energia menor que o GaAs.

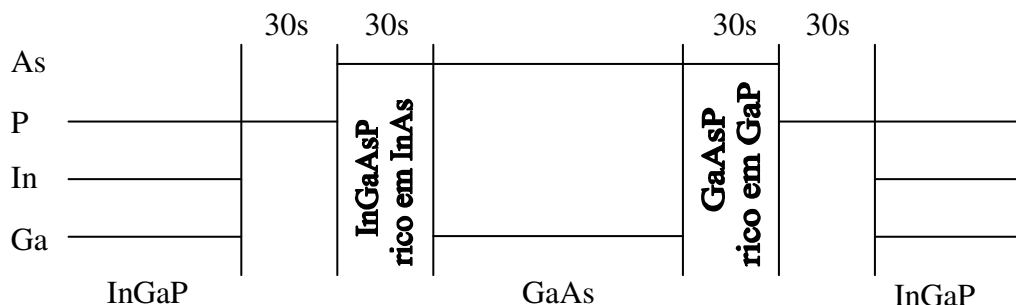


Figura 4.4. Esquema utilizado para os poços que apresentaram um pico de emissão com energia menor que a do GaAs.

Durante o crescimento, a amostra está sempre aquecida, assim sendo, o Grupo V (As e/ou P) sendo dessorvido da sua superfície. Quando expomos o InGaP a um fluxo de AsH_3 durante 30 segundos, o P, contido na superfície, é dessorvido, e o As, é adsorvido, formando o InGaAsP com menor energia que o GaAs.

Para reduzir a probabilidade da formação do InGaAsP, utilizamos um novo esquema de crescimento. A figura 4.5 mostra o esquema utilizado.

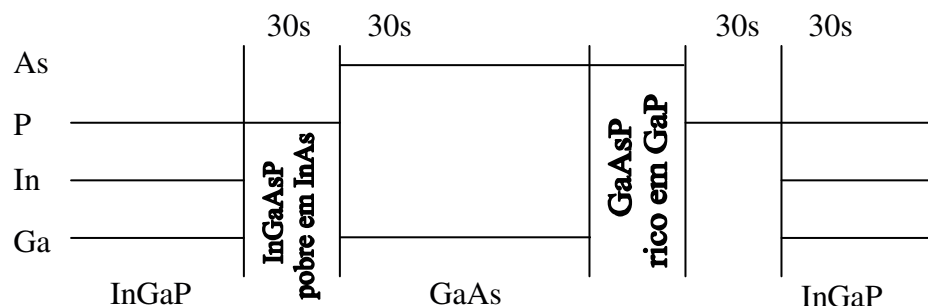


Figura 4.5. Esquema utilizado para reduzir a probabilidade do InGaAsP, rico em InAs.

Conforme vemos, não há exposição do InGaP ao fluxo de AsH_3 . O crescimento de GaAs ocorre simultaneamente, à exposição da superfície de crescimento, ao fluxo de AsH_3 . A figura 4.6 mostra um espectro de fotoluminescência obtido a partir deste novo esquema.

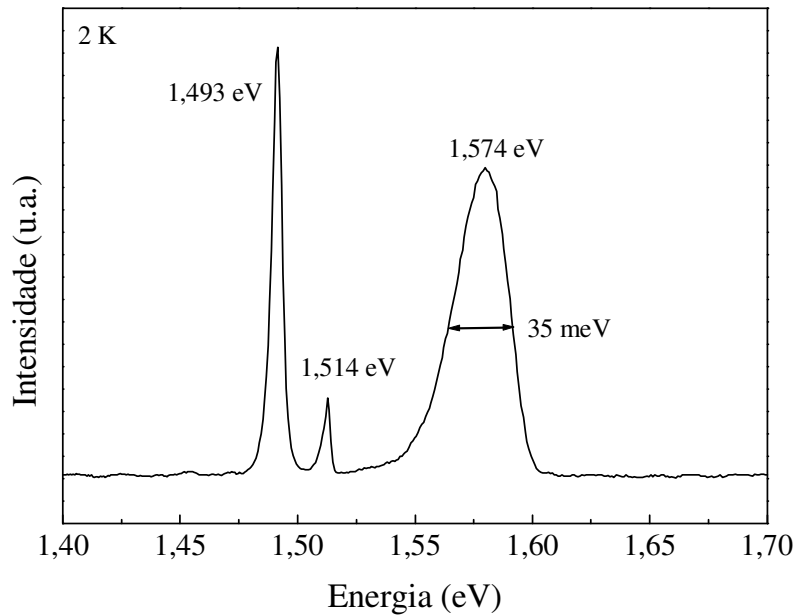


Figura 4.6. Espectro de fotoluminescência obtido depois da mudança na interface InGaP/GaAs.

Na figura, observamos que ocorre o aparecimento de um pico de energia em 1,574 eV, correspondente ao poço de GaAs. A largura de linha, à meia altura deste pico, é de 40 meV, a qual é alta, quando comparada com resultados da literatura (~ 10 meV). Este fato pode ser atribuído a vários fatores: rugosidade nas interfaces, incorporação residual durante o crescimento, etc. Estes fatores dependem dos vários parâmetros de crescimento. Para verificar a influência destes parâmetros, realizamos várias séries de crescimentos, variando apenas um parâmetro. Para cada série, crescemos 3 a 4 amostras. A figura 4.7 mostra o esquema geral utilizado.

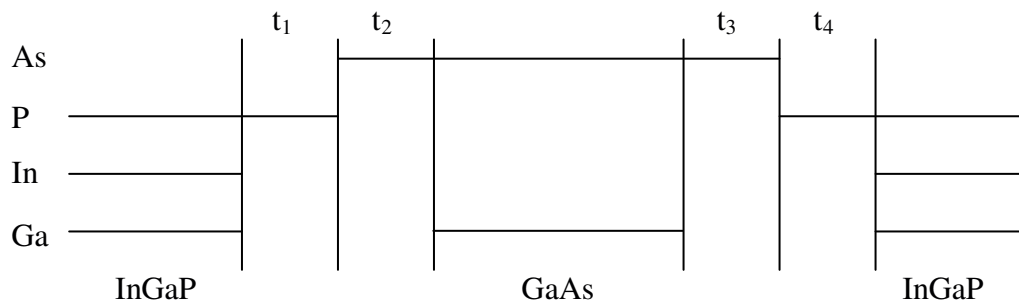


Figura 4.7. Esquema geral utilizado para as séries de crescimentos de poços quânticos.

Para as séries de crescimentos, foram variados os seguintes parâmetros:

1 - Variação do tempo (t_1) de exposição do InGaP ao fluxo de PH_3 (0, 2, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 segundos), para estudar o tempo necessário para a completa exaustão dos gases residuais das fontes precursoras do grupo III, antes do crescimento do GaAs. Os resultados mostram a necessidade de mais de 30 segundos para a completa exaustão.

2 - Variação do tempo (t_2) de exposição do InGaP ao fluxo de AsH_3 (0, 2, 4 e 6 segundos), para estudar o tempo necessário para evitar a formação do InGaAsP, rico em InAs. Os resultados mostram que, exceto para 0 segundo, todas as amostras apresentam uma redução da energia do pico de emissão.

3 - Variação do tempo (t_3) de exposição da camada de GaAs ao fluxo de AsH_3 (10, 20, 40 e 60 segundos), para estudar o tempo necessário à completa exaustão do gás residual (TEGa), antes do crescimento do InGaP. Novamente, são necessários mais que 30 segundos para a completa exaustão, como era de se esperar.

4 - Variação do tempo (t_4) de exposição da camada de GaAs ao fluxo de PH_3 (0, 2, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 segundos), para estudar a formação da camada de GaAsP, rica em GaP, sobre o GaAs, que evita a difusão do In no poço de GaAs. Os resultados mostram que, para tempos menores que 30 segundos, ocorre uma redução da energia do pico de emissão.

5 - Variação do fluxo de AsH_3 (1,5, 3, 6 e 10 sccm), para otimizar o crescimento do poço de GaAs. A otimização ocorre para um fluxo de AsH_3 de 6 sccm.

6 - Variação do fluxo de PH_3 (10, 15, 20, 25 sccm), para otimizar o crescimento do InGaP. A otimização ocorre para um fluxo de PH_3 de 15 sccm.

7 - Sem expor o InGaP à AsH_3 , crescimento de uma fina camada de GaP (2, 4 e 6 segundos), a taxa de crescimento para o GaP foi de $1,4 \text{ \AA/s}$, na interface InGaP/GaAs, para estudar sua influência. A energia do pico de emissão aumenta de 1,58 para 1,598 eV para um tempo de 6 segundos.

8 – Idem à série anterior, para a interface GaAs/InGaP. A energia do pico de emissão aumenta de 1,58 para 1,596 eV, para um tempo de 6 segundos.

A seguir, mostramos e discutimos os resultados para algumas séries de crescimento. A figura 4.8 mostra a variação da energia do pico de emissão do poço para a primeira e quarta séries.

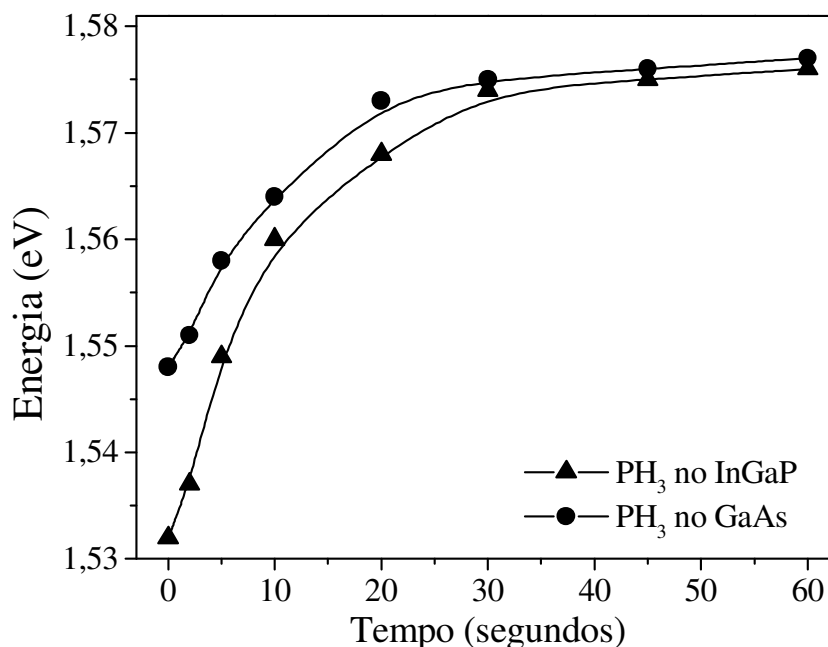


Figura 4.8. Energia de emissão do poço como função do tempo de exposição da camada de InGaP (série 1) e a camada GaAs (série 4) ao fluxo de PH₃.

A figura aponta-nos que, para a primeira série, a energia aumentou de 1,532 eV para 1,576 eV, quando o tempo de exposição aumentou de 0 para 60 segundos. Para tempos maiores que 30 segundos, a energia é aproximadamente constante. Portanto, podemos dizer que, acima de 30 segundos, ocorre a completa exaustão dos gases residuais. É possível crescer o poço de GaAs, evitando-se a formação do InGaAsP, na interface InGaP/GaAs, devido ao efeito memória.

Para a quarta série, observamos que a energia aumentou de 1,548 eV para 1,577 eV, quando o tempo de exposição aumentou de 0 para 60 segundos. Para tempos maiores que 30s, a energia é aproximadamente constante. Portanto, podemos dizer que, acima de 30 segundos, ocorre a formação de uma camada de GaP.

A partir deste resultado, podemos concluir que o efeito memória, na interface InGaP/GaAs, e a incorporação de In, na interface GaAs/InGaP, não pode ser desprezado no sistema de heterojunção InGaP/GaAs.

A figura 4.9 mostra os espectros obtidos para a otimização do crescimento do GaAs, o fluxo de AsH_3 varia de 1,5 sccm a 10 sccm. Estes resultados foram obtidos após a otimização das séries anteriores.

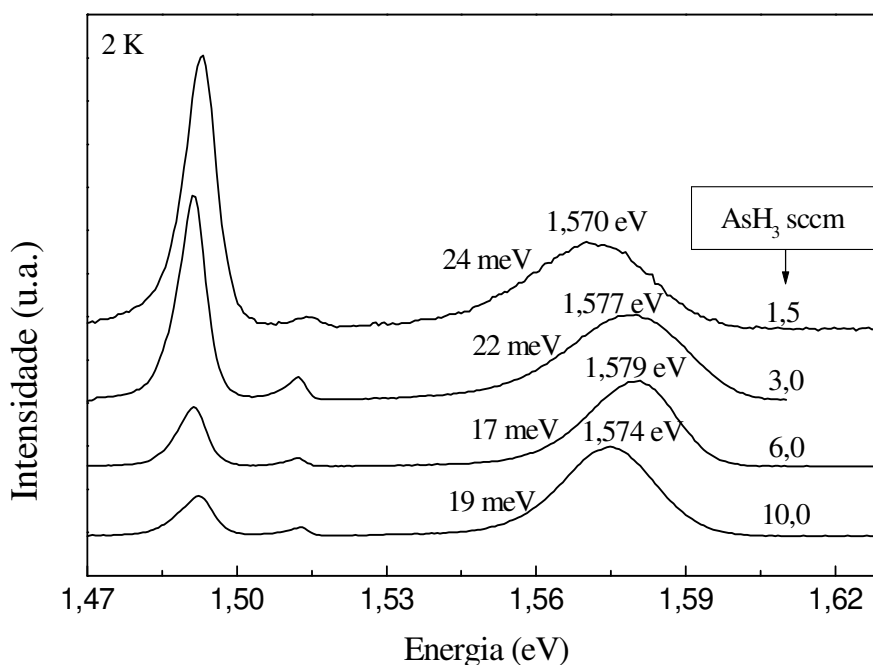


Figura 4.9. Espectros de fotoluminescência que mostram a influência do fluxo da AsH_3 durante o crescimento do poço quântico. Fluxo de AsH_3 foi variado de 1,5 a 10 sccm.

A figura nos indica, que a maior largura de linha para esta série é 24 meV (fluxo de AsH_3 de 1,5 sccm), e a menor é 17 meV (fluxo de AsH_3 de 6 sccm), verificando que houve uma melhora significativa, quando comparada com a largura de linha mostrada na figura 4.6. Alguns outros aspectos importantes observados nesta série são: para a amostra crescida com fluxo de AsH_3 de 6 sccm, a posição do pico em energia é 1,58 eV, exatamente o valor calculado teoricamente, e a intensidade relativa do pico de emissão do poço, em relação à do GaAs, é maior para este mesmo fluxo. Portanto, podemos concluir que o melhor

resultado é obtido para o fluxo de AsH_3 de 6 sccm, melhor resultado obtido após a realização de todas as séries de crescimento.

Para analisarmos a rugosidade das interfaces, realizamos medidas de TEM nas sessões transversais $[110]$ e $[1-10]$ de algumas amostras. As figuras 4.10a e 4.10b mostram imagens da seção transversal $[110]$, para uma amostra crescida, conforme o esquema mostrado na figura 4.4, e para uma outra amostra crescida, conforme o esquema mostrado na figura 4.5. Os outros parâmetros de crescimento, tais como fluxo de AsH_3 e PH_3 , foram otimizados nos dois casos.

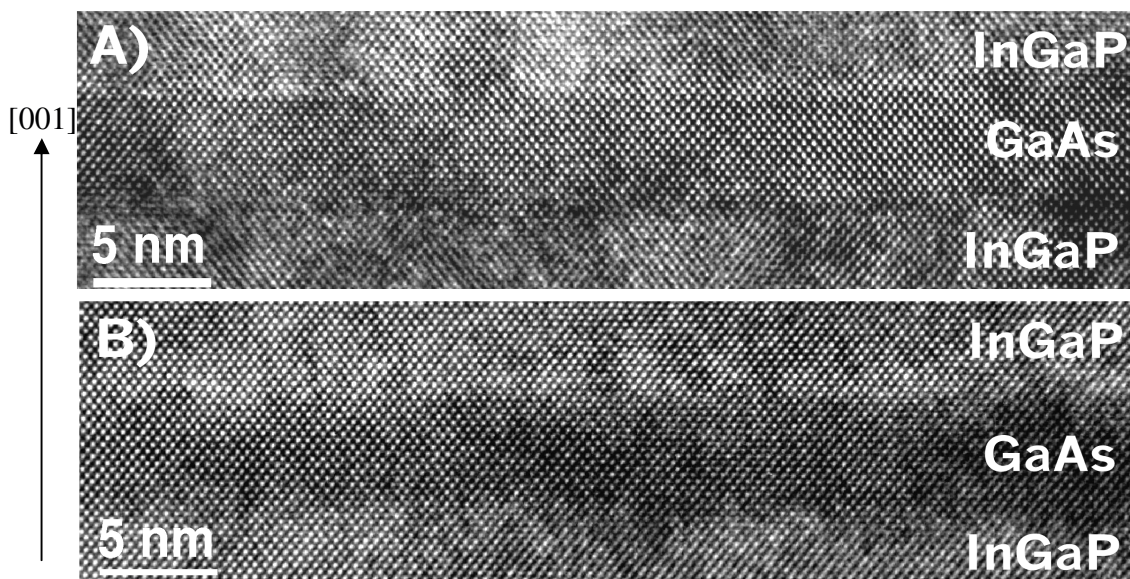


Figura 4.10. *Imagens de TEM da sessão transversal $[110]$: (a) crescida conforme o esquema mostrado na figura 4.4 e (b) crescida conforme o esquema mostrado na figura 4.5.*

A imagem da figura 4.10a mostra que o poço de GaAs tem ~ 52 Å. A interface InGaP/GaAs apresenta um contraste mais escuro que a interface GaAs/InGaP. Imagens de alta resolução em Microscopia Eletrônica de Transmissão são formadas por contraste de fase. Existem vários fatores envolvidos: diferença da massa média dos elementos químicos nas interfaces, espessura da amostra, potencial químico, etc. Devido a estes fatores, a

interpretação da imagem é difícil. Entretanto, acreditamos que a faixa escura observada na interface InGaP/GaAs, ocorra devido à formação do InGaAsP (quando o InGaP é exposto ao fluxo de AsH_3), rico em InAs, e a faixa clara, na interface GaAs/InGaP, à formação do GaAsP, rico em GaP.

A imagem da figura 4.10b mostra que o poço tem $\sim 50 \text{ \AA}$. As interfaces InGaP/GaAs e GaAs/InGaP apresentam uma rugosidade maior que a observada na figura 4.10a. Ambas as interfaces apresentam uma faixa clara. Novamente, pode ser devido à formação do GaAsP.

Para melhor estimarmos a espessura destas camadas nas interfaces (InGaAsP e GaAsP), integramos o contraste ao longo da imagem, na direção de crescimento. A figura 4.11 mostra a variação de contraste ao longo da direção $[001]$, nas imagens da figura 4.10.

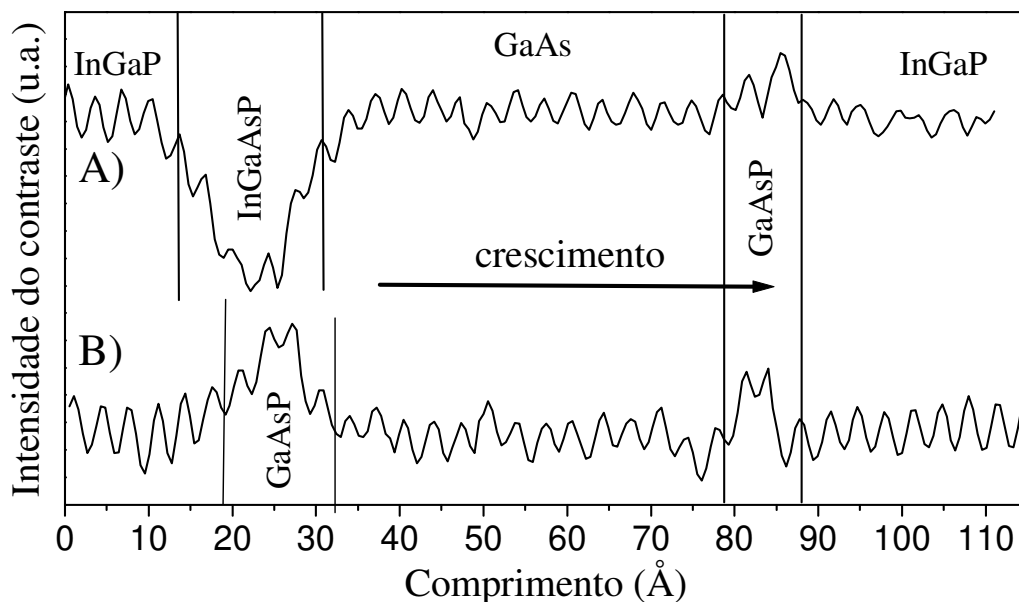


Figura 4.11. Variação do contraste das imagens de TEM, ao longo da direção de crescimento.

As figuras mostram que as duas amostras apresentam uma região mais clara, na interface GaAs/InGaP, de aproximadamente duas camadas atômicas (2 CA), provável formação do GaAsP.

Para a amostra na qual o InGaP foi exposto ao fluxo de AsH_3 (figura 4.11a), a imagem mostra uma região mais escura, na interface InGaP/GaAs, de aproximadamente cinco camadas atômicas (5 CA), provável formação do InGaAsP.

A figura 4.11b mostra, na interface InGaP/GaAs, uma região mais clara, de aproximadamente três camadas atômicas (3 CA). Novamente, acreditamos que é devido à formação do GaAsP. Neste caso, o crescimento do GaAs foi realizado sem a exaustão da PH_3 presente na linha e na câmara de crescimento. Acreditamos que a PH_3 residual dá origem a esta camada.

Para uma amostra aquecida, a exposição da superfície de crescimento a um excesso do grupo V estabiliza-a e possibilita a movimentação dos átomos do grupo III sobre a mesma. O crescimento em CBE começa, quando é feita a introdução do grupo III na presença do grupo V.

Na figura 4.10b, o InGaP não foi exposto, isoladamente, em qualquer tempo, a um fluxo do elemento do grupo V. A camada de GaAs, crescida em seguida, pode agir como uma camada de ajuste. Por isso, acreditamos que a rugosidade observada na interface InGaP/GaAs pode ser atribuída à rugosidade nominal do InGaP.

Na figura 4.10a, a única diferença é que o InGaP foi exposto ao fluxo de AsH_3 , durante 30 segundos. Acreditamos que a redução da rugosidade se deve a formação da já suposta camada de InGaAsP.

Para entendermos melhor o processo de formação desta interface, realizamos uma série de crescimentos, onde o tempo de exposição do fluxo de AsH_3 sobre a camada de InGaP foi variado. A partir dos resultados de fotoluminescência, usando o programa de computador descrito anteriormente, calculamos o número de camadas atômicas de uma camada de $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{As}$, na interface InGaP/GaAs, ajustando a espessura ao valor da energia do pico de emissão. Para simplificação, assumimos que todo o P, na superfície do InGaP, é substituído pelo As.

A figura 4.12 mostra a energia do pico de emissão e o número de camadas atômicas (CA) de InGaAs, em função do tempo de exposição da camada de InGaP ao fluxo de AsH_3 . A energia de emissão foi obtida, utilizando medidas de fotoluminescência a 2K.

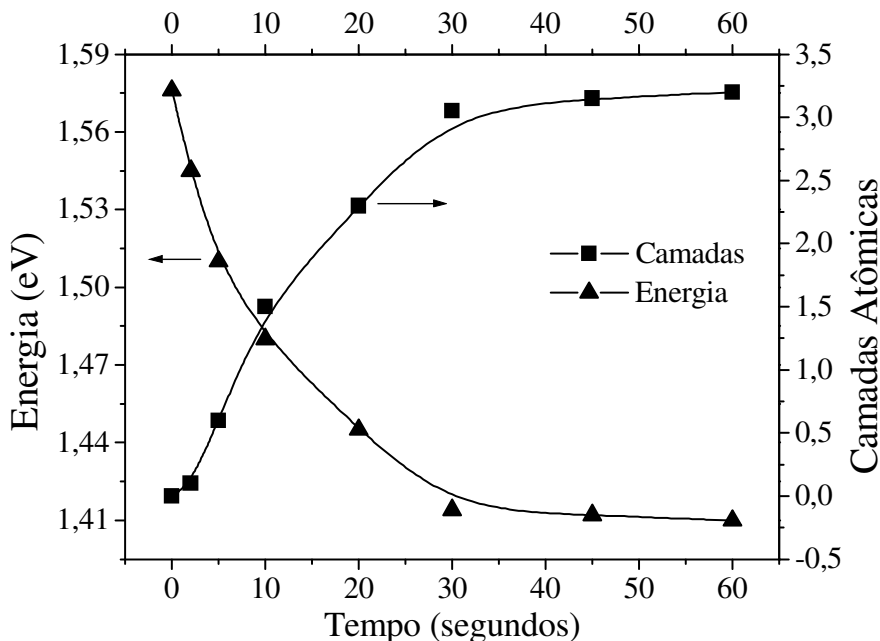


Figura 4.12. Energia do pico de emissão e o número de camadas atômicas em função do tempo de exposição da camada de InGaP ao fluxo de AsH_3 .

Observamos que a energia de emissão do poço diminui de 1,576 eV para 1,408 eV, quando o tempo de exposição aumenta de 0 para 60 segundos. Acima de 30 segundos, a energia de emissão é constante. Deste fato, podemos dizer que a superfície de crescimento estabilizou-se, ou seja, que os processos físico-químicos que ocorrem na superfície devido à dessorção do P e à adsorção do As cessaram. Vemos que isto ocorre para aproximadamente três camadas atômicas (3 CA) de InGaAs.

A figura 4.13 mostra um possível esquema do processo de formação da camada de InGaAsP, na superfície do InGaP.

Para uma superfície rugosa (rugosidade nominal da camada de InGaP), como mostrado na figura 4.13a, os átomos que estão nos cantos superiores dos degraus, possuem menor energia e estão mais fracamente ligados. Quando ocorre a dessorção do P e a adsorção do As, átomos do grupo III podem mover-se sobre uma nova superfície formada principalmente por átomos de As. As ligações entre átomos do grupo III e o As (III-As) são mais fracas que entre átomos do grupo III e o P (III-P) [20]. Nossa hipótese é que os

elementos do grupo III possuem maior comprimento de difusão para esta nova superfície, possibilitando-os encontrar sítios de menor energia. Desta forma, podemos dizer que ocorre um “crescimento lateral”, ou seja, ao longo das direções $[-110]$ e $[110]$. O deslocamento dos átomos do grupo III para os vales da superfície revela a camada atômica inferior, composta por átomos de P, e novamente ocorre o mesmo processo, até a completa dessorção do P. Qualquer superfície sempre é formada por platôs e vales, com degraus entre eles. A cada "crescimento lateral", os tamanhos dos platôs aumentam e, por consequência, a densidade de degraus diminui, formando uma superfície menos rugosa.

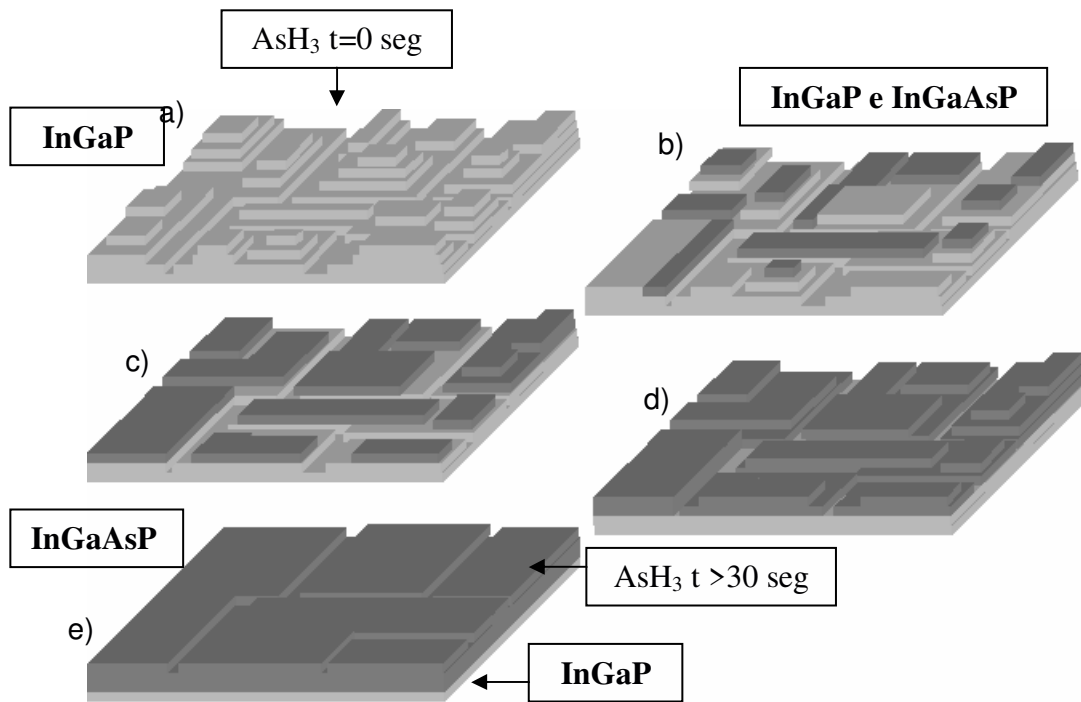


Figura 4.13. Esquema do processo de formação da camada de InGaAsP sobre a superfície do InGaP.

Para testarmos nossa hipótese da redução da rugosidade na interface InGaP/GaAs, utilizamos o crescimento de uma fina camada de GaP sobre a superfície do InGaP. Desta forma, a dessorção do P e adsorção do As resulta em uma camada de GaAs.

Para determinarmos a espessura do GaP que evita a formação do InGaAsP, crescemos uma série de poços quânticos, onde a espessura do GaP, crescido sobre o InGaP, variou para cada crescimento. O GaP foi exposto ao fluxo de AsH_3 durante 30 segundos. A taxa de crescimento do GaP foi de 0,5 camada atômica por segundo. A figura 4.14 mostra os espectros de fotoluminescência para as diferentes espessuras da camada de GaP.

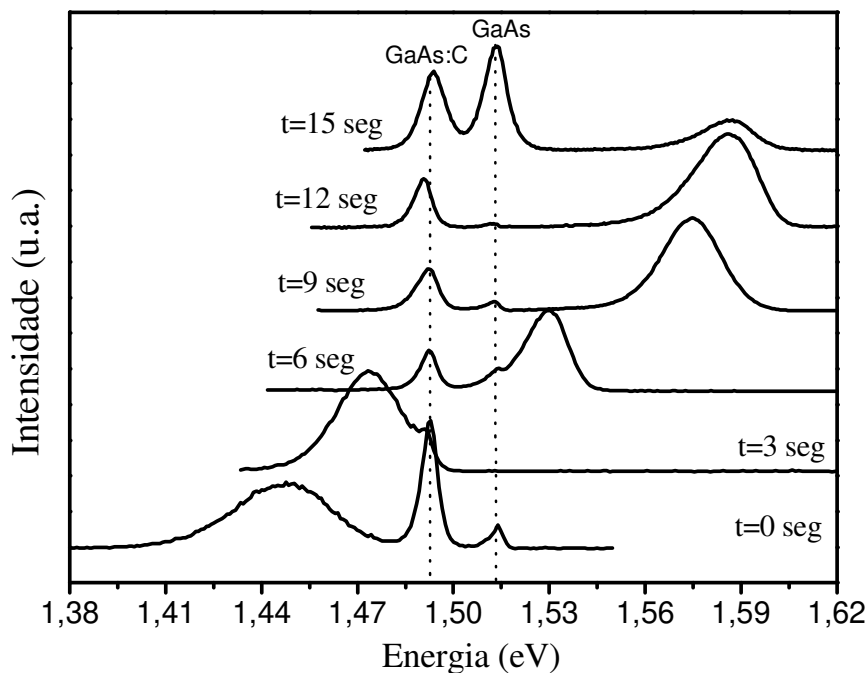


Figura 4.14. Espectros de fotoluminescência de poços quânticos para diferentes espessuras de GaP, crescido na interface InGaP-GaAs e exposto ao fluxo de AsH_3 .

Para todas as amostras, a largura de linha a meia altura é aproximadamente 19 meV (varia entre 17,1 meV e 22,2 meV), e todas apresentam os picos de emissões correspondente ao GaAs e ao GaAs:C.

Observamos que o espectro para zero segundo mostra um pico de emissão com energia menor que o GaAs em 1,447 eV, isto ocorre pela já suposta formação de uma indesejável interface de InGaAsP, com emissão de energia menor que o GaAs.

Para três segundos (~1,5 CA de GaP), ainda observamos um pico com emissão menor do que o GaAs, em 1,475 eV. Para 6 segundos (~ 3 CA), a emissão está em 1,53 eV,

valor acima do GaAs. Contudo, este valor é menor que o valor esperado para um poço de 50 Å que está em 1,574 eV.

Para 9s (4,5 CA), 12s (6 CA) e 15s (7,5 CA), a emissão está respectivamente em 1,576 eV, 1,584 eV e 1,59 eV, valores acima do esperado para um poço de 50 Å. Acreditamos que, a interface de GaP causa um deslocamento do pico de emissão, para maiores energias, do mesmo modo que, a interface de InGaAsP causa um deslocamento, para menores energias. Portanto, podemos dizer que o valor mínimo da espessura do GaP para evitar a formação do InGaAsP, é de aproximadamente quatro camadas atômicas (4 CA). Este valor é muito próximo ao obtido para as análises das figuras 4.11 e 4.12.

De posse dos resultados da camada de GaP, realizamos o crescimento de um poço quântico com uma camada de GaP de quatro camadas atômicas sobre a superfície do InGaP e a expusemos durante 30 segundos ao fluxo de AsH₃. Os outros parâmetros utilizados foram aqueles em que obtivemos os melhores resultados em cada série de crescimento. A figura 4.15 mostra uma imagem de TEM da sessão transversal [110] e o perfil da intensidade do contraste.

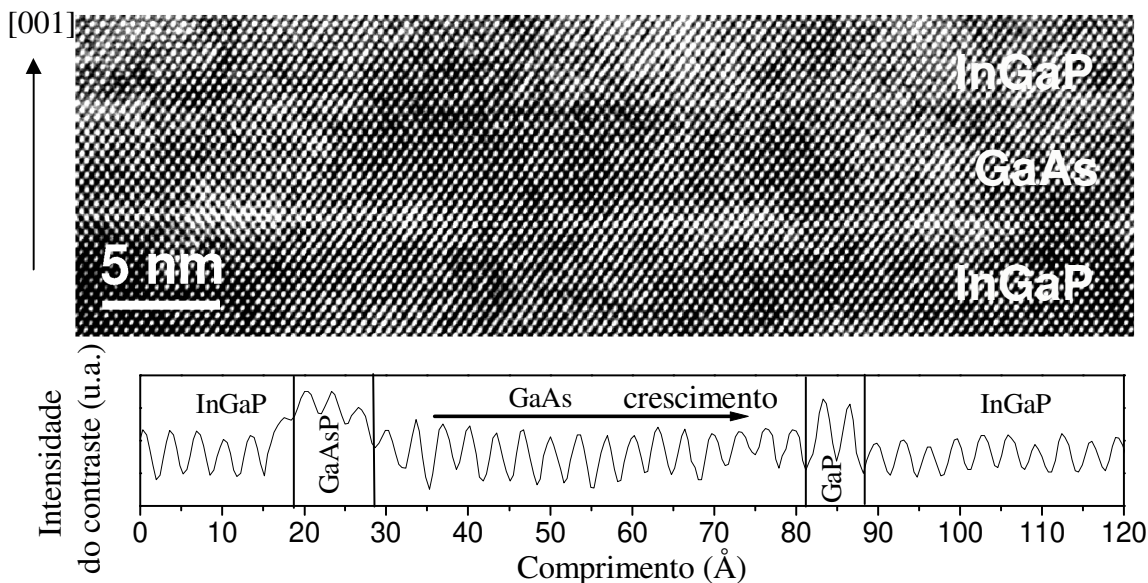


Figura 4.15. Imagem de TEM da secção transversal [110] e o perfil da intensidade do contraste.

A imagem de TEM mostra que o poço de GaAs tem $\sim 54 \text{ \AA}$, e as interfaces apresentam menor rugosidade, quando comparadas com a amostra crescida nas mesmas condições e sem a exposição ao fluxo de AsH_3 (figura 4.10b). Portanto, podemos dizer que a exposição de uma interface de III-P a um fluxo de AsH_3 resulta, em uma redução acentuada da sua rugosidade.

Observamos que ambas interfaces apresentam uma região mais clara, acreditamos que é devido à formação da camada de GaAsP.

A figura 4.16 mostra o espectro de fotoluminescência obtido para esta amostra. Observamos que a energia do pico de emissão é de 1,58 eV. Este valor está um pouco acima do valor esperado, possivelmente devido ao efeito da camada de GaAsP nas interfaces do poço.

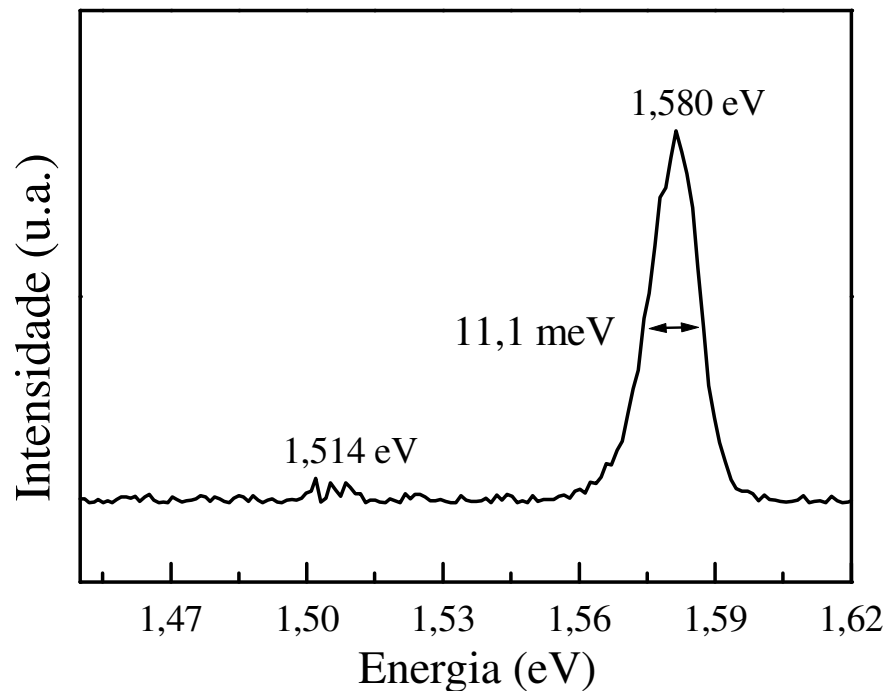


Figura 4.16. Espectro de fotoluminescência obtido para a amostra da figura 4.15.

A imagem mostra que a largura de linha a meia altura é de 11,1 meV, valor muito próximo aos melhores resultados da literatura ($\sim 10 \text{ meV}$) para CBE. Observamos também

que a intensidade relativa do pico de emissão do poço em relação à do GaAs, aumentou sensivelmente. Este foi o melhor resultado obtido.

Utilizando métodos computacionais, calculamos os valores do pico de emissão para diferentes perfis de incorporações nas interfaces InGaP/GaAs e GaAs/InGaP. Calculamos o pico de emissão para um poço de GaAs que possui uma fina camada de GaP. Este cálculo foi feito para diferentes espessuras da camada de GaP. Também calculamos o pico de emissão da camada de InGaAsP. Para simplificação, assumimos que todo o P, na superfície da camada de InGaP, é trocado pelo As. Portanto ocorre a formação de uma camada de $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{As}$ na superfície do InGaP. Calculamos o pico de emissão para diferentes espessuras da camada de InGaAs. A figura 4.17 mostra os perfis utilizados para os cálculos.

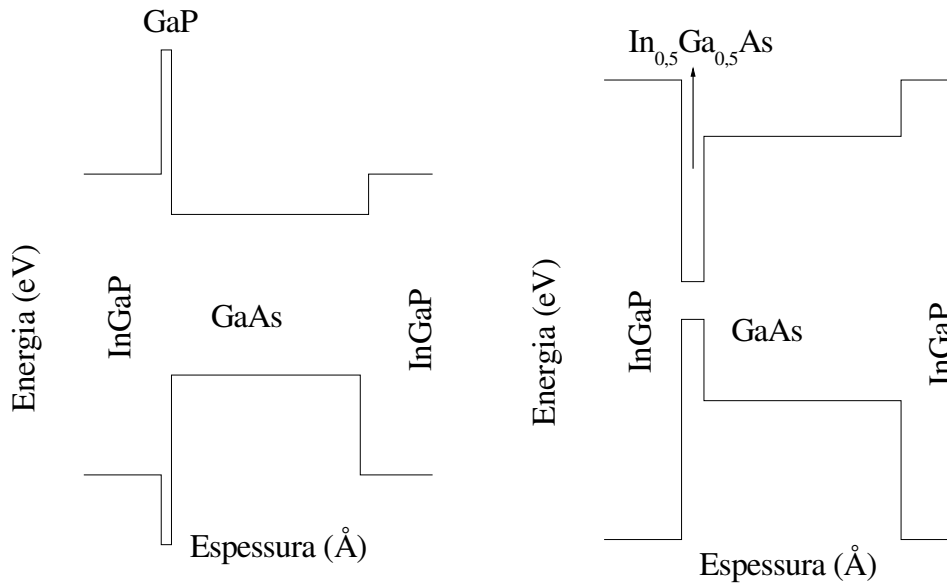


Figura 4.17. Perfis utilizados para os cálculos teóricos.

As análises feitas por Microscopia Eletrônica de Transmissão sugerem a formação da camada de GaP em ambas interfaces. Portanto, para uma comparação com resultados experimentais, dobramos o valor da espessura da camada de GaP, que é equivalente a um poço simétrico. Comparamos os valores teóricos calculados com diferentes valores obtidos experimentalmente.

A tabela 4.2 mostra os resultados obtidos para os cálculos teóricos e experimentais.

Na tabela, vemos que, para a camada de InGaAs, os valores teóricos obtidos para todas as espessuras são um pouco menores do que os valores experimentais. Isto sugere que não temos uma camada pura de InGaAs e sim uma camada de InGaAsP. Novos cálculos foram feitos com este tipo de camada e obtivemos a seguinte composição: $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{As}_{0,84}\text{P}_{0,16}$. Contudo, este valor não pode ser assumido como definitivo, pois podemos ter as seguintes combinações: devido a uma pequena segregação do In, a porcentagem de In pode ser maior e, conseqüentemente, a porcentagem de As menor. Podemos ainda ter a formação de camadas atômicas de $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{As}$ junto com camadas de InGaAsP. Portanto, uma certeza da composição desta camada torna-se difícil com os dados que temos.

Tabela 4.2. Cálculos teóricos e resultados experimentais para diferentes espessuras de uma camada de $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{As}$ colocada na interface InGaP-GaAs e para diferentes espessuras de uma camada de GaP colocada na interface GaAs-InGaP.

Espessura (Camadas Atômicas)	Camada de InGaAs		Camada de GaP	
	Calculado (eV)	Exp. (eV)	Calculado (eV)	Exp. (eV)
0,5	1,513	1,525	1,577	
1	1,501	1,516	1,583	1,575
1,5	1,483	1,494	1,59	1,578
2	1,462	1,475	1,596	1,581
2,5	1,439	1,448	1,604	1,584
3	1,417	1,427	1,61	1,587
3,5	1,395	1,412	1,617	1,59
4	1,374		1,626	1,593

Para o poço de GaAs com a fina camada de GaP, os valores calculados estão acima dos valores obtidos experimentalmente. Isto sugere que ocorre a formação de uma camada

de GaAsP rica em P ou ainda uma camada de InGaAsP rica em GaP. Novamente, com os dados que temos é impossível conhecer a exata composição desta camada.

Em resumo, os primeiros resultados para poços quânticos apresentaram um pico de emissão menor que o esperado para um poço de GaAs e que do GaAs. Este deslocamento do pico foi atribuído à formação de uma fina camada de InGaAsP, na interface InGaP/GaAs, rica em InAs. Não expondo o InGaP ao fluxo de AsH₃, o pico de menor energia que o do GaAs desloca-se para o valor esperado para o poço de GaAs. Estudamos vários parâmetros que influenciam as interfaces deste poço e reduzimos a largura de linha do pico de emissão de 35 meV para 17 meV. Observamos então, que a exposição do InGaP ao fluxo de AsH₃ reduzia sensivelmente sua rugosidade, e desenvolvemos um processo no qual crescemos uma camada de GaP, na interface InGaP/GaAs, e em seguida a expusemos ao fluxo de AsH₃. Obtivemos assim, sensível redução na rugosidade da interface e na largura de linha do pico de emissão, que diminuiu de 17 meV para 11,1 meV. Além disso, aumentamos significativamente a intensidade relativa do pico de emissão do poço em relação ao do GaAs. Obtivemos interfaces da ordem de 2 a 3 monocamadas atômicas, ótimo resultado para um sistema CBE.

4.3. Referências Bibliográficas

- [1] F. Ishikawa, A. Hiramata and H. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 40 4B (2001) 2769.
- [2] Y.H. Kwon, W.G. Jeong, Y.H. Cho and B.D. Choe, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2379.
- [3] A. Rizzi and H. Luth, Appl. Phys. A-Matter. 75 (2002) 69
- [4] L. J. Mawst, A. Bhattacharya, J. Lopez, D. Botez, D. Z. Garbuzov, L. Demarco, J. C. Connolly, M. Jansen, F. Fang and R. F. Nabiev, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1532.
- [5] M. Mesrine, J. Massies, E. Vanelle, N. Grandjean and C. Deparis, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 3552.
- [6] T. Y. Seong, J. J. Yang, M. Y. Ryu, J. I. Song and P. W. Yu, J. Electr. Materials 27 (1998) 409.

- [7] J. Bettini, M. M. G. de Carvalho, M. A. Cotta and D. Ugarte, *Surf. Science* 540 (2003) 129.
- [8] R. Kúdela, M. Kucera, B. Olejnikova, P. Eliás, S. Hasenöhrl and J. Novák, *J. Cryst. Growth* 212 (2000) 21.
- [9] Y.-H. Kwon, W. G. Jeong, Y.-H. Cho and B.-D. Choe, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2379.
- [10] T. Nittono, S. Sugitani and F. Hyuga, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5387.
- [11] Q. Liu, S. Derksen, A. Linder, F. Scheffer, W. Prost and F. J. Tegude, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 1154.

- [12] S. H. Kwok, P. Y. Yu, K. Uchida and T. Arai, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 3630.
- [13] K. Uchida, T. Arai and K. Matsumoto, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 771.
- [14] F. E. G. Guimaraes, B. Elsner, R. Westphalen, B. Spangenberg, H. J. Geelen, P. Balk and K. Heime, *J. Cryst. Growth* 124 (1992) 576.
- [15] W. Prost, F. Scheffer, Q. Liu, A. Lindner, H. Lakner, I. Gyuro and F. J. Tegude, *J. Cryst. Growth* 146 (1995) 538.
- [16] C. Y. Tsai, M. Moser, C. Geng, V. Harle, T. Forner, P. Michler, A. Hangleier, F. Scholz, *J. Cryst. Growth* 145 (1994) 786.
- [17] R. Bhat, M. A. Koza, M. S. J. P. Brasil, R. E. Nahory, C. J. Palmstrom, B. J. Wilkens, *J. Cryst. Growth* 124 (1992) 576.
- [18] Q. Liu, S. Derksen, W. Prost, A. Linder and F. J. Tegude, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 306.
- [19] S. H. Kwok, P. Y. Yu, K. Uchida and T. Arai, *Appl. Phys. Letter* 71 (1997) 1110.
- [20] A. Y. Lew, C. H. Yan, C. W. Tu and E. T. Yu, *Appl. Phys. Letter* 67 (1995) 932.

Capítulo 5

Dispositivos e colaborações

5.1. Introdução

Neste capítulo, abordaremos o crescimento de dispositivos e colaborações com outros grupos de pesquisadores, tanto no escopo de crescimento de dispositivos, quanto fora dele.

Durante o desenvolvimento e estudo da camada de InGaP, crescemos vários tipos de dispositivos, como: transistor de efeito de campo (FET), célula solar, laser de dupla heteroestrutura com emissão em 9.800 Å, funcionando em temperatura ambiente (laser de InGaP/GaAs/InGaAs) e transistor bipolar de heterojunção (HBT). Para estes dois últimos dispositivos, mostraremos as suas evoluções, em função dos estudos e otimizações da camada de InGaP e interfaces. Na maioria dos casos, o processamento e a análise dos dispositivos foram realizados por outros grupos.

5.2. Laser de Dupla Heteroestrutura de InGaP/GaAs/InGaAs com emissão em 9800 Å

A figura 5.1 mostra um esquema da estrutura de crescimento do laser de dupla heteroestrutura (InGaP/GaAs/InGaAs). As estruturas laseres foram processadas e analisadas pelo grupo de óptica.

Como podemos observar, a estrutura laser possui diferentes interfaces, diferentes tipos e concentrações de dopagem. Para que o laser funcione em padrões comparáveis aos já existentes [1-4], é necessário que todas as camadas e suas interfaces estejam otimizadas. Portanto, através desta estrutura, podemos mostrar de forma aplicada, o desenvolvimento das camadas de InGaP e interfaces, demonstrado nos capítulos anteriores.

Um dos parâmetros de mérito, que mostra a qualidade de uma estrutura laser, é a corrente de transparência.

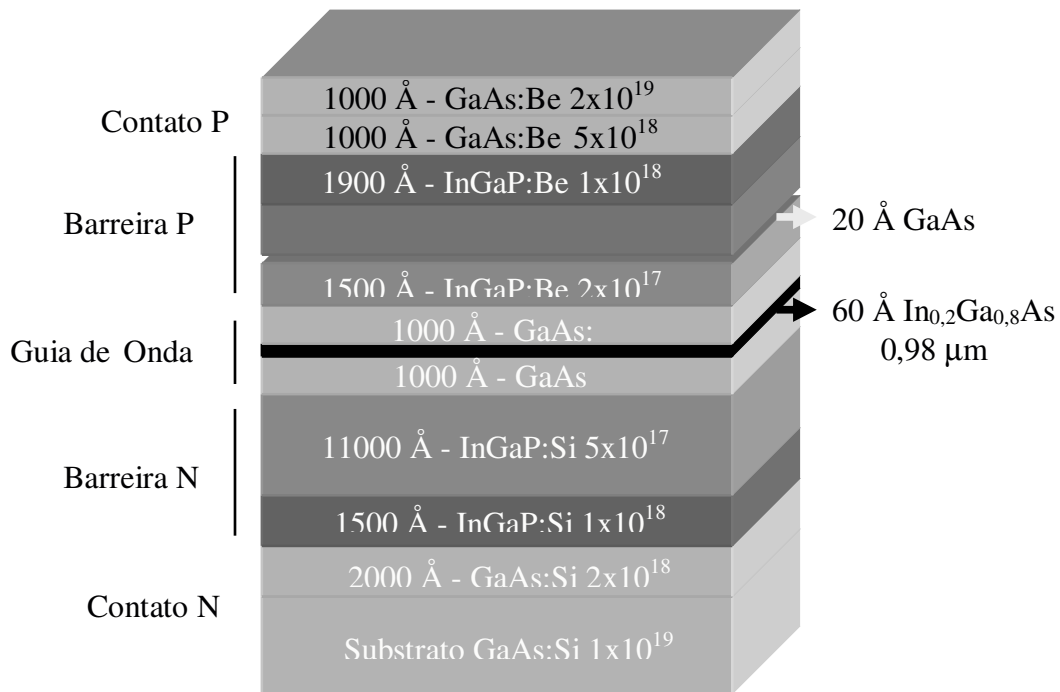


Figura 5.1. Estrutura esquemática de um laser de dupla estrutura.

A figura 5.2 mostra um típico resultado da corrente limiar, em função do inverso do comprimento da cavidade do laser.

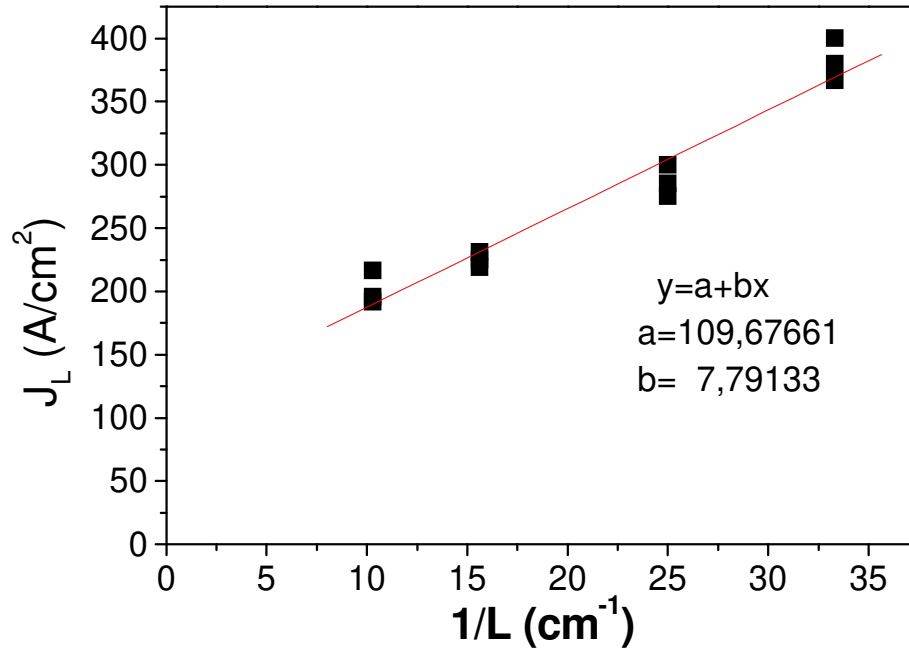


Figura 5.2. Corrente limiar do laser de InGaP/GaAs/InGaAs em função do inverso do comprimento da cavidade.

A corrente de transparência é obtida, extrapolando-se a corrente limiar para tamanho de cavidades infinitas, ou seja, no gráfico da figura 5.2 é a extrapolação da corrente limiar para o inverso do comprimento da cavidade igual a zero ($1/L=0$). Neste caso, a corrente de transparência é 109 A/cm^2 , valor comparável com os apresentados na literatura [1,3].

A figura 5.3 mostra a corrente de transparência, em função das otimizações obtidas para o InGaP, GaAs e suas interfaces.

Para os primeiros crescimentos, não houve emissão de luz do laser. Depois de otimizada a dopagem tipo P (Berílio), da camada de InGaP, obtivemos a emissão de luz, e a corrente de transparência obtida foi de 1200 A/cm^2 .

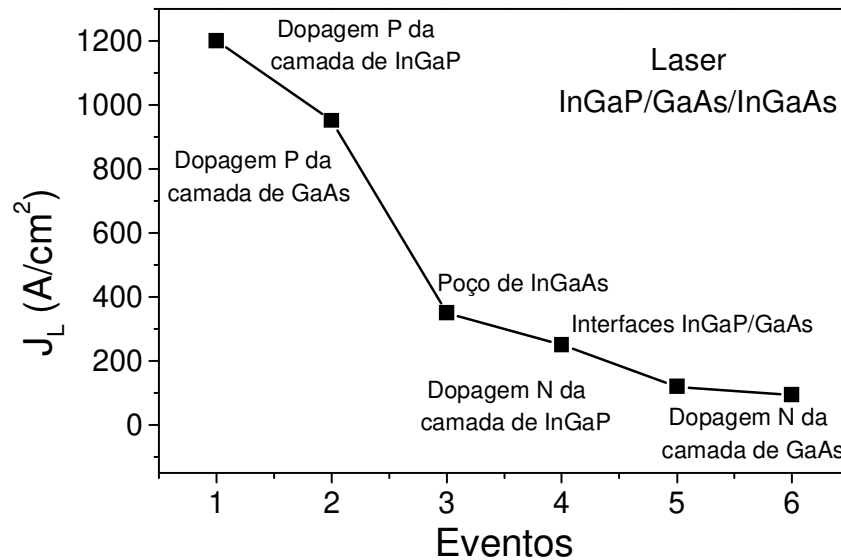


Figura 5.3. Corrente de transparência em função das otimizações obtidas para o InGaP, GaAs e suas interfaces.

Seguindo o mesmo raciocínio da camada P de InGaP, otimizamos a camada P de GaAs. Esta otimização baseia-se em evitar a formação de compostos de Be_3As_2 . Com esta otimização, a corrente de transparência foi reduzida para 950 A/cm^2 .

Aplicando os resultados obtidos (tempo de espera de exaustão para troca entre as fontes precursoras, etc.) para a otimização das interfaces, InGaP/GaAs e GaAs/InGaP, otimizamos o poço de InGaAs/GaAs e suas interfaces. O resultado foi um aumento de 50 vezes na intensidade de emissão do poço. Desta forma, reduzimos a corrente de transparência para 350 A/cm^2 . Concomitantemente, realizamos a otimização das interfaces da heterojunção InGaP/GaAs, e a corrente de transparência foi reduzida para 250 A/cm^2 .

Com a otimização da camada N (Silício) de InGaP, a corrente de transparência reduziu para 120 A/cm^2 . Seguindo o mesmo raciocínio da otimização da camada N de InGaP, ou seja, evitar a formação de compostos de CSi, otimizamos a camada N de GaAs. Desta maneira, obtivemos uma corrente de transparência de 94 A/cm^2 , semelhante aos resultados publicados na literatura [1]. A otimização da estrutura laser possibilitou estudos

relacionados ao desempenho e caracterização do mesmo. Estes estudos fizeram parte da tese de mestrado da aluna Lisandra Losada Pataro [5].

5.3. Transistor Bipolar de Heterojunção de InGaP/GaAs

A figura 5.4 mostra esquematicamente, a estrutura de crescimento de um transistor bipolar de heterojunção de InGaP/GaAs (Heterojunction Bipolar Transistor, HBT).

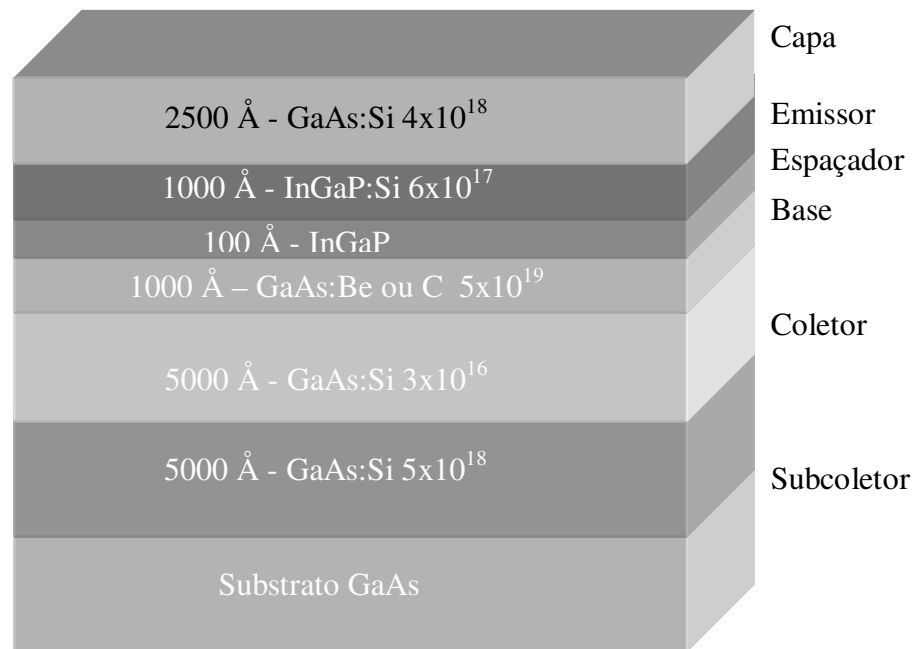


Figura 5.4. Estrutura esquemática do transistor bipolar de heterojunção (HBT) de InGaP/GaAs.

Novamente, como podemos observar, a estrutura HBT possui diferentes interfaces, diferentes tipos e concentrações de dopagem. Para que o HBT funcione em padrões comparáveis com os existentes [6-8], é necessário que todas as camadas e suas interfaces estejam otimizadas. Mais uma vez, mostramos, através dos resultados desta estrutura, a evolução das camadas de InGaP e interfaces..

O transistor bipolar de heterojunção é caracterizado por um gráfico de "Gummel". A figura 5.5 mostra um gráfico de "Gummel", onde temos a corrente do Coletor e da base em função da voltagem da base.

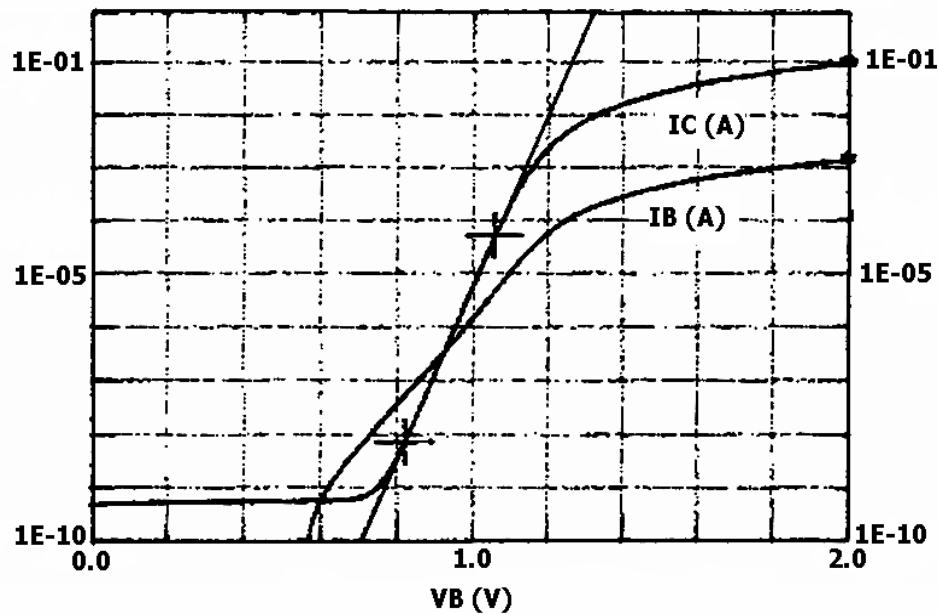


Figura 5.5. Gráfico Gummel de caracterização do transistor bipolar de heteronjunção de InGaP/GaAs.

Neste gráfico, existem vários parâmetros para caracterização do transistor, como um todo (ganho), ou em suas partes (fator de idealidade da base e do coletor). Um fator de mérito, obtido deste gráfico, é o ganho do transistor, definido como a corrente do coletor, dividida pela corrente da base, para um dado valor de voltagem da base. Geralmente utiliza-se 1,8 V para a voltagem da base.

A figura 5.6 mostra a evolução do ganho do transistor em função da otimização da camada de InGaP e GaAs e suas interfaces.

Para os primeiros crescimentos, o ganho do transistor foi menor que 1, ou seja, não houve ganho. Depois de otimizada a dopagem tipo P (Berílio) da camada P de GaAs, o ganho foi de 5.

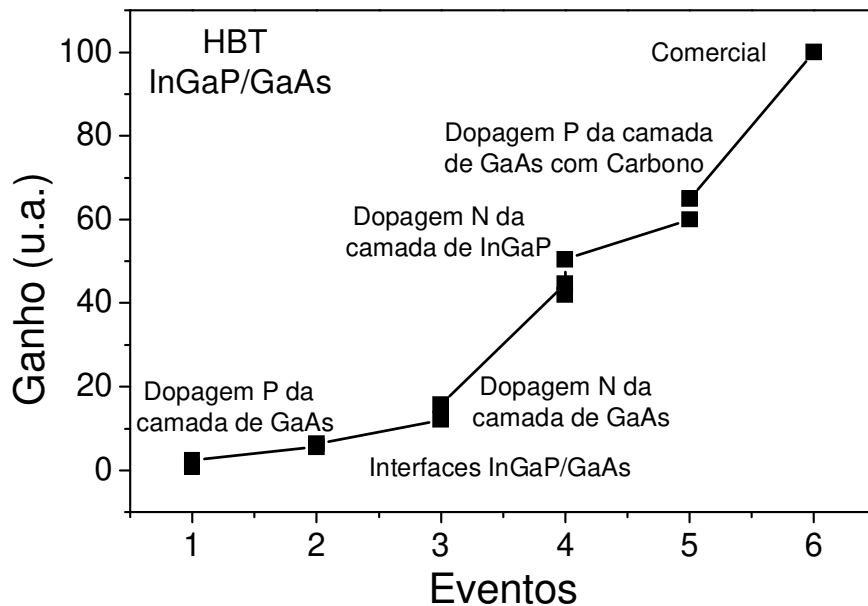


Figura 5.6. Ganho do transistor (HBT) em função das otimizações obtidas para a camada de InGaP e interfaces.

Com a otimização das interfaces da heterojunção InGaP/GaAs, o ganho aumentou para 10.

Com a otimização da camada N de GaAs, obtivemos um ganho de 15. Depois da otimização da camada N do InGaP, obtivemos um ganho de 45.

O crescimento do GaAs dopado com Berílio foi realizado em baixas temperaturas (para evitar a formação de Be_2As_3). Deste modo, o Carbono residual é incorporado principalmente no lugar do Ga, produzindo uma camada tipo N. Com a dopagem de Berílio (baixas dopagens), a camada torna-se compensada. Para resolver este problema, trocamos a dopagem com Berílio por Carbono, mudando a fonte do Ga de TEGa para TMGa. O resultado foi que o ganho aumentou para 65.

HBTs comerciais apresentam ganho em torno de 100. Nosso problema está na dopagem tipo N da camada de GaAs e InGaP. Quando crescemos o HBT em substrato de

GaAs dopado com Si $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ o ganho foi de 95, o qual é comparável com HBTs comerciais.

Os crescimentos dos HBTs produzidos em nosso CBE fizeram parte da tese de doutorado do aluno Ricardo Toshinori Yoshioka [9].

5.3. Outras colaborações

Foram realizados crescimentos de InGaP em substratos pré-gravados de GaAs, utilizados pela aluna Maria Priscila Pessanha de Castro, na sua tese de doutorado [10-12].

Crescimentos de poços quânticos de InGaP/GaAs que foram utilizados na tese de doutorado do aluno Edson Laureto. [13].

Crescimentos de camadas de InGaP/GaAs que foram utilizados na tese de doutorado do aluno Marcelo Assaoka Hayashi. [14, 12].

Camadas de InGaP tipo N e tipo P foram crescidas para o estudo de implantação de He, pelo pesquisador Yuri Danilov [15].

O estudo do InGaP ordenado ou não está sendo empregado na tese de doutorado do aluno José Roberto Bortoleto [16].

Crescimentos de camadas de InGaP ultrafinas utilizadas na dissertação de mestrado de Rogério Gelano [17].

Muitos outros crescimentos foram realizados, aqui destacamos apenas alguns como exemplos.

5.4. Referências Bibliográficas.

- [1] J. N. Barlageon, K. Y. Cheng and A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2960.
- [2] Y. Ohba, M. Ishikawa, H. Sugawara, M. Yamamoto and T. Nakanisi, J. Cryst. Growth 77 (1986) 374.
- [3] L. J. Mawst, A. Bhattacharya, M. Nesnidal, J. Lopez, J. A. Moris, P. Zory and D. Botez, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2901.

- [4] A. Bhattacharya, L. J. Mawst, S. Nayak, J. Li and T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2240.
- [5] Lisandra Losada Pataro. “Confinamento lateral de portadores e fótons e o comportamento espectral de laser de tres terminais”. Dissertação de Mestrado apresentada ao IFGW da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. Orientada pelo professor Newton Cesário Frateschi.
- [6] Y. K. Chen, R. Kapre, W. T. Tsang, A. Tate, D. A. Humphrey and L. Fan, J. Cryst. Growth 136 (1994) 221.
- [7] Y. Mourier, F. Pascal, S. G. Jarrix, C. Delseny and G. Lecoy, Semicond. Sci. Technol. 13 (1998) 1180.
- [8] C. R. Alberthy, F. Ren, S. J. Pearton, P. W. Wisk, D. A. Bohing, G. T. Muhr, A. C. Jones, M. Stalova and D. M. Kozuch, J. Cryst. Growth 136 (1994) 11.
- [9] Ricardo Toshinori Yoshioka. “Processo de Fabricação de HBT em Camadas de InGaP/GaAs”. Tese de Doutorado apresentada a FEEC da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. Orientada pelo professor Jacobus Willibrordus Swart.
- [10] Maria Priscila Pessanha de Castro. “Dispositivos Optoeletrônicos baseados no crescimento de InGaP em substratos pré-gravados”. Tese de Doutorado apresentada ao IFGW da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. Orientada pelo professor Newton Cesário Frateschi.
- [11] M. P. P de Castro, N. C. Frateschi, J. Bettini, C. A. Ribeiro and M. M. G de Carvalho, J. Cryst Growth 203 (1999) 317.
- [12] M. A. Hayashi, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. Bettini, M. M. G de Carvalho, S. L. Morelhão and S. P. Collins, J. Synchr. Radiat. 6: (1999) 29.
- [13] Edson Laureto. “Influência das interfaces sobre as propriedades óticas de poços quânticos de GaInP/GaAs”. Tese de Doutorado apresentada ao IFGW da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002 Orientada pelo professor Eliermes Arraes de Meneses.
- [14] Marcelo Assaoka Hayashi. “Difração múltipla de raios-x no estudo de ordenamento em ligas semicondutoras e defeitos em semicondutores implantados”. Tese de Doutorado

apresentada ao IFGW da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999 Orientada pelo professor Lisandro Pavie Cardoso.

[15] I. Danilov, J.P. de Souza, H Boudinov, J Bettini and M. M. G de Carvalho, J Appl. Phys. 92 (2002): 4261.

[16] J. R. R. Bortoleto, H. R. Gutierrez, M. A. Cotta, J. Bettini, L. P. Cardoso and M. M. G de Carvalho, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3523.

[17] Rogério Valentin Gelano. “Análise de camadas epitaxiais finas crescidas por CBE utilizando curvas de Rocking e varredura Reminger”. Dissertação de mestrado apresentada ao IFGW da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002 Orientada pelo professor Lisandro Pavie Cardoso.

Conclusões gerais

Com o propósito de estudar o InGaP casado com o GaAs, crescido por CBE, avaliamos as amostras crescidas sem dopagem intencional, dopada com Silício (tipo N), dopada com Berílio (tipo P) e as interfaces da heteroestrutura InGaP/GaAs, bem como o ordenamento na camada de InGaP.

Mostramos ser possível obter camadas de InGaP, crescidas por CBE, com boa cristalinidade e morfologia, e casadas com o parâmetro de rede do GaAs, e que a reprodutibilidade no nosso sistema é suficiente para comparar amostras crescidas em diferentes datas.

Para as amostras de InGaP, crescidas sem dopagem intencional, mostramos que o Carbono é o principal dopante residual no nosso sistema. Evidenciamos que a razão entre a quantidade de Carbono, incorporada em sítios doadores em relação à incorporada em sítios aceitadores, depende da temperatura de crescimento. Para baixas temperaturas de crescimento, ocorre um aumento da incorporação do carbono como aceitador.

Para as amostras sem dopagem intencional, conseguimos obter camadas de InGaP com boa cristalinidade e morfologia. As camadas de InGaP, dopadas intencionalmente com Silício (tipo N), apresentaram fortes indícios da formação de ligações e/ou nanocompostos de CSi, que causam uma sensível degradação da morfologia e cristalinidade. Para uma dopagem fixa de Si, a formação destes defeitos é reduzida com o aumento da temperatura de crescimento. Acreditamos que isto ocorre, devido à redução da incorporação do Carbono como aceitador, e consequente redução da formação dos defeitos de CSi. Mostramos que estes defeitos acontecem para o GaAs e acreditamos que sejam independentes do material.

Para a dopagem intencional com Berílio (tipo P), observamos que, para altas temperaturas de crescimento, ocorre a degradação da morfologia e cristalinidade. Mostramos que a formação de aglomerados de Be_3P_2 dentro das amostras é a causa, e que diminui com a redução da temperatura de crescimento, devido à redução da difusão superficial do Berílio.

Conclusões gerais

Com a compreensão dos processos envolvidos na dopagem intencional, conseguimos obter camadas de InGaP tipo N (Silício), com altas dopagens, boa mobilidade, razoável cristalinidade e morfologia. Crescemos também camadas de InGaP tipo P (Berílio), com alta dopagem, excelente mobilidade, boa cristalinidade e excelente morfologia.

Mostramos que o InGaP apresenta ordenamento em todas as temperaturas estudadas. O grau de ordenamento aumenta, quando a temperatura de crescimento aumenta e é considerável (~40%) para altas temperaturas de crescimento. Para baixas temperaturas de crescimento (~500°C), o ordenamento diminui, quando a razão V/III aumenta. Para altas temperaturas de crescimento (~560°C), o ordenamento aumenta, quando a razão V/III aumenta. Basicamente, estes fatos estão associados com a cobertura de P na superfície. O ordenamento diminui, quando há excesso ou falta de P na superfície, quanto maior o excesso ou a falta, maior a redução. Para altas temperaturas de crescimento, observamos uma clara relação entre estruturas elipsoidais da superfície de crescimento e as regiões ordenadas na amostra.

Os espectros de fotoluminescência dos primeiros crescimentos de poços quânticos mostraram, além dos picos de emissão do GaAs, apenas um pico de emissão com energia menor que a do GaAs. Evidenciamos que este pico de emissão provém de uma fina camada de InGaAsP rica em InAs, formada na interface InGaP/GaAs, quando a superfície do InGaP é exposta a um fluxo de AsH₃. Depois de estudarmos os parâmetros de crescimento que influenciam o poço, conseguimos crescer um poço com o pico de emissão, correspondente ao poço de GaAs calculado, e reduzimos sensivelmente a largura de linha à meia altura da fotoluminescência. Através de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, verificamos que as interfaces eram rugosas. Desenvolvemos um método baseado na colocação de uma camada de GaP na interface InGaP/GaAs, e sua exposição a um fluxo de AsH₃. Através deste método, conseguimos obter interfaces da ordem de 3 camadas atômicas, com baixa largura de linha e alta eficiência de emissão.

Mostramos que a compreensão dos processos físicos envolvidos no crescimento, e consequente otimização do InGaP e suas interfaces, nos diferentes tópicos abordados, foi

Conclusões gerais

fundamental para a obtenção de dispositivos. Por fim, mostramos que houve muitas colaborações com outros grupos de pesquisa, resultando em publicações internacionais, teses de mestrado e de doutorado.

Apêndice 1

A técnica CBE

A.1.1. Introdução

A técnica de crescimento epitaxial por feixe químico (CBE, Chemical Beam Epitaxy) [1-3] originou-se na tentativa de unir as vantagens de duas outras técnicas: MBE (Molecular Beam Epitaxy) [4] e MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) [5].

A técnica MOVPE utiliza-se de um fluxo de gás, contendo os precursores do crescimento, que flui em grande velocidade sobre um substrato aquecido, como mostra a figura A.1.1.

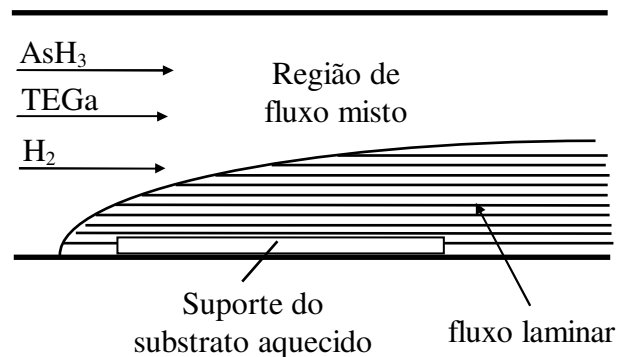


Figura A.1.1. Processo de crescimento em Metalorganic Vapor Phase Epitaxy.

Uma vantagem desta técnica, comparada à de MBE, é a simplicidade na troca das fontes precursoras, a comutação e o controle dos fluxos de gases. Uma dificuldade é a impossibilidade do monitoramento do crescimento em tempo real, devido à sua alta pressão de trabalho, durante o crescimento (1-760 torr). Além disso, utiliza grandes fluxos de gases extremamente perigosos e de difícil tratamento.

Na técnica MBE [6-8], o crescimento é realizado em alto vácuo, possibilitando o monitoramento do crescimento em tempo real. Os precursores do crescimento são evaporados de células de efusão (Knudsen [9]), colocadas diretamente na frente do

substrato, como mostra a figura A.1.2. O controle é realizado mediante a variação da temperatura na célula de efusão, tornando-o um sistema de resposta lenta, comparado ao MOVPE.

A técnica CBE usa uma câmara de MBE, hidretos como precursores do grupo V e vapores de organometálicos para o grupo III. Com isso, melhora-se o controle dos precursores e mantém-se a possibilidade de monitoramento em tempo real. Em geral, para os dopantes, utilizam-se células de efusão, para que a pressão na câmara seja mantida baixa durante o crescimento (em torno de 5×10^{-5} torr). Apesar de utilizar os mesmos precursores que o MOVPE [10-12], o CBE é menos poluente, devido à menor quantidade de gases usada e à sua maior eficiência na utilização dos materiais.

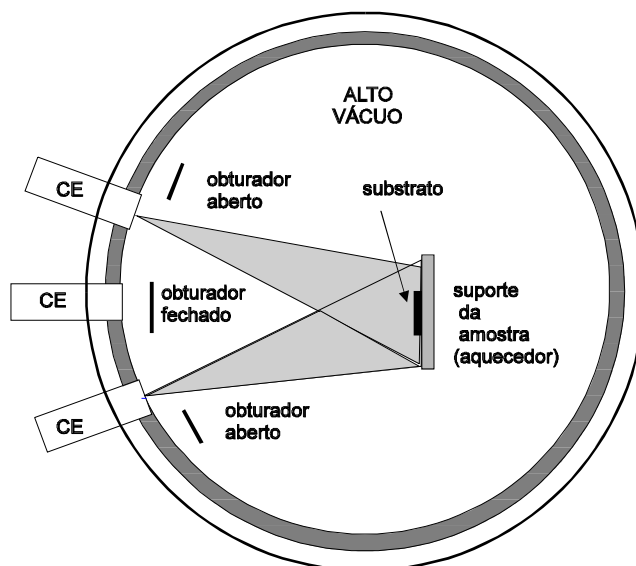


Figura A.1.2. Processo de crescimento em Molecular Beam Epitaxy.

A seguir, para a compreensão do nosso trabalho, descreveremos em maiores detalhes, as partes relevantes do sistema CBE. São elas: controle dos fluxos de gases, câmara de crescimento e controle da temperatura do substrato.

A.1.2. Controle dos fluxos de gases

Como precursores do grupo V são usados os gases Arsina (AsH_3) e Fosfina (PH_3). Eles passam por um controlador de pressão, que mantém a pressão na linha constante a 1 atm e, em seguida, através de um controlador de fluxo de massa com as seguintes características: fluxo máximo de 50 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute), controle de 1 a 100% do fluxo máximo e precisão de $\pm 0,5$ sccm.

Devido a sua estabilidade, antes de chegar à câmara de crescimento, os hidretos passam através de uma célula de alta temperatura, denominada craqueador de baixa pressão, onde são craqueados a aproximadamente 1050°C . A figura A.1.3 mostra esquematicamente uma linha de hidreto.

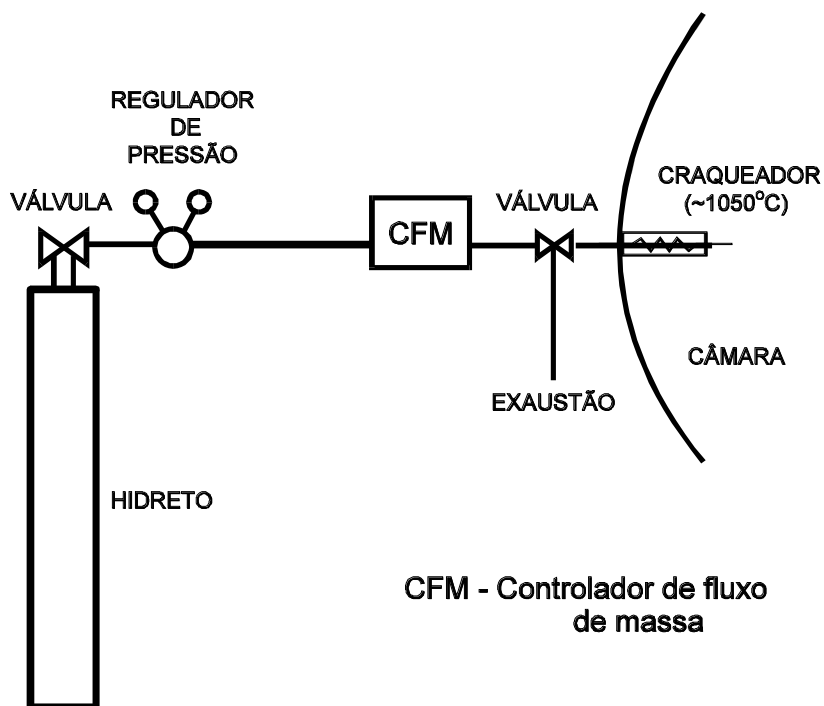
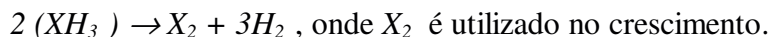


Figura A.1.3. Sistema de controle do fluxo dos hidretos

Neste processo, os hidretos são decompostos basicamente do seguinte modo:



A medida do fluxo da mistura é feita em porcentagem do valor do fluxo máximo.

Para os organometálicos, precursores do grupo III, são usados os vapores de Trietilgálio (TEGa) e Trimetilíndio (TMIn). O controle dos fluxos dos organometálicos é um pouco diferente dos hidretos. Devido às suas baixas pressões de vapor, para o nosso o fluxômetro de massa controladores não é possível realizar um controle direto. Para aumentar a pressão no fluxômetro de massa mistura-se Hidrogênio aos organometálicos.

Cada linha de organometálico possui um controle de pressão capacitivo (Baratron), que mantém a pressão da mistura H_2 + OM constante num valor pré-estabelecido (no nosso caso 30 torr).

As garrafas dos organometálicos são mantidas dentro de banhos térmicos, para que a temperatura das garrafas não varie, visto que suas pressões de vapor variam fortemente com a temperatura. A precisão no controle da temperatura do banho térmico é de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Utilizamos apenas um banho térmico à temperatura de 30°C para as garrafas de TMIn e TEGa. No caso de uma pequena variação da temperatura do banho térmico, o procedimento de utilizar apenas um banho térmico para as duas garrafas reduzirá a variação proporcional entre os dois gases (TEGa e TMIn).

Em seguida, a mistura de H_2 + OM passa através do controlador de fluxo de massa que possui as seguintes características: fluxo máximo de 20 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute), controle de 1 a 100% do fluxo máximo e precisão de $\pm 0,2$ sccm.

Os vapores organometálicos, antes de entrarem na câmara de crescimento, passam ainda por uma célula de aquecimento mantida a aproximadamente 100°C . A função desta célula é não deixar que se condensem na linha de chegada à câmara de crescimento. Neste caso, não necessitamos de um craqueador, pois o craqueamento total das moléculas de

organometálicos ocorre completamente a 300°C, e as temperaturas usuais do substrato no crescimento estão entre 450°C e 600°C. Portanto, a quebra das moléculas de organometálicos ocorre na superfície do substrato. A figura A.1.5 mostra esquematicamente uma linha de organometálico.

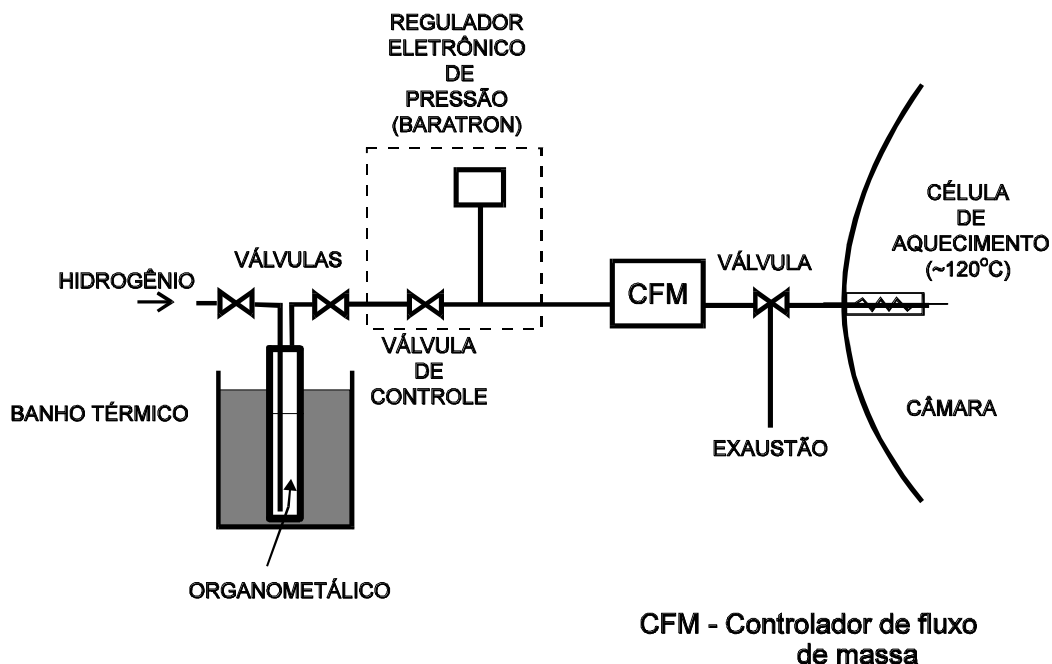


Figura A.1.4 - Sistema de controle do fluxo dos organometálicos.

Assim como para os hidretos, a medida do fluxo da mistura $H_2 + OM$ é feita em porcentagem do valor de fluxo máximo. Podemos, a partir do fluxo da mistura, calcular o fluxo real dos organometálicos. Por exemplo, no caso da mistura de TEGa + H_2 , temos:

$$\phi_{REAL} = P_{TEGA} \phi_M / P_M$$

ϕ_{REAL} = fluxo real de TEGa

P_{TEGA} = Pressão de vapor do TEGa na temperatura do banho (no nosso caso 30°C que corresponde a 9 torr)

ϕ_M = fluxo da mistura em sccm.

P_M = Pressão da mistura (no nosso caso 30 torr)

Então, para o fluxo de 3 sccm da mistura, o fluxo real de TEGa é 0,9 sccm. Este raciocínio também é válido para o TMIIn.

As válvulas de comutação de linhas permitem escolher o destino dos gases, tanto para os hidretos quanto para a mistura $H_2 + OM$, utilizados: câmara de crescimento ou exaustão.

A.1.3. Câmara de crescimento

Para os dopantes, são utilizadas fontes sólidas de Berílio (Be) e Silício (Si) e acondicionadas em células de Knudsen [9]. O fluxo de dopantes é controlado pela temperatura da célula.

A escolha de fonte sólida para o sistema aqui montado tem o seguinte motivo: dentro das dopagens normalmente utilizadas, o uso de fontes gasosas requer a diluição das mesmas com gás inerte, o que aumentaria a pressão da câmara e a dificuldade de bombeamento.

A figura A.1.5 mostra esquematicamente, uma câmara de crescimento utilizada no sistema CBE. As paredes internas da câmara de crescimento são protegidas por uma parede dupla e oca, denominada criopainel que, durante o crescimento, é mantida cheia de Nitrogênio líquido, evitando a dessorção de moléculas da parede da câmara.

A distância entre os injetores e o substrato é de aproximadamente 12 cm. Portanto, para manter um regime de fluxo molecular durante o crescimento, o livre caminho médio das moléculas do gás injetado precisa ser maior que 12 cm. Logo, uma pressão de 5×10^{-4} torr durante os crescimentos (para 5×10^{-4} torr e moléculas de 3 Å, o livre caminho médio é de aproximadamente 100 cm a 300 K) é mais que satisfatória sob este aspecto.

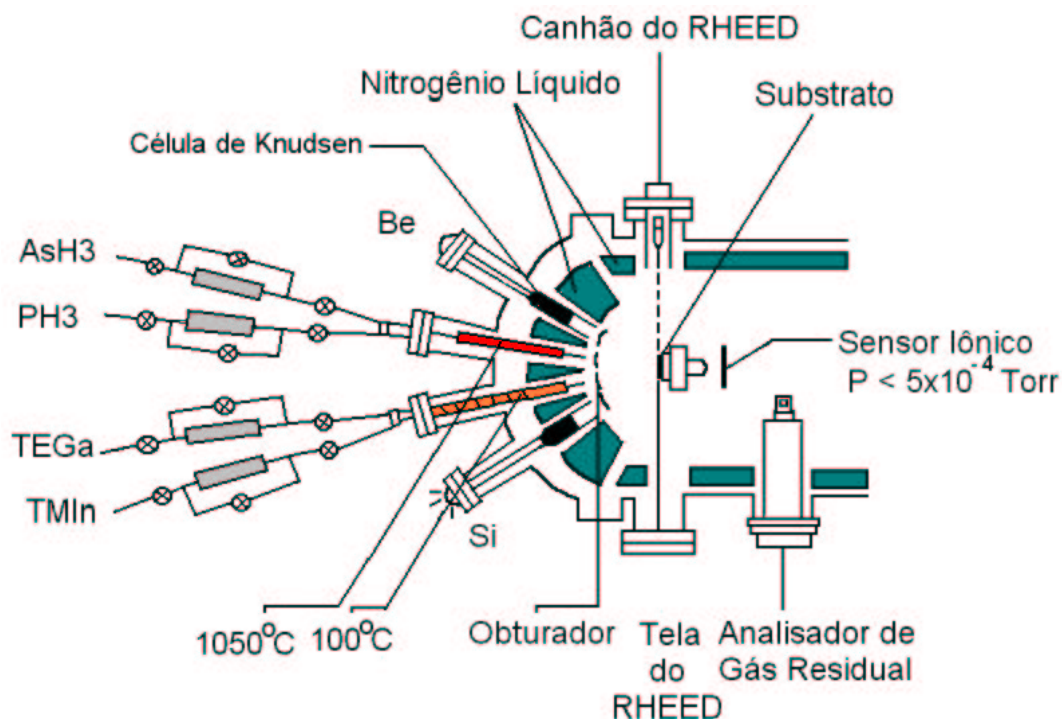


Figura A.1.5 - Desenho esquemático da câmara de crescimento.

Por ser uma técnica de crescimento em vácuo, a técnica CBE permite o uso de alguns processos de diagnósticos "*in situ*", tais como espectroscopia de massa, através de um espectrômetro de massa quadrupolar (QMS), e difração de elétrons rasantes de alta energia (RHEED).

O sistema possui ainda obturadores na frente de cada injetor, que possibilitam a interrupção do fluxo de gases e dopantes, permitindo a obtenção de melhores interfaces e um porta amostra que pode girar em torno de um eixo perpendicular à amostra para homogeneização do crescimento.

A.1.4 Controle da temperatura do substrato

A medida da temperatura de crescimento no sistema CBE é realizada por dois sistemas:

- (1) um termopar situado atrás do porta-amostra, mas que não o toca. O termopar não fornece a temperatura real do substrato, mas apenas dados que servem de referência para o monitoramento da temperatura de crescimento via computador,
- (2) dois pirômetros que medem a temperatura indiretamente através da medida da energia irradiada pelo objeto de interesse.

Cada pirômetro é composto de um sensor e um processador/indicador. O sensor é formado por um sistema ótico e um detetor infravermelho projetados para responder a uma determinada faixa de comprimento de onda. O processador/indicador processa o sinal e dá uma indicação da temperatura.

Os dois modelos de pirômetros que estamos utilizando, correspondem ao V-12C05 e 6-08C15, aos quais chamaremos de pirômetros A e B respectivamente.

O pirômetro A foi projetado e calibrado para medir temperaturas entre 450 e 1200°C, utilizando a banda de 0,91 a 0,97 μm , e o pirômetro B para temperaturas entre 350 a 800°C, utilizando a banda de 2,0 a 2,6 μm . A precisão de calibração dos pirômetros é de 0,75% da escala completa, isto é, 9°C e 6°C respectivamente.

O pirômetro A é calibrado frequentemente, usando a temperatura de fusão do InSb que é de 525°C.

O sistema CBE possui também um conjunto de quatro "racks", um micro 386 e uma interface que permitem o controle eletrônico de praticamente todo o sistema. Não são controladas eletronicamente operações como: abertura de cilindros de hidretos, organometálicos e Hidrogênio, e controle de pressão de Hidrogênio da linha dos organometálicos.

A.1.5 Referências Bibliográficas:

- [1] W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 51.

- [2] W. T. Tsang, From Chemical Vapor Epitaxy to Chemical Beam Epitaxy, J. Cryst. Growth 95 (1989) 121.
- [3] W.T. Tsang, J.Cryst. Growth, 105 (1990) 1.
- [4] W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1234.
- [5] H.M. Manasevit, Appl. Phys. Letters 12 (1968) 156.
- [6] W. T. Tsang, J. Cryst. Growth 95 (1989) 121.
- [7] AY.Cho, Thin Solid Films 100 (1983) 291.
- [8] W.T. Tsang, IEEE J. Quantum Electron (Oct. 1984).
- [9] M. Knudsen, Ann. Phys. 4 (1909) 999.
- [10] G.B. Stringfellow, in Semiconductor and Semimetals, 22A (Academic Press, NewYork), (1985) 209.
- [10] R.D. Dupuis, in Proc. Symp. on III- V Optoeletronic Epitaxy Device Related Process (1983) 175.
- [11] D.P. Dapkus, Ann. Rev. Mater Sci. 38 (1978) 73.

Apêndice 2

Métodos experimentais

A.2.1. O crescimento

Os substratos de Arseneto de Gálio (GaAs) utilizados em nossos crescimentos foram produzidos pela AXT (American Xtal Technology). Eles são semi-isolantes (não dopados), com orientação $100\pm 0.1^\circ$ e possuem aproximadamente 400 μm de espessura, com polimento em uma das faces.

Para cada crescimento, utilizamos pedaços de 15x15 mm^2 como substrato. O substrato é colado num porta-amstras de molibidênio, com Índio de grau de pureza 99,999 %. O porta-amstras é fixado num carrinho, na câmara de introdução, onde, após uma sequência de bombeamentos, é obtida uma pressão de 10^{-7} torr. A seguir, o carrinho é levado para a câmara de transferência, na qual o substrato permanece sob uma pressão de aproximadamente 10^{-10} torr até o momento do crescimento. Os procedimentos adotados no início de cada dia de crescimento são: início da circulação de Nitrogênio líquido no criopainel localizado no interior da câmara de crescimento. Após, fazemos a degasagem da célula de alta temperatura (craqueador de hidretos). Em seguida, verificamos e estabilizamos a temperatura da célula de aquecimento por onde passam os organometálicos. Então, procedemos a circulação e controle da pressão de Hidrogênio utilizado nas linhas dos organometálicos e verificamos os zeros dos fluxômetros de massa dos organometálicos e hidretos. Por fim, ajustamos o controle da temperatura do banho térmico dos organometálicos.

No momento do crescimento, o porta-amostra é transferido para a câmara de crescimento, por um manipulador magnético. Nesta câmara, é realizado um tratamento térmico no substrato de GaAs à temperatura de aproximadamente 590°C por 20 minutos e sob fluxo de 5 sccm de Arsina. Este tratamento tem a função de remover a camada de óxido da superfície do cristal, sem evaporação de Arsênio do substrato. Estas condições de

desoxidação foram estabelecidas anteriormente ao início deste trabalho através da observação do padrão RHEED.

Após a desoxidação, o cristal é mantido sob fluxo de Arsina, visando balancear a perda de Arsênio na superfície do substrato e impedir a sua degradação.

A seguir, crescemos uma camada de ajuste (*buffer layer*) de GaAs, com 3000 Å de espessura, para obtermos melhor superfície de crescimento. Sobre esta, realiza-se o crescimento do InGaP.

Para a medida da espessura, amostras de InGaP com aproximadamente 7x5 mm² tiveram suas superfícies parcialmente cobertas com fotorresiste. Em seguida, foram mergulhadas, num decapante químico (*etching*) de ácido clorídrico e ácido orto-fosfórico, na proporção 3:1, e deixadas imersas durante certo tempo, para se ter assegurado que toda a camada de InGaP não coberta foi totalmente removida. Este ataque químico é seletivo, ou seja, ataca o InGaP e não ataca o GaAs. Após a limpeza do fotorresiste com acetona e água D.I, mede-se a altura do degrau gerado pelo ataque químico com a utilização do sistema de medida de textura de superfície DEKTAK da Veeco. Esta altura é a espessura da camada de InGaP.

A.2.2. Caracterização elétrica da camada de InGaP por efeito Hall

Para a caracterização por efeito Hall (concentração de portadores, resistividade e mobilidade), corta-se a amostra de InGaP no formato de um quadrado de aproximadamente 5x5 mm² (geometria de van der Pauw) e, em cada canto, gruda-se, pela pressão de uma pinça, quatro pequenos pedaços (0,5x0,5 mm²) de Índio. Utilizamos índio puro para as amostras tipo N e com 2 % de zinco para as amostras tipo P. A seguir, a amostra é submetida a um aquecimento de 460°C, durante três minutos, sob fluxo de Nitrogênio seco. A finalidade deste aquecimento é a formação de um contato ôhmico com a camada crescida.

Depois de efetuado o tratamento térmico, cada contato é soldado com fio fino às trilhas de uma placa de circuito impresso, conforme mostra a figura A.2.1.

Esta peça é colocada entre os pólos de um eletroímã e perpendicularmente ao campo. Para as medidas de efeito Hall, foi utilizado o sistema montado no LPD-DFA-IFGW.

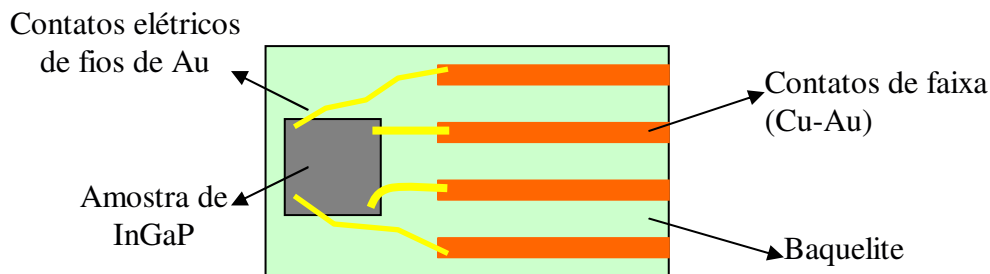


Figura A.2.1. *Desenho esquemático da montagem utilizada para as medidas elétricas por efeito Hall.*

A.2.3. Fotoluminescência a 2K e 77K

As medidas de fotoluminescência a 77 K foram efetuadas, utilizando o sistema existente no LPD-DFA-IFGW. As medidas a 2K foram realizadas, utilizando o sistema existente no grupo de propriedades ópticas (GPO-IFGW).

Basicamente, o sistema para as medidas compõe-se de um criostato, um espectrômetro, uma fotomultiplicadora, um eletrômetro, um conjunto de espelhos e lentes, um laser de Argônio e um microcomputador para controle e aquisição de dados.

Apresentamos, na figura A.2.2, o desenho esquemático do sistema utilizado. As amostras de InGaP são imersas em Hélio (2K) ou Nitrogênio líquido (77K), e o conjunto de espelhos e lentes permite direcionar o feixe de laser sobre a amostra e colimar a luz emitida na entrada do espectrômetro.

As amostras de InGaP são imersas em Nitrogênio líquido, para medidas a 77K, ou Hélio líquido, para medidas a 2K. O conjunto de espelhos e lentes permite direcionar o feixe de laser sobre a amostra e colimar a luz emitida na entrada do monocromador.

O sinal luminoso é detectado pela fotomultiplicadora e convertido em sinal elétrico que é recebido pelo eletrômetro. O microcomputador permite, com uso das interfaces, controlar o monocromador e coletar as medidas adquiridas pelo eletrômetro.

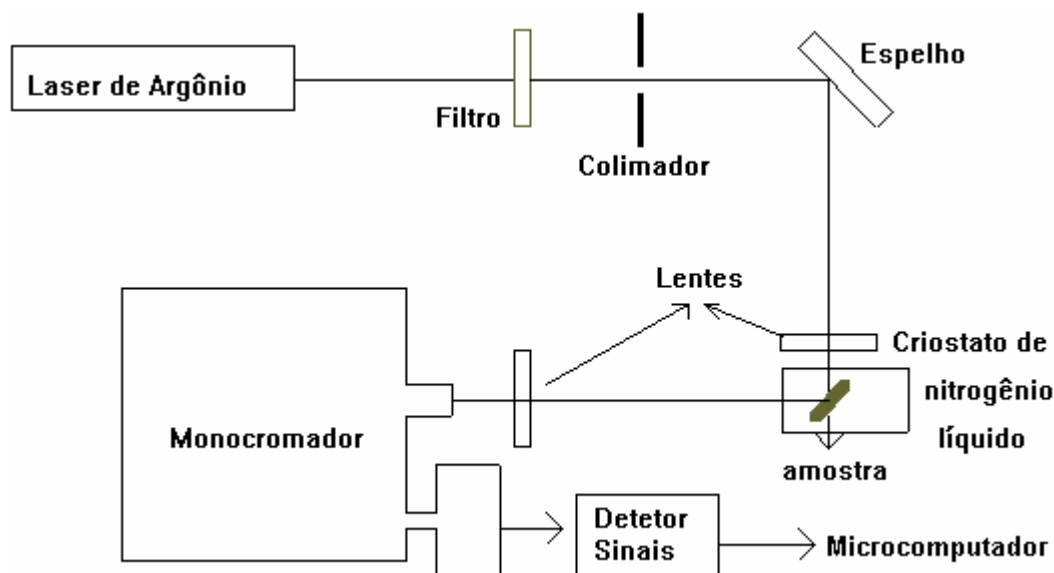


Figura A.2.2. Desenho esquemático do sistema utilizado para as medidas de fotoluminescência a 2K e 77K.

A.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS). O TEM utiliza a interação de um feixe de elétrons com o material a ser analisado.

No TEM, o canhão de elétrons gera um feixe de alta energia (>100 keV), o qual é direcionado por um sistema primário de lentes magnéticas (condensadoras). Este feixe de elétrons passa através de uma amostra preparada especialmente para esta medida, com espessura de algumas dezenas de nanômetros. Com um segundo sistema de lentes (objetiva, intermediárias e projetrizes) é possível obter uma imagem direta da amostra ou um padrão de difração dos elétrons transmitidos através dela.

A interação dos elétrons com a amostra gera uma gama de sinais secundários; alguns deles são mostrados na figura A.2.3. A combinação da alta energia dos elétrons (que tem uma implicação direta na resolução do equipamento) e a geração destes sinais secundários tornam possível a obtenção de informações sobre o material com resolução subnanométrica. Estas informações abrangem desde campos de tensão, defeitos, estrutura cristalina, composição química, etc. O microscópio usado na análise das nossas amostras foi um JEM 3010 URP 300 kV, do LME/LNLS.

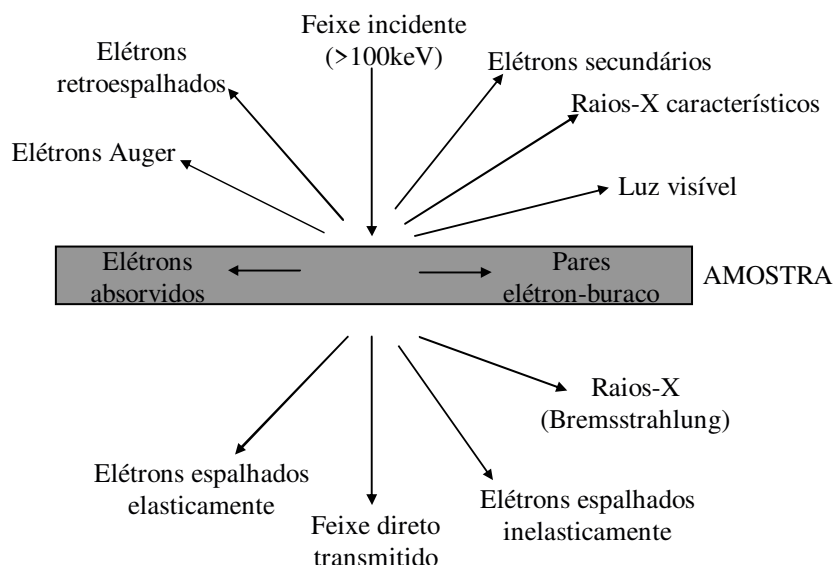


Figura A.2.3. Sinais secundários gerados quando o feixe de elétrons de alta energia interage com a amostra.

A preparação das amostras é um ponto muito crítico em um experimento de TEM. A espessura da amostra, no final do processo, deve ser de algumas dezenas de nanômetros. Cada sistema e/ou material requer um procedimento diferente de preparação. A escolha deste procedimento também depende do objetivo da medida, ou seja, que característica específica do sistema se quer estudar. O tempo de preparação pode levar até dois dias, dependendo da complexidade da amostra.

Nas nossas amostras, o objetivo foi observar principalmente a seção transversal (XTEM) das camadas crescidas epitaxialmente. O processo de preparação de amostras,

neste caso inclui duas etapas de polimento mecânico. Uma manual, até a amostra ficar com espessura entre 70-90 μm , e outra automática, no *dimpler*, até chegar a aproximadamente 15 μm de espessura [1]. A partir desse ponto, a redução da espessura deve ser realizada com um feixe de íons. Em particular, substratos III-V são frágeis, e toda a manipulação da amostra exige um extremo cuidado. Na etapa final da preparação, o ângulo de incidência do feixe de íons com relação à superfície da amostra foi de 10 graus, a voltagem de aceleração usada foi de 4 kV. A velocidade de rotação da amostra não foi uniforme, de tal modo a favorecer a incidência do feixe de íons perpendicularmente à linha de cola, paralela à superfície crescida da amostra [010], como apresenta a figura A.2.4. Estas condições foram escolhidas, para garantirem o desbaste uniforme da cola e do substrato.

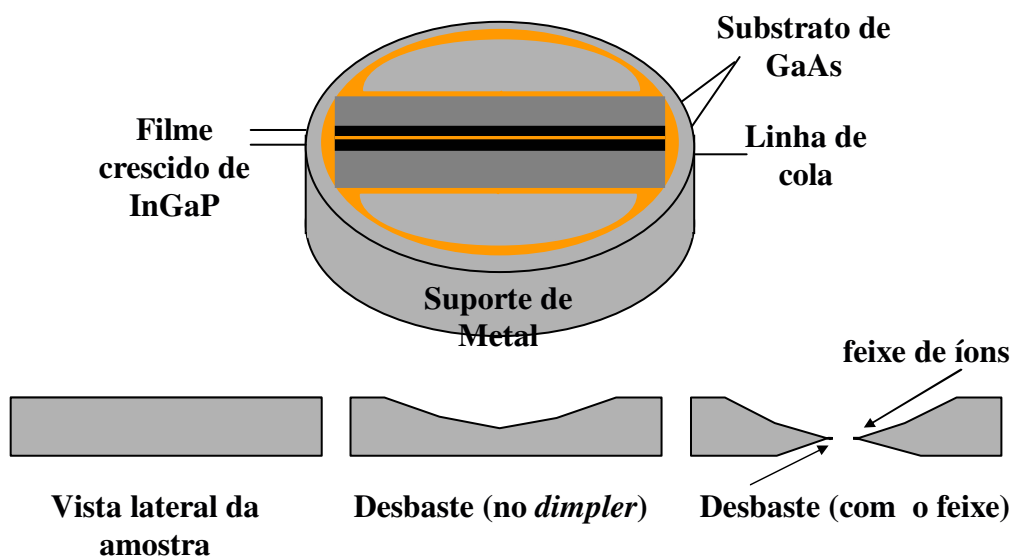


Figura A.2.4. Esquema mostrando a geometria da amostra preparada para XTEM.

Depois de preparada, a amostra é colocada no TEM. Muitos dos elétrons que atravessam o material, são espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos. A seção eficaz para o espalhamento elástico (tipo Rutherford) depende fortemente do número atômico Z e da espessura da amostra. Regiões com maior Z (maior massa) espalham mais elétrons do que as de menor Z . Por outro lado, como o livre caminho médio dos elétrons é constante

(quando Z é constante), regiões da amostra com maior espessura produzirão maior espalhamento elástico.

É possível aumentar o contraste de duas regiões da amostra, com diferentes massas e/ou espessuras, colocando uma fenda apropriada no plano focal (*back focal plane*) da lente objetiva, mostrado na figura A.2.5.

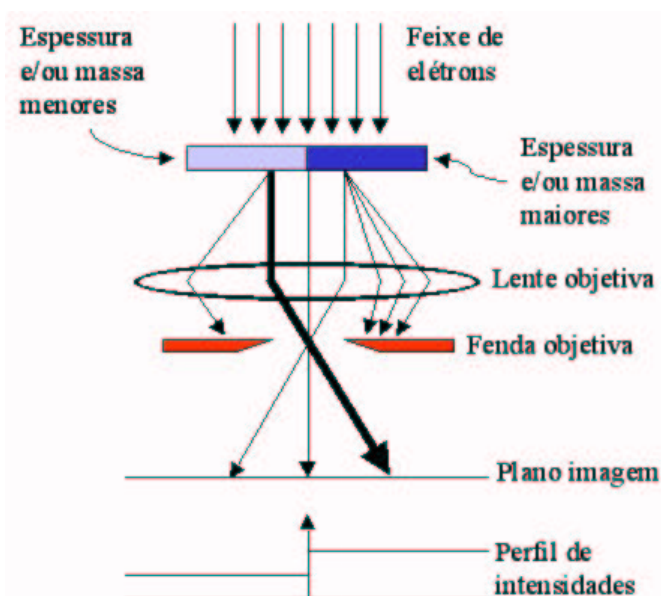


Figura A.2.5. Esquema mostrando os mecanismos de contraste de massa e espessura.

Desta maneira, as regiões mais escuras (menor intensidade) corresponderão às de maior massa (e/ou espessura). A intensidade dos feixes espalhados para ângulos maiores de 5° depende somente de Z . Se o raio da fenda objetiva for muito pequeno ($< 5^\circ$), outros efeitos tais como difração e elétrons espalhados inelasticamente, começam a ser relevantes, e a interpretação do contraste já não é tão evidente. Pode-se também aumentar o contraste na imagem, para obter informação das propriedades locais da amostra, selecionando-se o feixe direto ou um dos feixes difratados, para formar a imagem. Desta forma obtemos imagens de campo claro (BF, *Bright Field*) ou campo escuro (DF, *Dark Field*), como mostra a figura A.2.6.

Estas formas de operação do TEM são sensíveis não só a variações de massa, também a mudanças na rede cristalina. Particularmente as imagens DF são muito úteis na visualização de estruturas dependentes da rede cristalina (regiões ordenadas do InGaP).

Usualmente, o feixe incidente é inclinado de tal forma que os elétrons espalhados permaneçam no eixo principal (*Centered Dark-Field*). A amostra também pode ser inclinada de forma que só um determinado feixe difratado e o feixe principal sejam mais intensos (*Two-Beam condition*). A maneira como isto pode ser feito e os cuidados que devem ser tomados podem ser encontrados com detalhes na literatura especializada [2].

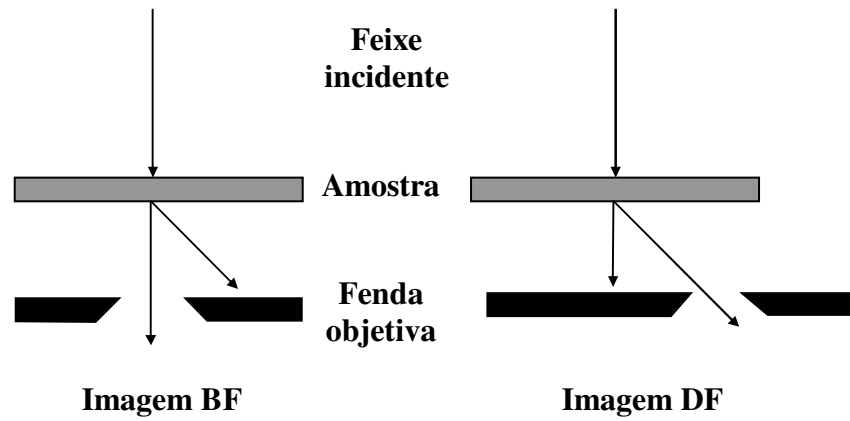


Figura A.2.6. Diferentes usos da fenda da lente objetiva, para selecionarem o feixe direto ou um dos feixes espalhados, formando imagens BF ou DF, respectivamente.

Outra forma de operação do TEM são as imagens de alta resolução. Elas podem ser explicadas, considerando o caráter ondulatório dos elétrons. A interação entre os átomos que compõem o material e os elétrons que passam pela amostra, causa uma mudança na fase dos elétrons, como veremos a seguir. Esta interação pode ser modelada por um potencial projetado (V_t):

$$V_t = \int_0^t V(x, y, z) dz \quad \text{onde } t \text{ é a espessura da amostra.}$$

Fazendo uma análise simples (não relativística), podemos relacionar o comprimento de onda dos elétrons no vácuo (λ) com a energia (E):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meE}}$$

Quando os elétrons estão no cristal, o comprimento de onda associado λ' é dado por:

$$\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2me(E + V(x, y, z))}}$$

E a mudança de fase é portanto:

$$d\phi = 2\pi \frac{dz}{\lambda'} - 2\pi \frac{dz}{\lambda} \longrightarrow d\phi = 2\pi \frac{dz}{\lambda} \left(\frac{\sqrt{E + V(x, y, z)}}{\sqrt{E}} - 1 \right)$$

$$d\phi = 2\pi \frac{dz}{\lambda} \left(\left(1 + \frac{V(x, y, z)}{E} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \longrightarrow d\phi \approx 2\pi \frac{dz}{\lambda} \frac{1}{2} \frac{V(x, y, z)}{E}$$

$$d\phi \approx \frac{\pi}{\lambda E} V(x, y, z) dz \longrightarrow d\phi \approx \sigma V(x, y, z) dz$$

$$\text{Integrando em } z : \quad d\phi \approx \sigma \int V(x, y, z) dz = \sigma V_t(x, y)$$

Um sistema ótico transforma um ponto-objeto da amostra (descrito por $f(x, y)$) num disco na imagem (figura A.2.7.a). A intensidade da imagem no ponto (x, y) pode ser descrita pela função $g(x, y)$, a qual tem um único valor para cada (x, y) [2].

$$g(r) = \int f(r') h(r - r') dr'$$

Onde $h(r - r')$ significa o quanto cada ponto da amostra contribui a cada ponto da imagem. Se a amostra é muito fina, os efeitos de absorção são desprezíveis, e a amplitude da função $f(x, y)$ estará linearmente relacionada com o potencial projetado [2]:

$$f(x, y) = 1 - i\sigma V_t(x, y)$$

A figura A.2.7 mostra o sistema ótico, os potenciais projetados pela interação com o feixe de elétrons para um cristal orientado e para um sólido amorfo.

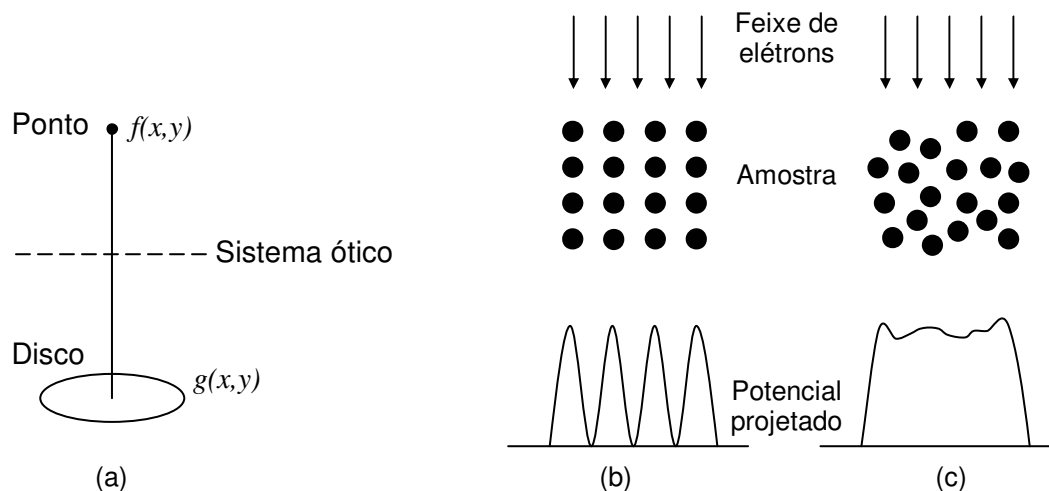


Figura A.2.7. (a) Um sistema ótico transforma um ponto-objeto da amostra (descrito por $f(x,y)$) num disco na imagem, descrito por $g(x,y)$. (b) e (c) mostram os potenciais projetados pela interação com o feixe de elétrons para um cristal orientado e para um sólido amorfo, respectivamente [3].

Através das imagens de alta resolução (HRTEM), podemos obter uma imagem direta da estrutura cristalina da amostra. Porém, uma interpretação correta da mesma só poderá ser feita, se a amostra estiver orientada com relação ao feixe de elétrons, de forma que a imagem seja formada pela projeção das colunas de átomos correspondentes a uma determinada direção cristalina (figura A.2.7b). Para uma amostra desorientada ou um amorfo, a projeção corresponde principalmente a uma imagem da rugosidade da amostra, pois a formação da imagem, neste caso, depende majoritariamente da espessura da amostra (figura A.2.7c).

A.2.5. Difração de Raios - X

As medidas de difração de Raio-X foram feitas no sistema de difratometria de duplo cristal existente no Laboratório de difração de R-X coordenado pelo do Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso no IFGW.

O sistema usado para as medidas compõe-se de um gerador de Raios-X, um cristal monocromador de GaAs (001) com boa perfeição cristalográfica que produz um feixe altamente colimado, com divergência angular da ordem de 8 segundos de arco, um detector, um colimador com fenda, um suporte para cristal (cabeça goniômetra), um motor de passo, que conectado ao micrômetro permite a rotação da amostra, e um microcomputador.

Apresentamos na figura A.2.8 um desenho esquemático do sistema.

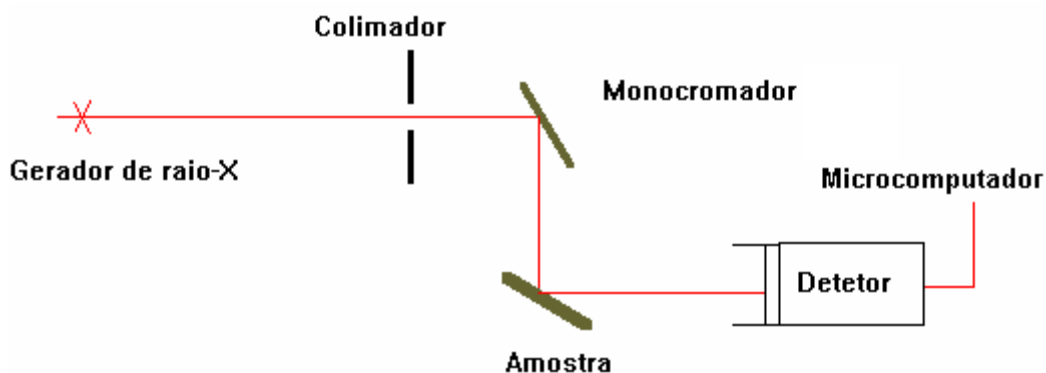


Figura A.2.8. Desenho esquemático do sistema de Raios-X utilizado.

A amostra é fixada no suporte, com uso de graxa de vácuo. O suporte permite girar a amostra em todas as direções, possibilitando otimizar o posicionamento da amostra, visando o aumento do sinal detectado.

O gerador de Raios-X opera com ânodo de cobre (Cu) e foi ajustado para 35 kv e 20 mA. Todas as medidas de difração foram efetuadas utilizando-se a linha $K\alpha_1$ (1,54056 Å) do cobre e a reflexão 400 do GaAs como referência.

O microcomputador permite, com uso das interfaces, controlar o difratômetro e coletar as medidas efetuadas. Através das medidas do ângulo de espalhamento, obtemos o descalamento relativo $\Delta a/a$, onde a é o parâmetro de rede da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ e Δa é a diferença entre este e o parâmetro de rede do GaAs. O valor de $\Delta a/a$ é dado pela equação:

$$\Delta a/a = -(\theta_{CI} - \theta_{CG}) \times \cotg \theta_{CI} \quad (\text{A.2.1})$$

onde:

θ_{CI} - o valor do ângulo de espalhamento da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, obtido a partir da curva de difração de Raio-X.

θ_{CG} - o valor do ângulo da camada de GaAs, 0,576377 radianos (tabelado).

Para exemplificarmos o procedimento, apresentamos, na figura A.2.9, a curva de difração de Raio-X de uma amostra de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$.

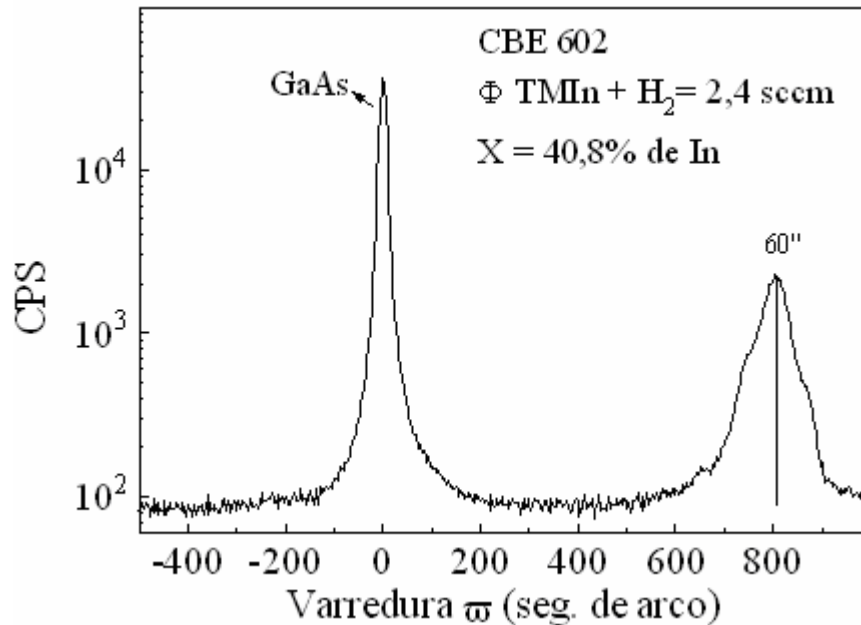


Figura A.2.9. Curva de difração de Raios-X de uma amostra de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$.

O pico de difração da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ está a 804 segundos de arco do pico da camada de GaAs, ou seja, $3,9 \times 10^{-3}$ radianos. Substituindo na equação (1), obtemos $\Delta a/a = -$

$5,9 \times 10^{-3}$. Como $\Delta a/a = (a_{CI} - a_{CG})/a_{CI}$, onde $a_{CG} = 5,6533 \text{ \AA}$ (parâmetro de rede do GaAs), obtemos o valor do parâmetro de rede perpendicular da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, $a_{CI} = 5,6199 \text{ \AA}$.

Todas as amostras de InGaP, apresentadas na tese, possuem um $\Delta a/a \leq \pm 5 \times 10^{-4}$.

A.2.6. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Nesta técnica de microscopia, a interação atômica entre uma ponta de prova situada na extremidade de uma alavanca e a superfície, é usada para mapear a topografia. O movimento de um elemento piezelétrico (PZT), onde a amostra está montada, muda a posição relativa ponta-superfície, de forma a manter uma força constante. A figura A.2.10 mostra um esquema geral da montagem e funcionamento do AFM.

De modo geral, para mapear a superfície de uma amostra, esta é fixada sobre o elemento piezelétrico (PZT), e a ponta de prova é aproximada. O PZT move a superfície em relação à ponta, por meio da varredura nas direções x e y . Em particular, o PZT move-se um número estabelecido de passos numa direção (direção de varredura rápida) e depois um passo na direção perpendicular (direção de varredura lenta), repetindo o procedimento, até completar a varredura de uma área quadrada da superfície.

O AFM pode funcionar em três modos diferentes de leitura da topografia: modo contato, não-contato (NC-AFM) e contato intermitente (*tapping mode*). No modo contato, durante a varredura rápida do PZT, a alavanca é defletida ao encontrar variações de altura na superfície, devido à mudança na força de interação (repulsiva) entre a ponta e a superfície. Por sua vez, a deflexão da alavanca varia a posição do laser sobre o fotodetector, gerando um sinal de erro que realimenta o movimento vertical do PZT (modo de força constante). O número de passos relativos a esse movimento é gravado então numa matriz que representa a superfície da amostra.

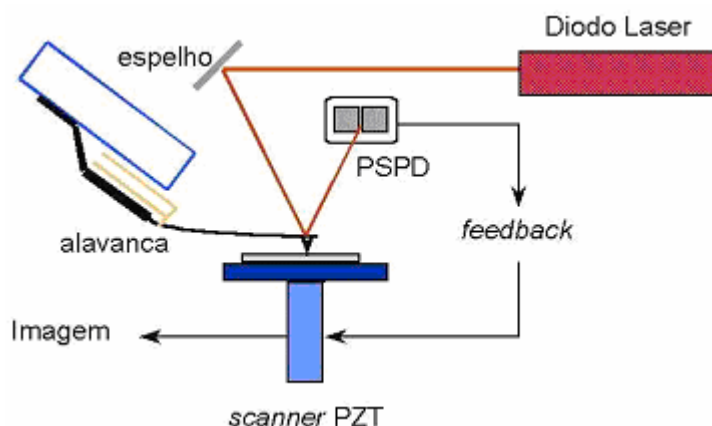


Figura A.2.10. Esquema geral do funcionamento do AFM. Mudanças na altura da alavanca, devido à topografia da superfície, produzem uma deflexão do laser, detectada por um foto-detector sensível à posição (PSPD).

No modo NC-AFM, a ponta vibra próxima à superfície, com a frequência de ressonância da alavanca. Neste caso, a topografia da superfície é adquirida através do mecanismo de realimentação, relacionando o sinal de erro gerado pela variação da amplitude de vibração (para uma frequência próxima à de ressonância da alavanca) e o movimento vertical do PZT. Neste caso, a força de interação entre a ponta e a alavanca é de tipo atrativo.

O *tapping mode* é similar ao NC-AFM, mas neste caso, a ponta fica mais perto da superfície. Durante a varredura, a ponta pode tocar a amostra, daí o nome de contato intermitente.

A topografia dos filmes foi adquirida com o microscópio de força atômica (modelo *Auto Probe CP* da *Thermomicroscopes*) do LPD-DFA-IFGW, operado em modo NC-AFM.

Os principais parâmetros que medimos das imagens de AFM foram a altura pico-vale, que é a diferença entre a altura máxima e a altura mínima entre pontos não consecutivos na imagem e a rugosidade média quadrática (R_{rms}), que é definida pela equação:

$$R_{rms} = \{ [\sum_{i=1}^N (h_i - h)^2] / (N-1) \}^{1/2} \quad ((A.2.2)$$

$$h = (1/N) \cdot (\sum_{n=1}^N h)$$

onde h é a altura média.

A.2.7. Referências Bibliográficas

- [1] Thin Foil Preparation for Electron Microscopy. P.J. Goodhew. *Practical Methods in Electron Microscopy*, Vol. 11. ed. by Audrey M. Glauert (Elsevier Amsterdam. 1985).
- [2] D.B. Williams and C.B. Carter. *"Transmission Electron Microscopy: a textbook for material science"*, Plenum Press, New York (1996).
- [3] Daniela Zanchet. *"Nanopartículas de Ouro Passivadas com Tiois: Caracterização Estrutural e Formação de Supercristais Auto-Organizados"*. (tese de doutorado apresentada ao IFGW, Campinas, 1999).