

**CRESCIMENTO EPITAXIAL DE  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$**   
**SOBRE GaAs PELA TÉCNICA DE**  
**EPITAXIA POR FEIXE QUÍMICO (CBE).**

**JEFFERSON BETTINI**

*Este exemplar corresponde à  
redação final da tese de mestrado  
defendida pelo aluno Jefferson Bettini  
e aprovada pela comissão julgadora.*

*Campinas, 12 de maio 1997*

*Manoel J. G. de Carvalho*

CRESCIMENTO EPITAXIAL DE  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  SOBRE GaAs PELA  
TÉCNICA DE EPITAXIA POR FEIXE QUÍMICO (CBE).

JEFFERSON BETTINI

ORIENTADOR

MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO

Tese apresentada ao Instituto de Física  
“Gleb Wataghin” da Universidade  
Estadual de Campinas, como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do  
título de Mestre em FÍSICA.

À DEUS JEOVÁ NOSSO PAI, À  
JESUS CRISTO NOSSO  
SALVADOR E SENHOR E AO  
ESPÍRITO SANTO NOSSO  
CONSOLADOR.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Mauro pela orientação, pela amizade, pela compreensão, pela liberdade que concede aos seus alunos para que possam pensar, opinar, acertar, errar e aprender;

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

À prof<sup>a</sup>. Mônica, pelo carinho, pela preocupação e pelas sugestões;

Ao prof. César por ter me ensinado a efetuar medidas de fotoluminescência e pelos diversos conselhos;

Ao prof. Márcio pelas análises SIMS;

Ao Lino por ter me ensinado a preparar os contatos nas amostras para efeito Hall e pelas medidas realizadas;

À prof<sup>a</sup>. Íris e ao Fábio por ter me ensinado a realizar as medidas de difração de Raio-X;

Ao prof. Jacobus, Thebano, Celso e Roberto pelas medidas de espessuras com uso do DEKTAK;

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

Ao Charles pela digitalização das figuras usadas nesta tese;

Ao CNPq e à TELEBRÁS pelo suporte financeiro;

Enfim, a tantos outros amigos que agora fazem parte de minha vida: Márcia, Totó, Cláudio, Júlio, Leonardo, Franco, Vinícius, Carlos, . . .

**Em especial**

**Aos meus pais pelo carinho e pela consideração**

**Aos meus irmãos Regiane e Welligton**

**Ao meu filho Thiago e a Márcia.**

## **RESUMO**

Apresentamos neste trabalho um estudo do crescimento epitaxial de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  sobre GaAs que tem por objetivo a obtenção do  $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{P}$ .

Em nosso trabalho, medimos a composição do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  e a taxa de crescimento em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  e a energia da banda proibida em função da composição. Este conjunto de medidas mostra um comportamento anômalo do material em torno do casamento com o GaAs. Atribuímos este comportamento ao efeito do ordenamento da liga.

Dentro das faixas estudadas, verificamos que a taxa de incorporação do Ga aumenta e que a taxa de incorporação do In diminui com o aumento da temperatura de crescimento e que a composição do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{PH}_3$  é praticamente constante.

Realizamos também crescimentos epitaxiais de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  sobre GaAs com dopagens intencionais de Silício (tipo N) e de Berílio (tipo P) em duas temperaturas de crescimento.

Para as dopagens com o Silício, verificamos que a concentração de portadores é proporcional à pressão de vapor deste elemento e que não há uma diferença significativa na taxa de incorporação do Silício para as duas temperaturas de crescimento.

Para as dopagens com o Berílio, verificamos que a concentração de portadores é proporcional à pressão de vapor deste elemento para valores menores que aproximadamente  $3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Vimos que para menor temperatura de crescimento ocorre um aumento da concentração de portadores e a cristalinidade da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  melhora. A análise destes resultados indica a formação de complexos de Berílio.

Por fim, iniciamos um estudo das interfaces  $\text{InGaP-GaAs}$ . A análise preliminar dos resultados experimentais mostra que o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$  melhora a qualidade das interfaces.

## **ABSTRACT**

We present here a study on the epitaxial growth of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  layers on GaAs aiming at the composition  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  which is lattice matched to GaAs.

In this work we evaluated the growth rate and composition of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  as a function of  $\text{TMIn}+\text{H}_2$  flow, as well as the variation of band-gap energy with layer composition. This set of results pointed out an anomalous behavior of this ternary material for compositions close to the lattice-matched ones which is attributed to an ordering effect in the alloy.

For the temperature range studied here we observed increasing Ga and decreasing In incorporation rates with growth temperature. Also, the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  composition does not depend on  $\text{PH}_3$  flow.

We have carried out intentional doping of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$  layers for two different growth temperatures. The dopant sources used were Si (n type) and Be (p type). For the Si-doped material, the carrier concentration is proportional to the Si vapor pressure and there is no significant difference in the Si incorporation rate for the two growth temperatures. For the Be-doped material, the carrier concentration is proportional to the Be vapor pressure only for values lower than  $\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . For lower growth temperatures we observe an increase in Be electrical activation as well as an improvement in the crystal quality of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  layer. These results indicate the formation of Be clusters at the higher temperatures used here.

We have also studied the quality of the  $\text{InGaP-GaAs}$  interfaces. A preliminary analysis has shown an improvement of these interfaces as a result of increasing  $\text{PH}_3$  flows.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivo .....	1
1.2 - A técnica CBE .....	2
1.2.1 - Controle de fluxos de gases.....	4
1.2.2 - Câmara de Crescimento.....	8
1.2.3. - Controle da temperatura do substrato.....	9

## CAPÍTULO 2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 - Crescimento.....	11
2.2 - Medida de espessura da camada crescida.....	13
2.2.1 - Ataque químico seletivo.....	13
2.2.2 - Substrato de coberto parcialmente por outro GaAs.....	14
2.3 - Caracterização elétrica da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ por efeito Hall.....	15
2.4 - Fotoluminescência a 77K.....	16
2.5 - Difração de Raio-X.....	17

## CAPÍTULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS : APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO

3.1 Variação da composição na camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ em função do fluxo de $\text{TMIn}+\text{H}_2$ .....	20
3.2 Variação da energia da banda proibida da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ em função da composição.....	32
3.3 Variação da taxa de crescimento da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ em função do fluxo de $\text{TMIn}+\text{H}_2$ e composição.....	41



3.4 Variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função da temperatura  
de crescimento.....48

3.5 Variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ .....52

3.6 Dopagens da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com Si (tipo N) e com Be (tipo P).....57

3.7 Análise das interfaces  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ -GaAs e GaAs- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .....68

**CAPÍTULO V - CONCLUSÕES** .....76

# CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.

## 1.1 - Objetivo.

Um material de grande interesse, tanto na microeletrônica quanto na optoeletrônica é a liga ternária  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , a qual tem o mesmo parâmetro de rede do GaAs com a seguinte composição  $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{P}$ , como mostra a figura 1.1, que doravante chamaremos de camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  casada com o GaAs.

Devido a seu “gap” direto de aproximadamente 1,96 eV a 300K, o  $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{P}$  é um excelente substituto para o AlGaAs<sup>[1]</sup> cujo crescimento epitaxial é dificultado pela eficiência do Alumínio em se ligar com o Oxigênio e com o Carbono.

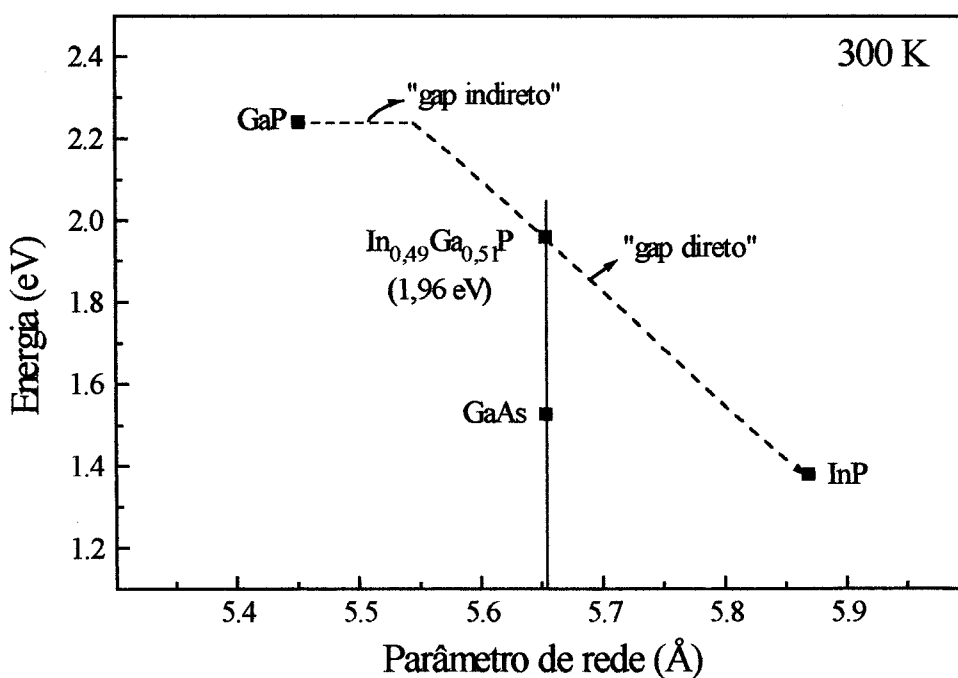


Figura 1.1 - Energia da banda proibida em função do parâmetro de rede de alguns materiais e a variação esperada da energia da banda proibida do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  desde o InP até o GaP. A linha tracejada é obtida a partir de cálculos teóricos<sup>[2]</sup>.

Além disso, o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  apresenta uma baixa densidade de níveis profundos<sup>[3]</sup> e descontinuidade de bandas (*band off set*) que favorecem a fabricação de transistores bipolares (HBT).

O objetivo principal deste trabalho é o crescimento, pela técnica CBE, e caracterização da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  casada com o GaAs não dopada, dopada com Si (tipo N) e dopada com Be (tipo P) para a aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Portanto, uma questão que precisa ser respondida ao longo do trabalho, é como varia a composição e a qualidade da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função dos parâmetros de crescimento. 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.

## 1.2- A técnica CBE.

A técnica de crescimento epitaxial por feixe químico - CBE - originou-se na tentativa de unir as vantagens de duas técnicas : MBE ( Molecular Beam Epitaxy ) e MOVPE ( Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ).

A técnica MOVPE se utiliza de um fluxo de gás, contendo os precursores do crescimento, que flui em grande velocidade sobre um substrato aquecido, como mostra a figura 1.2.

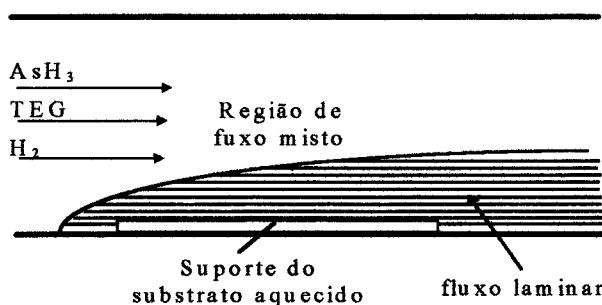


Figura 1.2 - Processo de crescimento em MOVPE

A vantagem desta técnica, comparada à de MBE, é a simplicidade na comutação e controle dos fluxos de gases.

Uma dificuldade é a impossibilidade do monitoramento do crescimento em tempo real devido a sua alta pressão de trabalho durante o crescimento (1-760 torr).

Na técnica MBE o crescimento é realizado em alto vácuo, o que possibilita o monitoramento do crescimento em tempo real. Os precursores do crescimento são evaporados de células de efusão (Knudsen) colocadas diretamente na frente do substrato, como mostra a figura 1.3. O controle é realizado mediante a variação da temperatura na célula de efusão, o que o torna um sistema de resposta lenta, comparado ao MOCVD.

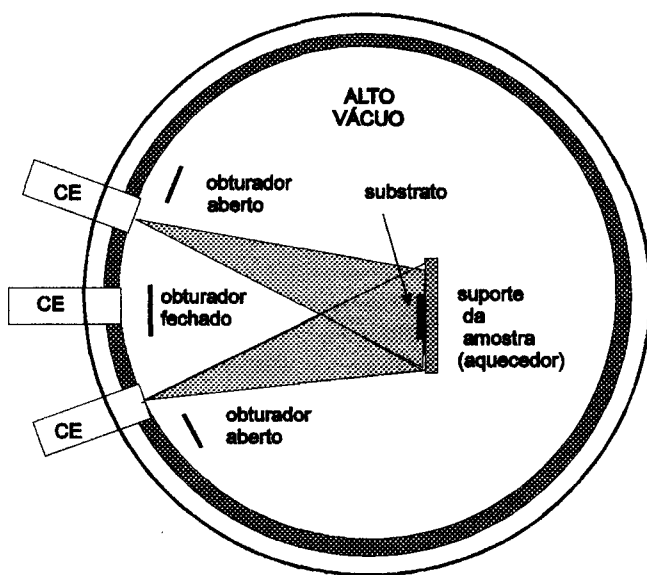


Figura 1.3 - Processo de crescimento em MBE

A técnica CBE usa uma câmara de MBE <sup>[4, 5]</sup> e gases: 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, utiliza-se células de efusão para que a pressão na câmara seja mantida baixa.

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.

### 1.2.1 - Controle dos fluxos de gases.

Como precursores do grupo V são usados a Arsina ( $\text{AsH}_3$ ) e a Fosfina ( $\text{PH}_3$ ). Eles passam por um controlador de pressão, que mantém a pressão na linha 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, onde são craqueados a aproximadamente  $1050^\circ\text{C}$ . A figura 1.4 mostra esquematicamente uma linha de hidreto. Neste processo, os hidretos se decompõem basicamente do seguinte modo:

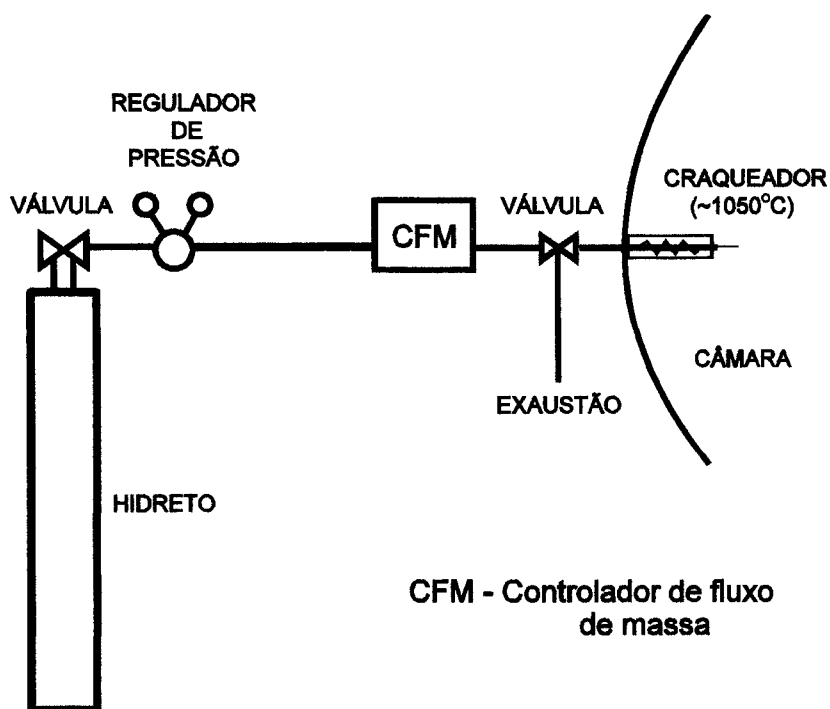
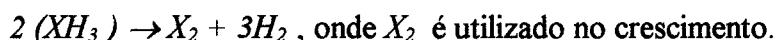


Figura 1.4 - Sistema de controle do fluxo dos hidretos

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

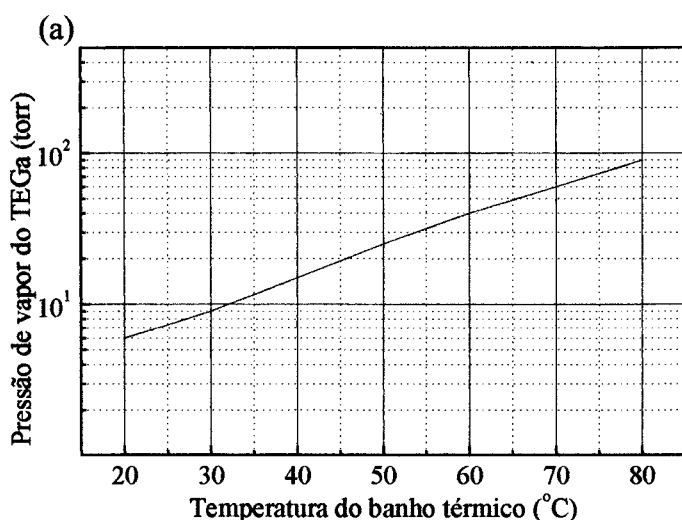
Para os organometálicos, precursores do grupo III, são usados os vapores de Trietilgálio (TEGa) e Trimetilíndio (TMIn).

O controle dos fluxos dos organometálicos é um pouco diferente dos hidretos. Devido às suas baixas pressões de vapor, não é possível realizar um controle direto com o fluxômetro de massa. O que se faz para aumentar a pressão no fluxômetro de massa é misturar 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, como mostra a figura 1.5. A precisão no controle da temperatura do banho térmico é de  $\pm 0,1^\circ C$ .

Numa primeira etapa utilizamos a temperatura de  $40^\circ C$  para o banho térmico da garrafa de TMIn e a temperatura  $30^\circ C$  para o banho térmico da garrafa de TEGa, depois numa segunda etapa utilizamos apenas um banho térmico à temperatura de  $30^\circ C$ . O motivo desta mudança será explicado posteriormente.



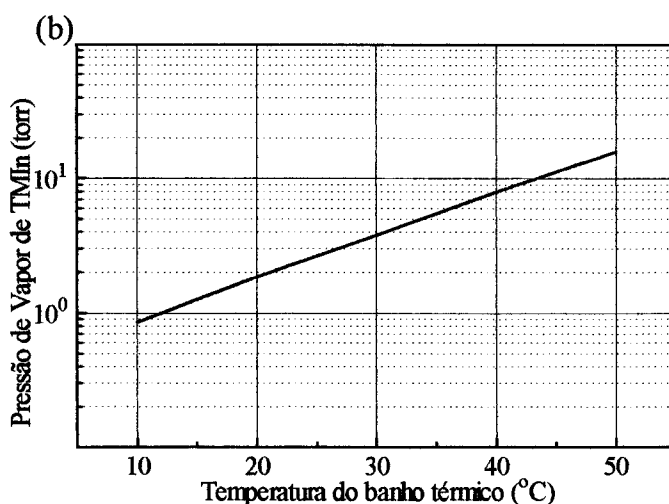


Figura 1.5 - Variação da pressão de vapor dos organometálicos, TEGa (a) e TMIn (b), em função da temperatura do banho térmico.

A mistura então 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 por uma célula de aquecimento a aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$ , cuja função 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 a  $300^{\circ}\text{C}$  e as temperaturas usuais do substrato no crescimento estão entre  $450^{\circ}\text{C}$  e  $600^{\circ}\text{C}$ . Portanto, a quebra das moléculas de organometálicos ocorre na superfície do substrato. A Figura 1.6 mostra esquematicamente uma linha de organometálico.

Assim como para os hidretos, a medida do fluxo da mistura  $\text{H}_2 + \text{OM}$  é feito 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 +  $\text{H}_2$ , temos:

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

$\phi_{REAL}$  = 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)

$\phi_M$  = 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. Contudo, trabalharemos com o fluxo da mistura em sccm para os dois organometálicos.

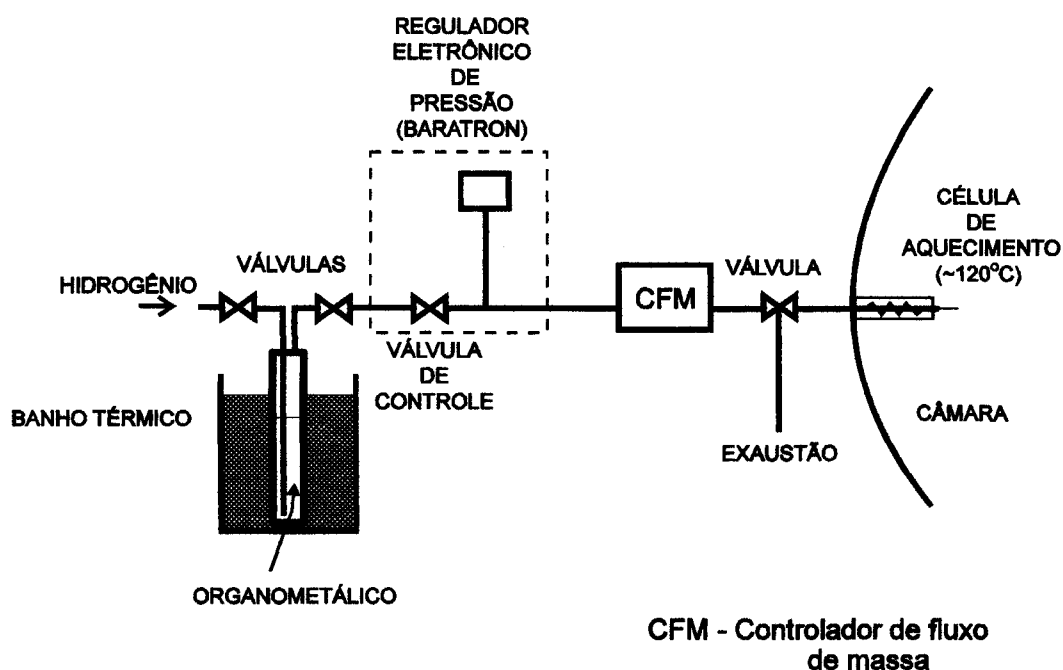


Figura 1.6 - Sistema de controle do fluxo dos organometálicos

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.

Para os dopantes são utilizadas fontes sólidas de Berílio (Be) e Silício (Si) e acondicionadas em células de Knudsen. 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.

### 1.2.2 - Câmara de crescimento.

A figura 1.7 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.

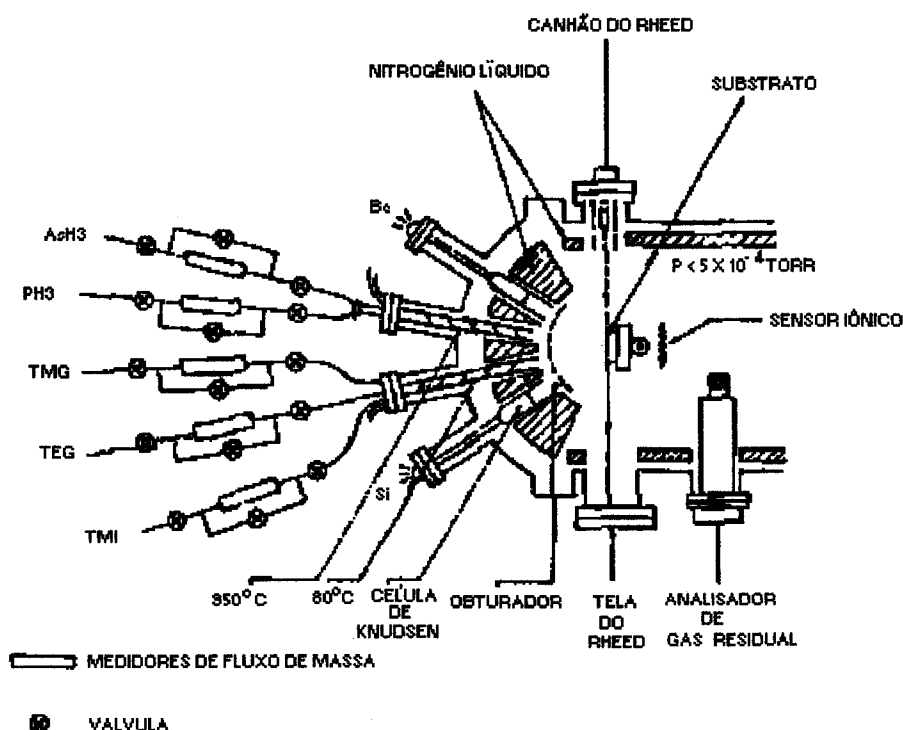


Figura 1.7 - Desenho esquemático da câmara de crescimento.

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 menor do que  $10^{-4}$  torr durante os crescimentos (para  $10^{-4}$  torr e moléculas de

3 Å, o livre caminho médio é de aproximadamente 100 cm a 300 K) é satisfatória sob este aspecto.

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 possibilita 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 homogenização do crescimento.

### 1.2.3 - 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 infravermelho irradiada pelo objeto de interesse.

Cada pirômetro, cujo desenho esquemático apresentamos na figura 1.8, compõe-se de um sensor e um processador/indicador.

O sensor é formado por um sistema ótico e um detetor infravermelho que são projetados para responder 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  $\mu\text{m}$  e o pirômetro B para temperaturas entre 350 a 800°C utilizando a banda de 2,0 a 2,6  $\mu\text{m}$ . A precisão de calibração dos pirômetros é de 0,75% da escala completa, isto é, 9°C e 6°C respectivamente.

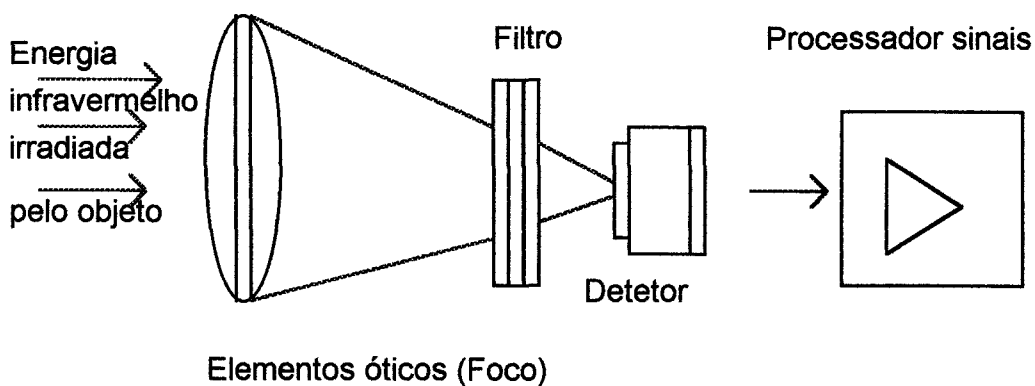


Figura 1.8- Desenho esquemático das partes constituintes de um pirômetro.

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 controlados eletronicamente operações tais como: abertura de cilindros de hidretos, organometálicos e Hidrogênio, e controle de pressão de Hidrogênio da linha dos organometálicos.

### **Referências Bibliográficas:**

- 1 - W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. 48, 51 (1986).
- 2 - R. J. Nelson and N. Holanyak, Jr., J. Phys. Chem. Solids 37, 629 (1976).
- 3 - M. Razeghi, F. Omnes, M. Defour, Ph. Maurel, P. Bove, Y. J. Chan and D. Pavlidis, Semicond. Sci. Techonol. 5, 274 (1990).
- 4 - W. T. Tsang, From Chemical Vapor Epitaxy to Chemical Beam Epitaxy, J. Cryst. Growth 95, 121 (1989).
- 5 - W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. 45, 1234 (1984).

## **CAPÍTULO 2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS.**

### **2.1 - 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 microns de espessura com polimento em uma das faces.

Para cada crescimento utilizamos  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  de substrato. Ele é colado com Índio de grau de pureza 99,999 % num porta-amostras de molibidênio. O porta-amostras 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, onde 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:

- a) início da circulação de Nitrogênio líquido no criopainel localizado no interior da câmara de crescimento;
- b) degasagem da “célula de alta temperatura” (craqueador de hidretos);
- c) verificação e estabilização da temperatura da " célula de aquecimento " por onde passam os organometálicos;
- d) circulação e controle da pressão de Hidrogênio que é utilizado nas linhas dos organometálicos;
- e) verificação dos zeros dos fluxômetros de massa dos organometálicos e hidretos;
- f) ajuste do 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. Em seguida, é realizado um tratamento térmico no substrato de GaAs à temperatura de aproximadamente  $590^\circ\text{C}$  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 pelo substrato e impedir a degradação da superfície.

A seguir, crescemos uma camada tampão (*buffer layer*) de GaAs com 3000 Å de espessura para obtermos uma melhor superfície de crescimento e sobre esta, uma camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . A figura 2.1 mostra esquematicamente as camadas crescidas em uma amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Foram realizados vários crescimentos em diferentes condições, obtendo-se camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com várias composições e espessuras variando entre 0,5  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ .

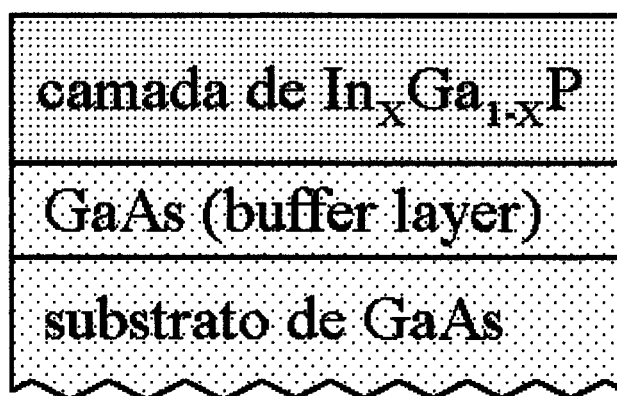


Figura 2.1 - Esquema das camadas crescidas na amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Durante os crescimentos, um computador foi utilizado para controlar automaticamente os fluxos dos hidretos e organometálicos, as temperaturas das células de baixa temperatura, de alta temperatura, de Berílio e de Silício, a abertura e fechamento dos bloqueadores de todas as células, a abertura e fechamento das válvulas dos hidretos e organometálicos, e a sequência e o intervalo de tempo entre cada passo. As temperaturas de crescimento foram controladas via computador visando manter constante a temperatura do forno lida no pirômetro "A".

## 2.2 - Medida de espessura da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Para a medida de espessura da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  utilizamos dois métodos:

### 2.2.1 - Ataque químico seletivo.

Amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com aproximadamente  $7 \times 5 \text{ mm}^2$  tiveram suas superfícies parcialmente cobertas com “foto-resiste”. Em seguida, foram mergulhadas num decapante químico (*etching*) de ácido clorídrico e ácido orto-fosfórico (na proporção 3:1) e deixadas imersas durante 5 minutos para se ter assegurado que toda a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  não coberta, foi removida. Este ataque químico é seletivo, ou seja, ataca a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  e não ataca a camada de GaAs. Após a limpeza do foto-resiste com acetona e água D.I., mede-se a altura do degrau gerado pelo ataque químico. A figura 2.2 mostra esquematicamente o degrau gerado na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  pelo ataque químico. A medida da altura do degrau é realizada com a utilização do sistema de medida de textura de superfície DEKTAK da Veeco.

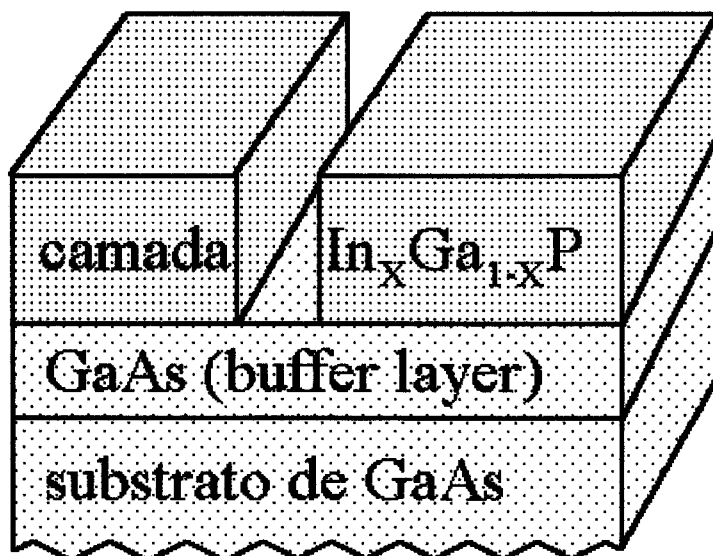


Figura 2.2 - Degrau gerado na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  pelo ataque químico.

### 2.2.2 - Substrato de GaAs coberto parcialmente por outro substrato de GaAs

Neste processo um cristal de GaAs com aproximadamente  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  é coberto parcialmente por um outro cristal de GaAs. Uma extremidade deste cristal de cobertura está colado com Índio em um outro cristal de GaAs com aproximadamente  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , conforme desenho da figura 2.3.

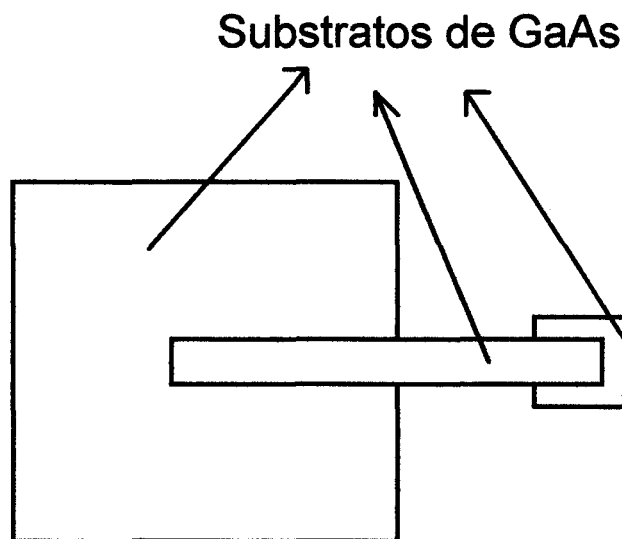


Figura 2.3 - Substrato de GaAs com cobertura parcial através do uso de outro pedaço de GaAs.

O conjunto é colado com Índio no porta-amostra a uma distância aproximada de 5 mm do substrato principal (sem cobertura). O crescimento é efetuado simultaneamente sobre os dois substratos ( com e sem cobertura ).

Após a retirada da cobertura, a altura do degrau formado é medida com o uso do DEKTAK.

Neste caso a espessura da camada “buffer” tem de ser descontada da espessura medida.

Em muitos crescimentos, os dois métodos foram usados simultaneamente. Os valores obtidos para a espessura das camadas crescidas são iguais dentro da precisão das medidas ( $\pm 2 \%$ ).

## **2.3 - Caracterização elétrica da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ por efeito Hall.**

Para a caracterização por efeito Hall (concentração de portadores, resistividade e mobilidade), corta-se a amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  no formato de um quadrado de aproximadamente  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  (geometria de van der Pauw) e, em cada canto, gruda-se pela pressão de uma pinça quatro pequenos pedaços ( $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ ) de Índio. 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  $460^\circ\text{C}$ , sob fluxo de Nitrogênio seco, durante três minutos. A finalidade deste aquecimento é a formação de um contato ôhmico com a camada crescida<sup>[1]</sup>.

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 2.4.

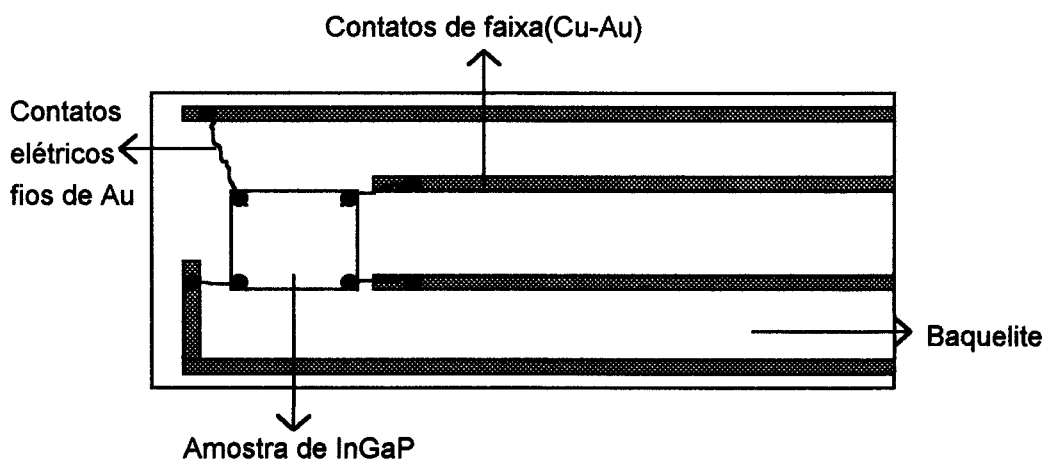


Figura 2.4 - Desenho esquemático da montagem utilizada para as medidas elétricas por efeito Hall.

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 laboratório 94 do LPD-IFGW, cuja descrição pormenorizada está publicada <sup>[2]</sup>.



## 2.4 - FOTOLUMINESCÊNCIA A 77K

As medidas de fotoluminescência a 77 K foram efetuadas utilizando o sistema existente no laboratório 94 do LPD-IFGW.

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 registrador para aquisição de dados.

Apresentamos na figura 2.5 o desenho esquemático do sistema utilizado.

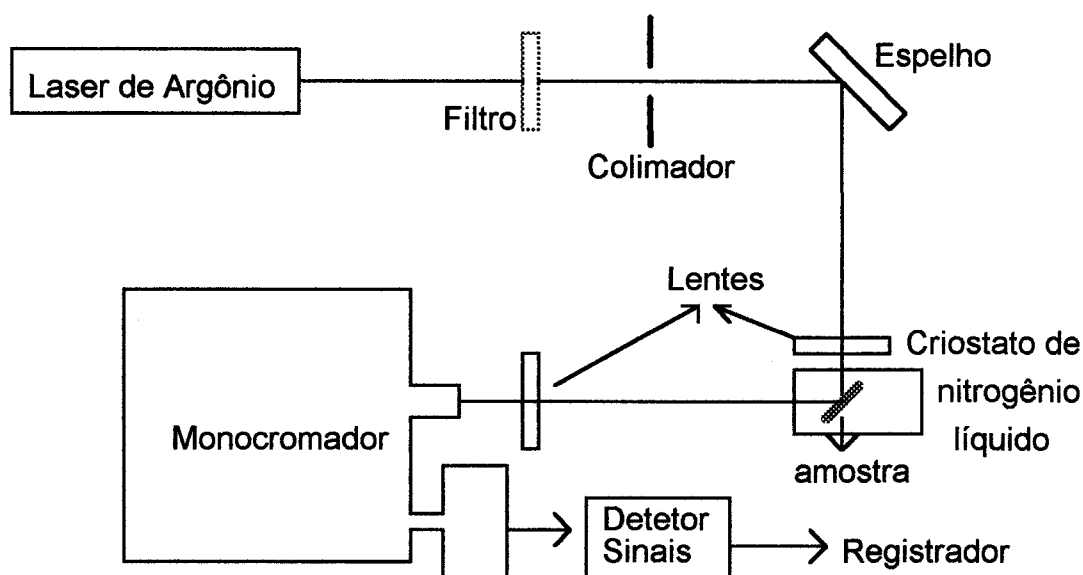


Figura 2.5 - Desenho esquemático do sistema utilizado para as medidas de fotoluminescência a 77K.

As amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  são imersas em Nitrogênio líquido, 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.

O sinal luminoso é detectado pela fotomultiplicadora e convertido em sinal elétrico. Este sinal elétrico é recebido pelo eletrômetro e pelo registrador que o registra em uma folha de papel milimetrado.

## **2.5 - Difração de Raio - X.**

As medidas de difração de Raio-X foram feitas no sistema de difratometria de duplo cristal existente no " Laboratório de Cristalografia" da Profa. Irís Torriani no IFGW.

O sistema usado para as medidas compõe-se de um gerador de Raio-X, um cristal monocromador de GaAs (100) 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, um motor de passo que conectado ao micrômetro permite a rotação da amostra, e um microcomputador.

Apresentamos na figura 2.6 um desenho esquemático do sistema.

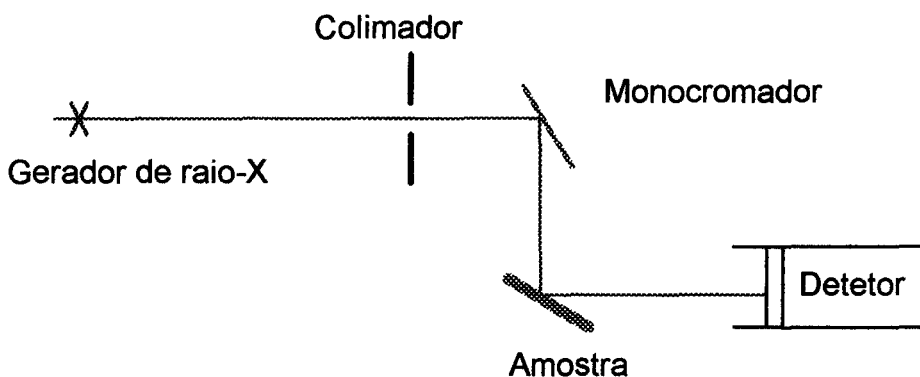


Figura 2.6 - Desenho esquemático do sistema de Raio-X utilizado.

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 Raio-X possui ânodo de cobre (Cu) e foi ajustado para 35 kv e 20 mA. As medidas de difração foram efetuadas utilizando-se a linha  $K\alpha_1$  (1,54056 Å) do cobre.

O microcomputador permite, com uso das interfaces, controlar o difratômetro e coletar as medidas efetuadas. Através das medidas do ângulo de espalhamento

obtemos o descasamento relativo  $\Delta a/a$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  e  $\Delta a$  é a diferença entre este e o parâmetro de rede do GaAs. Utilizando uma interpolação linear (lei de Vegard) obtemos a composição da camada. O valor de  $\Delta a/a$  é dado pela equação abaixo:

$$\Delta a/a = - (\theta_{CI} - \theta_{CG}) \times \cotg \theta_{CI} \quad (1)$$

$\theta_{CI}$  - 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.

$\theta_{CG}$  - o valor do ângulo da camada de GaAs, que é 0,576377 radianos (tabelado).

Para exemplificarmos o procedimento, apresentamos na figura 2.7 a curva de difração de Raio-X de uma amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

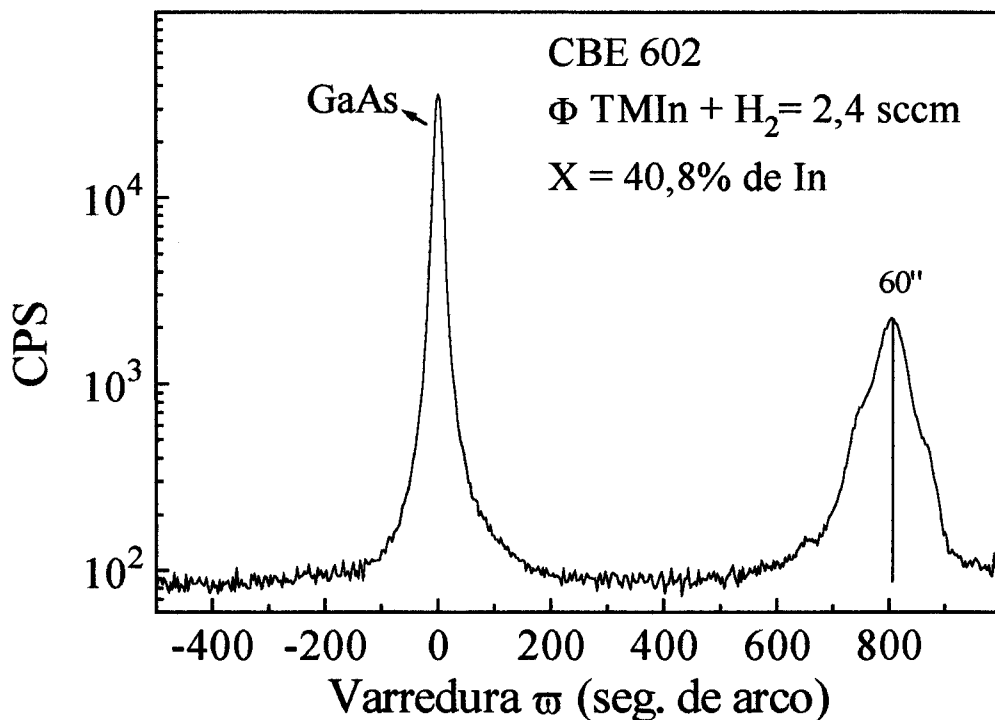


Figura 2.7 - curva de difração de Raio-X de uma amostra de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

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 da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ,  $a_{CI} = 5,6199 \text{ \AA}$ . Utilizando a lei de Vegard<sup>[3]</sup>, temos:

Para valores do parâmetro de rede menores que do GaAs:

$$X (\% \text{In}) = 49x(a_{CI} - 5,4511 \text{ \AA})/0,2022 \text{ \AA} \quad (2)$$

Para valores do parâmetro de rede maiores que do GaAs:

$$X (\% \text{In}) = 51 + 51x(a_{CI} - 5,6533 \text{ \AA})/0,2156 \text{ \AA} \quad (3)$$

Aplicando o valor do parâmetro de rede na equação (2), obtemos  $X = 0,408$ .

### **Referências Bibliográficas:**

- 1 - David C. Look , Electrical Characterization Of GaAs Materials And Devices (1989), pg 22.
- 2 - C. E. M. de Oliveira e M. M. G. de Carvalho, Sistema Automatizado de Caracterização Elétrica de Semicondutores. Aceito para publicação na "Revista de Física Aplicada e Instrumentação" em Julho de 1996.
- 3 - L. Vegard, Z. Phys. 5, 17 (1921).

## **CÁPITULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS : APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO.**

Dividiremos a apresentação e discussão dos resultados experimentais em sete partes:

1. Variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ .
2. Variação da energia da banda proibida da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função da composição.
3. Variação da taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  e composição.
4. Variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função da temperatura de crescimento.
5. Variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ .
6. Dopagens da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com Si (tipo N) e com Be (tipo P).
7. Análise das interfaces  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ -GaAs e GaAs- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

### **3.1 - Variação da composição na camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ em função do fluxo de $\text{TMIn} + \text{H}_2$ .**

Para estudarmos a variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  realizamos três séries de crescimentos onde:

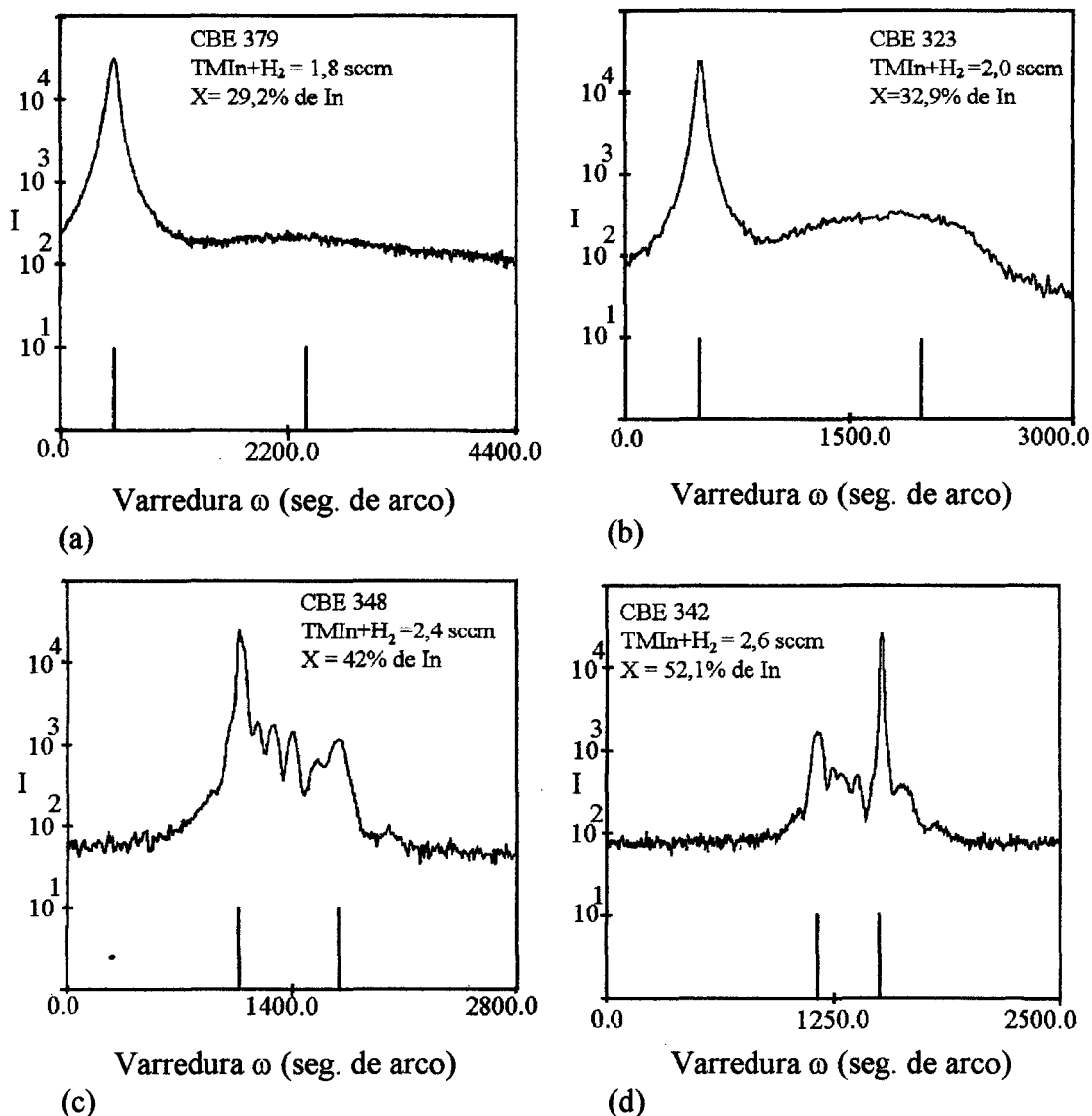
1ª série) Variamos o fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  de 1,6 sccm a 3,2 sccm (para cada amostra o fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  era mantido constante), mantendo o fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,6 sccm, o fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 5 sccm e a temperatura de crescimento constante e igual a  $520^\circ\text{C}$ . Estas amostras têm em torno de 2  $\mu\text{m}$  de espessura.

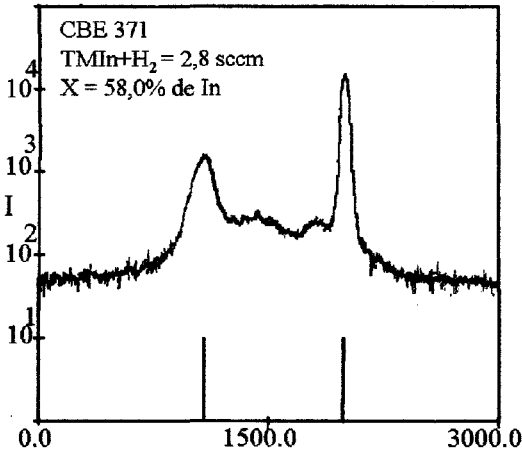
2ª série) Variamos o fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  de 1,4 sccm a 4,6 sccm, mantendo o fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,6 sccm, o fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 5

sccm e a temperatura de crescimento constante e igual a  $535^{\circ}\text{C}$ . Estas amostras têm em torno de  $1\text{ }\mu\text{m}$  de espessura.

3ª série) Variamos o fluxo de  $\text{TMIIn} + \text{H}_2$  de 2,2 sccm a 3,2 sccm, mantendo o fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,6 sccm, o fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 10 sccm e a temperatura de crescimento constante e igual a  $520^{\circ}\text{C}$ . Estas amostras têm em torno de  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  de espessura. Em resumo: da primeira para a segunda série foi mudada a temperatura de crescimento ( $520^{\circ}\text{C} \rightarrow 535^{\circ}\text{C}$ ). Da primeira para a terceira série foi mudado o fluxo de  $\text{PH}_3$  (5 sccm  $\rightarrow$  10 sccm).

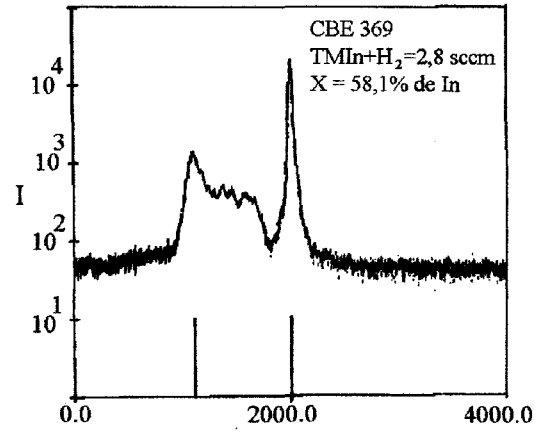
Na figura 3.1 apresentamos as curvas de difração de Raio-X de algumas amostras correspondentes a primeira série de crescimento. As curvas de difração de Raio-X foram obtidas como descrito na seção 2.5.





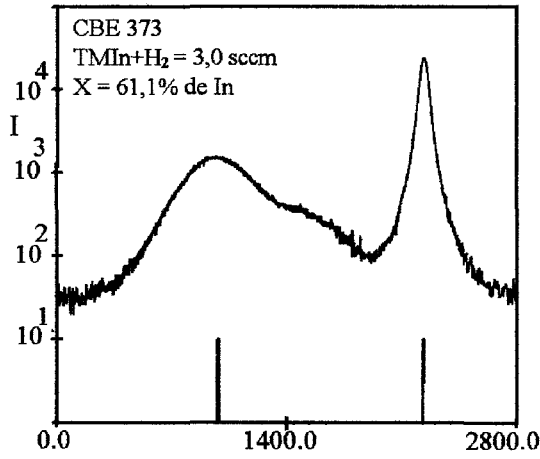
Varredura  $\omega$  (seg. de arco)

(e)



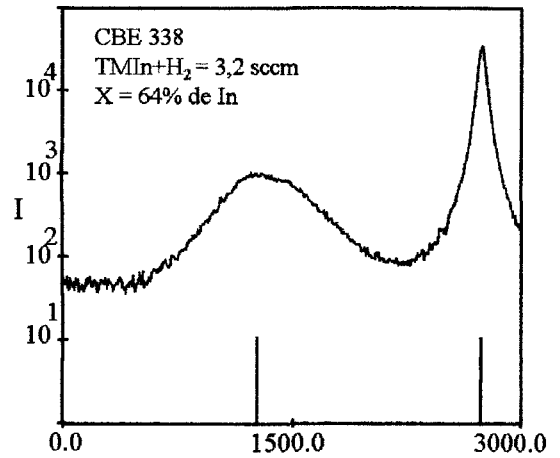
Varredura  $\omega$  (seg. de arco)

(f)



Varredura  $\omega$  (seg. de arco)

(g)



Varredura  $\omega$  (seg. de arco)

(h)

Figura3.1 - Curvas de difração de Raio-X de algumas amostras correspondentes a primeira série de crescimento.

Inicialmente, constatamos que as curvas de difração de Raio-X não apresentam dois picos de difração, como se era de esperar, um para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  e outro para a camada de GaAs. A forma das curvas sugere que houve variação de composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , mesmo estando todos os parâmetros de crescimentos fixos.

Notamos ainda, que a presença de mais de dois picos de difração de Raio-X é mais acentuada para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em torno do casamento com o GaAs.

A simulação de uma curva de difração de Raio-X com variação exponencial da concentração de In na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , mostrado na figura 3.2, mostra que, qualitativamente este tipo de variação pode gerar um espectro parecido com os obtidos experimentalmente.

Baseados neste resultado, levantamos a possibilidade de variação do fluxo de um dos dois organometálicos durante o crescimento. De fato, uma medida cuidadosa da temperatura dos banhos térmicos onde são mantidas as garrafas dos organometálicos, mostrou que o banho térmico do TMIIn apresentava uma variação em até  $2^\circ\text{C}$ , apesar da temperatura mostrada por seu sensor não indicar esta variação.

Tal alteração na temperatura do banho térmico corresponde a uma variação de 2,1 a 2,4 sccm ( $\cong 15\%$ ) de fluxo de TMIIn +  $\text{H}_2$ .

A solução encontrada para o problema foi colocarmos as duas garrafas de organometálicos dentro do mesmo banho térmico, no caso do TEGa o qual não apresentava variação de temperatura.

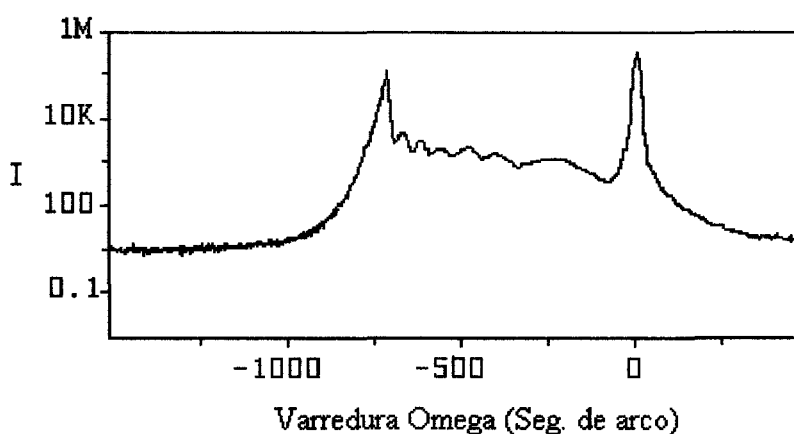
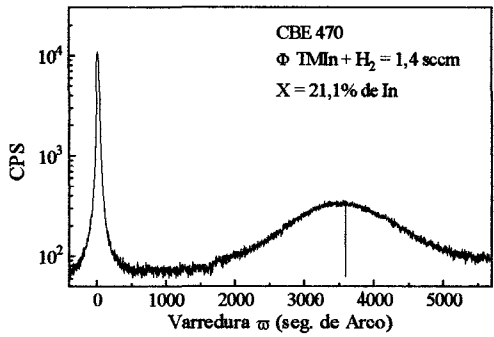


Figura 3.2 - Simulação da curva de difração de Raio-X de uma camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com variação exponencial da concentração de In.

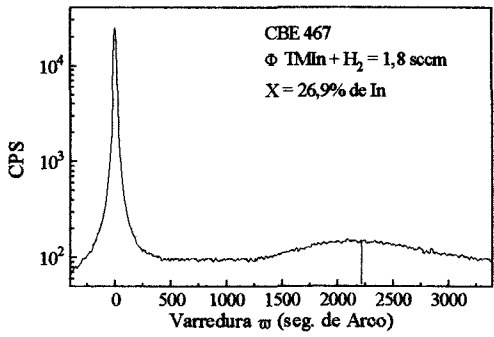
Com isto além de mantermos a temperatura do banho constante, garantiremos que em caso de pequena variação na temperatura, a proporção TEGa/TMIIn não se altere significativamente, uma vez que as pressões de vapor dos dois organometálicos variam no mesmo “sentido”.



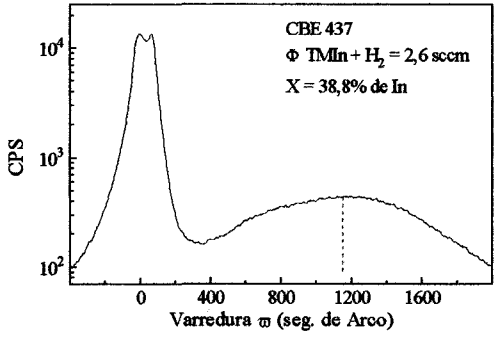
A segunda série de crescimentos foi realizada com as duas garrafas de organometálicos no mesmo banho térmico e temperatura de crescimento igual a 535°C (única condição de crescimento diferente da primeira série). Na figura 3.3 apresentamos as curvas de difração de Raio-X de algumas amostras correspondentes a segunda série.



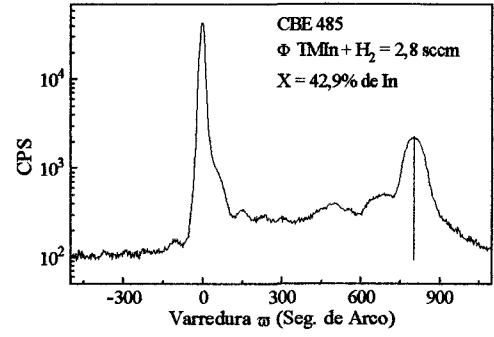
(a)



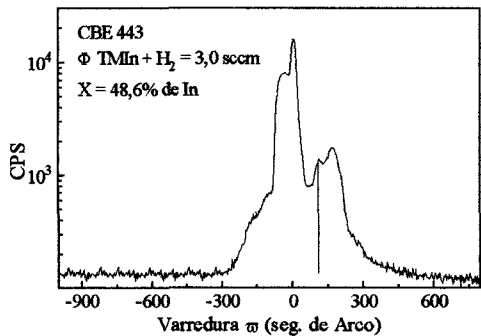
(b)



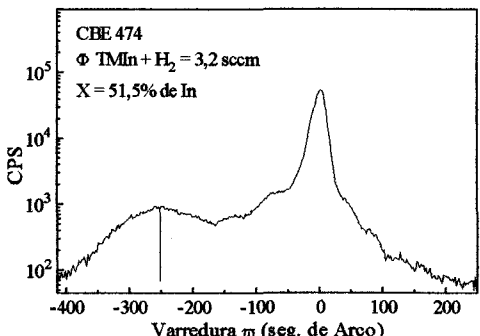
(c)



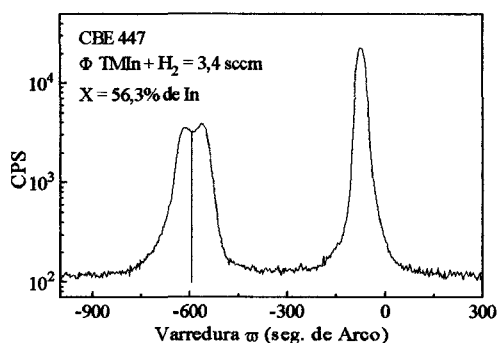
(d)



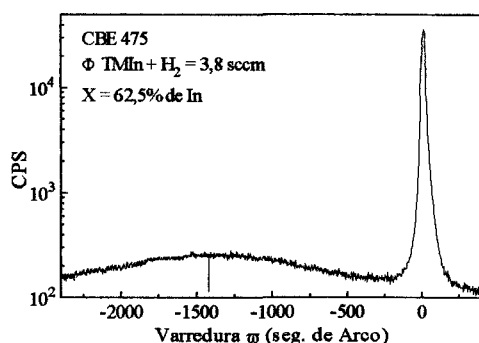
(e)



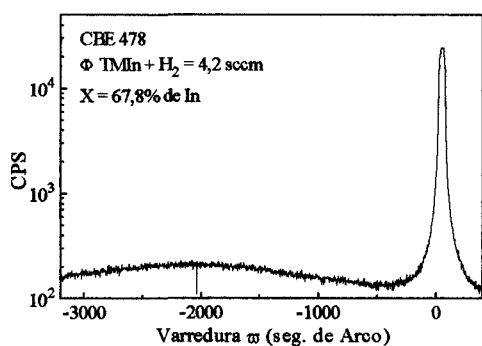
(f)



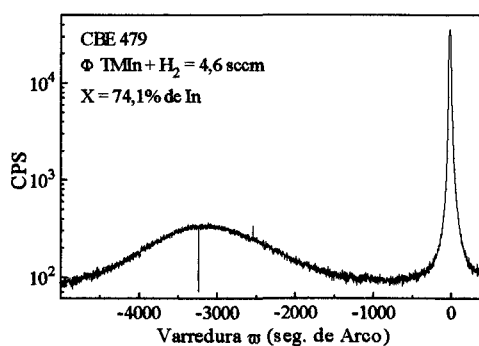
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 3.3 - Curvas de difração de Raio-X de algumas amostras correspondentes a segunda série.

Novamente, apesar da sensível melhora nos espectros de difração de Raio-X, conforme mostra a figura 3.3 (principalmente a amostra CBE 447, figura 3.3.g), verificamos o aparecimento de mais de dois picos de difração nas curvas de difração de Raio-X, principalmente para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em torno do casamento com o GaAs.

A análise SIMS da amostra CBE 485 (figura 3.3 d), mostrada na figura 3.4, mostra que a partir da interface GaAs- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  ocorreu a incorporação de Arsênico (As) residual na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Como a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  possui um parâmetro de rede diferente da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , pode advir daí os picos de difração vistos nesta amostra.

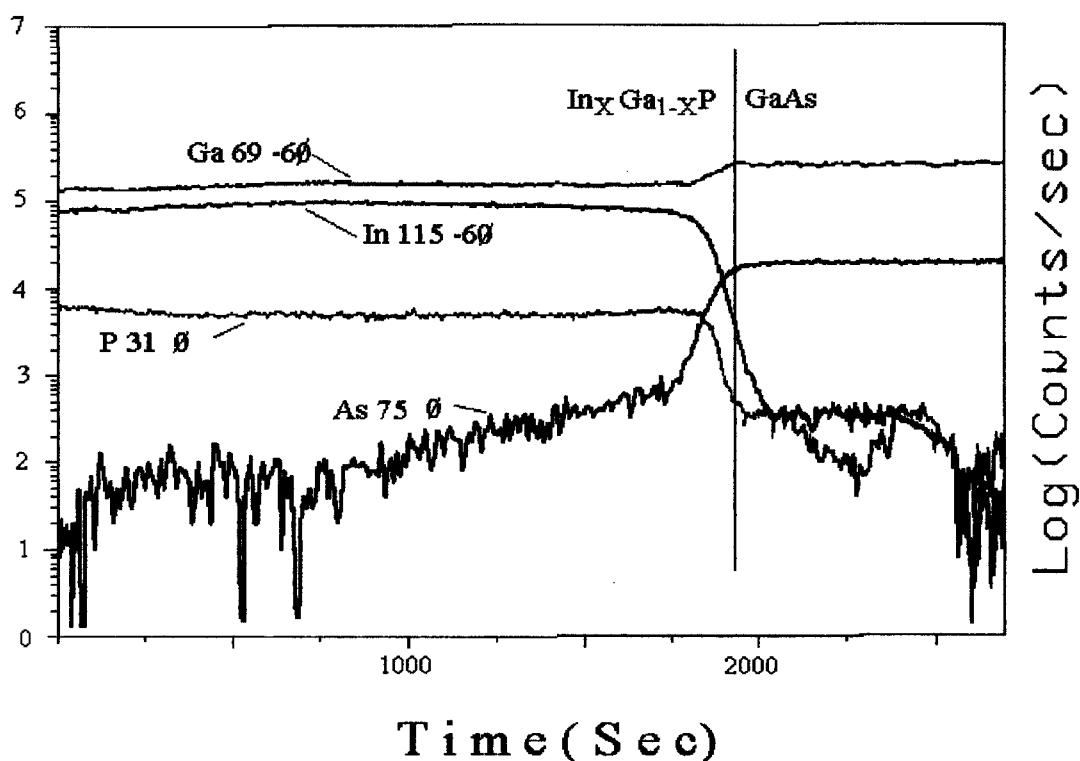
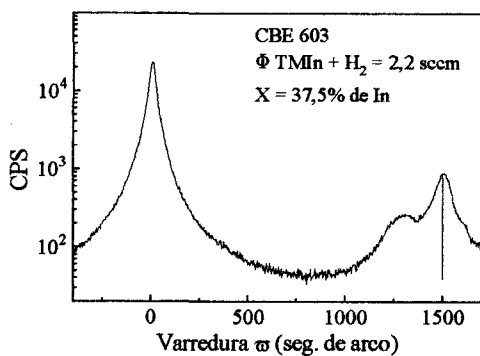


Figura 3.4 - SIMS da amostra CBE 485

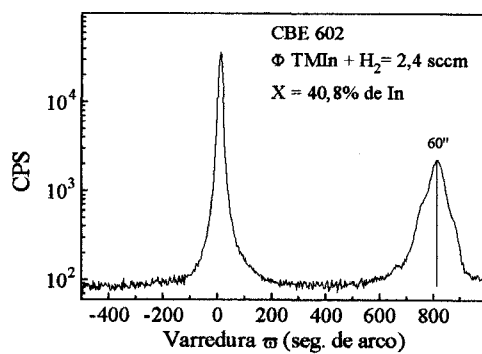
A amostra CBE 447 (figura 3.3.g) foi crescida no início de um dia de trabalho, onde durante uma noite inteira a câmara de crescimento foi bombeada, retirando assim, as impurezas residuais. Enquanto, que a amostra CBE 485 (figura 3.3.d) foi crescida no fim de um dia de trabalho e depois de dois crescimentos de GaAs de duas horas cada, o que aumentou o Arsênico residual na câmara de crescimento. Baseado nisto, a diferença entre as curvas de difração de Raio-X das amostras CBE 447 e CBE 485 pode ser explicada, embora ainda não explique a presença de mais de um pico de difração somente para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em torno do casamento com o GaAs.

A terceira série de crescimentos foi realizada com as duas garrafas de organometálicos dentro do mesmo banho térmico e fluxo de  $\text{PH}_3$  igual a 10 sccm (condição diferente da primeira e segunda série).

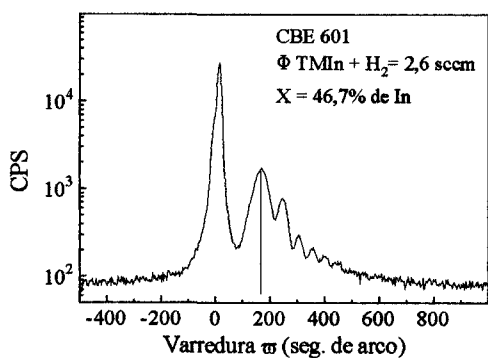
Na figura 3.5 apresentamos as curvas de difração de Raio-X das amostras correspondentes a esta série:



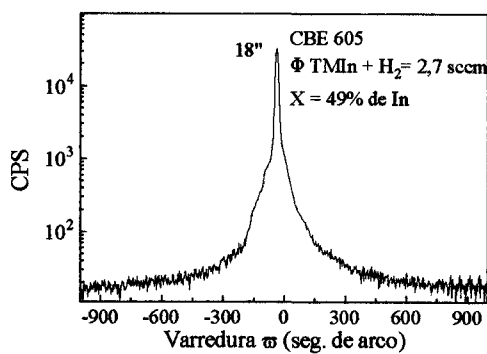
(a)



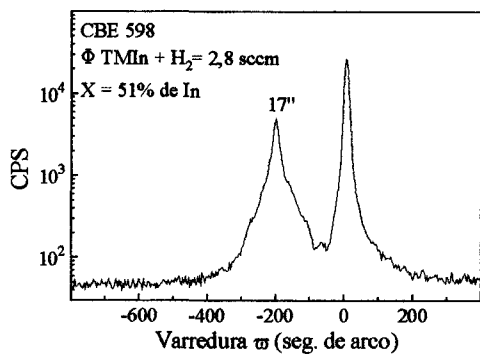
(b)



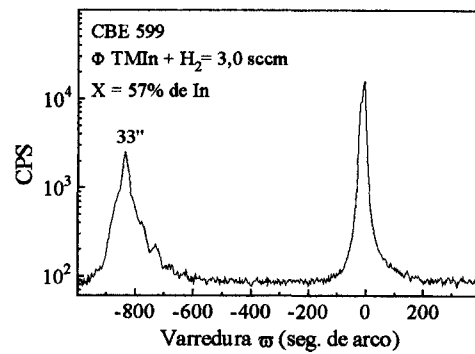
(c)



(d)



(e)



(f)

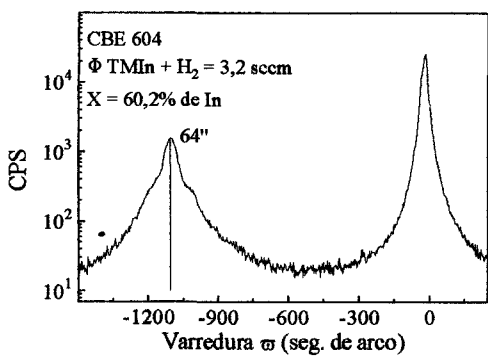


Figura 3.5 - Curvas de difração de Raio-X das amostras correspondentes a terceira série.

Podemos ver nas curvas de difração de Raio-X que houve uma melhora significativa na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Através da análise da variação de composição da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ , descobrimos que com o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$  de 5 sccm para 10 sccm ocorre uma melhora significativa na sua cristalinidade, veremos isto com mais detalhe na seção 3.5.

Para baixos fluxos de  $\text{PH}_3$  deve ocorrer um aumento do número de vacâncias durante o crescimento, o que aumenta a probabilidade de incorporação de Arsênico nestas vacâncias e formação de complexos de compostos do grupo III. Com o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$  a probabilidade de incorporação diminui significativamente, pois ocorre uma melhor cobertura de Fósforo na superfície de crescimento e, portanto, uma redução no número de vacâncias.

A amostra CBE 598 (figura 3.5.e) apresenta uma largura de linha à meia altura de 17 segundos de arco para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . As melhores camadas publicadas em artigos têm largura de linha da ordem de 20 segundos de arcos<sup>[1]</sup>, o que mostra a boa cristalinidade das nossas camadas.

Contudo, podemos ver que os picos de difração da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  não são simétricos e a amostra CBE 601 (figura 3.5.e), que está próxima do casamento com o GaAs, apresenta mais de dois picos de difração.

A amostra CBE 603 (figura 3.5.a) também apresenta mais de dois picos de difração, mas com um padrão nitidamente diferente das curvas de difração de Raio-X que estamos analisando em torno do casamento com o GaAs.

Da análise das curvas de difração de Raio-X das três séries podemos concluir:

1. Que as curvas de difração de Raio-X para amostras longe do casamento com GaAs apresentam na sua maioria apenas um pico de difração largo para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .
2. Que as curvas de difração de Raio-X para amostras em torno do casamento com o GaAs apresentam em sua maioria mais de um pico de difração para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .
3. Que o controle dos fluxos dos organometálicos é essencial para a obtenção de camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com boa qualidade cristalina.

4. Que para baixos fluxos de  $\text{PH}_3$  aumenta a probabilidade de incorporação do Arsênio nas interface  $\text{GaAs-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Através da curva de difração de Raio-X obtemos a composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , como descrito na seção 2.5. A figura 3.6 mostra esta composição em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ . A linha horizontal correspondente a composição da camada de  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  para a qual ocorre o casamento com o  $\text{GaAs}$ .

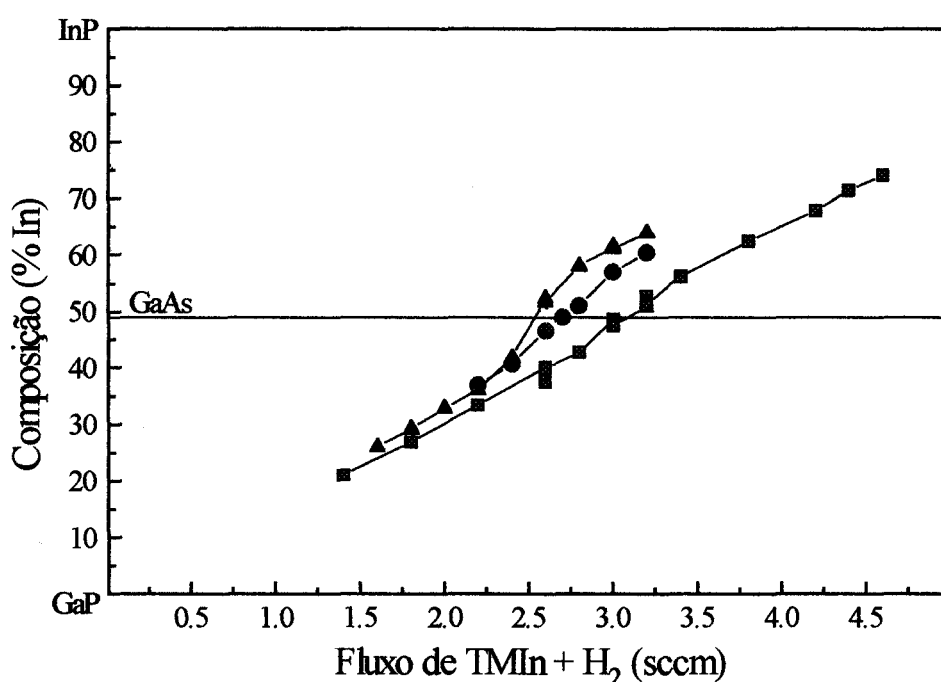


Figura 3.6 - Variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ . Primeira série (▲), segunda série (■) e terceira série (●).

Para pequenas variações do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ , esperávamos um comportamento linear da composição. Todavia, podemos observar para as três séries que em torno do casamento com o  $\text{GaAs}$  (concentração de  $\text{In}$  variando aproximadamente entre 40% e 60%) existe uma região de transição onde ocorre um aumento superlinear na variação da concentração de  $\text{In}$ . Isto sugere que, dentro desta

região, a taxa de incorporação de Ga está diminuindo em relação à de In. Lembramos que o fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  foi mantido constante e igual a 3,6 sccm para as três séries.

Além disso, a extrapolação linear para o fluxo de 0 sccm de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  desta região, leva a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  a uma concentração de In abaixo de 0% para as três séries. Sugerindo novamente a mesma hipótese anterior.

Comportamento similar à região de transição já foi observado em crescimentos por MOCVD utilizando as mesmas fontes<sup>[2]</sup> e por CBE utilizando TIBGa no lugar de TEGa<sup>[3]</sup>.

Alguns autores em crescimentos por CBE utilizando as mesmas fontes observaram uma variação linear da concentração de In entre 42% e 60%<sup>[4, 5]</sup>. Eles não observaram a região de transição porque trabalharam dentro dela e vemos que, neste caso a variação da concentração de In é praticamente linear com o fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ .

Nota-se que, a maioria das curvas de difração de Raio-X com mais de um pico de difração para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  nas três séries, estão compreendidas dentro desta região de transição

Analisando esta região de transição para as três séries de crescimentos, podemos tirar duas conclusões:

1. Que com o aumento da temperatura (segunda série em relação a primeira) a região de transição fica menos acentuada.
2. Que com o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$  (terceira série em relação a primeira) a região de transição também fica menos acentuada, ou seja, que existe uma dependência desta região de transição com a razão dos fluxos do grupo V e grupo III (razão V/II).

A seguir, faremos uma análise das três séries em termos das diferentes condições de crescimento.

Para a primeira série o casamento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com o GaAs ocorre com o fluxo de aproximadamente 2,5 sccm de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ . Para a terceira série o casamento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com o GaAs ocorre com o fluxo de aproximadamente 2,7 sccm de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ .

Esta diferença pode ser explicada a partir das diferentes temperaturas utilizadas no banho térmico da garrafa de TMIn para as duas séries. Para a primeira série, a temperatura do banho térmico utilizada foi de 40<sup>0</sup>C enquanto que para a terceira série foi de 30<sup>0</sup>C. Então, na primeira série a mistura TMIn + H<sub>2</sub> é mais rica em TMIn que na terceira, o que implica em um menor fluxo de TMIn + H<sub>2</sub> para a obtenção do casamento com o GaAs. Estamos assumindo que com o aumento do fluxo de PH<sub>3</sub> de 5 sccm (primeira série) para 10 sccm (terceira série) não ocorra uma variação significativa na concentração de In na camada de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P o que será comprovado na seção 3.5.

Para a segunda série o casamento da camada de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P com o GaAs ocorre com o fluxo de aproximadamente 3,0 sccm de TMIn + H<sub>2</sub>. Comparando com a terceira série podemos dizer que a taxa de incorporação de In diminui quando a temperatura de crescimento aumenta de 520<sup>0</sup>C (terceira) para 535<sup>0</sup>C (segunda), pois precisamos de um fluxo maior de TMIn + H<sub>2</sub> para obtermos o casamento com o GaAs.

Além disso, a inclinação da curva da concentração de In em função do fluxo de TMIn + H<sub>2</sub> para a segunda série é menor do que para a primeira e terceira séries, implicando novamente em uma redução na taxa de incorporação de In com o aumento da temperatura de crescimento.

Para baixos fluxos de TMIn + H<sub>2</sub> os valores das composições começam a concordar entre si porque todas as séries tenderão ao GaP. Portanto, os diferentes comportamentos nas três séries para a variação da composição de In na camada de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P são consequências das diferentes condições de crescimento.



### **3.2 - Variação da energia da banda proibida da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ em função da composição.**

Realizamos para as três séries de crescimentos medidas de fotoluminescência a 77K para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

A primeira série foi realizada com o fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 5 sccm e temperatura de crescimento constante e igual a 520°C. Na figura 3.7 apresentamos os espectros de fotoluminescências das camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  correspondentes a primeira série de crescimento. Os espectros foram obtidos como descrito na seção 2.4.

Os espectros de fotoluminescência desta primeira série, mostram apenas um pico bastante largo para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mais ricas em Ga (concentração de In na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  menor que 40%, figuras 3.7.a, 3.7.b e 3.7.c).

Em torno do casamento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com o GaAs (concentração de In variando aproximadamente de 40% a 60%), os espectros de fotoluminescência mostram dois picos, um pico com a energia esperada para a correspondente composição da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  e outro com uma energia menor. Também verifica-se, que a intensidade do pico de menor energia e o valor da diferença de energia entre os dois picos fica maior ( $\cong 100$  meV) justamente quando a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  se aproxima mais do casamento com o GaAs (figura 3.7.e e 3.7.f).

Lembramos que as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  desta série que apresentaram mais de dois picos de difração também estão compreendidas entre 40% a 60% da concentração de In.

Os espectros de fotoluminescência para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mais ricas em In (concentração de In maior que 60%, figura 3.7.i e 3.7.j ), mostram novamente apenas um pico para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  e com melhor qualidade ótica, menor largura de linha, do que a as mais ricas em Ga.

Para esta série, poderia ser levantada a hipótese de que o pico de menor energia, no espectro de fotoluminescência, ocorre devido a variação da concentração

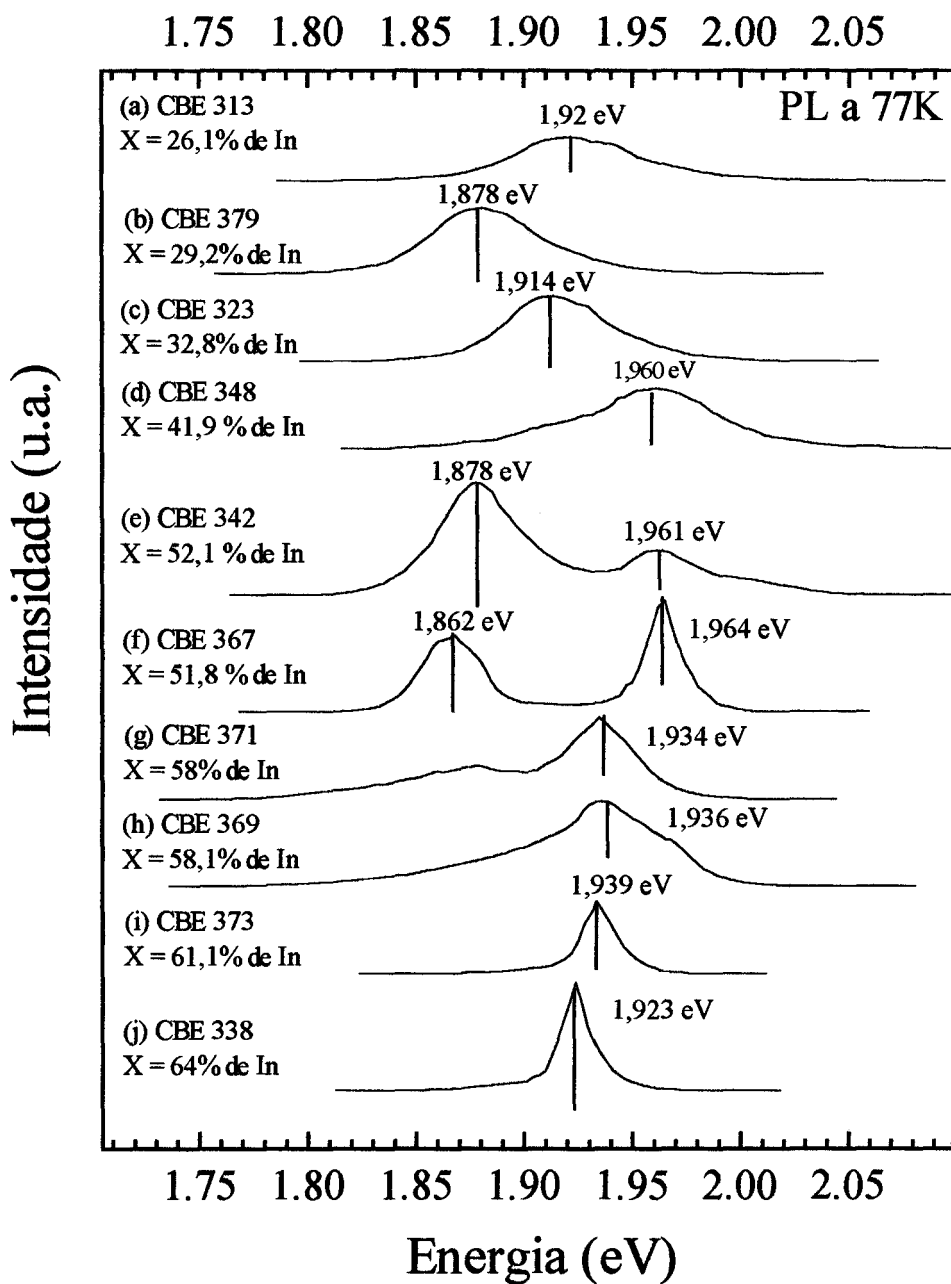


Figura 3.7 - Espectros de fotoluminescência das camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  correspondentes a primeira série de crescimento.

de In na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  causada pela alteração da temperatura do banho térmico do TMIn.

Está hipótese não pode ser considerada por três motivos:

1. Todas as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  foram crescidas com a temperatura do banho térmico variando e, portanto, apresentam variação de composição, mas apenas as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em torno do casamento com o GaAs apresentam o pico de menor energia.
2. A variação contínua da concentração de In causaria um alargamento no pico de fotoluminescência, como visto para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mais ricas em Ga (estamos descartando a possibilidade de variações bruscas de composição, fisicamente bastante improvável). Aliás a curva da concentração de In e Ga na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mediada por SIMS, figura 3.5, não mostra variações significativas.
3. Pelos espectros de fotoluminescência, temos uma redução da energia do pico da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  tanto para as mais ricas em Ga quanto para as mais ricas em In. Então, o valor do pico de menor energia corresponderia a uma camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com concentração de In em torno de 30% ou acima de 64%, o que não corresponde a variação de composição observada experimentalmente nas curvas de difração de Raio-X.

A segunda série de crescimentos foi realizada com as duas garrafas de organometálicos no mesmo banho térmico e temperatura de crescimento constante e igual a  $535^\circ\text{C}$  (única condição de crescimento diferente da primeira série). Na figura 3.8 apresentamos os espectros de fotoluminescências das camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  correspondentes a segunda série.

Apesar da melhora obtida nas curvas de difração de Raio-X desta série, novamente, verificamos nos espectros de fotoluminescência um único pico largo e alongado para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mais ricas em Ga e o aparecimento dos dois picos para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em torno do casamento com o GaAs (concentração de In variando aproximadamente de 48% a 52%, figura 3.8.f e 3.8.g).

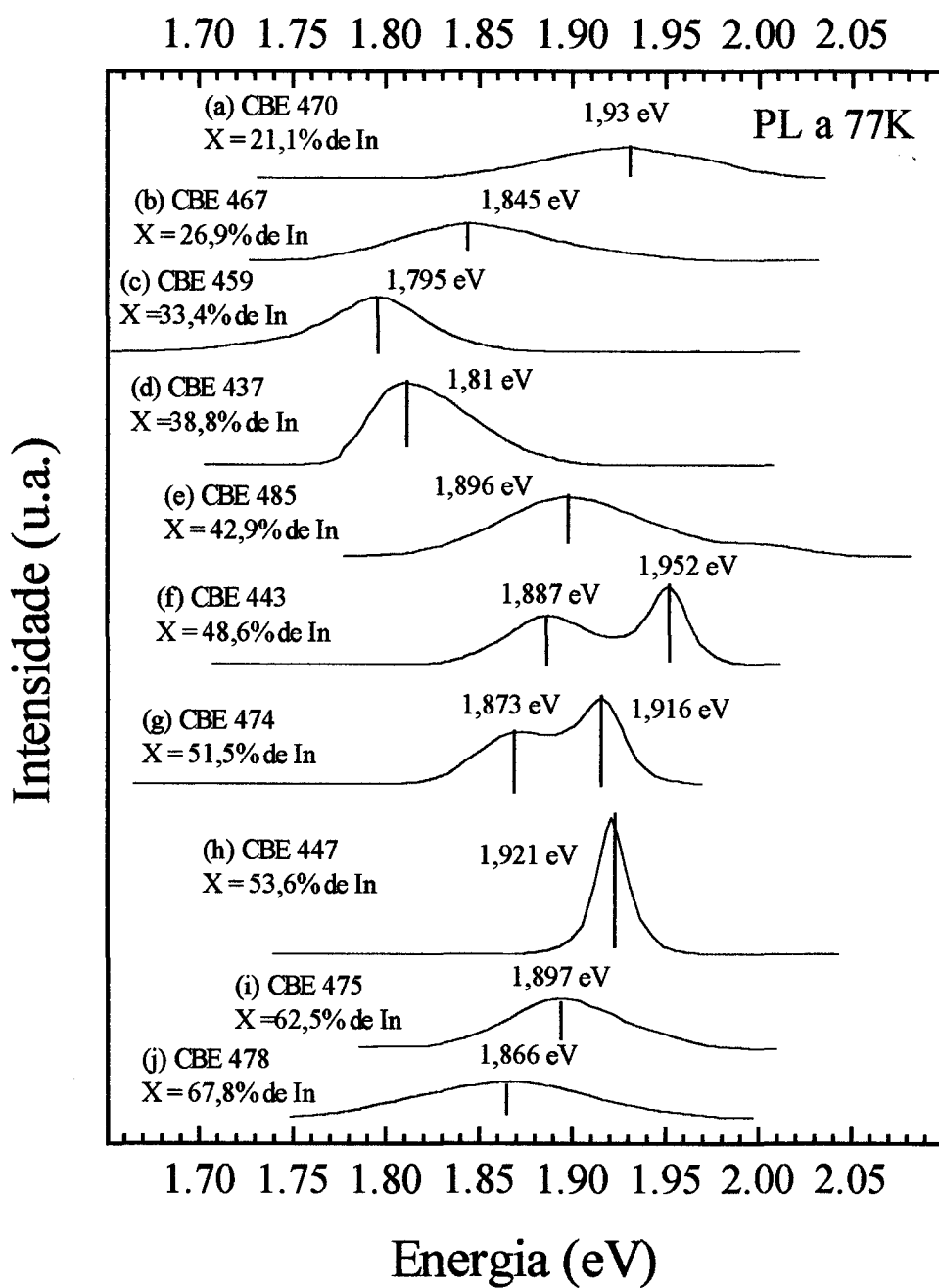


Figura 3.8 - Espectros de fotoluminescência das camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  correspondentes a segunda série.

Verifica-se também, que a intensidade e o valor da diferença de energia entre os dois picos é menor (máximo 65 meV, figura 3.8.f) que o observado para a primeira série, mesmo para camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com composições semelhantes (figura 3.8.g e figura 3.7.f) e que a região correspondente ao aparecimento do pico de menor energia restringe-se a uma faixa menor da concentração de In.

Lembramos ainda, que as amostras CBE 474 (figura 3.8.g) e CBE 443 (figura 3.8.f) apresentaram nas suas curvas de difração de Raio-X mais de um pico de difração para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Os espectros de fotoluminescência para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mais ricas em In, mostram apenas um pico, assim como para as mais ricas em Ga.

Para esta série vimos que na amostra CBE 485 ocorreu uma incorporação de Arsênico residual na interface GaAs- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  (figura 3.4). Esta incorporação diminui continuamente com o crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Supondo que a incorporação de Arsênico tenha ocorrido com maior ou menor intensidade para toda série, poderia ser levantada a hipótese de que o pico de menor energia ocorresse devido a esta incorporação, pois a energia da banda proibida do InAs e GaAs são menores que qualquer camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  próxima ao casamento com o GaAs. Portanto, uma pequena “camada” de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  resultaria em um pico de menor energia. Contudo, a incorporação do Arsênico diminui continuamente, implicando em um alargamento do pico de fotoluminescência para maior energia em todas as amostras. Vimos que isto não ocorre.

Além disso, atribuímos a incorporação do Arsênico residual ao baixo fluxo de  $\text{PH}_3$ . Como a primeira série foi crescida com o mesmo fluxo, então, era de se esperar que ela também apresentasse um alargamento do pico de fotoluminescência para maior energia. Contudo, vimos, que isto também não ocorre.

Na tentativa de explicar a origem deste pico de menor energia, a variação de composição para esta série pode ser descartada pelos mesmos motivos utilizados para a primeira série.

A terceira série de crescimentos foi realizada com o fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 10 sccm. Na figura 3.9 apresentamos os espectros de fotoluminescências das camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  correspondentes a esta série.

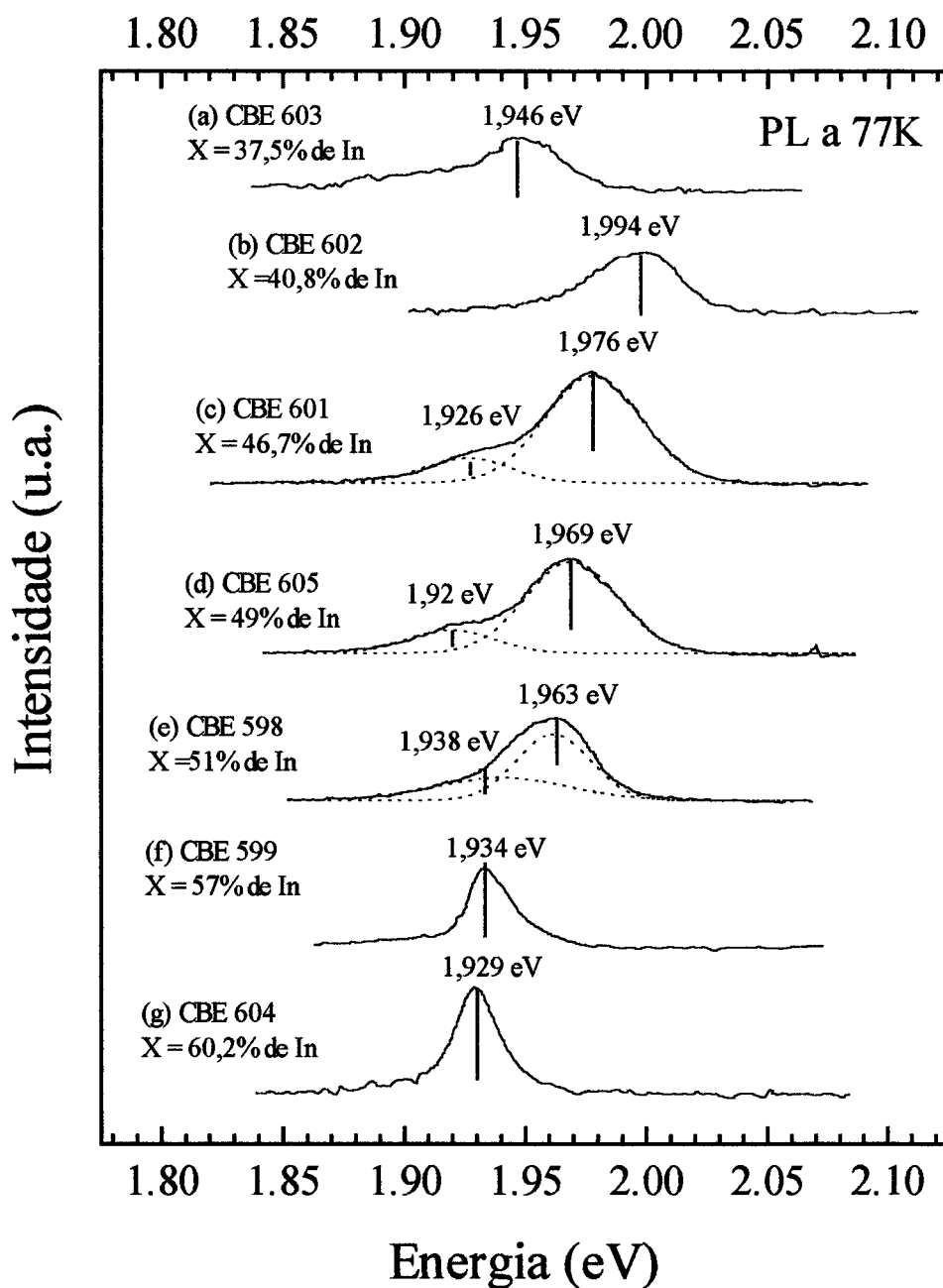


Figura 3.9 - Espectros de fotoluminescência das camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  correspondentes a terceira série.

Apesar da sensível melhora nas curvas de difração de Raio-X desta série, como mostra a figura 3.5, novamente, verificamos o aparecimento de dois picos nos espectros de fotoluminescência das camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em torno do casamento com o GaAs (concentração de In variando aproximadamente entre 46% a 52%) e apenas um pico para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mais ricas em Ga e as mais ricas em In. Também verifica-se, que a intensidade e o valor da diferença de energia entre os dois picos é menor (máximo 50 meV, figura 3.9.c e 3.9.d) que o observado para a primeira série e segunda série.

Da análise dos espectros de fotoluminescência e das curvas de difração de Raio-X para as três séries, somos levados a concluir que não é só a variação de composição que causa as curvas de difração de Raio-X com mais de um pico de difração para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em torno do casamento com o GaAs. Se assim fosse, o espectro de fotoluminescência para estas camadas deveria apresentar um único pico alargado, como dito anteriormente.

É bastante conhecido, o fato do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  ter uma forte tendência ao ordenamento na composição  $X = 0,5$  <sup>[6]</sup>. Este ordenamento é do tipo Cu-Pt, isto é, uma série de planos alternados de In e Ga na direção [111] <sup>[7]</sup>. Segundo cálculos teóricos, o  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$  ordenado tem a sua banda de energia proibida reduzida em até 250 meV de acordo com o grau de ordenamento <sup>[8]</sup>.

A nossa sugestão é que quando a composição do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  se aproxima de  $X=0,5$ , regiões se ordenam dentro da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , dando origem ao pico de menor energia observado nos espectros de fotoluminescência e a difração nas regiões ordenadas e não ordenadas dentro da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , dão origem a outros picos de difração. Quanto mais próximo de  $X=0,5$ , maiores seriam estas regiões ordenadas, causando uma maior redução no pico de menor energia e teríamos mais regiões ordenadas, causando um aumento de outros picos de difração de Raio-X.

Além disso, não é só a composição que afeta o ordenamento no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Fatores como a temperatura de crescimento <sup>[9, 10]</sup> e razão entre os fluxos dos elementos dos grupo V e III <sup>[11]</sup> também afetam o grau de ordenamento. Vimos em nossos resultados, que tanto a intensidade do pico de menor energia, a diferença de energia entre os dois picos de fotoluminescência e a intensidade de outros picos de difração de

Raio-X apresentaram uma dependência com a temperatura de crescimento (segunda série) e razão entre os fluxos do grupo V e III (terceira série). Também, outros autores <sup>[12]</sup> verificaram que o grau de ordenamento diminui com o aumento da razão V/III para crescimentos em MOCVD, o que concorda com nossos resultados pois a terceira série crescida com o maior fluxo de PH<sub>3</sub>, foi a que apresentou o pico de menor energia mais fraco, com menor diferença de energia entre os dois picos de fotoluminescência e com menos picos de difração de Raio-X para as camadas de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P em torno do casamento com o GaAs.

Um estudo mais aprofundado deste fenômeno requer outros meios de medidas e análises (Microscopia de Transmissão <sup>[13]</sup> e crescimentos em outros planos <sup>[14]</sup>, por exemplo) e foge dos objetivos desta tese. Entretanto, o ordenamento nos parece ser a resposta mais promissora na explicação dos comportamentos anômalos verificados na camadas de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P em torno do casamento com o GaAs, embora uma pequena variação de composição possa ter ocorrido para estas camadas, o que é evidenciado pela maior largura de linha dos picos de fotoluminescência.

Tanto para as camadas de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P mais ricas em In ( $X > 0,5$ ) quanto para as mais ricas em Ga ( $X < 0,5$ ), é de se esperar um alargamento no pico de difração de Raio-X e fotoluminescência devido às tensões provocadas pela grande diferença do parâmetro de rede das duas ligas (GaAs e In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P).

Acreditamos também que o ordenamento seja a causa para o aparecimento da região de transição observada na composição da camada de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P em função do fluxo de TMIn + H<sub>2</sub> (figura 3.6). Esta região apresentou uma dependência com os mesmos fatores que o ordenamento, ou seja,  $X \cong 0,5$ , dependência com a temperatura de crescimento e com a razão dos fluxos do grupo V e III.

Através das medidas de fotoluminescência obtemos a variação da energia da banda proibida da camada de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P em função da composição de In para as três séries de crescimentos. A figura 3.10 mostra a dependência desta energia com a composição da liga.

Como a composição da camada de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P varia desde o lado rico em In até o lado rico em Ga, esperávamos que ocorresse um aumento gradual da energia da banda proibida do In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P <sup>[15]</sup>. Contudo, o gráfico da figura 3.10 mostra que do lado



rico em Ga ocorre uma região onde a energia da banda proibida da camada diminui para as três séries de crescimentos.

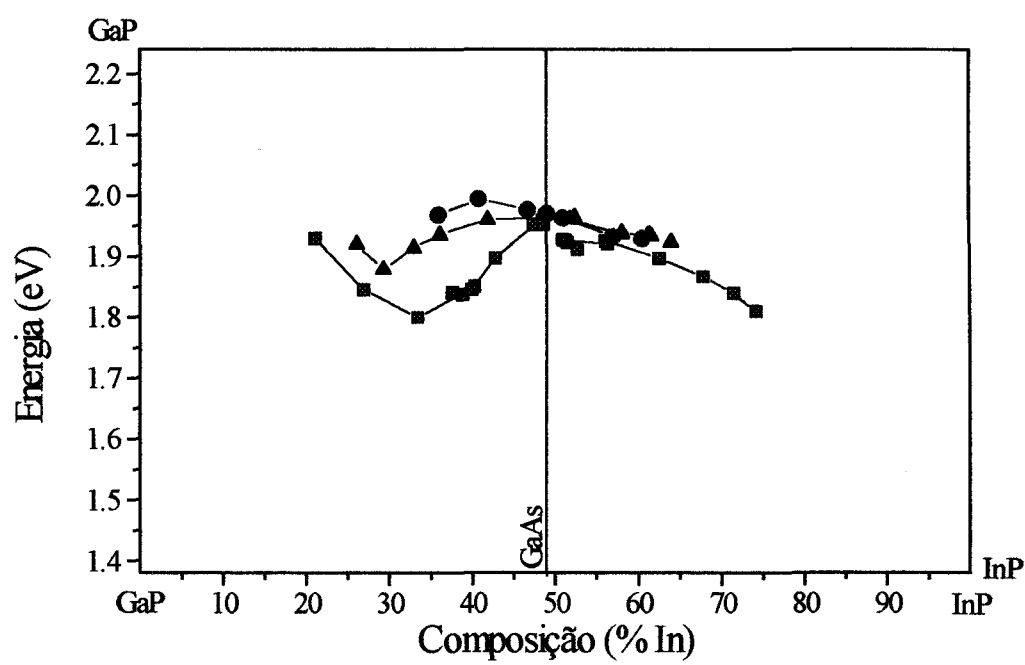


Figura 3.10 - Variação da energia da banda proibida da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função da composição de In. Primeira série (▲), segunda série (■) e terceira série (●).

Nota-se também, que esta região apresenta um comportamento diferente para as três séries de crescimentos, ou seja, que existe uma dependência desta região com a temperatura de crescimento e com a razão dos fluxos do grupo V e III. Por isso, acreditamos que o ordenamento seja a resposta mais aceitável para a causa desta região.

### 3.3 - Variação da taxa de crescimento da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ em função do fluxo de $\text{TMIn} + \text{H}_2$ e da composição.

Através da medida da taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , como descrito na seção 2.2, obtemos a variação da mesma em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ . Apresentamos na figura 3.11 a variação da taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  para as três séries de crescimentos.

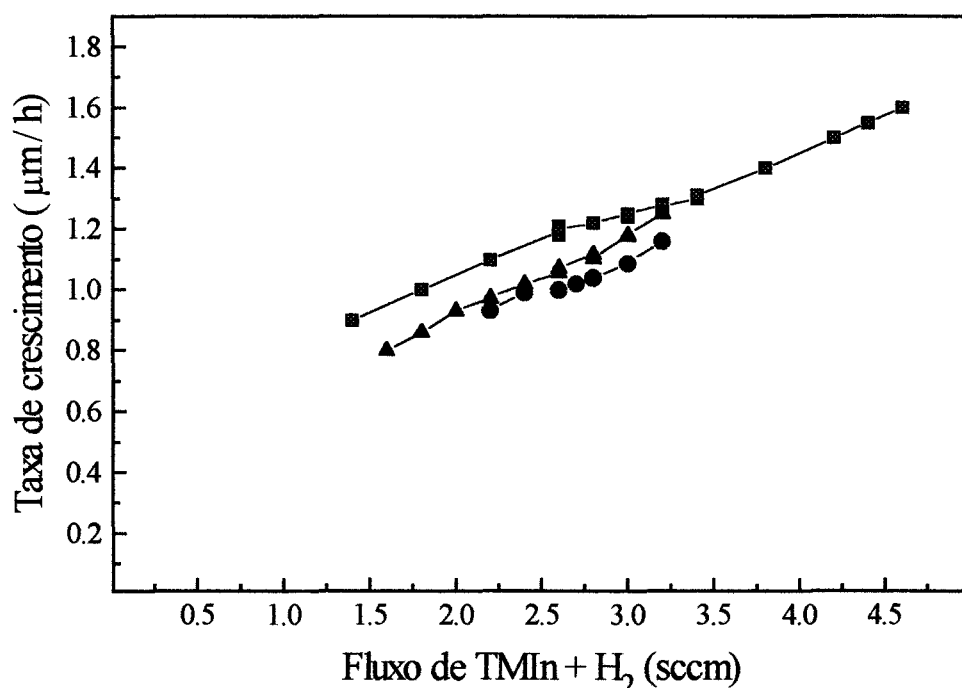


Figura 3.11 - Variação da taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  para as três séries. Primeira série (▲), segunda série (■) e terceira série (●).

Para pequenas variações do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ , era esperado que a taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  fosse linear com este fluxo. Contudo, vemos que ocorre uma região onde a taxa de crescimento é sublinear para as três séries. Esta

região ocorre em torno do casamento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com o GaAs. Para que isto fique evidente, na figura 3.12 apresentamos a variação da taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função da composição.

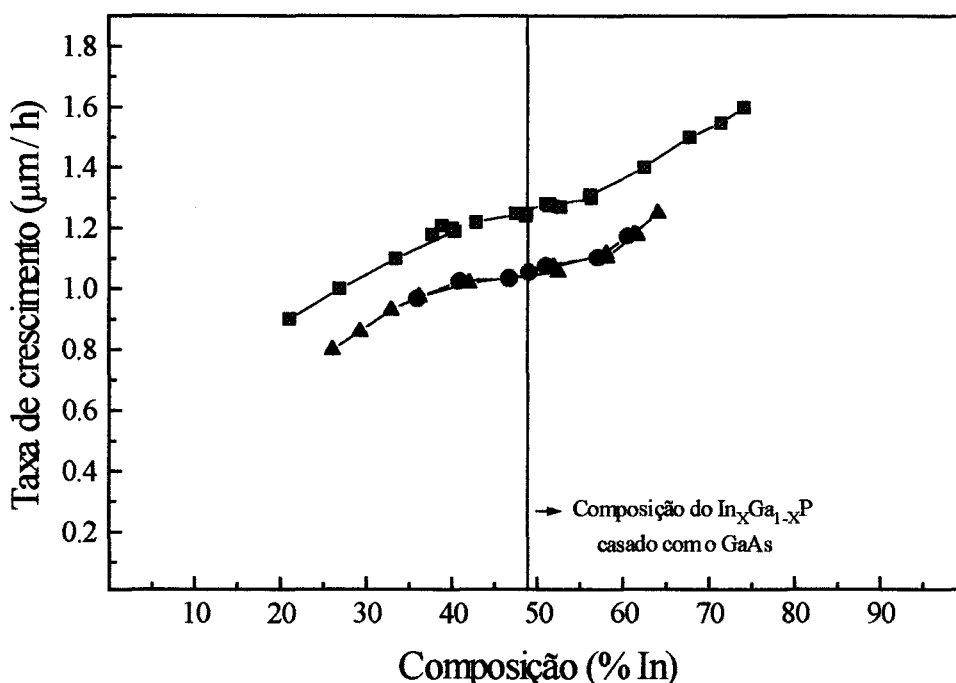


Figura 3.12 - Variação da taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função da composição para as três séries. Primeira série (▲), segunda série (■) e terceira série (●).

Lembramos que para a análise da variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{TmIn} + \text{H}_2$  em torno do casamento com o GaAs (figura 3.6) supusemos que a taxa de incorporação de Ga diminuía em relação à de In, isto é, que a taxa de incorporação de In está aumentando acima do esperado (linear) constante ou a taxa de incorporação de Ga está diminuindo em termos absolutos (deveria ser constante).

Esta região sublinear na taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  indica que a taxa de incorporação do Ga está diminuindo, pois se a taxa de incorporação de In estivesse aumentando teríamos uma região superlinear.

A extrapolação linear da taxa de crescimento do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  para o fluxo de 0 sccm de  $\text{TMIIn} + \text{H}_2$ , fornece a taxa de crescimento do GaP. Para a primeira e terceira série teríamos aproximadamente 0,40  $\mu\text{m/h}$  e para a segunda série 0,57  $\mu\text{m/h}$ , sugerindo que a taxa de incorporação do Ga aumente com o aumento da temperatura de crescimento de 520°C para 535°C.

Comparando a primeira série de crescimento com a terceira, vemos que para um mesmo fluxo de  $\text{TMIIn} + \text{H}_2$ , (figura 3.11), houve uma pequena redução na taxa de crescimento da terceira série. Isto, pode ser explicado a partir da diferença de temperatura do banho térmico do  $\text{TMIIn}$ .

Para a mesma composição (figura 3.12), vemos que as duas taxas de crescimento são iguais (a diferença entre as duas taxa de crescimento esta dentro do limite de precisão  $\pm 2\%$  da medida), isto sugere que com o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$  de 5 sccm (primeira) para 10 sccm (terceira), não ocorra uma variação significativa da taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , o que será comprovado na seção 3.5.

Comparando a segunda série com a primeira e terceira (figura 3.11), vemos que houve uma pequena redução na inclinação da curva da taxa de crescimento da segunda série. Isto, sugere que a taxa de incorporação do In diminua com o aumento da temperatura de crescimento. Ainda existe outro fato que corrobora com esta hipótese: o casamento com o GaAs para a terceira série ocorre com o fluxo aproximado de 2,7 sccm de  $\text{TMIIn} + \text{H}_2$  e para a segunda com o fluxo aproximado de 3,0 sccm de  $\text{TMIIn} + \text{H}_2$ .

Para a mesma composição a taxa de crescimento da segunda série é maior para compensar o suposto aumento da incorporação do Ga.

A partir da composição e da taxa de crescimento na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , obtemos separadamente a taxa de crescimento do InP e a do GaP, no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , em função do fluxo de  $\text{TMIIn} + \text{H}_2$  e da sua composição.

A figura 3.13 mostra a taxa de crescimento do InP em função do fluxo de  $\text{TMIIn} + \text{H}_2$  e a figura 3.14 a taxa de crescimento do InP em função da composição.

Na figura 3.13, observamos que a taxa de crescimento do InP cresce monotonicamente com o aumento do fluxo de  $\text{TMIIn} + \text{H}_2$ .

Comparando a terceira série com a primeira (figura 3.13), observamos que para um mesmo fluxo houve uma redução de até 6% da taxa de crescimento do InP na terceira série. Novamente esta redução pode ser atribuída à diferença da temperatura do banho térmico de TMIn.

Para a mesma composição as duas taxas de crescimentos são praticamente iguais, como mostra a figura 3.14.

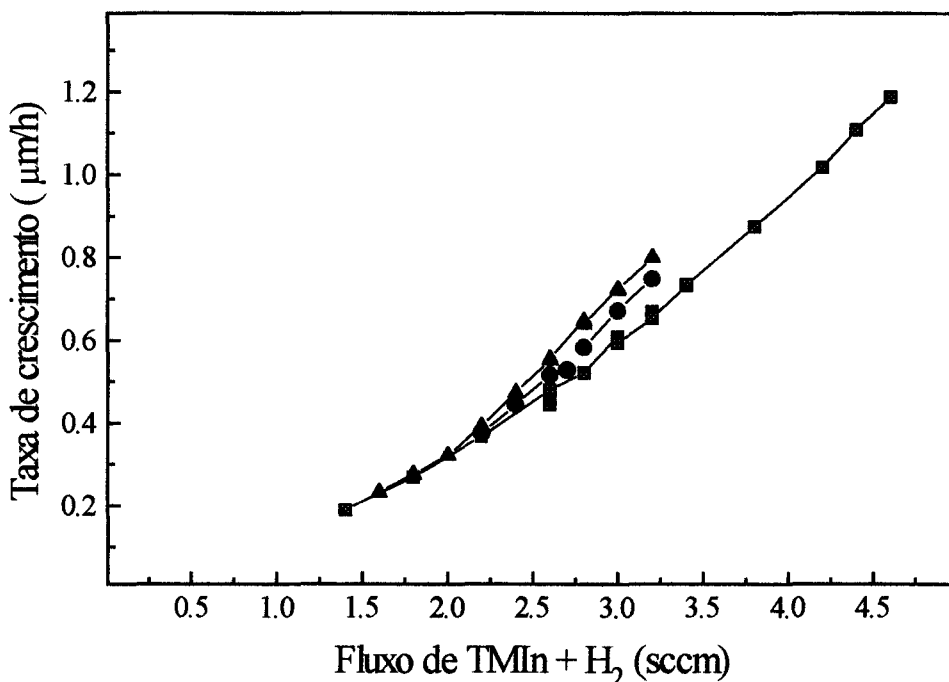


Figura 3.13- Variação da taxa de crescimento do InP, no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , em função do fluxo de TMIn + H<sub>2</sub>. Primeira série (▲), segunda série (■) e terceira série (●).

Comparando a segunda série com a terceira (figura 3.13), observamos que para um mesmo fluxo houve uma redução de até 20% na taxa de crescimento do InP para a segunda série o que corrobora com nossa suposição de que ocorre uma redução na incorporação do In com o aumento da temperatura de crescimento.

Para a mesma composição (figura 3.14), a taxa de crescimento do InP na segunda série também é maior, pois utilizamos um fluxo maior de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  para compensar o aumento da taxa de incorporação do Ga.

Para baixo fluxos de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  as taxas de crescimentos das três séries tende a ser iguais porque tenderão a zero para o fluxo de 0 sccm de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ .

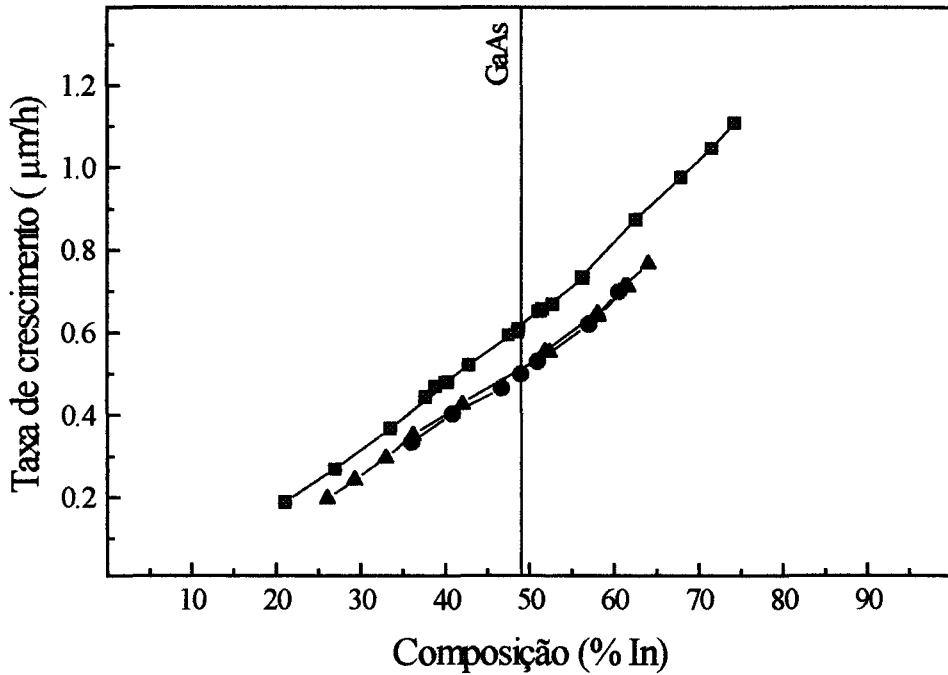


Figura 3.14- Variação da taxa de crescimento do InP, no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , em função da composição. Primeira série ( $\Delta$ ), segunda série ( $\blacksquare$ ) e terceira série ( $\bullet$ ).

Na figura 3.15 apresentamos a taxa de crescimento do GaP em função do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  e na figura 3.16 a taxa de crescimento do GaP em função da composição. Nesta última a variação da composição foi colocada de forma decrescente para concordar com o aumento do fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$ .

Como o fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  foi mantido constante e igual a 3,6 sccm para as três séries, era esperado que a taxa de crescimento do GaP também o fosse. Contudo, observamos três regiões para a taxa de crescimento do GaP: (1) Para baixos fluxos de

TMIn + H<sub>2</sub> ou composição acima de 65% a taxa de crescimento do GaP cresce monotonicamente com o aumento do fluxo de TMIn + H<sub>2</sub>.

(2) Para fluxos intermediários ou composição variando entre 65% a 40% em torno do casamento com o GaAs a taxa de crescimento do GaP decresce com o aumento do fluxo de TMIn + H<sub>2</sub>. Isto indica que, está correta nossa suposição de que ocorre uma redução da incorporação de Ga em torno do casamento com o GaAs.

(3) Para altos fluxos ou composição abaixo de 40% a taxa de crescimento do GaP permanece aproximadamente constante, como era de se esperar. Nota-se que os valores da taxa de crescimento para esta região concordam aproximadamente com a extrapolação linear feita na taxa de crescimento do In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P para a obtenção da taxa de crescimento do GaP, 0,47 μm/h para a primeira e terceira séries e 0,55 μm/h para a segunda série.

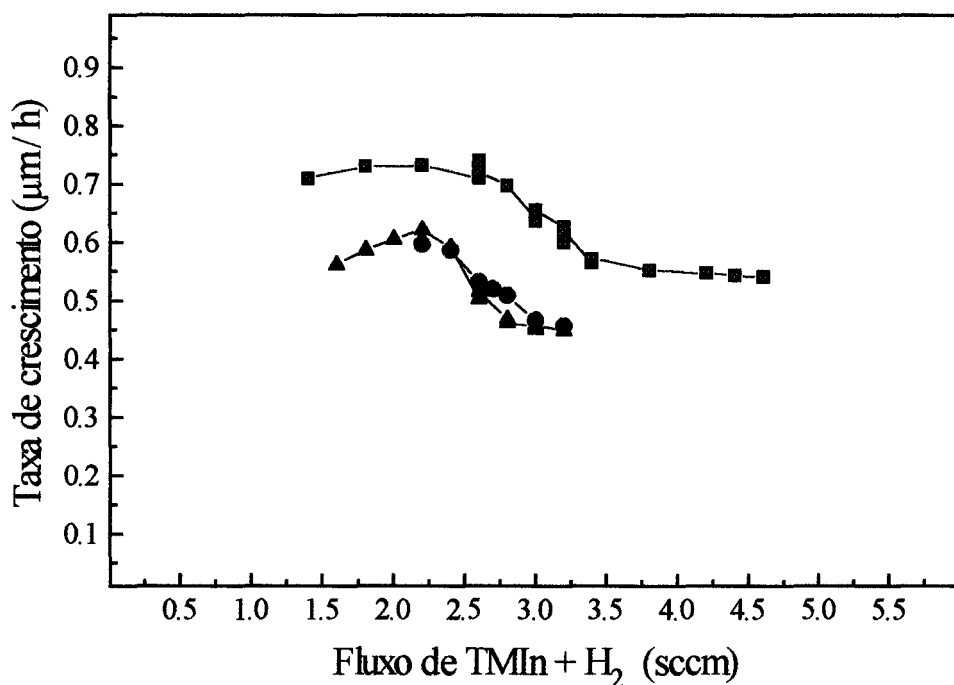


Figura 3.15 - Variação da taxa de crescimento do GaP, no In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P, em função do fluxo de TMIn + H<sub>2</sub>. Primeira série (▲), segunda série (■) e terceira série (●).

Acreditamos que este comportamento anômalo na incorporação do Ga esteja relacionada com o ordenamento, devido a sua redução estar ocorrendo em torno da composição de  $1-X=0,5$  e possuir uma dependência da temperatura de crescimento e da razão V/III.

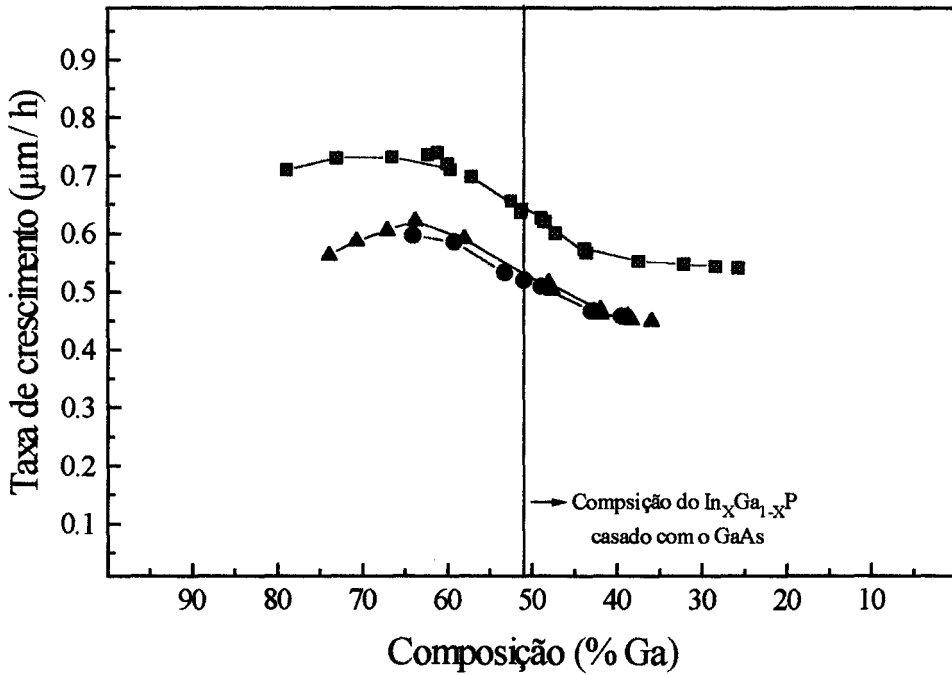


Figura 3.15 - Variação da taxa de crescimento do GaP, no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , em função da composição de Ga. Primeira série (▲), segunda série (■) e terceira série (●).

Nota-se também, figura 3.15 e figura 3.16, que para um mesmo fluxo e composição a taxa de crescimento do GaP aumentou para segunda série em relação a primeira e terceira, o que implica em um aumento da incorporação de Ga quando a temperatura de crescimento sobe de  $520^\circ\text{C}$  para  $535^\circ\text{C}$ , corroborando a nossa suposição.

Para a mesma temperatura e composição, não há uma variação significativa da taxa de crescimento do GaP.



### 3.4 - Variação da composição na camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ em função da temperatura de crescimento.

Antes de analisarmos a variação da composição com a temperatura de crescimento, analisaremos a variação da taxa de crescimento do InP e GaP, crescidos isoladamente, em função da temperatura de crescimento. Estes dados foram retirados do artigo de J.Ch Garcia et al<sup>[16]</sup>.

Na figura 3.17 apresentamos o gráfico da taxa de crescimento do InP e GaP em função da temperatura de crescimento. A região demarcada corresponde à faixa de temperatura estudada para a variação de composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

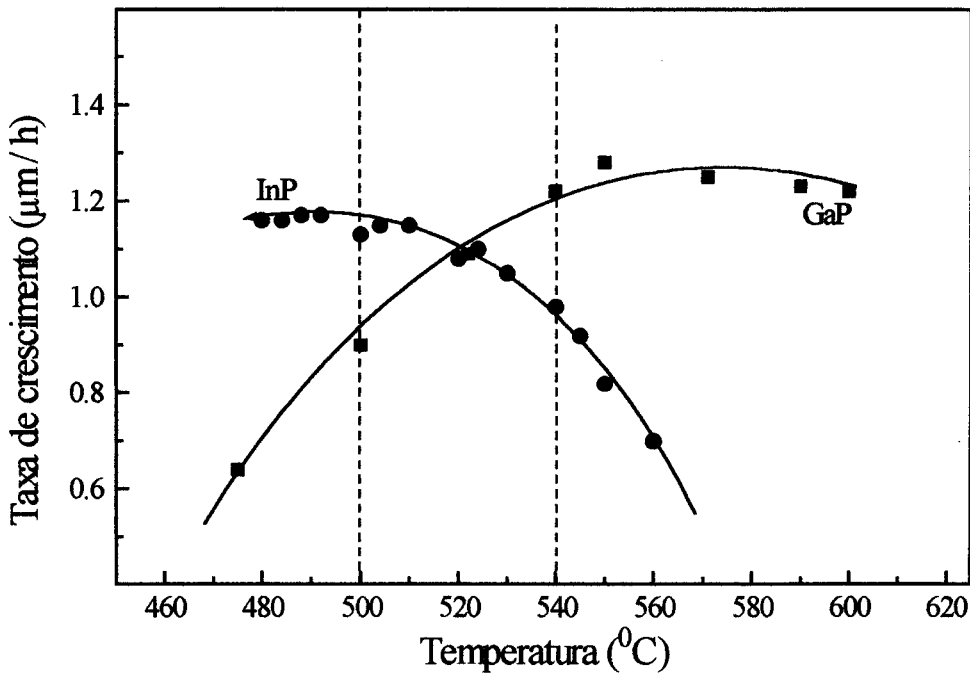


Figura 3.17 - Variação da taxa de crescimento do InP (●) e GaP (■) em função da temperatura de crescimento.

Podemos dividir os resultados em três regiões: (1) para baixas temperaturas  $T_C < 500^{\circ}\text{C}$ , a taxa de crescimento do InP permanece aproximadamente constante enquanto a taxa de crescimento do GaP aumenta rapidamente. (2) Para temperaturas

intermediárias  $500^{\circ}\text{C} \leq T_C \leq 540^{\circ}\text{C}$ , a taxa de crescimento do InP diminui enquanto a taxa de crescimento do GaP aumenta, mas menos acentuadamente que na primeira região. (3) Para altas temperaturas  $T_C > 540^{\circ}\text{C}$  a taxa de crescimento do GaP aumenta lentamente enquanto a taxa de crescimento do InP diminui rapidamente. Então, dentro da região estudada, esperamos que ocorra uma redução da concentração de In na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com o aumento da temperatura de crescimento.

Para conhecermos a variação da concentração de In no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função da temperatura de crescimento, crescemos uma série de amostras onde variamos a temperatura de crescimento de  $500^{\circ}\text{C}$  a  $540^{\circ}\text{C}$  de  $5^{\circ}\text{C}$  em  $5^{\circ}\text{C}$ , mantendo o fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  constante e igual a 2,6 sccm, o fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,6 sccm e o fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 10 sccm. Na figura 3.18 estão os resultados obtidos juntamente com crescimentos realizados com outros fluxos. A linha pontilhada dá a composição da liga obtida a partir da figura 3.17.

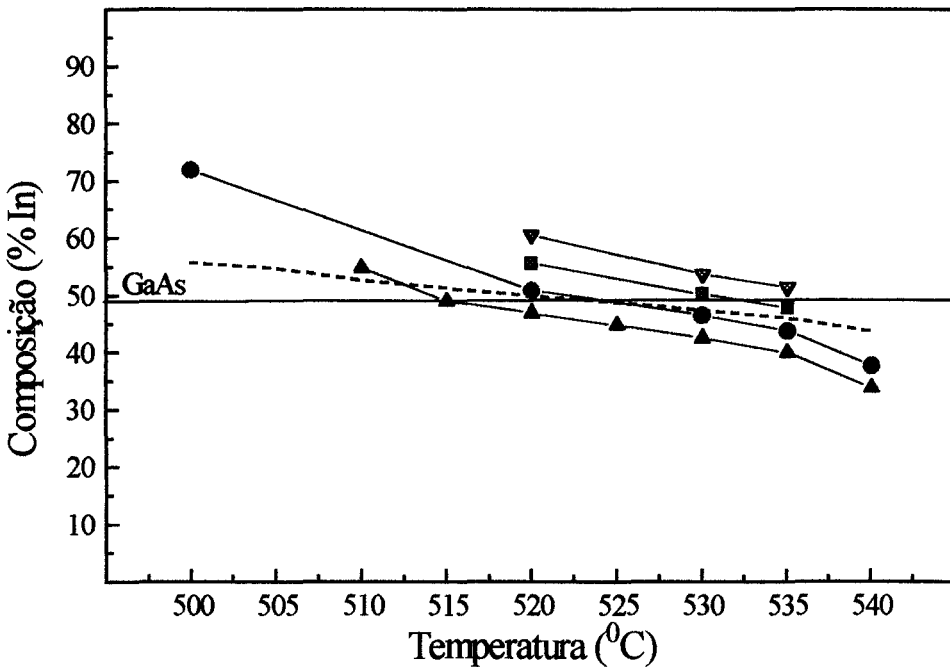


Figura 3.18 - Variação da composição de In no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função da temperatura de crescimento. Fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  igual a: 2,6 sccm ( $\blacktriangle$ ), 2,8 sccm ( $\bullet$ ), 3,0 sccm ( $\blacksquare$ ) e 3,2 sccm ( $\blacktriangledown$ ).

Dentro da faixa de temperatura estudada, vemos que a incorporação de In na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  diminui com o aumento da temperatura de crescimento, como já era esperado tanto pela análise da taxa de crescimento do InP e do GaP, crescidos isoladamente, quanto pela análise da taxa de crescimento do InP e GaP, no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  (segunda série em relação a primeira e terceira).

A diferença entre os resultados experimentais e a linha tracejada, sugere que a incorporação de Ga é maior no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  que no GaP e/ou que a taxa de incorporação de In é menor no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  que no InP quando aumentamos a temperatura de crescimento.

Para analisarmos isto, apresentamos na figura 3.19 a variação da taxa de crescimento do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função da temperatura de crescimento para o fluxo de 2,6 sccm de  $\text{TMIIn} + \text{H}_2$  e a partir desta e da composição obtemos a taxa de crescimento do InP e GaP, no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , em função da temperatura de crescimento.

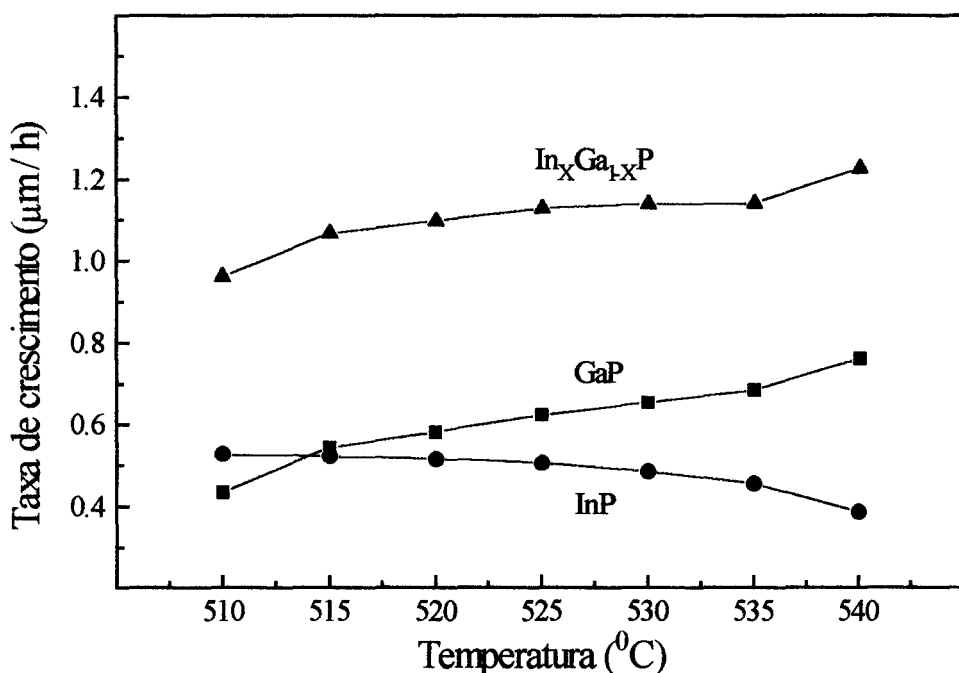


Figura 3.19 - Variação da taxa de crescimento do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  ( $\blacktriangle$ ), InP ( $\bullet$ ) e GaP ( $\blacksquare$ ), em função da temperatura de crescimento.

Inicialmente, podemos ver que, com o aumento da temperatura, a taxa de crescimento do InP aumenta e a taxa de crescimento do GaP diminui, corroborando com nossas suposições feitas na seções 3.1 e 3.3.

Para a taxa de crescimento do InP ocorreu uma redução de aproximadamente 36% e para o GaP um aumento de 76% quando a temperatura de crescimento subiu de 500°C para 540°C. Nesta mesma faixa de temperatura, para a taxa de crescimento do InP crescido isoladamente ocorre um redução de aproximadamente 15% e para o GaP um aumento de 27%. Então, no  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com o aumento da temperatura de crescimento, a incorporação de Ga aumenta e a incorporação de In diminui mais que na suas ligas binárias (InP e GaP).

### 3.5 - Variação da composição na camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ em função do fluxo de $\text{PH}_3$ .

Novamente, antes de estudarmos a variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ , analisaremos a variação da taxa de crescimento do InP e GaP, crescido isoladamente, em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ . Estes dados foram retirados do artigo de J.Ch Garcia et al<sup>[16]</sup>.

Apresentamos na figura 3.20 a variação da taxa de crescimento do InP e GaP em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ . A região demarcada corresponde à faixa de fluxo de  $\text{PH}_3$  utilizada para estudar a variação de composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

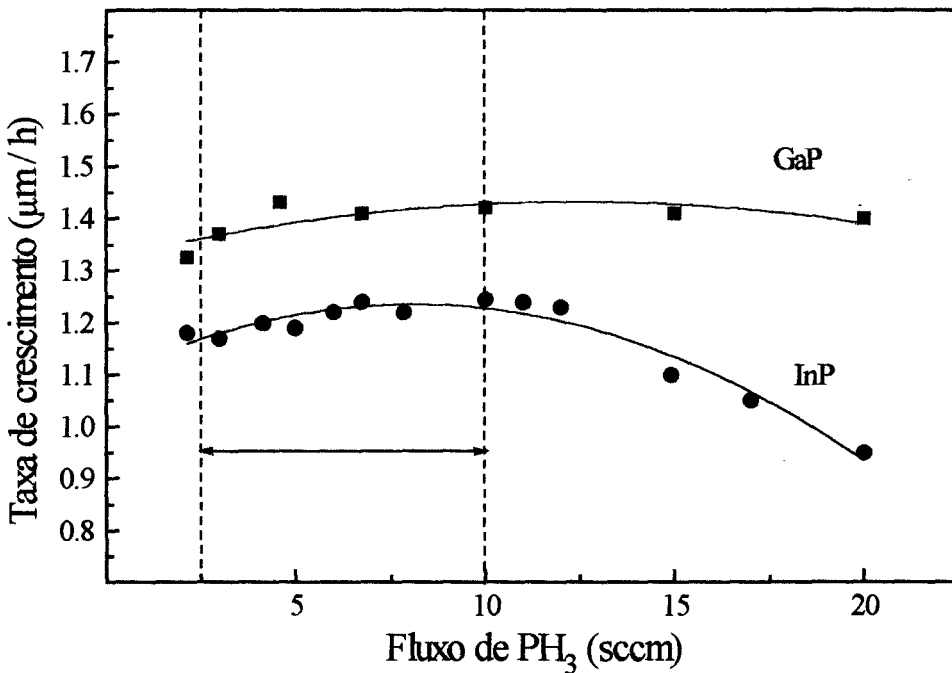


Figura 3.20 - Variação da taxa de crescimento do InP (●) e GaP (■) em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ .

Observamos duas regiões distintas com o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$ : (1) para fluxos de  $\text{PH}_3$  menores que 10 sccm a taxa de crescimento cresce lentamente para o InP e para o GaP, (2) para fluxos de  $\text{PH}_3$  maiores que 10 sccm a taxa de crescimento

permanece aproximadamente constante para o GaP e diminui para o InP. Então, baseados nestes resultados e dentro da faixa de fluxo de  $\text{PH}_3$  estudada, esperamos que não ocorra uma variação considerável da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Para conhecermos o comportamento da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ , fizemos 4 crescimentos onde variamos o fluxo de  $\text{PH}_3$  de 2,5 sccm a 10,0 sccm de 2,5 sccm em 2,5 sccm, mantendo o fluxo de  $\text{TMin} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,0 sccm, o fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,6 sccm e a temperatura de crescimento constante e igual a  $535^\circ\text{C}$ . O motivo desta escolha é porque nestas condições conseguimos obter a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  casada com o GaAs. A figura 3.21 mostra os resultados obtidos. A linha tracejada mostra a composição calculada a partir do gráfico da figura 3.20.

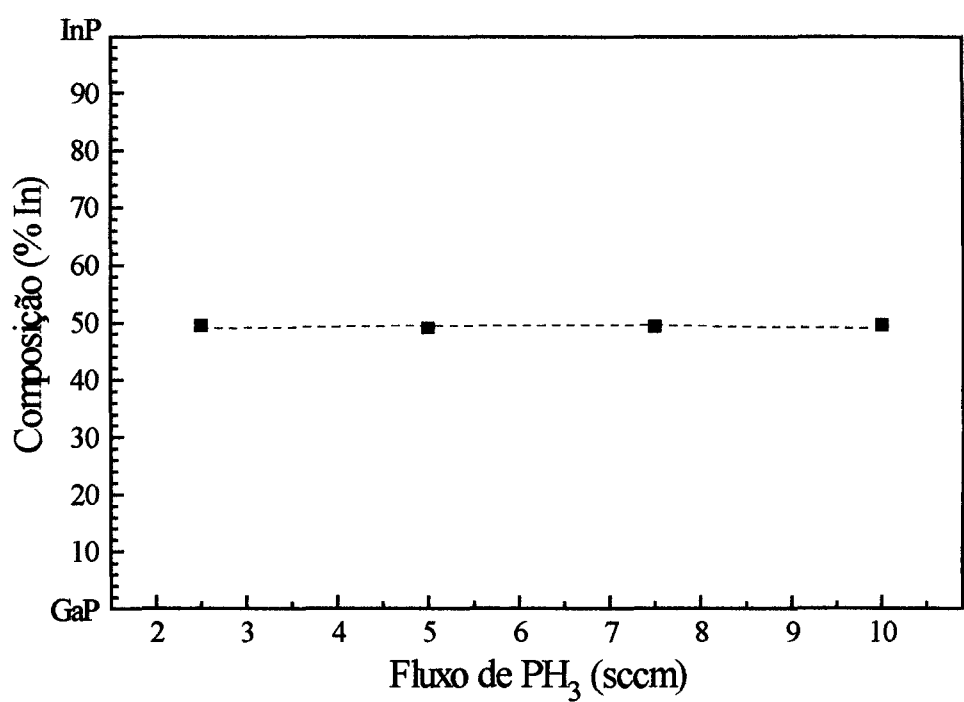


Figura 3.21 - Variação da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ .

Vemos que dentro da faixa de fluxo estudada, não há uma variação considerável da composição na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ , concordando com o resultado esperado.

Lembramos que na seção 3.1, quando comparamos os resultados da primeira série com os da segunda série, assumimos que o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$  de 5 sccm para 10 sccm não implicaria em uma variação significativa da composição de In na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Vemos que realmente isto não ocorre.

Também analisamos a taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  em função do fluxo de  $\text{PH}_3$  e obtivemos, a partir desta, a taxa de crescimento do InP e GaP. Baseados no gráfico da figura 3.20 esperamos que, dentro da região estudada, a taxa de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , do InP e do GaP cresça lentamente com o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$ . Na figura 3.22 são mostrados os resultados obtidos.

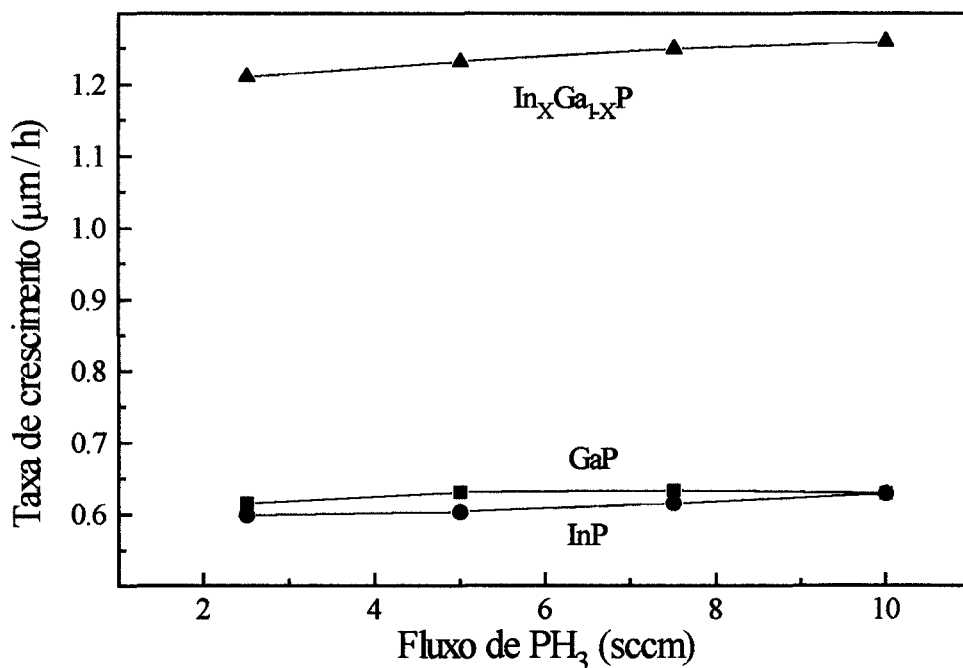


Figura 3.22 - Variação da taxa de crescimento do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  ( $\blacktriangle$ ), do InP ( $\bullet$ ) e GaP ( $\blacksquare$ ), na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , em função do fluxo de  $\text{PH}_3$ .





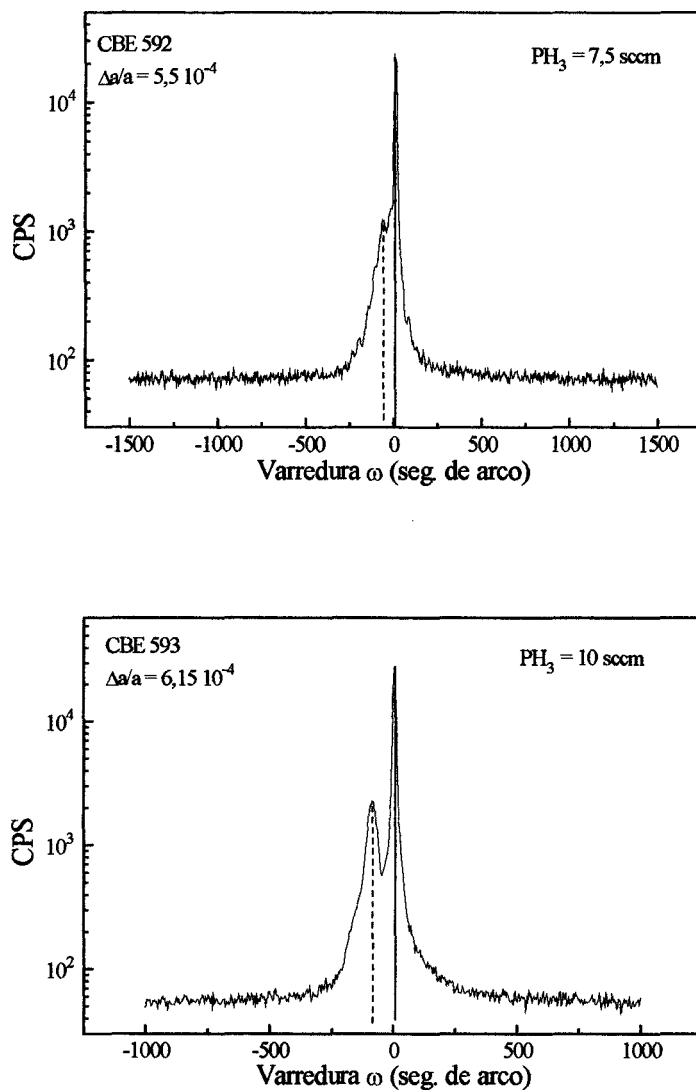


Figura 4.19 - Curvas de difração de Raio-X das amostras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  onde o fluxo de  $\text{PH}_3$  foi variado.

Observamos que com o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$  ocorre uma melhora significativa na cristalinidade do  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

O motivo desta melhora já foi explicado tanto na seção 3.1 (melhora do equilíbrio estequiométrico) quanto na seção 3.2 (redução do ordenamento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ).

### 3.6 - Dopagens da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ com Si (tipo N) e com Be (tipo P).

Para a aplicação em dispositivos é necessário um bom controle das dopagens nas camadas crescidas. No caso da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  utilizamos o Silício (Si) para as dopagens do tipo N e o Berílio (Be) para as dopagens do tipo P.

Nos dois tipos de dopagem utilizamos as seguintes condições de crescimento: fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,2 sccm, fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,6 sccm, fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 5 sccm e temperatura de crescimento constante e igual a  $535^\circ\text{C}$ . Porque nestas condições obtivemos a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  próxima do casamento com o GaAs.

Para as dopagens com o Silício, utilizamos a temperatura da célula de Silício a  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ . A figura 3.24 mostra as concentrações de portadores medidas a 300K por efeito Hall e a variação da pressão de vapor do Silício [17] em função do inverso das temperaturas usadas na célula de Silício.

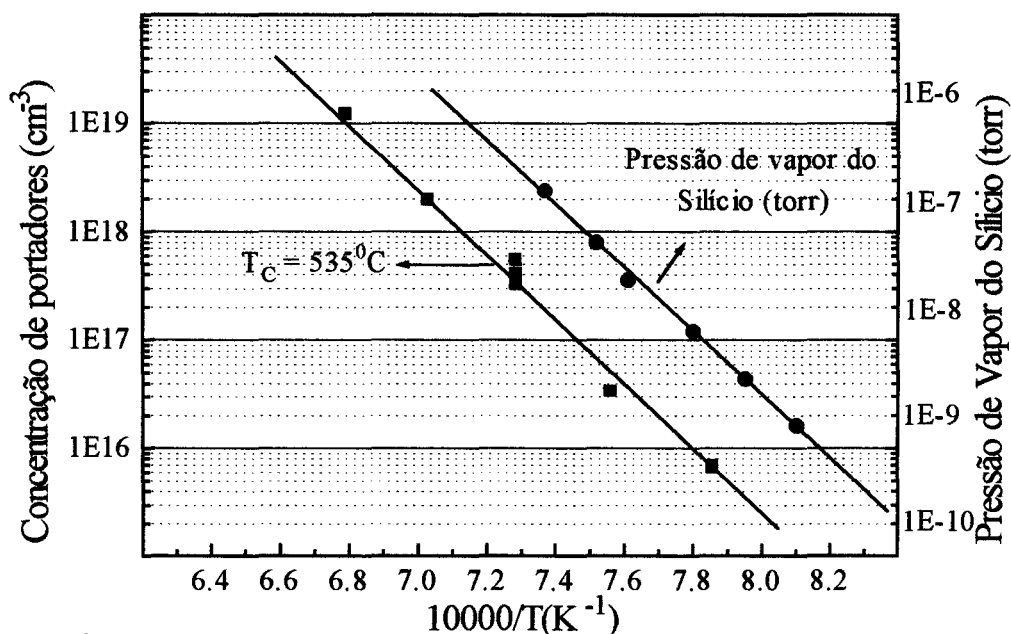


Figura 3.24 - Concentração de portadores (■) e pressão de vapor do Silício (●) em função do inverso das temperaturas usadas na célula de Silício.

Podemos constatar pela figura que a concentração de portadores na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  varia exponencialmente com o inverso da temperatura da célula de silício. Além disso, o fato da inclinação da curva dos resultados experimentais ser igual a inclinação da curva da pressão de vapor do Si, nos diz que, dentro das dopagens estudadas, a concentração de portadores é proporcional a pressão de vapor do Silício.

Mostramos na figura 3.25 a mobilidade Hall a 300K em função da concentração de portadores 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 <sup>[4]</sup> e GSMBE <sup>[18]</sup>.

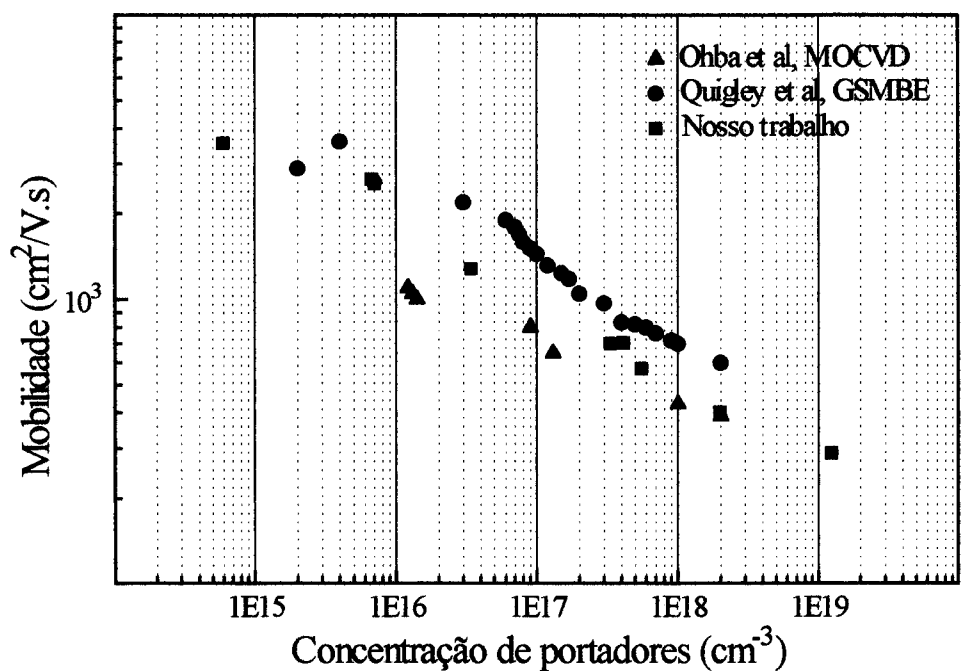


Figura 3.25 - Mobilidade Hall em função da concentração de portadores para a dopagem com Silício: MOCVD (▲), GSMBE (●) e nosso trabalho (■).

Vemos que nossos resultados estão próximos dos de outros pesquisadores, obtidos com outras técnicas de crescimento.

Nas dopagens com o Berílio, utilizamos a temperatura da célula de Berílio a 700°C, 750°C, 800°C e 825°C. A figura 3.26 mostra as concentrações de portadores medidas a 300K por efeito Hall e a pressão de vapor do Berílio<sup>[19]</sup> em função do inverso das temperaturas usadas na célula de Berílio.

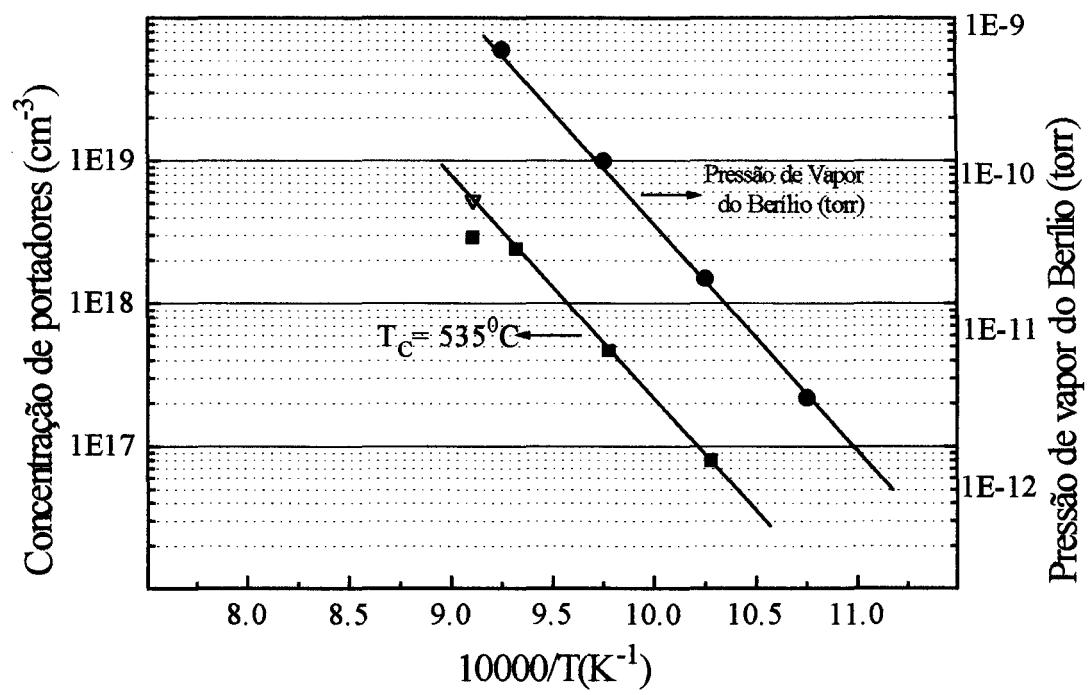


Figura 3.26 - Concentração de portadores (■) e pressão de vapor do Berílio (●) em função do inverso de sua temperatura. Medida por SIMIS (▽).

Para concentrações de portadores menores que aproximadamente  $2,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , novamente a concentração de portadores varia exponencialmente com o inverso da temperatura da célula de Berílio. Além disso, para concentrações menores que este valor a inclinação da reta da concentração de portadores é igual a inclinação da reta da pressão de vapor do Berílio, ou seja, dentro das dopagens estudadas, a concentração de portadores é proporcional à pressão de vapor deste elemento.

Acima deste ponto ocorre uma saturação na ativação elétrica do Berílio, visto que o resultado da medida SIMS (ponto extra (▽) na figura 3.26) mostra que a

concentração de portadores na amostra é  $5,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  enquanto que a medida por efeito Hall mostra  $2,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Mostramos na figura 3.27 a mobilidade Hall medida a 300K em função da concentração de portadores para as amostras dopadas com Berílio.

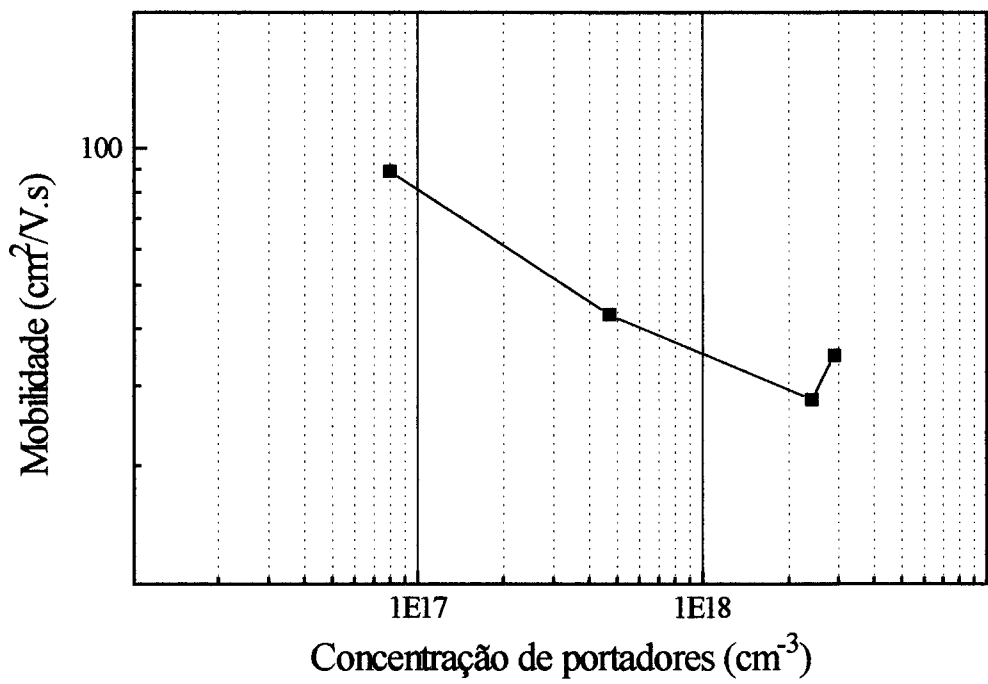


Figura 3.27 - Mobilidade Hall em função da concentração de portadores para a dopagem com Berílio.

Observamos que, como esperado, a mobilidade diminui com o aumento da concentração de portadores, com exceção da amostra de mais alta concentração.

Foi observado que a amostra mais dopada apresenta uma degradação na sua cristalinidade. Isto pode ser visto na figura 3.28 onde são mostradas, a título de comparação, as curvas de difração de Raio-X para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  com concentração de portadores igual a  $4,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e a  $2,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Para a amostra de menor concentração a curva de difração de Raio-X, apresenta vários picos de difração. Um pico de difração principal com 55 segundos de arco de largura de linha e os outros picos de difração que se estendem até

aproximadamente -750 segundos de arco. Estes outros picos correspondem a estruturas na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  com menor parâmetro de rede.

Para a amostra de concentração de portadores mais alta a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  apresenta um pico de difração principal em 130 segundos de arco com 450 segundos de arco de largura de linha e uma “cauda” que se estendem até aproximadamente -1500 segundos de arco. O pico mais largo para a amostra de maior dopagem indica uma degradação da qualidade cristalina.

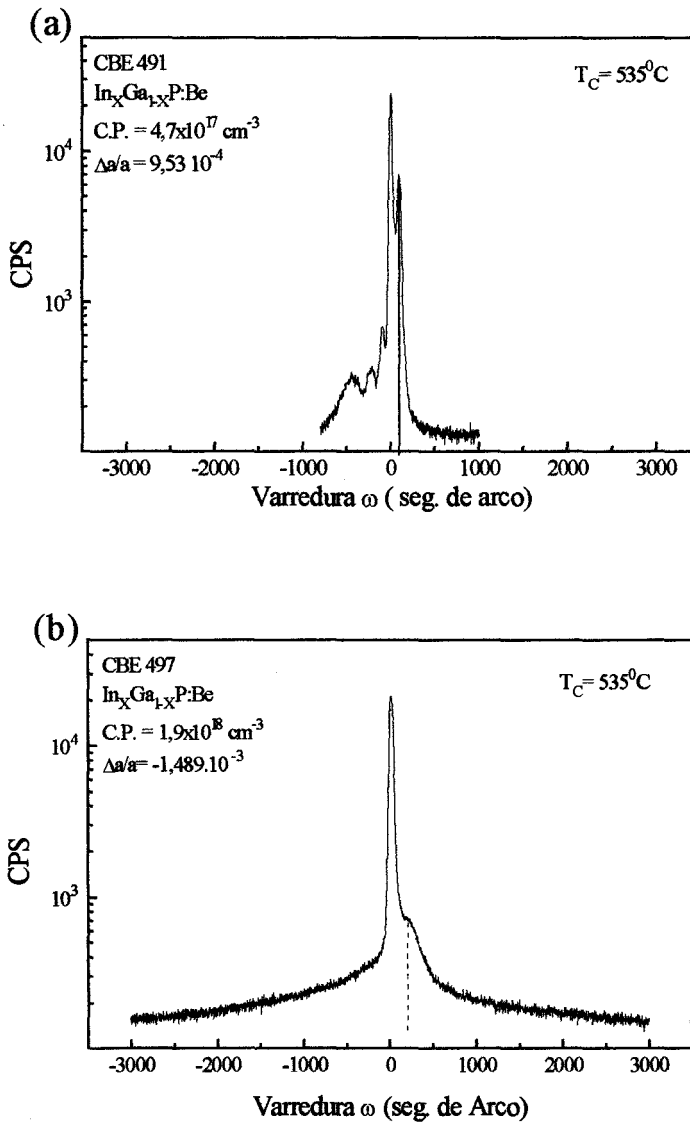


Figura 3.28 - Curvas de difração de Raio-X das camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  com concentração de (a)  $4,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e (b)  $2,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

A taxa de difusão atômica superficial no substrato pode ser descrita por um comportamento tipo Arrhenius<sup>[20]</sup>, ou seja,  $R_d [T] = R_0 \times \exp[-E_{Be}/k_B T]$  onde  $R_d$  é a taxa de difusão atômica superficial,  $R_0$  é uma constante e  $E_{Be}$  é a energia de ligação do átomo de Berílio na superfície do substrato. Por conseguinte, a taxa de difusão é alta para altas temperaturas. Também é conhecido o fato que o Be possui um alto coeficiente de colagem<sup>[21]</sup>. Portanto, é possível que para altas concentrações esteja ocorrendo a formação de complexos de Berílio, ou seja, a ligação de dois ou mais átomos de Berílio entre si imersos numa matriz de átomos In, Ga e P.

Este tipo de defeito pode fazer com que um ou mais átomos de Berílio não estejam eletricamente ativos, explicando a diferença entre a medida SIMS e a medida de efeito Hall.

Por outro lado, como o tamanho do átomo de Berílio é menor que o de In e Ga (que é o lugar que ele ocupa na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P:Be}$ ), ele causa uma deformação na rede cristalina na camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P:Be}$  no sentido de reduzir o parâmetro de rede, explicando assim os outros picos observados na curva de difração de Raio-X para a concentração de portadores igual a  $4,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Além disso, com a formação dos complexos de Berílio a deformação na rede cristalina será maior, explicando a degradação da qualidade cristalina na amostra de maior concentração de portadores.

O  $\text{InP:Be}$ <sup>[22]</sup> crescido em nosso sistema com a mesma temperatura de crescimento da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P:Be}$ , apresentou o mesmos tipo de comportamento para altas concentrações: saturação elétrica na concentração de portadores igual a  $2,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e degradação da qualidade cristalina.

Neste mesmo trabalho foi observado que para temperaturas de crescimentos menores ocorre uma melhora considerável na qualidade cristalina do  $\text{InP:Be}$  mesmo para altas concentrações, isto porque diminui a taxa de difusão do Berílio.

Como a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P:Be}$  é metade  $\text{InP:Be}$ , podemos esperar que para temperaturas menores de crescimento também ocorra uma melhora na cristalinidade da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P:Be}$ , o que é de suma importância para a aplicação em dispositivos.

Por isso, realizamos uma nova série de dopagens com Berílio numa temperatura de crescimento menor e para ver se não ocorria alguma modificação, uma nova série de dopagem com Silício.

Utilizamos para os dois tipos de dopagem os seguintes parâmetros de crescimento: fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  constante e igual a 2,7 sccm, fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,6 sccm, fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 10 sccm e temperatura de crescimento constante e igual a  $520^\circ\text{C}$ . O motivo desta escolha é porque nestas condições conseguimos obter a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  não dopada, com boa qualidade cristalina e mais próxima do casamento com o GaAs.

Para as dopagens com Berílio, utilizamos a temperatura da célula a  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$ . A figura 3.29 mostra as concentrações de portadores medidas a 300K por efeito Hall e a pressão de vapor do Berílio em função do inverso das temperaturas usadas. Para comparação colocamos os resultados obtidos para a temperatura de crescimento igual a  $535^\circ\text{C}$ .

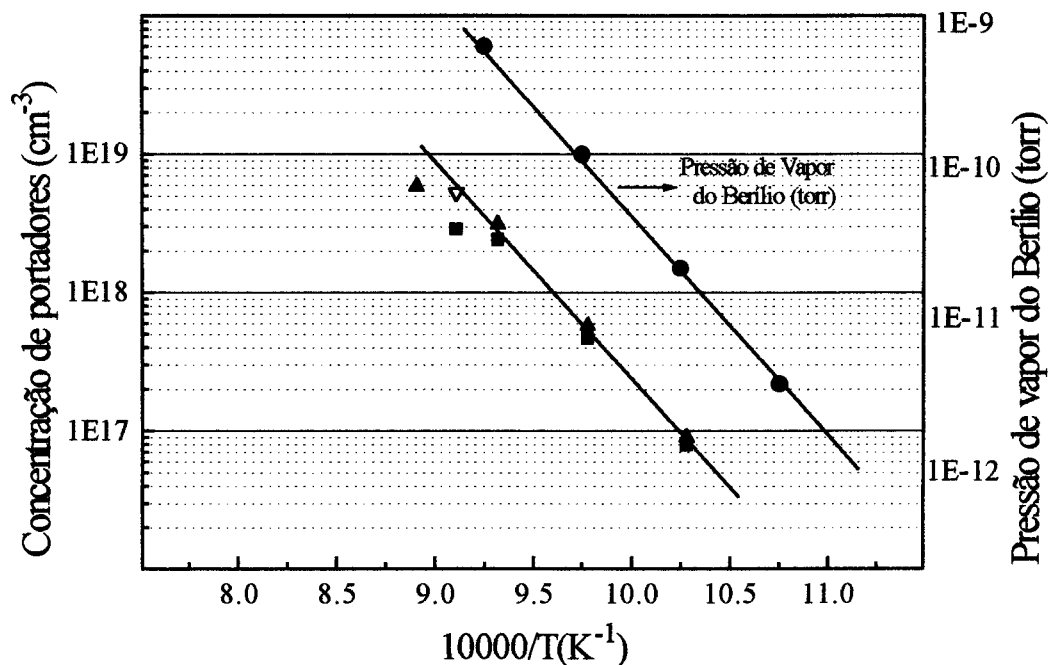


Figura 3.29 - Concentração de portadores,  $T_c=535^\circ\text{C}$  (■) e  $T_c=520^\circ\text{C}$  (Δ), e pressão de vapor do Berílio (●) em função do inverso função da temperatura da célula de Berílio.



Inicialmente, notamos que para a mesma temperatura da célula de Berílio houve um pequeno, mas significativo, aumento na concentração de portadores. Tomemos por exemplo a temperatura da célula de Berílio a 800<sup>0</sup>C. Para a temperatura de crescimento igual a 520<sup>0</sup>C o valor da concentração de portadores foi de 3,3x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> e para a temperatura de crescimento a 535<sup>0</sup>C foi de 2,4x 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. Além disso, houve um aumento na concentração de saturação elétrica, passando de 2,9x 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> para 5,8x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>.

Novamente, para concentrações de portadores menores que aproximadamente 3,2x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, a concentração de portadores varia exponencialmente com o inverso da temperatura da célula de Berílio e a inclinação da reta da concentração de portadores é igual a inclinação da reta da pressão de vapor do Berílio.

Apresentamos na figura 3.30 a medida da mobilidade Hall a 300K em função da concentração de portadores para as amostras dopadas com Berílio, tanto para a temperatura de crescimento a 535<sup>0</sup>C quanto para 520<sup>0</sup>C.

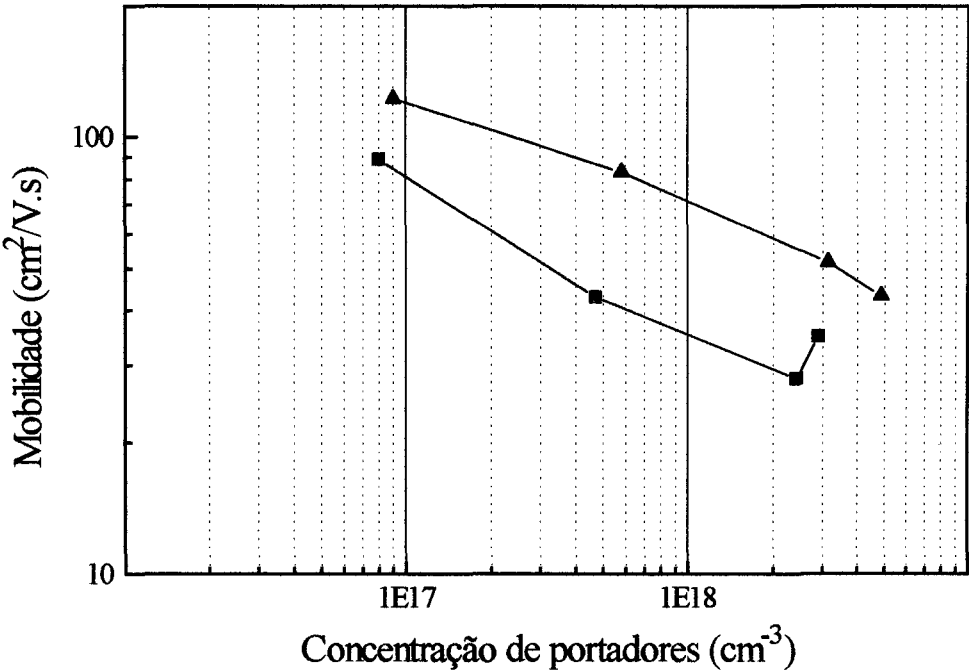


Figura 3.30 - Mobilidade Hall, T<sub>c</sub>=535<sup>0</sup>C (■) e T<sub>c</sub>=520<sup>0</sup>C (▲), medida a 300K em função da concentração de portadores para a dopagem com Berílio.

Podemos observar que houve uma melhora significativa da mobilidade para todas as concentrações de portadores nas amostras crescidas a temperatura a 520°C. Esta melhora deve ser consequência da diminuição de centros espalhadores.

Quanto à cristalinidade, apresentamos na figura 3.31, a título de comparação, as curvas de difração de Raio-X para a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  com concentração de portadores igual a (a)  $5,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e a (b)  $5,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

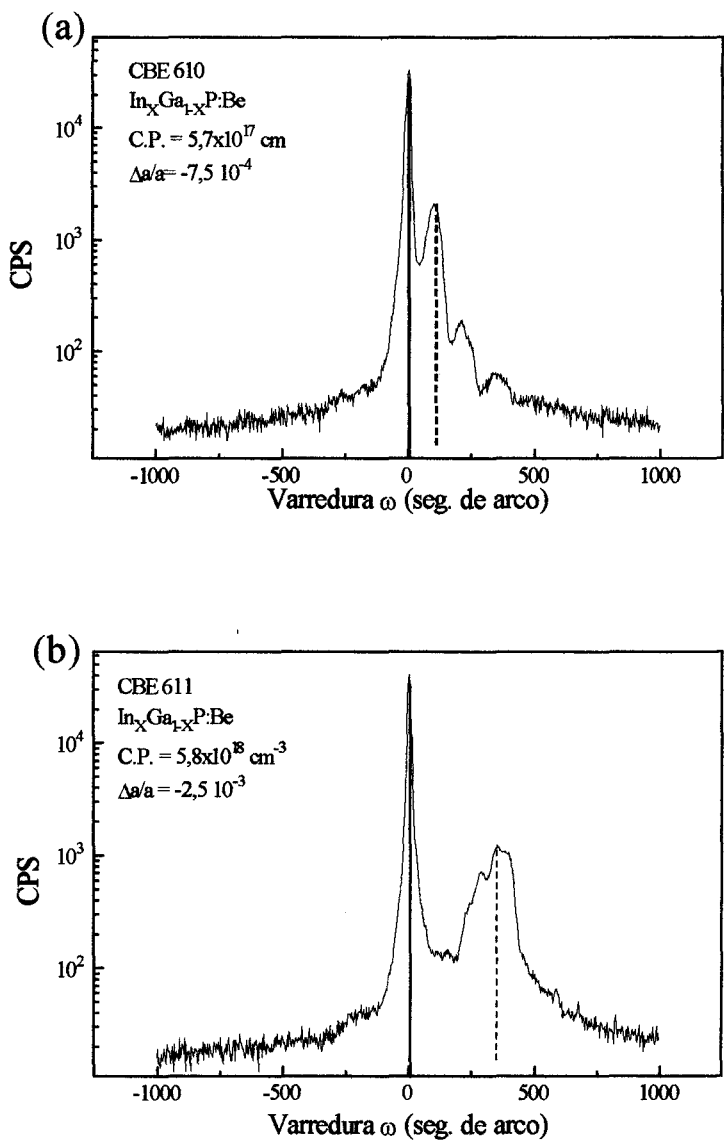


Figura 3.31 - Curvas de difração de Raio-X das camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com concentração de (a)  $5,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e (b)  $5,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Comparando as duas curvas de difração de Raio-X, vemos que não há uma degradação significativa da cristalinidade da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  para as duas concentrações de portadores e sim, que houve uma melhora significativa da qualidade cristalina da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  com maior concentração, comparando com a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  de maior concentração de portadores crescida a  $535^\circ\text{C}$ , figura 3.28.

Então, podemos dizer que ocorre uma melhora significativa em todos os aspectos para o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$  quando crescido a temperatura mais baixa, assim como para o  $\text{InP}:\text{Be}$ .

Para as dopagens com Silício à temperatura de crescimento a  $520^\circ\text{C}$ , utilizamos a temperatura da célula de Silício a  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ . A figura 3.32 mostra as concentrações de portadores medidas a 300K por efeito Hall em função do inverso das temperaturas usadas. Para comparação colocamos também os resultados obtidos para a temperatura de crescimento igual a  $535^\circ\text{C}$ .

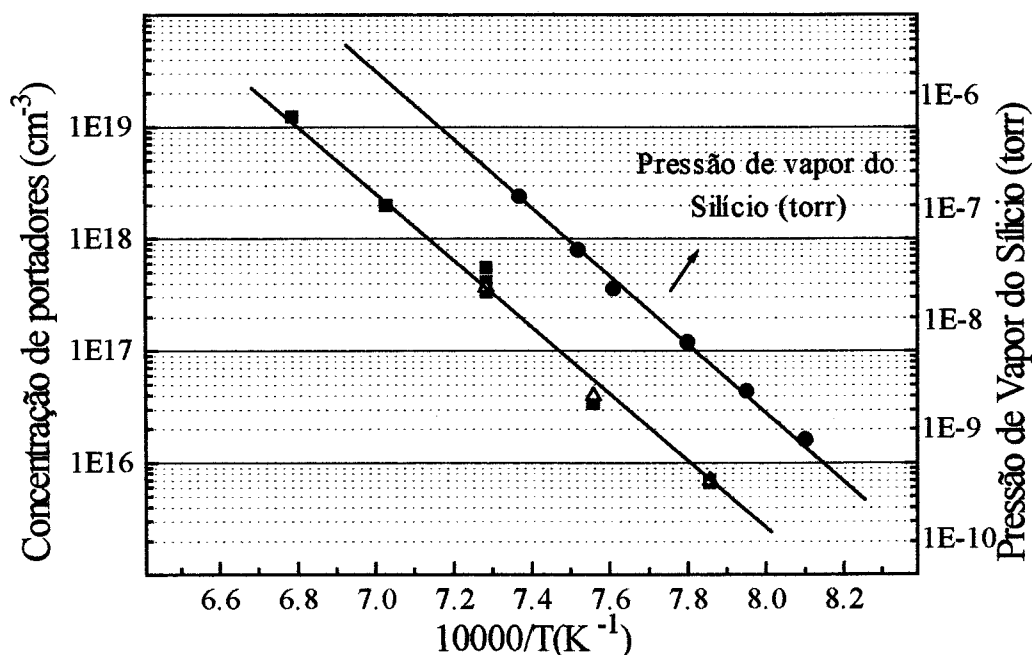


Figura 3.32 - Concentração de portadores,  $T_c=535^\circ\text{C}$  (■) e  $T_c=520^\circ\text{C}$  (Δ), e pressão de vapor do Silício (●) em função do inverso da temperatura da célula de Silício.

Podemos constatar pela figura que, novamente, a concentração de portadores varia exponencialmente com o inverso da temperatura da célula de silício e que a inclinação da curva dos resultados experimentais é igual a da curva da pressão de vapor do Silício. Além disso, podemos ver que não houve uma diferença significativa da concentração de portadores para as duas temperaturas de crescimento.

Mostramos na figura 3.33 a mobilidade Hall a 300K em função da concentração de portadores para  $T_C=535^{\circ}\text{C}$  e  $T_C=520^{\circ}\text{C}$ . Para uma comparação direta com dados bibliográficos, colocamos novamente na figura os resultados experimentais obtidos em outras técnicas de crescimento: MOCVD e GSMBE.

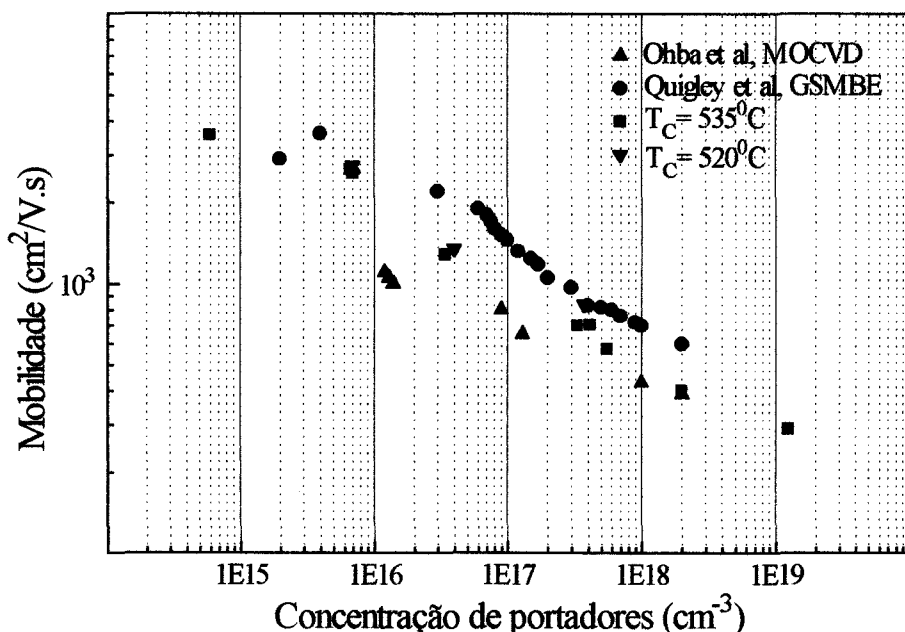


Figura 3.33 - Mobilidade Hall em função da concentração de portadores para a dopagem com Silício: MOCVD (▲),  $T_C = 535^{\circ}\text{C}$  (■),  $T_C = 520^{\circ}\text{C}$  (▼) e GSMBE (●).

Novamente, vemos que nossos resultados estão próximos dos de outros pesquisadores obtidos através de outras técnicas de crescimento e que não há uma diferença significativa na incorporação do silício para as duas temperaturas de crescimento.

### 3.7 - Análise das interfaces $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ -GaAs e GaAs- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Um grande problema enfrentado em crescimentos de ligas ternárias, casadas com ligas binárias, é a otimização da interface das ligas, para o nosso caso a qualidade da interface  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ -GaAs e GaAs- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ .

Para analisarmos as interfaces crescemos três amostras de múltiplos poços quânticos: amostra CBE 458, CBE 460 e CBE 461. A estrutura utilizada foi a seguinte: uma camada de GaAs de 3000 Å de espessura (buffer layer), quinze poços quânticos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ -GaAs com o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  tendo 500 Å de espessura e o GaAs tendo 100 Å, 70 Å e 50 Å respectivamente e uma camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  de 3000 Å de espessura no topo. A figura 3.34 mostra esquematicamente a estrutura das amostras:

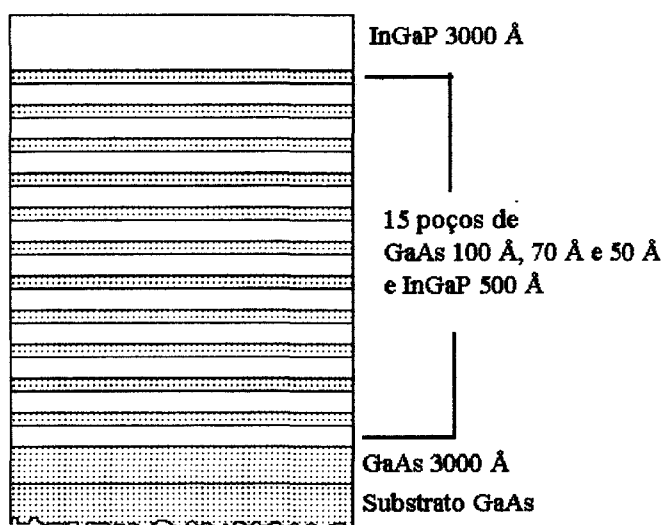


Figura 3.34 - Esquema das amostras de poços quânticos

Os parâmetros de crescimento utilizados foram: fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,2 sccm, fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,6 sccm, fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 5 sccm e temperatura de crescimento constante e igual a 535°C. O motivo desta escolha é que nestas condições de crescimento obtemos a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com boa qualidade e próxima ao casamento com o GaAs.

O primeiro resultado que se pode obter da curva de difração de Raio-X destas amostras é o período dos poços quânticos, ou seja, a soma da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mais a camada de GaAs dentro dos poços quânticos ( Ex: para a amostra CBE 461 esperamos 600 Å de período, 500 Å da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  mais 100 Å da camada de GaAs, baseados na taxa de crescimento). O período é dado pela equação:

$$2(\text{Sen}\theta_0 - \text{Sen}\theta_N)/Kcu_{\alpha 1} = N/\lambda$$

$\theta_0$  - o ângulo correspondente ao pico de difração de ordem zero no espectro de Raio-X dos poços quânticos.

$\theta_N$  - o ângulo correspondente ao pico de difração de ordem N no espectro de Raio-X dos poços quânticos.

$Kcu_{\alpha 1}$  - é o comprimento de onda da emissão alfa do cobre: 1,54056 Å.

$N$  - ordem dos picos.

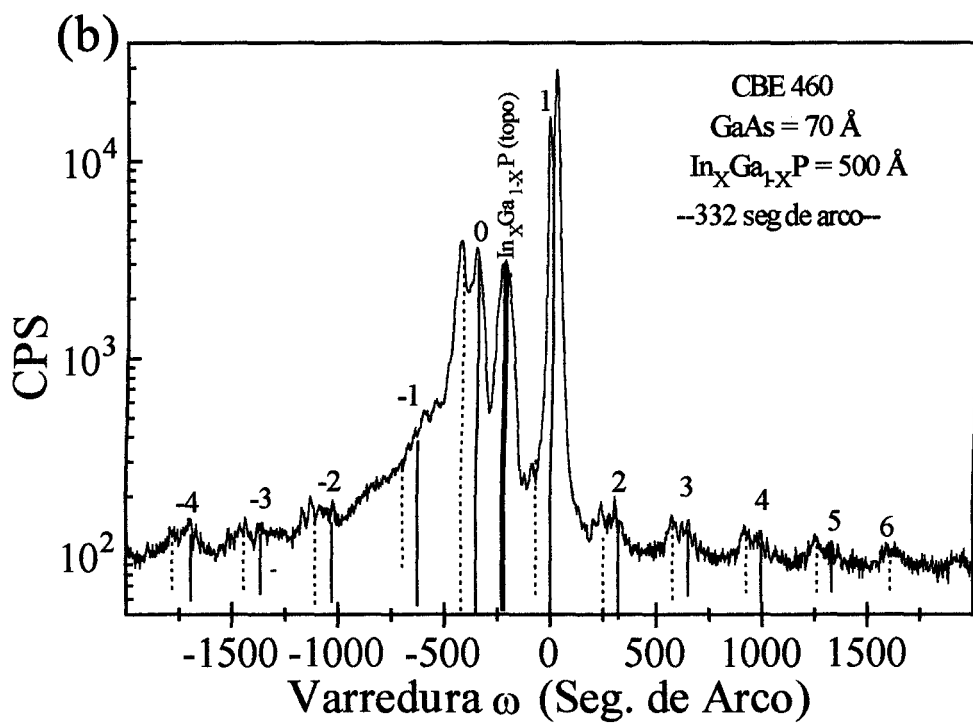
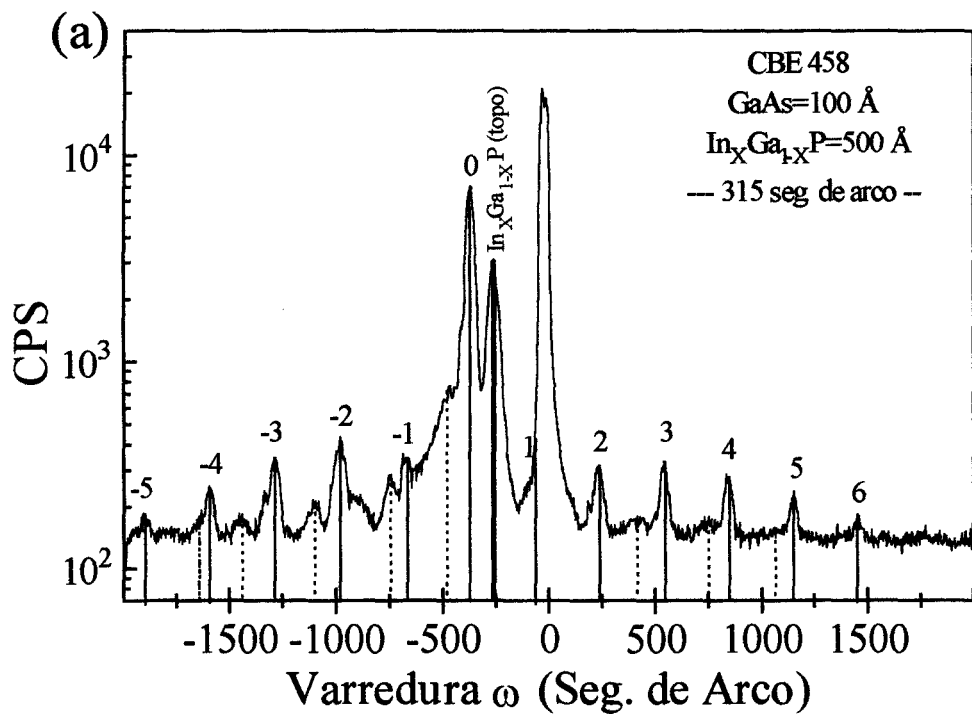
$\lambda$  - período dos poços quânticos.

Na figura 3.35 são mostradas as curvas de difração Raio-X para as amostras de poços quânticos descritas acima: (a) CBE 458, (b) CBE 460 e (c) CBE 461. Como a diferença entre os picos de difração de ordem N não é constante (há uma variação de  $\pm 1\%$ ), utilizamos um valor médio da diferença entre os picos de difração de ordem N para o cálculo do período.

Na amostra CBE 458 o pico de difração de ordem zero da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  está a -351 segundos de arco do pico de difração da camada de GaAs, correspondendo a um  $\Delta\alpha/\alpha = 2,54 \times 10^{-3}$ .

Tomando esta diferença transformada em graus e utilizando o valor do ângulo de difração para o GaAs ( $\theta_N = 33,024$  tabelado) no plano (400) encontramos o valor de  $\theta_0$  em graus.

A diferença média entre os picos de ordem N e o pico de ordem zero é de N vezes 315 segundos de arco. Então, basta aplicar a formula e obter o valor do período. Para esta amostra seu valor é 601 Å.



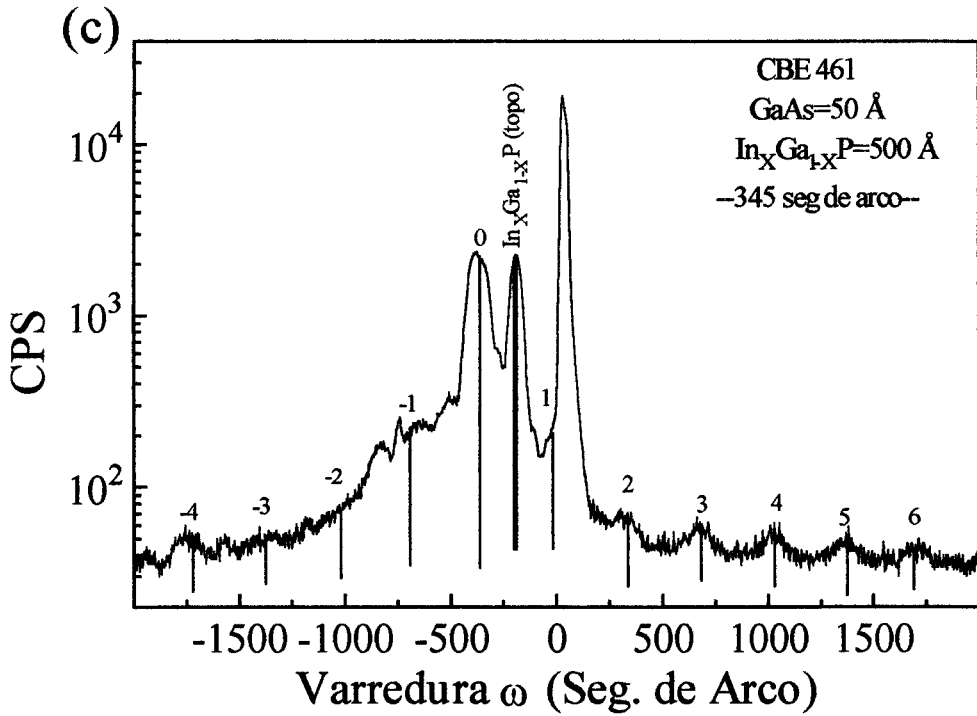


Figura 3.35 - Curvas de difração de Raio-X das amostras de poços quânticos: (a) CBE 458, (b) CBE 460 e (c) CBE 461.

Além disso, podemos ver claramente que o pico de difração da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  que está no topo da amostra possui um descasamento de  $\Delta a/a = 1,75 \times 10^{-3}$  com o GaAs, portanto diferente da camada que está no poço quântico.

Na amostra CBE 460 o pico de difração de ordem zero esta a -370 segundos de arco do GaAs que corresponde a um  $\Delta a/a = 2,57 \times 10^{-3}$  e a diferença média entre os picos de ordem  $N$  e o pico de difração de ordem zero é de  $N$  vezes 332 segundos de arco, que resulta em um período de 570 Å. A camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  colocada no topo possui um descasamento de  $\Delta a/a = 1,63 \times 10^{-3}$ .

Na amostra CBE 461 o pico de difração de ordem zero esta a -341 segundos de arco do GaAs que corresponde a um  $\Delta a/a = 2,52 \times 10^{-3}$  e a diferença entre os picos de ordem  $N$  e o pico de ordem zero é de  $N$  vezes 345 segundos de arco, que resulta



em um período de 549 Å. A camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  colocada no topo possui um descasamento de  $\Delta a/a = 1,68 \times 10^{-3}$ .

Para melhor compreensão dos dados obtidos colocaremos em uma tabela:

	$\Delta a/a$ do pico de difração de ordem zero	$\Delta a/a$ da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ no topo	valor do período esperado	valor do período obtido
CBE 458	$2,54 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-3}$	600 Å	601 Å
CBE 460	$2,57 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-3}$	570 Å	570 Å
CBE 461	$2,52 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-3}$	550 Å	549 Å

A partir dos dados obtidos podemos tirar algumas conclusões:

1. Que a taxa de crescimento para este conjunto de amostra esta bem calibrada, pois o valor obtido concorda com o valor esperado.
2. Que a reprodutibilidade dos crescimentos é boa, pois obtemos para as três amostras quase o mesmo descasamento do pico de difração de ordem zero e o pico da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  crescida no topo.
3. A diferença de descasamento entre a camada  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  nos poços quânticos e a do topo, sugere que esta ocorrendo a incorporação de um elemento residual na interface  $\text{GaAs-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  que diminui o parâmetro de rede. Como esta série foi crescida com o mesmo fluxo de  $\text{PH}_3$  que a segunda série, é provável que o elemento seja o Arsênico.

Vimos, que com o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$  de 5 sccm para 10 sccm houve uma melhora considerável no pico de difração da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Então, podemos esperar uma melhora nas interfaces para uma amostra crescida com as mesmas características da segunda série. Por isso, crescemos uma nova amostra com a seguinte estrutura: uma camada de GaAs de 3000 Å de espessura (buffer layer) e quinze poços de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P-GaAs}$ , com a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  tendo 500 Å de

espessura e a camada de GaAs tendo 100 Å de espessura, ou seja, idêntica a amostra CBE 458 mas sem a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  no topo.

Os parâmetros de crescimento utilizados foram: fluxo de  $\text{TMIn} + \text{H}_2$  constante e igual a 2,7 sccm, fluxo de  $\text{TEGa} + \text{H}_2$  constante e igual a 3,6 sccm, fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 10 sccm e temperatura de crescimento constante e igual a 520°C. O motivo desta escolha é que nestas condições de crescimento obtemos a camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  com boa qualidade e próxima ao casamento com o GaAs. A figura 3.36 mostra a curva de difração de Raio-X desta amostra.

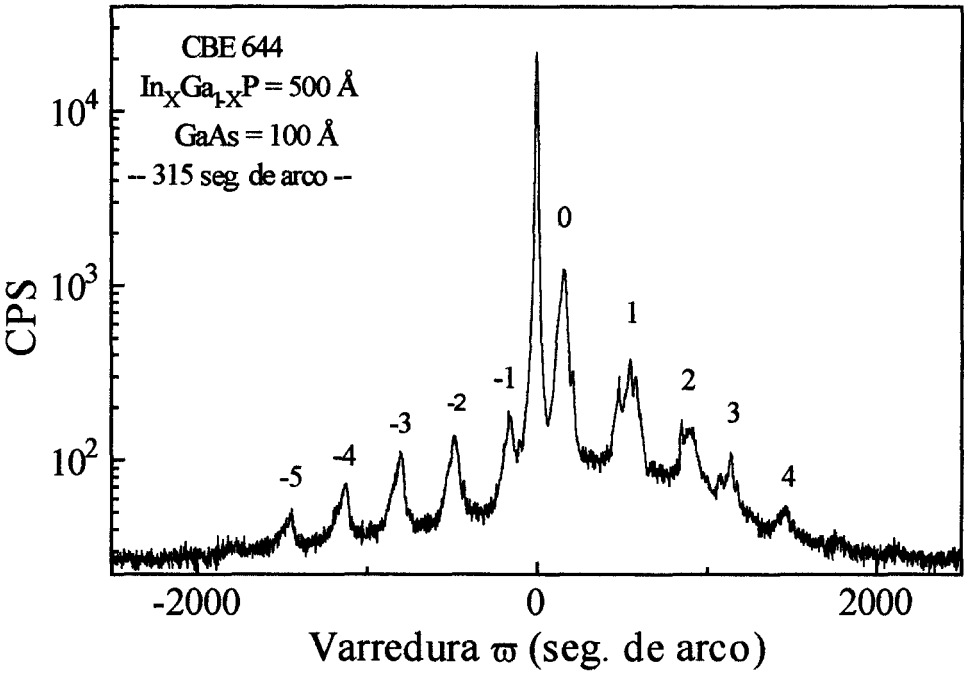


Figura 3.37 - Curva de difração de Raio-X da amostra de múltiplos poços quânticos.

Novamente, o primeiro resultado que se pode obter do espectro de Raio-X desta amostra é o seu período. O pico de difração de ordem zero está a 160 segundos de arco do GaAs, o que corresponde a um  $\Delta a/a = 9,56 \times 10^{-4}$ , e a diferença média entre os picos de difração de ordem  $N$  e o pico de difração de ordem zero é de  $N$  vezes 314

segundos de arco. Portanto, para esta amostra o valor medido do período é 599 Å, concordando muito bem com o calculado a partir da taxa de crescimento.

Comparando o espectro de Raio-X desta amostra com a amostra CBE 458, vemos que houve uma melhora na curva de direção de Raio-X (assim como ocorreu para as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  da terceira série de crescimento), o que implica em uma melhora nas interfaces.

### **Referências Bibliográficas:**

- 1 - W. T. Masselink, M. Zachau, T. W. Hichmott and K. Hendrickson, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (2) 996 (1992).
- 2 - B. T. Macdermott, N. A. El-Masry, B. L. Jiang, F. Hyuga, S. M. Bedair and W. M. Duncan, J. Cryst. Growth 107, 96 (1991)
- 3 - C. R. Abernathy, P. W. Wisk, F. R. Ren, S. J. Pearton, A. C. Jones and S. A. Rushworth, J. Appl. Phys. 73 (5), 2283 (1993).
- 4 - J. C. Garcia, P. Maurel, P. Bove, J. P. Hirtz and A. Barski, J. Cryst. Growth 111, 578 (1991).
- 5 - K. Ozasa, M. Yuri, S. Tanaka and H. Matsunami. J. Appl. Phys. 65, 2711 (1989)
- 6 - A. Gomyo, K. Kobaishi, S. Kawata, I. Hino and T. SSuzuki, J. Crys. Growth 77, 367 (1986).
- 7 - Y. Ohba, M. Ishikawa, H. Sugawara, M. Yamamoto and T. Nakanissi, J. Crys. Growth 77, 374 (1986).
- 8 - S. H. Wei and Alex Zunger, Appl. Phys. Letter 53 (7), 662 (1990).
- 9 - C. Nozaki, Y. Ohba, H. Sugawara, S. Yasuami and T. Nakanisi, J. Crys. Growth 93, 406 (1988).
- 10 - A. Gomyo, T. Suzuki and S. Ijima, Phys. Rev. Letters 60 (1988) 2465.
- 11 - G. P. Srivastava, J. L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. B 31 2561 (1985).
- 12 - H. Asai and K. Oe, J. Apply. Phys. 53 6849 (1982).
- 13 - O. Ueda, M. Takikawa, M. Takechi, J. Komeno and I. Umebu, J. Cryst. Growth 93 (1988) 418.
- 14 - T. Suzuki, A. Gomyo and S. Ijima, J. Cryst. Growth 93 (1988).

- 15 - R. J. Nelson and N. Holonyak, Jr., J. Phys. Chem. Solids 37, 629 (1976).
- 16 - R. Hultgreen, P. D. Deasi, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. D. Wagman, "Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements ( American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973).
- 17 - S. Ninagawa, Y. Ishitani, T. Tanaka and S. Kawanaka, J. Cryst. Growth 152 (1995) 251.
- 18 - J. H. Quigley, M. J. Hafich, H. Y. Lee, R. E. Stave and G. Y. Robinson, J. Vac. Sci. Tchenol. B 7, 358 (1989).
- 19 - R. E.Honig, RCA Rev. 23 (1967) 567.
- 20 - A. L. Barabási and H. E. Stanley, "Fractal Concepts in Surface Growth" (Cambridge University Press, Cambridge UK, 1995) 133.
- 21 - L. Daweritz, K. Hagenstein and P. Schutzenduble, J. Vac. Sci. Tecnol. A 11 (1993) 1802.
- 22 - M. A. Cotta, M. M. G. de Carvalho, M. A. A. Pudenzi, K. M. I. Landers, C. F. de Souza, R. B. Martins, R. Landers and O. Teschke, J. Cryst. Growth 164 (1996) 409.

## **CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO.**

Realizamos crescimentos epitaxiais de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  sobre GaAs sem dopagens intencionais e efetuamos medidas de difração de Raio-X, fotoluminescência e efeito Hall em praticamente todas as amostras. Determinamos também as respectivas taxas de crescimento.

Para a temperatura de crescimento constante e igual a  $520^\circ\text{C}$  e fluxo de  $\text{PH}_3$  constante e igual a 10 sccm obtivemos as camadas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  casadas com o GaAs e com boa cristalinidade.

Para composições próximas do casamento com o GaAs a difração de Raio-X e a fotoluminescência apresentaram mais de um pico. Além disso, a banda proibida e a taxa de crescimento apresentaram um comportamento anômalo. Estes resultados foram atribuídos ao ordenamento da liga.

Analizamos a composição em função da temperatura de crescimento e do fluxo de  $\text{PH}_3$ . Constatamos que com o aumento da temperatura de crescimento a taxa de incorporação de In diminui e a taxa de incorporação de Ga aumenta. Vimos também que a composição não varia significativamente com o aumento do fluxo de  $\text{PH}_3$ , e que neste caso o  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  pode ser descrito como a soma da suas duas ligas binárias crescidas isoladamente (GaP e InP).

Foram também realizados crescimentos epitaxiais de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  sobre GaAs com dopagens intencionais de Silício (tipo N) e com Berílio (tipo P) em duas temperaturas de crescimento e as concentrações de portadores foram medidas por Efeito Hall.

Para as dopagens com o Silício, verificamos que a concentração de portadores é proporcional à pressão de vapor deste elemento e que não há uma diferença significativa na taxa de incorporação do Silício para as duas temperaturas de crescimento.

Para as dopagens com o Berílio, verificamos que a concentração de portadores é proporcional à pressão de vapor deste elemento para valores menores que aproximadamente  $3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Para menor temperatura de crescimento ocorre um aumento da concentração de portadores e a cristalinidade da camada de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Be}$

melhora. Para altas temperaturas, acreditamos que ocorra a formação de complexos de Berílio que diminui a concentração de portadores e provoca uma degradação da cristalinidade da camada.

Com a utilização de temperaturas dentro da faixa possível para as células dos dopantes, conseguimos atingir níveis de concentração de portadores de interesse na fabricação de dispositivos, isto é, de  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  para o tipo N e de  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para o tipo P.

A análise das interfaces GaAs-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P e In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P-GaAs mostra que com o aumento do fluxo de PH<sub>3</sub> de 5sccm para 10 sccm ocorre uma melhora das interfaces.

Devido a limitações do tempo e equipamentos, não pudemos realizar uma verificação mais acurada de certas hipóteses. A formação de regiões ordenadas pode ser aumentada ou diminuída com vários fatores, dentre os quais, a desorientação cristalográfica do substrato.

Também, a qualidade das interfaces deve ser melhor estudada com a utilização de espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) e microscopia eletrônica de transmissão que também seria de grande utilidade na análise do ordenamento da liga.

Algumas das nossas análises podem ser mais aprofundadas, em particular, é nossa impressão que a difração de Raio-X pode dar informações mais precisas que dela tiramos.

Portanto, embora este trabalho tenha aberto novas perspectivas na fabricação de dispositivos no LPD, o que era um dos seus principais objetivos, está longe de encerrar-se. Muitos pontos que abordamos são ainda bastante desconhecidos e deverão ser atacados num futuro próximo.