

Crescimento e Caracterização de InP/InP Crescido por
Epitaxia Química em Vácuo - VCE

Autor : Alexandre Camilo Junior

Orientador : Prof. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho

Este exemplar corresponde à versão
final da tese de Alexandre Camilo Junior,
aprovada pela comissão julgadora

Mauro M. G. de Carvalho
Campinas, 18 de março de 1991

Monografia apresentada ao
Instituto de Física "Gleb
Wataghin" para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências

12/10/90

Relatório Financeiro : CNPq, TELEBRÁS

O mistério da vida me causa
a mais forte emoção.
É o sentimento que suscita a beleza
e a verdade, cria a arte
e a ciência.
Se alguém não conhece esta sensação
ou não pode mais
experimental espanto ou surpresa,
já é um morto-vivo
e seus olhos se cegaram.

Albert Einstein

A meus pais por me possibilitarem
acesso a uma educação que não
puderam ter.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Mauro pela orientação ao longo destes
anos de mestrado

Ao Prof. Marcio Pudensi pelas análises DLTS e SIMS
(ATOMPA Technische Physik GmbH)

Ao Hyrtton Bernussi pelas medidas de fotoluminescência

Ao Prof. Ribeiro e ao Roberto pelas análises de
micro-sonda

Ao Eng. Clóvis Oliveira pelo projeto das interfaces
usadas na automação do sistema

Ao José Lino por ter me ensinado a preparar os contatos
nas amostras para efeito Hall e à Marcia Panches pelas
soldas nas amostras

Ao Zé Carlos (vidraria), pelas montagens em quartzo
usadas no craqueador, ao Pedrinho e o Laerte pelas
montagens em aço e ao Pineli pelas soldas TIG

A "Lmpadas OPRAM", pelo fio de Tungstênio usado no
craqueador

Aos amigos que eu conheci nestes anos de UNBAMP :
Gonder, Plênio, Augusto, Biral, Montanha, Xandão, Alba,
Celso, Eduardo Pio.....

A todos os colegas do LPD que, de alguma forma,
contribuíram para este trabalho

É em especial à Mônica e à Kimie,
pela grande ajuda no laboratório,
e pelas caronas....

Índice

1. Resumo.....	1
2. Introdução.....	3
I - Generalidades sobre o InP	
I.1 - Estrutura Cristalina.....	4
I.2 - Estrutura de Bandas.....	5
I.3 - Aplicações.....	7
II - Crescimento Epitaxial e	
Técnicas de Crescimento Epitaxial.....	9
III - Descrição do Sistema VCE	
III.1 - Histórico.....	16
III.2 - Descrição do Sistema.....	17
III.3 - Processos Físicos e Químicos.....	23
IV - Automação do Sistema.....	29
V - Crescimento de InP/InP por Epitaxia Química em Vácuo	
V.1 - Método Experimental.....	33
V.2 - Resultados e Discussão.....	34
V.2.1 - Características Elétricas.....	47
VI - Craqueador.....	59
VII - Conclusões.....	66
VIII - Apêndices	
VIII.1 - Efeito Hall.....	68
VIII.2 - Fotoluminescência.....	71
VIII.3 - Automação.....	74
VIII.4 - Programas de Controle.....	79

1. *Resumo*

Apresentamos neste trabalho um estudo do crescimento de InP sobre InP pela técnica de Epitaxia Química em Vácuo, utilizando o sistema construído no LPD/DFA-UNICAMP. O material crescido foi caracterizado principalmente por Efeito Hall e fotoluminescência e os resultados comparados com os disponíveis na literatura, referentes a outros tipos de sistemas de crescimento epitaxial em fase vapor. Descrevemos, também, as modificações que foram feitas no sistema com o objetivo de melhorar o aproveitamento da fosfina como fonte de fósforo e a qualidade do material obtido. Juntamente com este estudo iniciou-se a automação do sistema, usando-se um micro-computador padrão IBM PC-XT.

ABSTRACT

In this work we present a study on the growth of InP/InP with the Vacuum Chemical Epitaxy (VCE) technique. The VCE system used for this work was the one at Device Research Laboratory/DFA-UNICAMP. The grown material was mainly characterized by Hall effect and photoluminescence; these results were compared with those available in the literature for other vapor-phase epitaxial systems. We also describe here the modifications made to the VCE system in order to improve the utilization of PH_3 as P source and the material quality. Together with this study, the automation of the system was carried out, with the use of IBM PC-XT type micro-computer.

2. Introdução

As técnicas de epitaxia de semicondutores em fase vapor se mostram como métodos importantes para a obtenção de filmes finos de semicondutores com alta uniformidade e impurezas controladas, tendo como objetivo principal a fabricação de dispositivos eletrônicos, tais como lasers, FET's, entre outros, em escala industrial.

O objetivo do trabalho desenvolvido no sistema VCE(Vapor Chemical Epitaxy-Epitaxia Química em Vácuo)[1] existente no LPD da UNICAMP[2] foi crescer amostras de InP, em diversas condições de crescimento, procurando maximizar as características elétricas e óticas do material crescido por esta técnica.

Durante o desenvolvimento do trabalho várias alterações foram feitas no sistema, modificando seu desenho original, devido principalmente a problemas relacionados com o uso da fonte de fósforo(fosfina (PH_3)).

[1] - L.M.Fraas

J.Appl.Phys., 52(11), 6939 (1981)

[2] - C.L.Barreto, M.M.G.Carvalho, K.M.Ito, L.M.Fraas

Rev.Fis.Apl.Instr., 4(2), 307 (1987)

I.1 - Estrutura Cristalina

Os compostos semicondutores III-V são formados a partir dos elementos correspondentes do grupo IIIA(B,Al,Ga,In,Te) e do grupo VA(N,P,As,Sb,Bi) da tabela periódica. Os compostos de maior interesse para a indústria eletrônica são aqueles cujas ligas são formadas pelos elementos Al,Ga,In(grupo IIIA) e P,As,Sb(grupo VA).

A estrutura cristalina de tais compostos é do tipo blenda de zinco. Tal estrutura é semelhante à do diamante(duas estruturas cúbicas de faces centradas interpenetrando-se), com exceção de que os pontos que correspondem aos dois vizinhos mais próximos são ocupados por elementos diferentes, conforme mostrado na figura I.1.

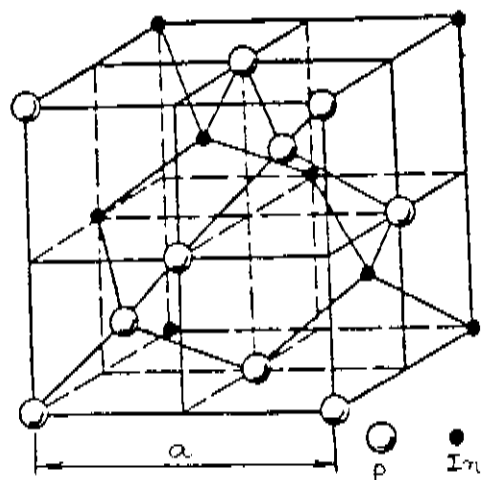


Fig I.1 - Estrutura cristalina do InP
Parâmetro de rede $a=5,8687 \text{ \AA}$ [ref. 1]

Quando os átomos são colocados muito próximos ocorre interação entre suas nuvens eletrônicas, gerando bandas eletrônicas, conforme mostrado na figura 1.2, onde são comparadas a disposição dos níveis de átomos de Na separados por uma distância muito maior que seu parâmetro de rede e de átomos de Na componentes de uma rede cristalina de parâmetro $a = 4.3 \text{ \AA}$ [2].

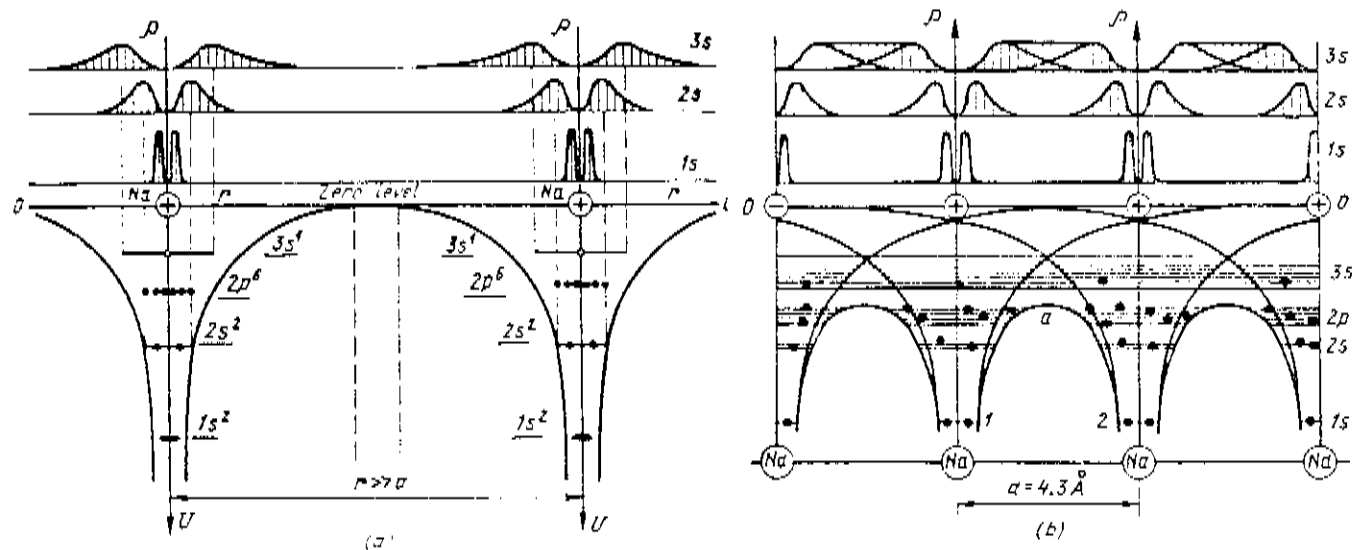


Fig 1.2 - comparação entre os níveis de energia para um átomo de Na isolado e formando uma rede cristalina [ref. 2]

A posição de cada núcleo representa um poço de energia potencial profundo para os elétrons. Se esses átomos estão afastados por uma distância $r \gg a$, seus elétrons se colocam em níveis energéticos ao redor do núcleo. Quando os átomos se encontram em uma estrutura cristalina de parâmetro de rede a , os poços de potencial estão bem próximos uns dos outros, o que leva a uma nova configuração onde não é mais possível distinguir a que núcleo estão ligados os elétrons. Assim, não se fala mais em níveis de energia dos átomos isolados, mas sim nos níveis de energia do cristal como um todo, ou bandas de energia.

Em um semicondutor puro as duas bandas de maior energia acessíveis aos elétrons são responsáveis por propriedades elétricas e óticas tais como condutividade e fotoluminescência, respectivamente. Dá-se o nome de banda de valência(BV) à de mais baixa energia e banda de condução(BC) à de maior energia. A diferença em energia entre o ponto de mais baixa energia da banda de condução e o ponto de maior energia da banda de valência é chamada "gap" da banda ou banda proibida. Se o ponto de mais baixa energia da BC e o de maior energia da BV apresentam o mesmo valor de $\vec{k}$ diz-se que o material apresenta "gap" direto, caso contrário, apresenta "gap" indireto.

Uma descrição detalhada dos modelos das bandas de energia em um cristal pode ser encontrada nas referências[3,4].

Para uma rede tridimensional com estrutura blenda de zinco, como o InP, a primeira zona de Brillouin, região de energia permitida para ocupação dos elétrons, se apresenta como um octaedro truncado, como mostrado na figura 1.3, onde estão indicados os principais pontos de simetria.

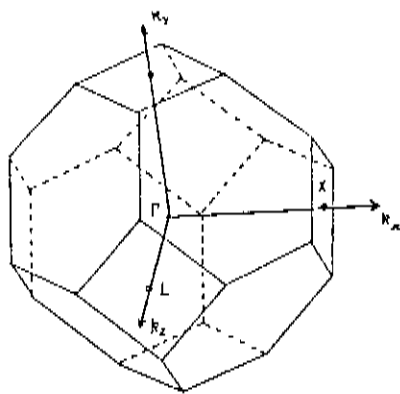


Fig 1.3 - zonas de Brillouin para o InP (ref. 1)

O ponto Γ corresponde ao centro da zona ($\vec{k}=\vec{0}$) e os pontos L e X à intersecção das bordas da zona com os eixos $[111]$ e $[100]$, respectivamente.

Um esquema da estrutura de bandas para o InP é mostrado na figura I.4[1].

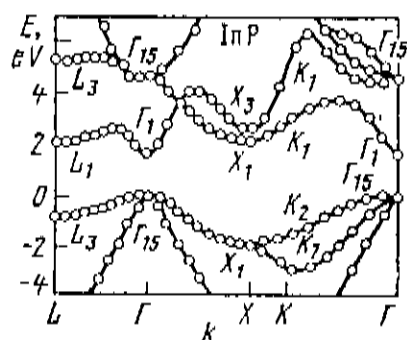


Fig I.4 - estrutura de bandas para o InP (ref. 1)

I.3 - Aplicações do InP

Fosfeto de Índio tem um potencial considerável para a fabricação de uma gama de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Estes podem ser identificados em duas áreas principais de aplicação: componentes de micro ondas e sistemas de comunicação ótica.

Fatores tais como a grande separação entre as bandas de condução Γ e L do InP, a alta razão das velocidades do elétron entre o pico e o vale da banda de condução e o alto limiar de campo para transferência de elétrons entre as bandas Γ e L levam a fontes de micro-ondas e amplificadores que operam com menor ruído e em maiores potências, frequências e eficiências, comparados com seus similares de GaAs[5,6].

No grupo dos sistemas de comunicações óticas temos diodos "laser", LED's e detetores, entre outros, que devem operar em comprimentos de onda na faixa de menor perda para as fibras óticas de sílica (1.3-1.6 μm)[7]. Devido a seus valores de energia do "gap" (E_g) e parâmetro de rede (a), o substrato de InP torna-se a escolha conveniente para a epitaxia das ligas $\text{In}_{x^{1-x}}\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$. A utilização destas ligas permite obter uma variação de E_g de 0.75 eV ($\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$) a 1.35 eV (InP) enquanto mantém os parâmetros de rede casados com o InP(100).

Uma outra aplicação do InP é a fabricação de células solares: enquanto uma célula solar comercial de Si tem uma eficiência de 9.5%, células solares de compostos III-V apresentam eficiência de até 20%[8].

Células solares feitas a partir de materiais que apresentam "gap" direto(GaAs,InP) são mais tolerantes à radiação que células feitas de materiais de "gap" indireto(Si), em especial para partículas de altas energias[9], o que torna as células solares de compostos III-V uma melhor escolha para uso em satélites.

Referências:

- [1] - P.Baranski, V.Klotchkov, I.Potykevitchi
"Eletronique des Semiconducteurs - deuxieme partie"
Editions de Moscou -1970
 - [2] - G.Yepifanov
"Physical Principles of Micro-electronics"
Mir Publishers - Moscow - 1974
 - [3] - Charles Kittel
"Introdução à Física do Estado Sólido"
Editora Guanabara Dois - 5 Edição
 - [4] - Neil W. Ashcroft, N. David Mermin
"Solid State Physics"
Editora Holt, Rinehart and Winston - 1976
 - [5] - H.D.Rees e K.W.Gray
Solid State Electron. Devices, 1, 1 (1976)
 - [6] - B.K.Ridley
J.Appl.Phys., 48(2), 754 (1977)
 - [7] - A.G.Foyt
J.Cryst.Growth, 54, 1 (1981)
 - [8] - *Semiconductor International, 5, 22(1989)*
 - [9] - Harold J.Hovel
Semiconductors and Semimetals - Solar Cells -Vol.11
Academic Press -1975
-

II - Crescimento Epitaxial e Técnicas de Crescimento Epitaxial

A palavra epitaxia é formada pela combinação de duas palavras gregas: "epi", que significa "parte de fora" ou "em cima de" e "taksis" que significa "arranjo" ou "ordem". Na área de crescimento de cristais, a palavra epitaxia define o crescimento de uma camada monocristalina fina sobre um substrato, também monocristalino, com os átomos da camada crescida reproduzindo o arranjo dos átomos do substrato.

As tecnologias existentes para a produção de filmes finos semicondutores podem ser divididas em dois grupos principais :

- 1) LPE (Liquid Phase Epitaxy) : *epitaxia em fase líquida*
- 2) VPE (Vapor Phase Epitaxy) : *epitaxia em fase vapor*

Na epitaxia em fase líquida, o crescimento ocorre devido à precipitação de uma solução sobre um substrato[1-4]. A solução, saturada com o material a ser depositado, e o substrato são postos em contato e é iniciado um resfriamento controlado, com duração e taxa apropriados à obtenção da espessura desejada para a camada. Na figura II.1 está mostrado um sistema LPE típico.

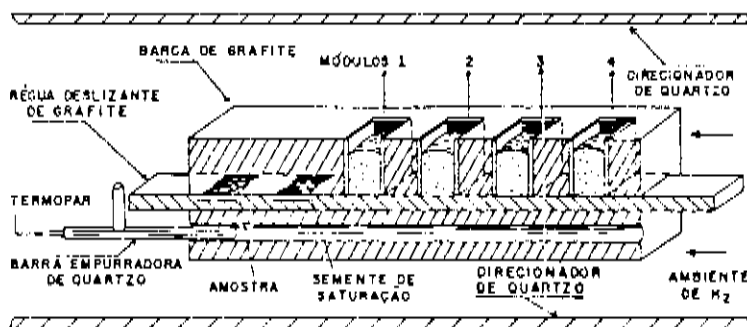
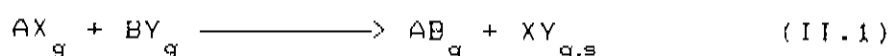


Fig II.1 - montagem para crescimento LPE (ref. 3)

No grupo das epitaxias em fase vapor, o crescimento é obtido pela deposição de vapores sobre um substrato aquecido. O crescimento VPE pode ser ilustrado pela reação:



onde o índice g indica vapor e o índice s indica sólido. Neste grupo deve-se fazer uma distinção, se se trata de uma deposição física, onde as camadas se sedimentam por simples assentamento, ou se por meio de uma deposição química, onde os depósitos são formados por meio de reações químicas que ocorrem sobre a superfície do substrato ou acima dela.

A técnica MBE (Molecular Beam Epitaxy-Epitaxia por Feixe Molecular)[5] usa deposição física, obtendo-se camadas muito finas e puras. Basicamente opera fazendo incidir feixes de átomos ou moléculas, gerados termicamente em células de efusão, sobre um substrato aquecido em uma câmara de ultra alto vácuo(UHV). Na figura II.2 podemos observar o esquema de um sistema MBE de 3 câmaras.

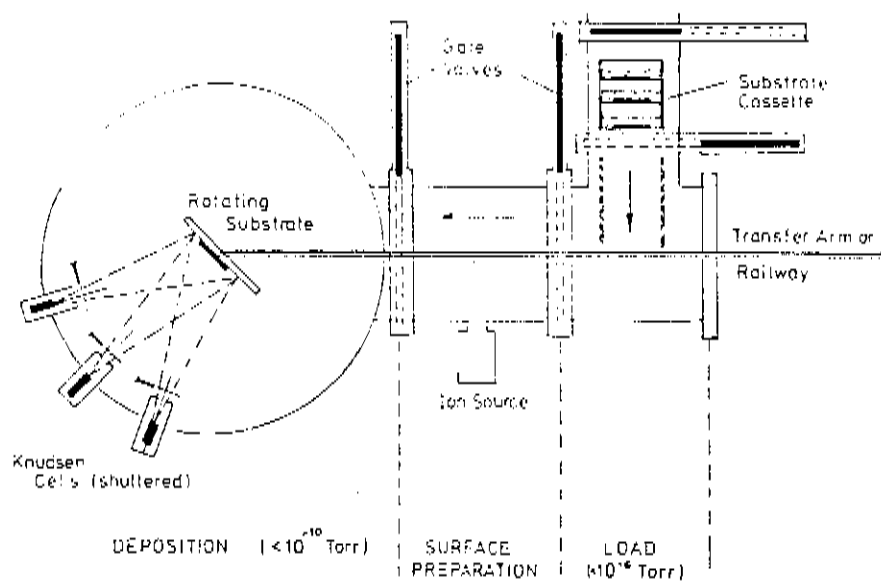
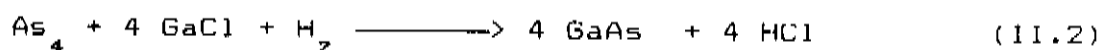


Fig II.2 - esquema de um sistema MBE [ref. 6]

No caso do crescimento por meio de reações químicas, podem ser usados vários tipos de precursores como fonte dos

elementos necessários ao crescimento do semiconductor. Podemos dividir esta técnica em dois grupos principais, conforme a natureza dos precursores usados: VPE clorado, onde pelo menos um dos reagentes é um cloreto e o MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy), onde pelo menos um dos reagentes é um organometal. O VPE clorado, por sua vez, se divide em duas técnicas: a) método cloreto, onde são usados cloretos como reagentes e b) hidreto, onde é usada uma mistura de cloretos e hidretos. A reação representativa do crescimento de GaAs, em ambos os métodos é a seguinte :



A diferença fundamental entre os dois métodos é a forma como são gerados o As_4 e o GaCl .

a) VPE - método cloreto :

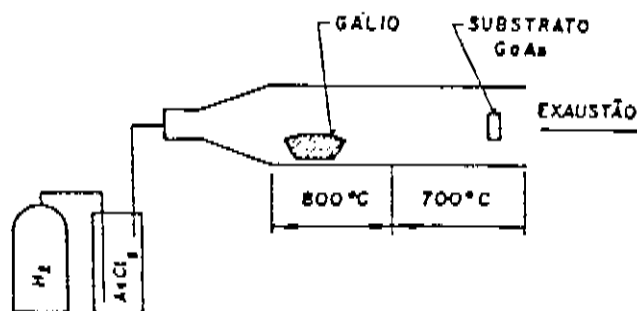
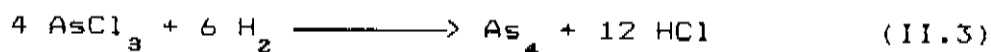
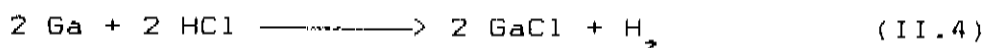


Fig II.3 - sistema de crescimento VPE - cloreto

O crescimento de GaAs por este método envolve inicialmente a pirólise do AsCl_3 e a reação entre HCl e Ga na entrada do reator, como pode ser visto na figura II.3, gerando GaCl . AsCl_3 e GaCl são os cloretos reagentes. O AsCl_3 é arrastado por um fluxo de hidrogênio para dentro do reator aquecido, sendo pirolísado na sua entrada ($T \approx 800^\circ\text{C}$), liberando As_4 e HCl , segundo a reação :



O HCl ao entrar em contato com o Ga líquido ($T = 800^\circ\text{C}$), gera GaCl , conforme a equação:



A mistura AsCl_3 , As_4 , HCl e GaCl é transportada pelo hidrogênio até a superfície do substrato ($T = 750^\circ\text{C}$), onde ocorre a reação II.2 e, conseqüentemente, o crescimento. O problema desta técnica é que não se pode variar livremente os fluxos dos reagentes, pois o fluxo de AsCl_3 fixa automaticamente o fluxo de GaCl .

b) VPE - método hidreto :

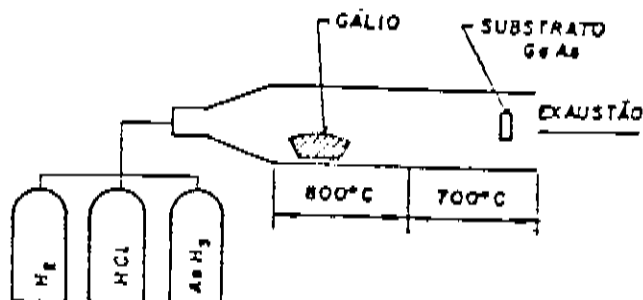
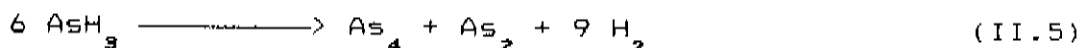


Fig II.4 - sistema de crescimento VPE - hidreto

Este método usa hidretos como fonte do elemento do grupo V. Para o crescimento de GaAs , é usada arsina como fonte de arsênio. O GaCl é produzido de maneira semelhante à do método cloreto, com a diferença de que o HCl é injetado diretamente no reator (fig II.4). A arsina pirolisa segundo a reação :



formando o As_4 em maior quantidade.

Nesta técnica, os fluxos dos precursores podem ser variados livremente.

Método MOVPE

Na técnica MOVPE todos os precursores podem ser organometais ou pode-se usar organometais dos elementos do grupo III e hidretos dos elementos do grupo V. Os fluxos dos reagentes são controlados por controladores de fluxo de massa e transportados por tubos de aço inox até a câmara de reação. O substrato é colocado em um suporte de grafite, geralmente inclinado em relação ao fluxo do gás e o aquecimento é feito por RF (rádio-freqüência) ou resistência.

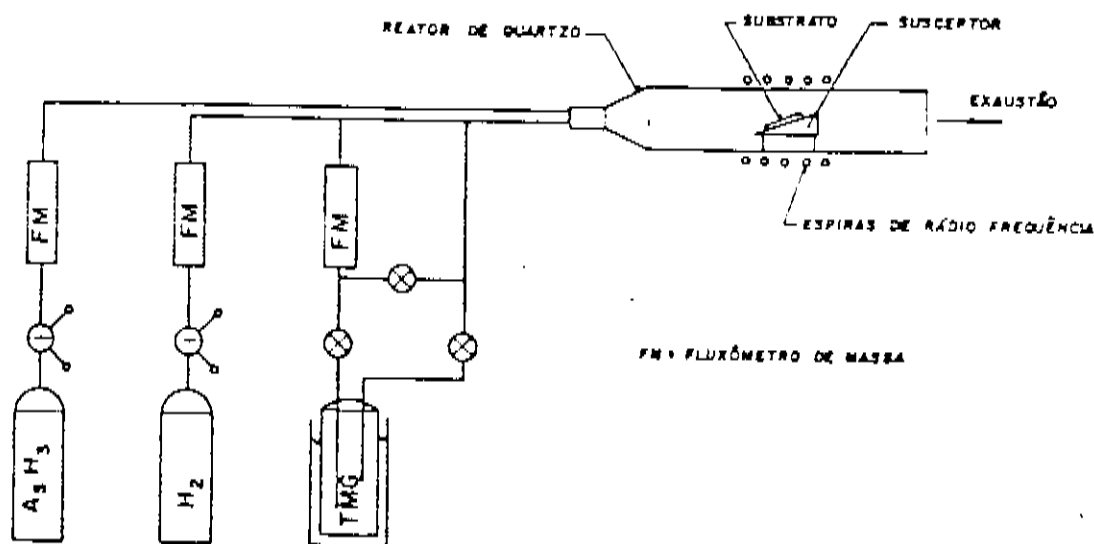


Fig II.5 - sistema de crescimento MOVPE

Em qualquer caso, na epitaxia de semicondutores em fase vapor, um gás portador contendo os precursores é forçado a fluir pela superfície do substrato, sofrendo uma sequência de reações químicas que levam ao crescimento do cristal e à formação de produtos que são levados para fora da superfície do cristal. Existem várias teorias para explicar o crescimento da superfície do cristal[2,6,7] à medida que os elementos constituintes da liga vão sendo depositados mas, de uma maneira geral, a sequência de

passos normalmente aceita durante o crescimento epitaxial em fase vapor é a seguinte[8]:

- 1 - Transporte dos reagentes para a região de crescimento
- 2 - Transporte dos reagentes para a superfície do cristal
- 3 - Adsorção dos reagentes
- 4 - Processos superficiais: reação, difusão superficial e incorporação
- 5 - Dessorção dos sub-produtos
- 6 - Transferência dos sub-produtos para o gás principal
- 7 - Transporte dos sub-produtos para fora da região de crescimento

Esses passos ocorrem em série e o mais lento determina a taxa de crescimento para o processo. Este passo é chamado passo limitante do processo ou passo lento e é determinado pelas condições de crescimento.

Referências :

- [1] - M.B.Panish e I.Hayashi
Appl.Solid State Science, ed. R.Wolfre
vol.4, 235(1974), New York, Academic
 - [2] - H.Kressel e H.Nelson
"Physics of Thin Films"
vol.7, 115(1973), New York
 - [3] - R.A.logan e F.K.Reinhart
IEEE J.Quantum Electron., 11(7), 461(1975)
 - [4] - *J.Crystal Growth*, 27, 1974
Todo volume de Dezembro
 - [5] - K.Ploog
"Molecular Beam Epitaxy of III-V Compounds"
Crystals: Growth, Properties and Applications - vol.3
III-V Semiconductors, Springer-Verlag
 - [6] - A.W. Vere
"Crystal Growth : Principles and Progress"
Ed. Plenum Press, New York, 1987
 - [7] - H.C. Gatos
"Methods for Crystal Growth"
Crystal Growth : A Tutorial Approach
Ed. North-Holland, pag.1, 1979
 - [8] - D.W. Shaw
"Mechanisms in Vapour Epitaxy of Semiconductors"
CRYSTAL GROWTH - Theory and Techniques - vol. 1
Ed. Plenum Press - 1974
-

III. Descrição do Sistema VCE

III.1 - Histórico

Em 1981, L.M.Fraas demonstrou ser possível crescer ligas semicondutoras em um sistema de alto vácuo[1], usando equipamento de custo muito menor que o usado em técnicas de ultra alto vácuo-UHV. A epitaxia química em sistemas de alto vácuo utilizando organometais como precursores procura incorporar algumas das principais vantagens dos sistemas MBE(fluxos pequenos de reagentes, ausência de gás vetor, baixa pressão na câmara de crescimento) e MOVPE(uso de organometais como reagente). Em vários trabalhos, Fraas e seus colaboradores obtiveram camadas epitaxiais de GaAs, GaAsP e InGaAs com boas qualidades elétricas e morfológicas usando TEG, TEIn, arsina e fosfina[1-3]. As características principais do sistema MBE que auxiliam muito no estudo do crescimento de filmes finos semicondutores, são a possibilidade de monitoramento da camada em crescimento por meio do RHEED e análises das camadas por SIMS e Auger. No sistema VCE, pela forma como ele foi idealizado, não é possível realizar nenhuma dessas análises. Além disso, outra desvantagem do sistema VCE nesse aspecto é a impossibilidade de se observar o substrato durante o crescimento, como em um sistema MOVPE convencional. Recentemente, Jönsson e colaboradores[4] publicaram estudos onde, em um sistema muito semelhante ao VCE, determinaram as oscilações da camada em crescimento por meio de diferença de refletância (RD - Reflectance Difference), obtendo resultados análogos à técnica de oscilação RHEED. Na figura III.1 podemos ver um esquema da câmara de vácuo do sistema construído pelo Dr. Fraas.

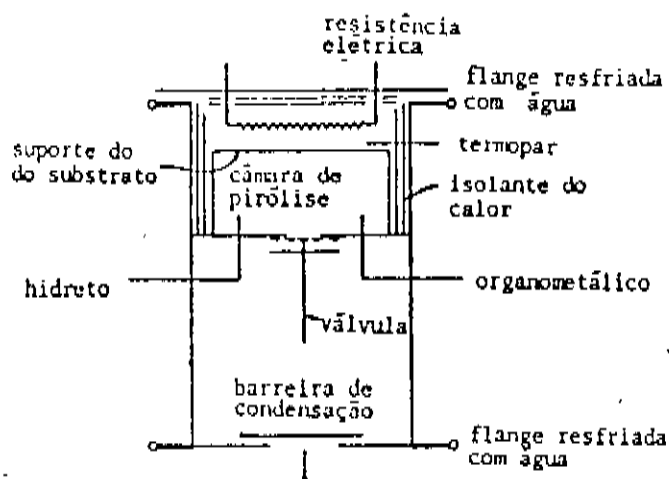


Fig III.1 - esquema da câmara de vácuo do sistema construído pelo Dr. Fraas [ref. 1]

O sistema de crescimento existente na UNICAMP começou a ser construído em 1984, com o projeto do reator sendo cedido pelo Dr. Fraas. Os crescimentos de GaAs/GaAs[5,6] foram iniciados em 1985, seguidos pelos crescimentos de $\text{GaAl}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ [5,11], GaAs/Si[7] e InP/InP[9]. Este último é o tema desta tese.

III.2 - Descrição do Sistema

Basicamente, o sistema consiste em uma câmara de vácuo construída em aço inoxidável, em cujo interior se encontra a câmara de reação, conforme mostrado na figura III.2.

O vácuo final da câmara atinge uma pressão de aproximadamente $1-2 \times 10^{-7}$ Torr pela ação de uma bomba turbo molecular de capacidade de 450 l/s, ligada a uma bomba mecânica rotatória de 21,1 l/s, responsável pelo vácuo primário. Os gases residuais da câmara podem ser monitorados por meio de um analisador quadrupolar de massa, com capacidade de varrer uma faixa de 0 a 200 unidades de massa atômica.

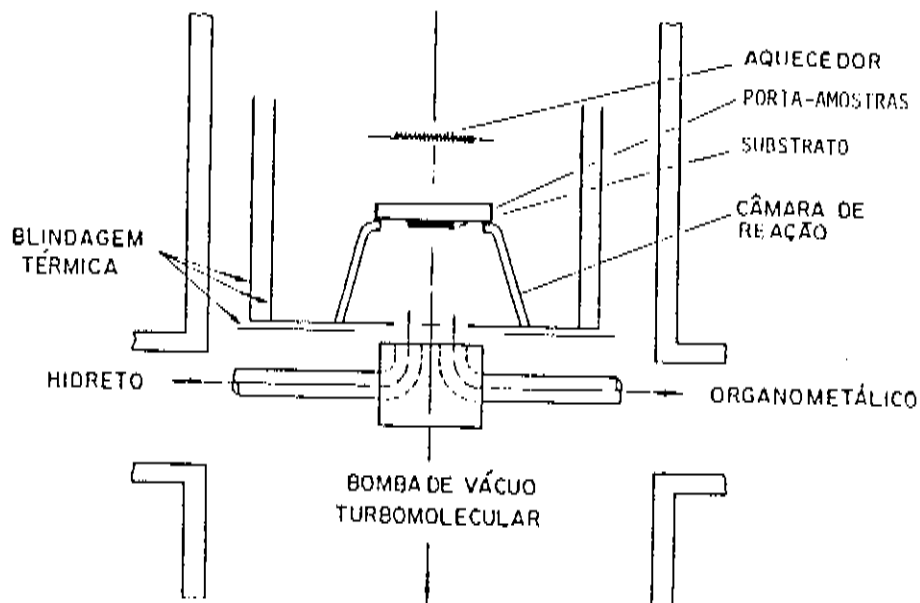


Fig III.2 - esquema da câmara de vácuo do sistema construído na UNICAMP (ref. 5)

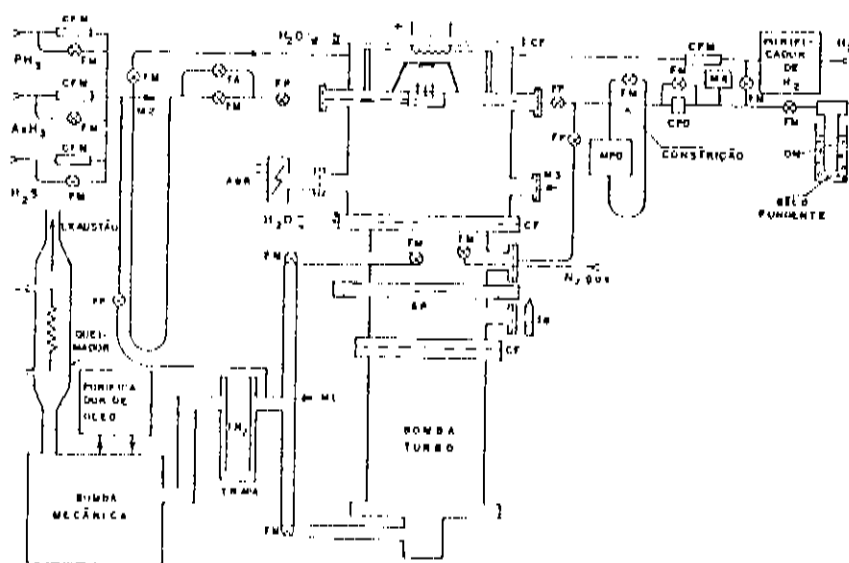


Fig III.3 - linhas de distribuição dos gases no sistema VCE (ref. 5)

A câmara de reação foi construída em grafite, pois esse material apresenta baixa pressão de vapor (10^{-10} atm a 1750°C), alto ponto de fusão (3727°C) e pequena capacidade para adsorver a maioria dos gases, especialmente em pressões menores que 10^{-5} Torr[8]. Os organometais e os hidretos são injetados diretamente

na câmara de reação por meio de um bloco de distribuição(difusor), construído em aço inox e refrigerado com água, para evitar decomposição do organometal logo que ele chegue ao difusor. A linha de H_2 instalada no sistema dá acesso às linhas dos organometais e às dos hidretos e à câmara e é usada, principalmente, para limpeza e purgação térmica periódica de contaminantes do sistema. Os substratos são presos horizontalmente com pinças ou colados com In em um bloco de molibdênio (porta-amstras) que se encaixa na parte superior da câmara de reação. O aquecimento é feito por uma resistência de grafite, colocada acima do bloco de molibdênio. A medida de temperatura é feita em um termômetro digital por meio de um termopar tipo K (Cromel-Alumel), colocado em contato com um pequeno bloco de molibdênio que se apóia no porta-amstras. A temperatura do substrato é mantida por meio de um controlador proporcional-integral-diferencial(PID) em uma faixa de aproximadamente $\pm 1^\circ C$. A potência necessária para aquecer o substrato e mantê-lo em $600^\circ C$ não excede 600 Watts. Toda a câmara de reação, inclusive a resistência de aquecimento, é envolvida por uma blindagem térmica construída em chapas duplas de molibdênio, formando paredes cilíndricas laterais e paredes planas horizontais abaixo e acima da câmara de reação, como mostrado na figura III.2. Na figura III.4 esta mostrado em detalhe a câmara de reação.

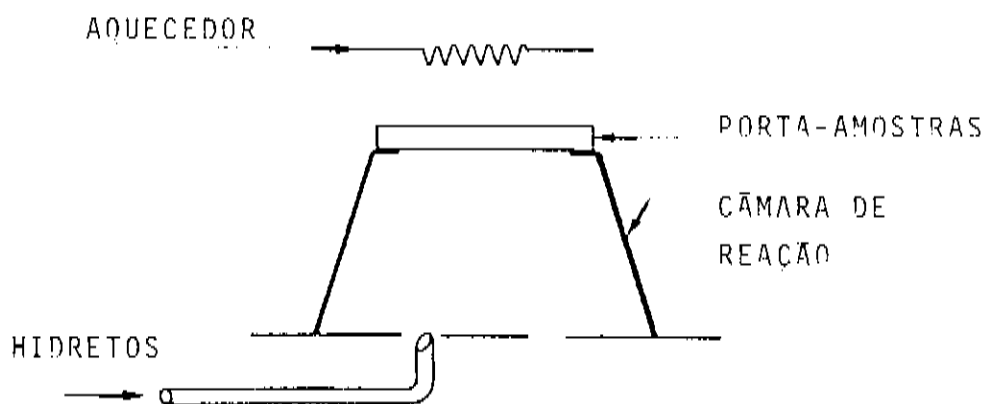


Fig III.4 - detalhe da camara de reação (ref. 9)

O controle do fluxo dos hidretos é feito por medidores e controladores de fluxo de massa acionados eletronicamente por um transdutor e inseridos na tubulação de aço inox. A determinação do fluxo em um fluxômetro de massa é feita medindo-se a dissipação térmica em um tubo capilar, por onde passa o gás, sendo que essa dissipação é proporcional ao fluxo do gás. Os elementos sensores (termopares: TC_1 e TC_2 - figura III.5) são colocados na superfície externa do tubo capilar. Eles fazem parte de um circuito ponte de Wheatstone com baixo poder de dissipação. Quando não existe fluxo no tubo, os dois sensores estão na mesma temperatura, a ponte é balanceada e o sinal de saída é zero. Quando existe fluxo no tubo, o sensor TC_1 é resfriado e o TC_2 é aquecido, produzindo um sinal linear para a ponte, proporcional ao fluxo. Este sinal é comparado com um comando de voltagem de um potenciômetro (ajuste). Esta comparação gera um sinal que altera a abertura da válvula de controle até que ela permita passar o fluxo desejado do gás. Na figura III.5 está mostrado um esquema do controlador de fluxo de massa.

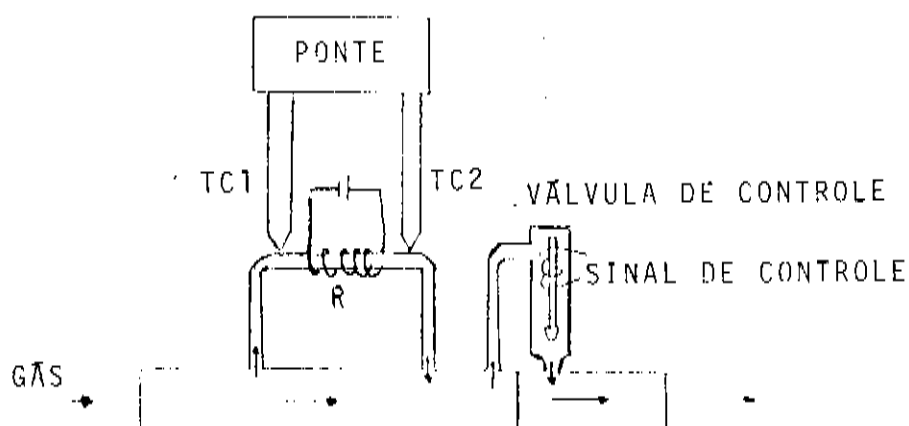


Fig III.5 - esquema do controlador de fluxo de massa

Para o controle do fluxo de vapor dos organometais, geralmente sólidos ou líquidos em temperatura ambiente[5], usamos a medida da pressão diferencial (MPD) entre pontos extremos de uma constrição na respectiva linha de injeção. A pressão diferencial é mantida por um controlador de pressão diferencial (CPD) Baratron (Fig III.6) que comanda a abertura da válvula de controle do fluxo do organometal de modo a manter uma determinada pressão

diferencial). Usou-se este arranjo e não controladores de fluxo de massa devido às baixas pressões em que o sistema trabalha, que tornavam necessários controladores de fluxo de massa de maior sensibilidade que os disponíveis na época que o sistema foi construído. Uma vantagem deste arranjo é que variando-se o tamanho do orifício da constrição, varia-se a faixa de fluxos de massa de organometal que pode ser obtida, para uma mesma faixa de pressão diferencial, pois o fluxo de massa do organometal é diretamente proporcional ao diâmetro do orifício da constrição.

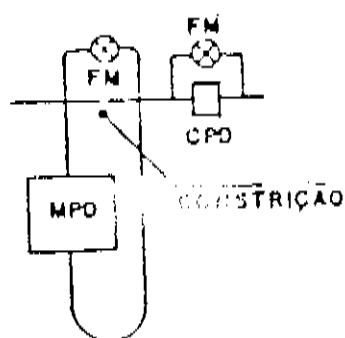


Fig III.6 - controle da pressão diferencial

A relação entre a pressão diferencial e o fluxo do organometal foi determinada empiricamente, colocando-se um medidor de fluxo de massa em uma linha de organometal e passando-se nitrogênio pela mesma[9]. A variação do fluxo com a pressão diferencial está mostrada na figura III.7 para o N_2 e com diâmetro do orifício da constrição de $\approx 0,4$ mm. O fluxo de N_2 medido para uma dada pressão diferencial é diretamente proporcional ao fluxo de organometal na mesma pressão diferencial. A constante de proporcionalidade depende da capacidade calorífica a pressão constante (C_p) e da densidade (ρ) do organometal utilizado. Como foi usado apenas um organometal como precursor, assumimos que o fluxo de organometal para uma dada pressão diferencial é igual ao fluxo de N_2 na mesma pressão diferencial.

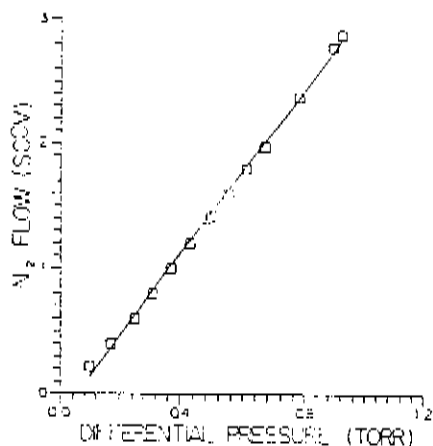


Fig III.7 - relação entre a pressão diferencial e o fluxo de massa para o N₂ (ref. 9)

Nas tubulações incluem-se válvulas pneumáticas tipo fole (Fig III.8), acionadas por chaves elétricas, cujo estado (aberto/fechado) determina os percursos a serem seguidos pelos vapores.

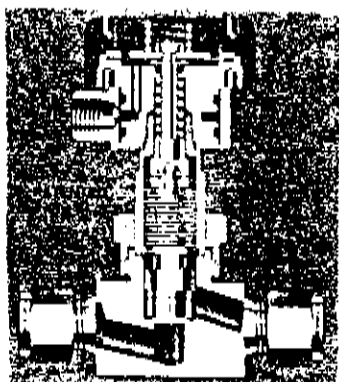


Fig III.8 - válvula pneumática Nupro, normalmente fechada

Entre a câmara de vácuo e a bomba turbo molecular existe uma válvula tipo gaveta, pneumática, para isolamento da bomba turbo quando se abre a câmara para troca de amostras. No duto de entrada da bomba rotatória existe um "trap" de nitrogênio líquido para evitar, por resfriamento, que óleo dessa bomba seja introduzido na bomba turbo molecular. No duto de saída da bomba rotatória estão colocados um filtro retentor de partículas e um queimador de gases residuais, antes da exaustão final dos gases.

III.3 - Processos Físicos e Químicos

Como os valores de fluxos utilizados para os crescimentos no sistema VCE são baixos e a pressão na câmara de vácuo está na faixa 10^{-4} - 10^{-2} Torr, normalmente o sistema não precisa de gás vetor para levar os gases precursores até a região de crescimento. Os gases são transportados para a câmara de crescimento por diferença de pressão.

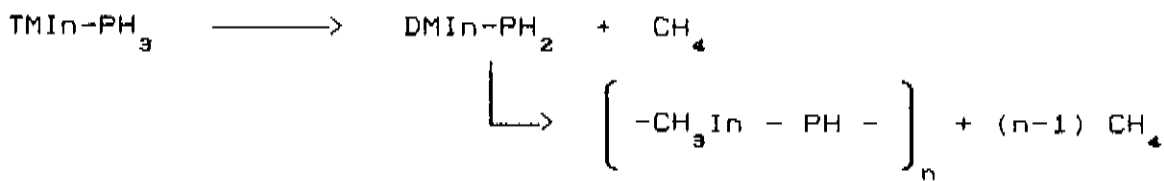
Pelo fato do sistema trabalhar em baixa pressão, as colisões moleculares com as paredes dos dutos e da câmara de reação prevalecem sobre as colisões intermoleculares devido ao grande livre caminho médio das moléculas ($\approx 1 - 6$ cm). Em vez do regime viscoso do sistema MOVPE, tem-se muito provavelmente o regime perto de fluxo molecular livre[9]. A maior parte das moléculas dos organometais têm chance de colidir com a superfície aquecida do substrato, melhorando a eficiência de sua utilização. Da mesma forma, as paredes quentes da câmara de reação auxiliam na quebra das moléculas do hidreto. O ambiente da câmara deve ser rico em hidretos(arsina, fosfina) pois é necessário que a razão entre os fluxos de hidreto e organometal (razão V/III) seja maior que 1 para ocorrer o crescimento e compensar a evaporação do elemento do grupo V do substrato. Considera-se que a eficiência de quebra das moléculas seja aumentada pelas paredes quentes do reator, permitindo que se reduza a razão V/III por um fator de 3 em relação às usadas nos sistemas convencionais de MOVPE, para o caso do GaAs[2].

Com relação às reações químicas entre os precursores, pode-se afirmar que reações químicas superficiais devem ser dominantes sobre reações na fase gasosa[10]. Para o caso do crescimento de GaAs usando como precursores arsina(AsH_3) e trietil-gálio, Fraas constatou, em seu sistema, que entre os produtos da reação encontrava-se etileno(C_2H_4) no lugar de

etano(C₂H₆). Este etileno é proveniente da decomposição do IEG na superfície do cristal. A ligação metil-III apresenta energia de ligação maior que a ligação etil-III[20], de modo que os radicais etil livres podem liberar um átomo de hidrogênio e formar uma ligação dupla entre os átomos de carbono, formando uma molécula de etileno. No caso de serem usados compostos Trimetil-III, os radicais metil provenientes da dissociação do organometal terão dificuldades em deixar a superfície do substrato, levando a uma incorporação de carbono na camada em crescimento. Usou-se H₂ em alguns crescimentos de GaAlAs, onde as fontes de alumínio eram TMA(trimetil alumínio) e TIBAl(tri-isobutil alumínio). Nos crescimentos onde a fonte era TMA, usou-se H₂ com a finalidade de se reduzir a dopagem residual das camadas, que era da ordem de 10²⁰cm⁻³[11], enquanto que para os crescimentos onde era usado TIBAl, o H₂ foi usado como gás portador, devido à sua baixa pressão de vapor.

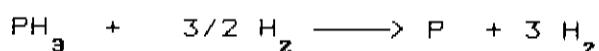
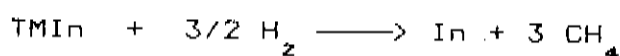
Para o caso das reações químicas que levam à formação do InP, todos os estudos publicados se referem a sistemas MOVPE convencionais. Muito provavelmente, no caso do sistema VCE, continuam a valer as mesmas regras do crescimento de GaAs, com as reações superficiais sendo dominantes sobre as reações na fase gasosa.

Segundo Stringfellow[12], a reação entre o TMIn e a fosfina, para um sistema MOVPE convencional, pode ocorrer na fase gasosa, próximo do substrato ou na superfície do substrato. Para o caso da reação na fase gasosa, teríamos a formação de um composto de adição(TMIn-PH₃), que pode sofrer reações de eliminação até formar um polímero, segundo a sequência :



Outra possibilidade é este composto de adição difundir pela camada limite (camada de gás que se forma acima da superfície do cristal, pela qual os reagentes devem difundir para atingir sua superfície)

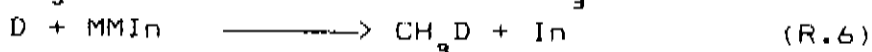
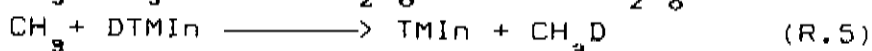
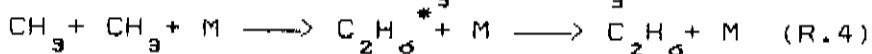
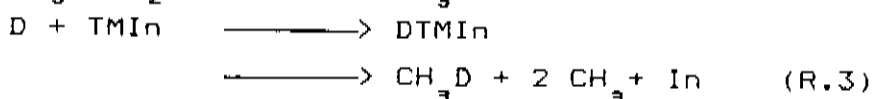
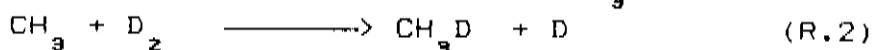
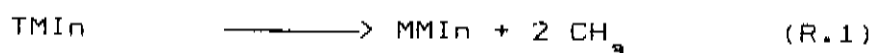
sofrendo reações de eliminação até formar o InP. Uma terceira possibilidade é a reação do TMin e da fosfina com o H₂ do gás vetor na camada limite, segundo as reações:



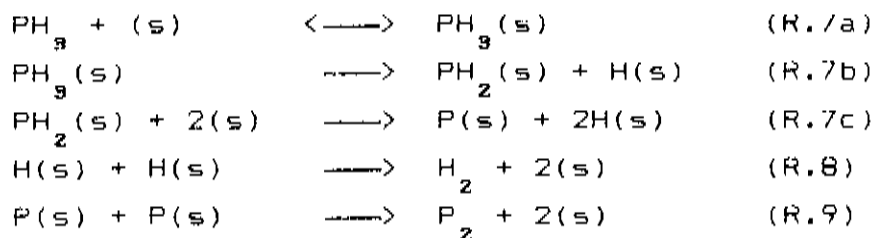
com o fósforo e o índio difundindo para a superfície do substrato, levando ao crescimento. Um outro fato que é destacado por Stringfellow é que o composto de adição (TMin-PH₃) é muito instável, provavelmente sendo decomposto antes de ocorrerem as reações de eliminação.

Buchan e colaboradores[13,14] publicaram estudos de espectrometria de massa de mecanismos de reação de TMin e PH₃. O experimento foi realizado em um sistema MOVPE convencional, sendo usado como gás vetor D₂, no lugar de H₂, como traçador das reações.

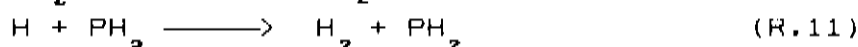
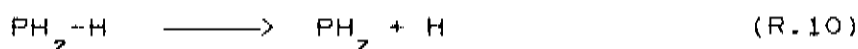
Para a decomposição do TMin em um ambiente de D₂, esses autores determinaram os seguintes passos[14] :



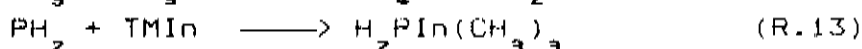
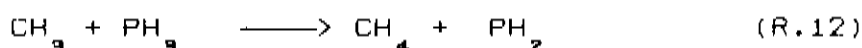
Para a decomposição da fosfina em ambiente de D₂ encontraram como sub-produto H₂ e não HD, indicando que a fosfina não reagia com o D₂. Numa investigação da adsorção da fosfina em superfície de Si feita em sistemas de UHV (Ultra Alto Vácuo) foram determinados os seguintes passos para sua decomposição[15,16] :



indicando que a fosfina adsorvida na superfície(s) do Si se decompõe liberando P_2 e H_2 , mas nenhum radical H é liberado para fora da superfície, permitindo a formação de HD. A sequência (R.7-R.9) é verificada para temperaturas abaixo de 850°C . Para temperaturas maiores, a decomposição ocorre segundo a sequência[16] :



Quando o sistema foi usado para a reação combinada de TMin com fosfina não se detectou CH_3D mas sim CH_4 , indicando que o mecanismo de pirólise do TMin é alterado em presença da fosfina. Para temperaturas acima de 400°C ocorreria uma decomposição homogênea do TMin, liberando radicais CH_3 que atacariam a molécula de fosfina, produzindo uma molécula de PH_2 que, por sua vez, atacaria uma de TMin, segundo a sequência:



Estudos da decomposição de fosfina realizados por Panish e Hamm[14] e por Chow e Chai[15] em sistemas de UHV, determinaram que eram produzidos principalmente P_4 , P_2 e H_2 , após a passagem da fosfina por um sistema de craqueamento.

Muito provavelmente, no caso do sistema VCE, tenhamos a decomposição da fosfina em moléculas mais simples, promovida pelas paredes quentes da câmara de reação e sua difusão para a superfície do substrato, onde reagiriam com o TMin. O H_2 formado na decomposição da fosfina reagiria com os radicais metil

provenientes da decomposição do IMIn, reduzindo a incorporação de carbono, com a dessorção de metano.

Referências :

- [1] - L.M.Fraas
J.Appl.Phys., 52(11), 6939(1981)
- [2] - L.M.Fraas, P.S.McLeod, L.D.Partain, M.J.Cohen e J.A.Cape
J.Electron.Mater., 15(3), 175(1986)
- [3] - L.M.Fraas, P.S.McLeod, J.A.Cape e L.D.Partain
J.Crystal Growth, 68, 490(1984)
- [4] - J.Jönsson, K.Doppert, S.Jeppsen, G.Paulson, L.Samuelson e P.Schmidt
Appl.Phys.Lett., 56(24), 2414(1990)
- [5] - C.L.Barreto, M.M.G.Carvalho, K.M.Ito, L.M.Fraas
Rev.Fis.Apl.Instr., 4(2), 307(1987)
- [6] - A.A.Bernussi, C.L.Barreto, M.M.G.Carvalho, P.Motisque
Rev.Fis.Apl.Instr., 4(2), 366(1987)
- [7] - M.A.Cotta e M.M.G.Carvalho
aceito para publicação no *J.Appl.Phys.*
- [8] - *Handbook of materials Science* - Volume 1
Ed. CRC Press - 1974
- [9] - M.M.G.Carvalho, M.A.Cotta, A.Camilo Jr e K.M.Ito
J.Crystal Growth, 98, 759(1989)
- [10] - L.M.Fraas, P.S.McLeod, L.D.Partain e J.A.Cape
J.Vac.Sci.Technol., B4(1), 22(1986)
- [11] - M.M.G.Carvalho, C.L.Barreto, M.A.Cotta e K.M.Ito
Appl.Phys.Lett., 57(7), 680(1990)
- [12] - G.B.Stringfellow
J.Crystal Growth, 68, 111(1984)
- [13] - N.I.Buchan, C.A.Larsen e G.B.Stringfellow
Appl.Phys.Lett., 51(13), 1024(1987)

- [14] - N.I.Buchan, C.A.Larsen e G.B.Stringfellow
J.Crystal Growth, 92, 605(1988)
- [15] - M.L.Yu e B.S.Meyerson
J.Vac.Sci.Technol., A2, 446(1984)
- [16] - M.L.Yu, D.K.Vitkavage e B.S.Meyerson
J.Appl.Phys., 59, 4032(1986)
- [17] - J.H.Lee, J.V.Michael, W.A.Payne, D.A.Whytoch e L.J.Stief
J.Chem.Phys., 65, 3280(1976)
- [18] - M.B.Panish e R.A.Hamm
J.Crystal Growth, 78, 445(1986)
- [19] - R.Chow e Y.G.Chai
J.Vac.Sci.Technol., A1(1), 49(1983)
- [20] - G.E.Coates, M.L.H.Green e K.Wade
"Organometallic Compounds"
Methuen, London, 319(1967)
-

IV - Automação do Sistema

Desde sua implantação, toda operação do sistema VCE, aquisição de espectros, controle do tempo de crescimento, controle de temperatura, entre outros, era inteiramente manual. Com a automação do sistema procurou-se adaptar o sistema a um melhor controle da temperatura de crescimento, facilitar-se a aquisição e o acesso aos espectros de massa do gás da câmara de crescimento e controle preciso do tempo de crescimento de estruturas de camadas muito finas, tipo Poço Quântico e Super Rede.

A atuação no sistema é feita por meio de um micro-computador padrão PC-XT, com 640 Kbytes de memória, CPU de 12 MHz, 1 disk-driver e 1 disco rígido de 30 Mbytes de capacidade. Todas as interfaces usadas para a atuação no sistema foram desenvolvidas em nosso grupo e podem ser adaptadas a qualquer necessidade. Detalhes sobre as interfaces de comunicação do micro com o sistema e os programas de controle do sistema podem ser encontrados nos apêndices VIII.3 e VIII.4.

A automação inicial do sistema constituiu-se no armazenamento em disco dos espectros de massa do gás residual da câmara de vácuo, controle do tempo e da temperatura de crescimento.

A aquisição do espectro do gás residual da câmara de vácuo é feita por um espectrômetro quadrupolar Leybold-Heraeus Q-200, com capacidade de varrer o intervalo entre 0 e 200 unidades de massa atômica. Originalmente o espectro era registrado em uma folha de papel por um registrador X-Y. O espectro registrado desta forma, analogicamente, não permite que se archive um conjunto de pontos que possa ser manipulado. O espectrômetro possui dois terminais, saídas analógicas, um correspondendo à massa e o outro à intensidade relativa. Cada terminal apresenta um sinal de saída que pode variar entre 0 e 10 Volts e ambos estão ligados a

conversores Analógico/Digital (A/D), que convertem o sinal contínuo do espectrômetro em um sinal digital a ser armazenado pelo micro-computador. Os conversores são lidos em sequência, massa e intensidade relativa, e o par, que corresponde a um ponto, é mostrado na tela do monitor e armazenado na memória do micro-computador. Ao final da varredura os pares de pontos que formam o espectro são arquivados no disco rígido, como uma matriz de duas colunas, a primeira correspondendo à massa e a segunda à intensidade relativa. O intervalo entre duas medidas de massa consecutivas depende do tempo de varredura do espectrômetro. Usualmente, cada varredura é feita em 300 segundos, correspondendo a aproximadamente 2100 pontos, ou seja, uma variação de massa de 0.1 u.m.a., portanto melhor que a resolução do espectrômetro (≈ 1 u.m.a.).



Fig IV.1 - tela do monitor do micro-computador durante aquisição de espectro

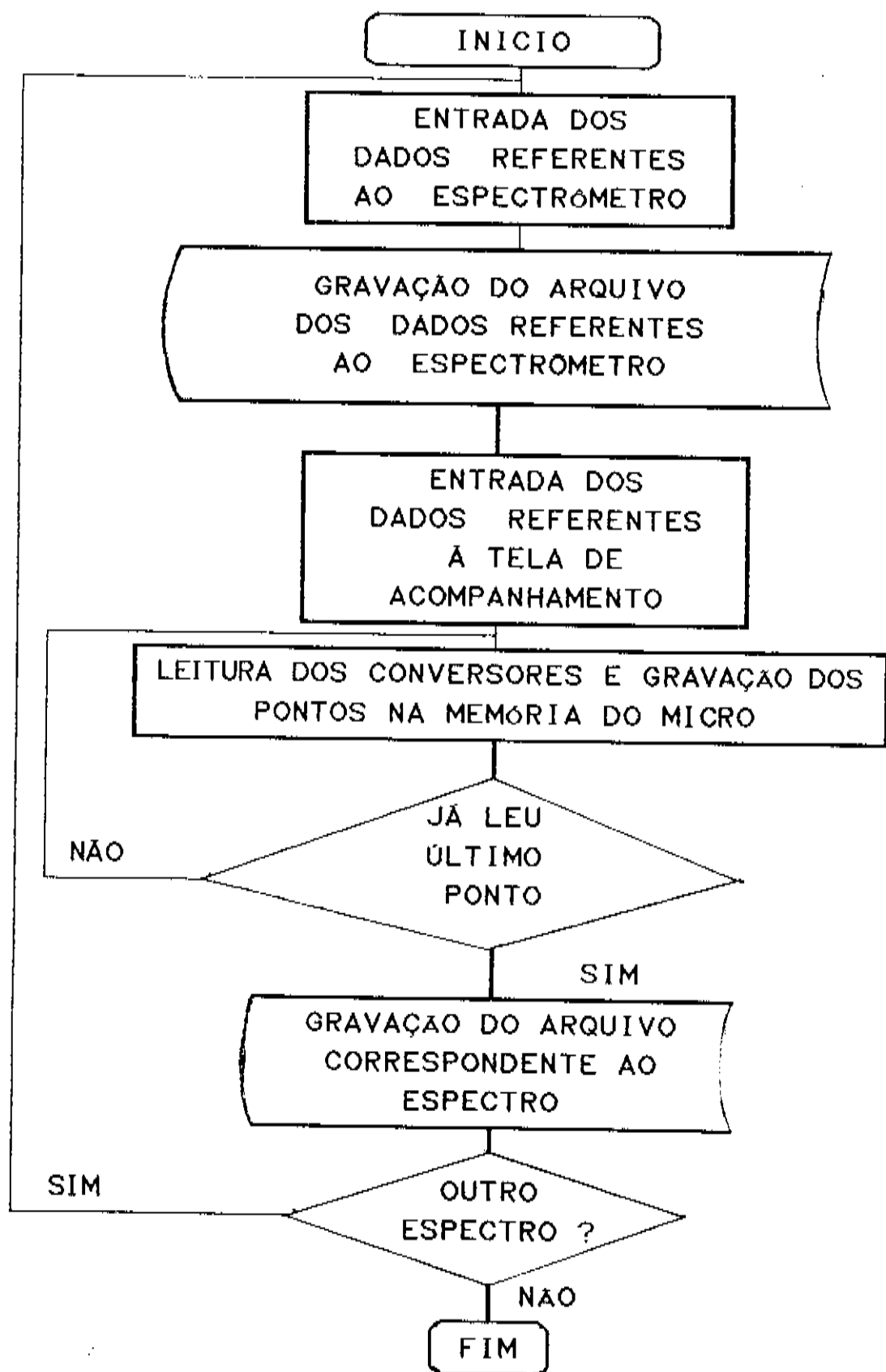


Diagrama de Blocos para o Programa de Aquisição de Espectros

O controle do tempo de crescimento é determinado pelo tempo que o organometal é introduzido na câmara de crescimento. Foram colocados relés, controlados pelo micro-computador, em paralelo com as chaves manuais que controlam as válvulas solenóides, que por sua vez abrem e fecham as válvulas pneumáticas, determinando os percursos a serem seguidos pelos organometais. O controle da temperatura de crescimento foi feito por meio de conversores Digital/Analógico (D/A), que fazem o interfaceamento do micro-computador com o controlador PID. Neste caso, determina-se por meio do programa de controle, qual vai ser a temperatura de crescimento e a taxa de aumento da temperatura na câmara de crescimento.

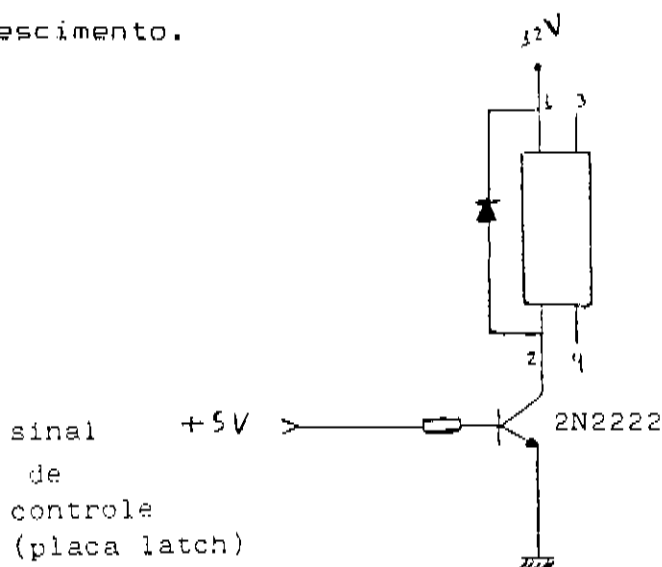


Fig IV.2 - diagrama do relé de controle

V - Crescimento De InP/InP por Epitaxia Química em Vácuo

V.1 - Método Experimental

Nos crescimentos das camadas epitaxiais de InP foram utilizados fosfina diluída (50% em H_2) e fosfina pura como precursores de fósforo e Trietil-Índio (TEIn) e Trimetil-Índio (TMin), como precursores de índio. Como substrato foram usados "wafers" de InP semi-isolantes dopados com Fe com orientação (100), polidos em apenas uma de suas faces. Os substratos foram limpos segundo a sequência :

- 1 - fervura em tricloro-etileno : 10 min
- 2 - fervura em acetona : 10 min
- 3 - lavagem com jato de metanol
- 4 - lavagem com jato de isopropanol
- 5 - ataque químico com H_2SO_4 : 3 min
- 6 - ataque químico com $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$: 3 min
(3:1:1)
- 7 - lavagem com água DI (18M Ω) e secagem com sopro de N_2 seco e filtrado

Após a limpeza o substrato é colocado no porta-amostras e este na câmara de crescimento, que é fechada e evacuada, até a pressão atingir $\approx 2 \times 10^{-7}$ Torr, quando é feito um espectro da atmosfera residual da câmara para registrar-se as condições iniciais do crescimento. Em seguida inicia-se o aquecimento da câmara de crescimento, introduzindo-se fosfina quando sua temperatura é da ordem de 300°C com o objetivo de se balancear a perda de fósforo pelo substrato e reduzir a degradação da sua

superfície. Ao se atingir a temperatura de crescimento são ajustados os fluxos dos gases precursores.

A espessura das camadas crescidas foi determinada clivando-se uma pequena parte da amostra na forma de uma barra, revelando-se a junção com o ataque químico :

H ₂ O DI	:	6,0 ml
KOH	:	0,5 g
K ₃ Fe[(CN) ₆]	:	1,0 g

A amostra deve ser mergulhada por 25 segundos na solução química com a face clivada direcionada para uma fonte de luz intensa. A junção revelada é fotografada em um microscópio ótico.

A determinação da mobilidade e da concentração de portadores das camadas crescidas foi feita por efeito Hall, usando a técnica de van der Pauw, em temperatura ambiente e em N₂ líquido.

A caracterização ótica das amostras foi feita por fotoluminescência, no Laboratório de Espectroscopia II do Instituto de Física. As medidas de PL foram feitas a 300 e a 2 K.

V.2 - Resultados e Discussão

Apresentamos aqui um estudo dos crescimentos de InP/InP usando fosfina (diluída e pura), TEIn e TMIn como precursores, procurando determinar quais as melhores condições de crescimento deste material no sistema VCE.

Para se otimizar as condições de crescimento, estudou-se a influência da variação dos parâmetros de crescimento (temperatura do substrato, fluxo dos reagentes) na taxa de crescimento e nas propriedades ótica e elétrica do material obtido.

Foram usadas três combinações de precursores nos

crescimentos de InP: fosfina diluída + TEIn, fosfina pura + TEIn, fosfina pura + TMin.

Os primeiros crescimentos foram feitos usando-se a combinação fosfina diluída e TEIn como precursores. Nesta série inicial de crescimentos a superfície das amostras mudava de prateada para uma superfície onde não se notava a presença de crescimento conforme se variavam os fluxos dos reagentes ou a temperatura de crescimento, como mostrado na tabela V.1 :

PH_3 (sccm)	TEI (sccm)	T_{cresc} ($^{\circ}C$)	superfície
10	0.4	550	prateada
10	0.15	600	prateada
20	0.1	600	prateada
20	0.05	600	prateada
30	0.05	650	camada não observada
30	0.05	600	camada não observada
30	0.4	600	prateada
30	0.15	600	prateada
30	0.15	680	prateada

Tabela V.1 - primeiros resultados para crescimentos de InP/InP, usando-se fosfina diluída e TEIn como precursores

Neste caso, o sistema não recebeu nenhuma adaptação especial, sendo usado com a mesma configuração usada nos crescimentos de GaAs[1] e GaAlAs[1,2].

Todas as superfícies prateadas apresentaram "bolinhas", que desprendiam-se da superfície do substrato ao mergulhar-se as amostras em HNO_3 . Análise de micro-sonda eletrônica mostrou que estas "bolinhas" possuíam maior quantidade de In do que de fósforo (90% x 10%). Assim, desta série de crescimentos pode-se observar que a fosfina diluída não apresentou uma eficiência de craqueamento suficiente para permitir a formação de uma camada de InP. Nas amostras que apresentaram superfície espelhada foram usados fluxos muito baixos de TEIn, não se observando sinais de crescimentos.

Para os crescimentos seguintes foi mudada a fonte de fósforo, de fosfina diluída para fosfina pura, procurando-se, desta forma aumentar a quantidade de fósforo craqueado a partir da fosfina.

Nesta série de crescimentos também não obtivemos bons resultados, com as camadas apresentando excesso de fósforo, conforme mostrou análise de micro-sonda eletrônica. Durante esta série, a pressão de vapor do TEIn não se manteve estável, levando-nos a acreditar que o TEIn havia se decomposto, o que é um problema comum com esta fonte de In. Esta conclusão baseia-se em que, para obtermos um fluxo razoável de TEIn quando das primeiras tentativas de crescimento de InP, fomos obrigados a aumentar a temperatura do banho de TEIn a valores relativamente altos (aproximadamente 40°C). Isto, como é sabido[3], causa a deterioração do TEIn.

A terceira combinação de precursores usada foi fosfina pura e TMIn. Com esta combinação, foram obtidos os primeiros crescimentos de InP/InP.

A análise dos resultados obtidos foi extremamente dificultada pelo número limitado de crescimentos em condições diferentes. Isto porque os fluxos de fosfina necessários aos crescimentos eram muito grandes para o sistema e não podiam ser variados em uma faixa significativa de temperaturas por duas razões :

a - fluxos grandes de fosfina reduzem a taxa de crescimento das camadas (figura V.1). Estudos de simulação numérica em desenvolvimento no LPD, mostram que, efetivamente, a diminuição do livre caminho médio devido ao aumento da pressão na câmara de crescimento reduz a eficiência do sistema através da diminuição da probabilidade de uma molécula de TMIn chegar ao substrato. Por outro lado, nestas condições, é maior a probabilidade destas moléculas reagirem com as moléculas de fosfina ou outras moléculas dentro da câmara de crescimento, formando compostos estáveis (compostos de adição).

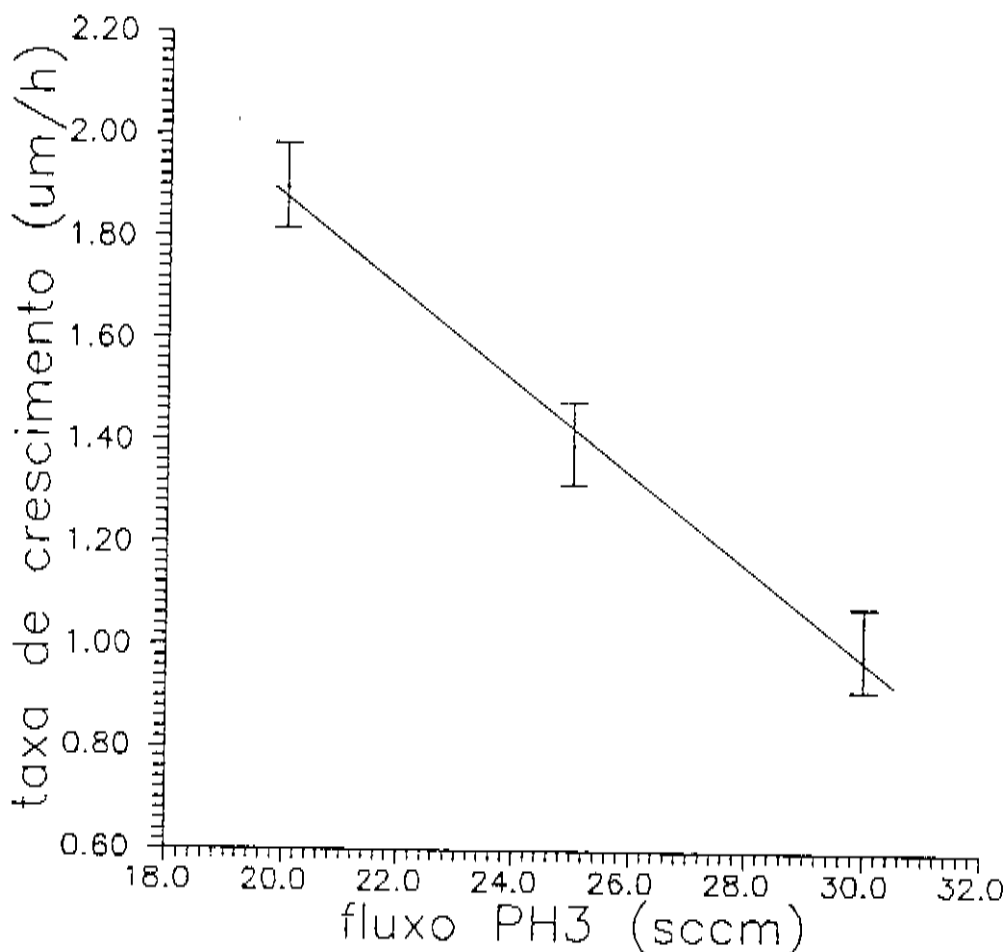


Fig V.1 - variação da taxa de crescimento com o fluxo de PH₃
 (T_{cres} = 600 °C e fluxo de TMI = 0.8 sccm)

b - como a eficiência de craqueamento da fosfina é baixa no sistema VDE, foram necessários fluxos da ordem de 30-35 sccm de fosfina, contra 5-10 sccm de arsina nos crescimentos de GaAs. Por outro lado, a relação linear entre a taxa de crescimento e o fluxo de TMI_{in} demonstra que é ele que controla a velocidade de crescimento (figura V.2). Assim, uma diminuição do fluxo de fosfina com o objetivo de se reduzir a pressão na câmara de crescimento levaria necessariamente à redução do fluxo de TMI_{in} a valores tais que a taxa de crescimento seria extremamente baixa, sem aplicação prática e, provavelmente, de péssimos resultados.

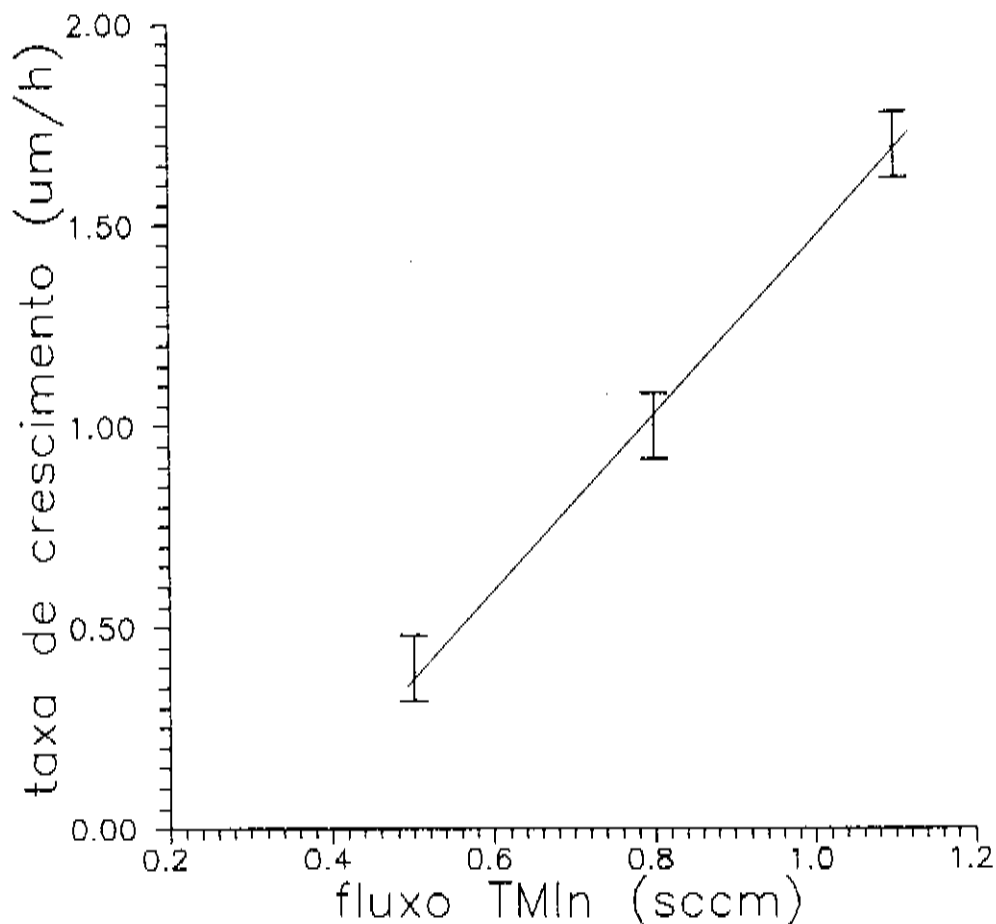


Fig V.2 - variação da taxa de crescimento com o fluxo de TMIn
($T_{\text{cres}} = 600^{\circ}\text{C}$ e fluxo de $\text{PH}_3 = 30$ sccm)

Outro problema causado pelo uso de grandes fluxos de fosfina era a formação de depósitos deste material na bomba de vácuo primário, que necessitava de limpezas constantes (semanais). Para evitar estes procedimentos constantes de limpeza, foi colocado um filtro de Zeolite entre o "trap" de nitrogênio líquido e a bomba mecânica e adotou-se a prática de, durante os crescimentos, manter o "trap" cheio de N_2 líquido para, por resfriamento, impedir que uma parte da fosfina fosse introduzida na bomba mecânica. Após o crescimento, o "trap" era isolado, aberto e limpo da fosfina que ficava congelada em suas paredes.

Portanto, a análise aqui apresentada é um exercício acadêmico de entender a influência de vários parâmetros no crescimento de InP, sujeita a erros provenientes da escassez de resultados.

As taxas de compensação($\theta=N_A/N_D$) utilizadas nas análises seguintes foram obtidas do trabalho de Walukiewicz[12]. Estes valores são mais significativos a 77K porque, à temperatura ambiente, é pequena a influência da compensação a partir de um certo valor da mobilidade.

Como observado em outros estudos de crescimento de InP/InP em sistemas convencionais MOVPE, LPMOVPE e em sistemas de UHV(CBE), as amostras, não intencionalmente dopadas, são todas tipo n, não apresentando mudança de tipo n para tipo p com a variação da razão V/III. O mesmo comportamento é observado nos crescimentos de GaAs/GaAs no sistema VCE, sendo que todas as amostras são tipo p[1]. Esta conversão de tipo n para p do GaAs, em sistemas MOVPE convencionais, é explicada pela maior incorporação de átomos de carbono em sítios de As quando a razão V/III é reduzida[4,5]. Segundo Ludowise[6], esta não conversão de tipo no InP se deve à necessidade de valores mais altos de razão V/III para se obter uma camada de InP que para uma de GaAs.

Na tabela V.2 são mostrados resultados para os primeiros crescimentos de InP/InP usando a mistura fosfina pura e TMin por VCE.

#	razão V/III	PHA (sccm)	TMin (sccm)	T cresc (°C)	dx/dt (µm/h)	n(cm ⁻³)		µ(cm ² /V.s)	
						77K	300K	77K	300K
37	25	30.0	1.2	640	2.0±.1		2.8×10 ¹⁶		283
34	38	30.0	0.8	600	1.0±.1	1.2×10 ¹⁶	2.1×10 ¹⁶	4929	2575
35	38	30.0	0.8	640	0.9±.1	9.7×10 ¹⁵	1.8×10 ¹⁶	4570	2212
29	154	20.0	0.13	600	0.4±.1	3.1×10 ¹⁶	3.8×10 ¹⁶	1133	1133
31	154	20.0	0.13	650	0.2±.1	2.8×10 ¹⁷	3.4×10 ¹⁷	2261	2413

Tabela V.2 - resultados para os primeiros crescimentos de InP/InP no sistema VCE usando fosfina pura e TMin. O erro na medida da mobilidade é 2% e na medida da densidade residual de portadores é de 12%

Como se pode observar, embora tenhamos obtido amostras de baixa concentração residual, a qualidade elétrica destas amostras deixa a desejar. A mobilidade a 77K é baixa, denotando alto grau de compensação que de resto, pode ser observada pela

largura do pico Doador-Aceitador do melhor espectro de fotoluminescência obtido para estas amostras(figura V.18). Acreditamos que este alto grau de compensação está ligado à baixa eficiência de craqueamento do sistema, o que causa uma maior incorporação de carbono no lugar do fósforo.

Para melhorar o craqueamento da fosfina, foi construído um "pré-craqueador" constituído de um tubo de aço inoxidável dobrado na forma de uma serpentina, colocado na linha de injeção dos hidretos, conforme mostrado na figura V.3. A finalidade deste arranjo era fazer com que a fosfina passasse próximo à resistência de aquecimento antes de ser introduzida na câmara de crescimento, ficando mais tempo exposta a uma região de temperatura aproximadamente igual à da câmara de crescimento. A influência desta alteração do sistema na eficiência de craqueamento da fosfina foi determinada com o espectrômetro de massa.

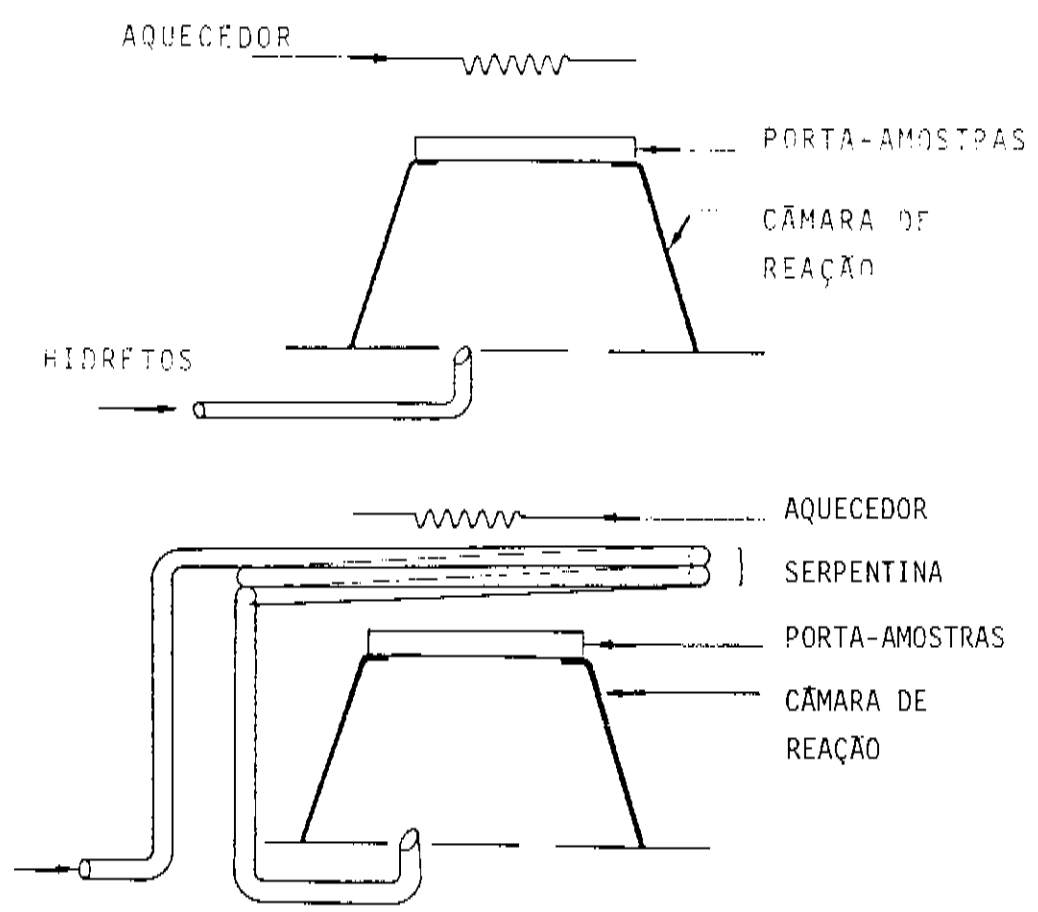


Fig V.3 - linha de injeção dos hidretos :
 (a) - originalmente; (b) - com "pré-craqueador"

Na figura V.4 vemos a intensidade do pico de P_2 na câmara de vácuo antes e depois da instalação do "pré-craqueador", para o mesmo fluxo de fosfina. No caso do sistema com "pré-craqueador" é evidente o aumento da intensidade do pico de P_2 em todas as temperaturas, com efeito mais pronunciado na faixa 650-700°C.

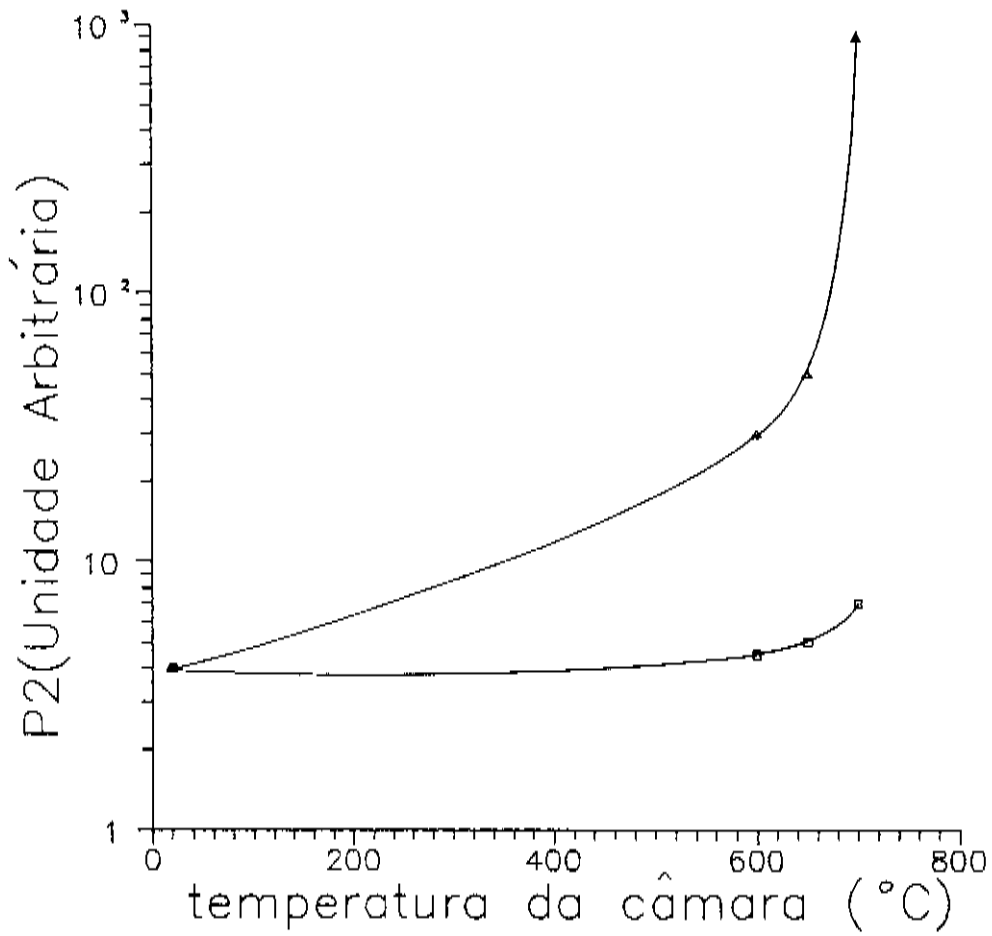


Fig V.4 - intensidade do pico de P_2 ($PH_3=0.3$ sccm)
antes(◻) e depois(▲) da instalação do "pré-craqueador"

Infelizmente a faixa de maior eficiência de craqueamento é demasiado alta para o crescimento de InP. Na maioria dos trabalhos publicados, as temperaturas de crescimento usadas se

encontram na faixa 550-600°C. Apesar disso, este arranjo permitiu reduzir o fluxo de fosfina necessário para se obter uma camada de InP em 30% ou aumentar da mesma proporção a quantidade de P_2 para camadas obtidas nas mesmas condições que as obtidas sem pré craqueamento.

Para ilustração, na figura V.5 estão mostradas superfícies de duas amostras de InP crescidas com os mesmos parâmetros de crescimento, antes e depois da instalação do "pré-craqueador". No primeiro caso a superfície é cinza, mostrando ilhas de In na superfície do substrato, de acordo com análises de micro-sonda eletrônica. Na figura V.5b podemos ver uma superfície suave, apesar de alguns defeitos tipo "hillock", indicando que a estequiometria da reação de formação da camada está correta.

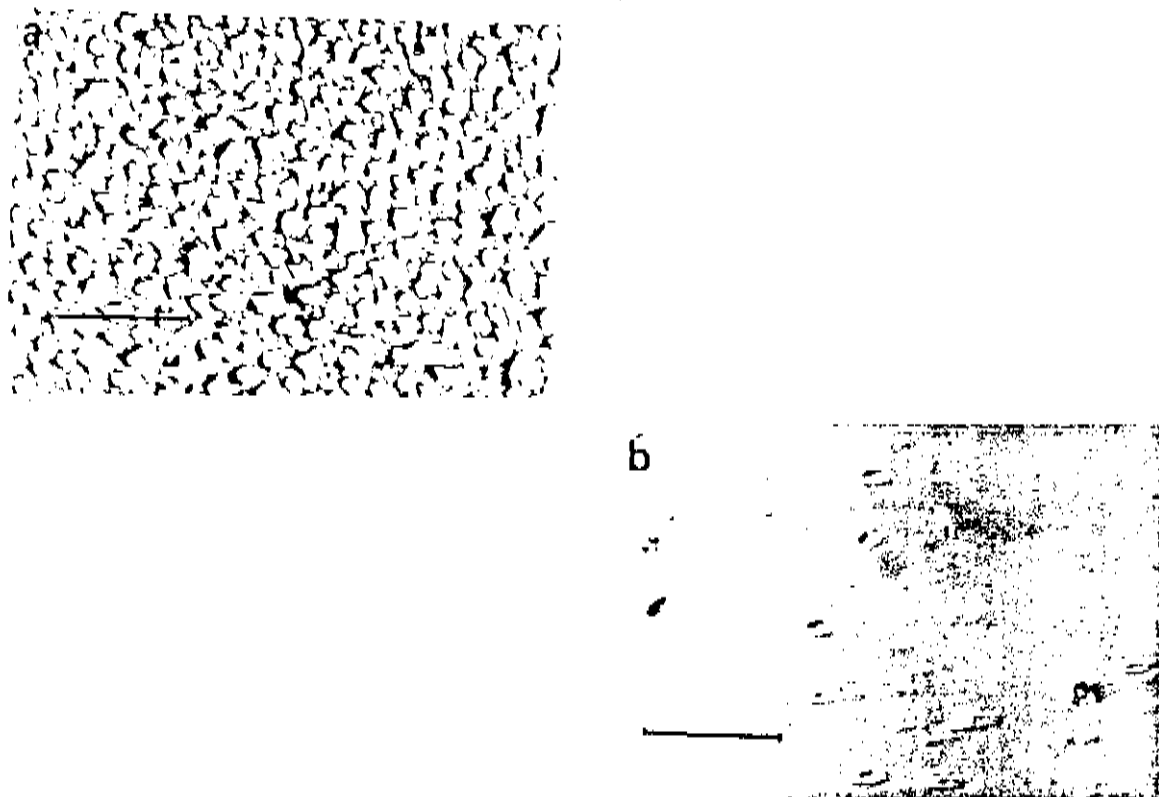


Fig V.5 - foto para camadas crescidas nas mesmas condições
(a)sem e (b)com "pré-craqueador"

Na tabela V.3 mostramos alguns resultados para o crescimento de camadas de InP após a instalação do "pré-craqueador".

#	razão V/III	PH ₃ (sccm)	TMin (sccm)	T _{cresc} (°C)	dx/dt (μm/h)	n(cm ⁻³)		μ(cm ² /V.s)	
						77K	300K	77K	300K
42	38	30.0	0.8	575	2.4±.1	1.6×10 ¹⁵	3.1×10 ¹⁵	8632	3261
50	32	35.0	1.1	575	2.3±.1	9.5×10 ¹⁵	1.5×10 ¹⁶	10745	3556
38	25	20.0	0.8	600	1.9±.1	8.8×10 ¹⁷	8.8×10 ¹⁷	926	1186
46	27	30.0	1.1	600	1.7±.1	2.5×10 ¹⁶	7.1×10 ¹⁶	5082	3015
39	32	25.0	0.8	600	1.4±.1	1.7×10 ¹⁶	3.1×10 ¹⁶	3880	2027
49	44	35.0	0.8	575	1.1±.1	4.6×10 ¹⁶	6.4×10 ¹⁶	4800	3200
43	38	30.0	0.8	600	1.0±.1	9.1×10 ¹⁵	1.5×10 ¹⁶	6941	3181
48	38	30.0	0.8	625	0.6±.1		2.5×10 ¹⁵		1684
47	60	30.0	0.5	600	0.4±.1		1.8×10 ¹⁵		1172

Tabela V.3 resultados obtidos para crescimentos de InP no sistema VCE após instalação do "pré-craqueador". Erro na medida da mobilidade é de 2% e na densidade de portadores é de 12%

Com relação à taxa de crescimento, nenhuma diferença foi observada nos crescimentos após a instalação do "pré-craqueador", apresentando os mesmos comportamentos com a variação dos parâmetros de crescimento, o que demonstra, mais uma vez, que a taxa de crescimento depende do TMin e não da fosfina: crescimentos feitos com razão V/III=38 (fosfina=30 sccm e TMin=0.8 sccm) e temperatura de crescimento de 600°C, com e sem "pré-craqueador" (amostras #43 e #34) apresentaram o mesmo valor de taxa de

	dx/dt (μm/h)	n(cm ⁻³)		μ(cm ² /V.seg)		θ	
		77K	300K	77K	300K	77K	300K
sem serpentina	1.0±0.1	1.2×10 ¹⁶	2.1×10 ¹⁶	4939	2575	0.7	0.7
com serpentina	1.0±0.1	9.7×10 ¹⁵	1.5×10 ¹⁶	6941	3181	0.6	0.6

Tabela V.4 - comparação das características de duas amostras crescidas com as mesmas condições, antes e depois da instalação do "pré-craqueador". θ é a taxa de compensação do material

crescimento, dentro do erro de medida, mas houve uma melhora nas qualidades elétricas do material.

Na figura V.6 vemos que a taxa de crescimento diminui com o aumento da temperatura de crescimento. Alguns trabalhos feitos em sistemas convencionais[8,10] relatam um leve aumento na taxa de crescimento com o aumento da temperatura de crescimento enquanto outros[6] relatam independência da taxa de crescimento com a temperatura. Esta diferença pode ser devida ao fato de que alguns autores adotam o uso de craqueador para a fosfina[9] (independência da taxa de crescimento com a temperatura) enquanto outros não[8,10]. Nos sistemas onde se adotou o uso do craqueador, a pirólise da fosfina em moléculas mais simples, fornecendo P_2 em excesso, torna a dependência da taxa de crescimento com a temperatura muito menor, pois o aumento na temperatura do reator não vai interferir no craqueamento da fosfina.

No caso de sistemas CBE, Tsang[11] observou que para um fluxo de TMin de 0.37 sccm a taxa de crescimento não era influenciada pela temperatura de crescimento mas para um fluxo de .75 sccm observou que a taxa de crescimento crescia até um valor máximo e depois apresentava um leve declínio. Isto se deve ao fato de que, tendo atingido a superfície aquecida do substrato, o TMin pode se dissociar em três radicais orgânicos, deixando o índio na superfície ou reevaporar sem dissociação ou parcialmente dissociado. A probabilidade de que estes processos ocorram depende da temperatura do substrato. Para uma temperatura maior ocorreria uma maior reevaporação de moléculas de TMin não dissociadas ou parcialmente dissociadas. Estudos em sistemas de UHV para crescimento de GaAs[14,15] mostraram que além da superfície do cristal perder Ga junto com radicais orgânicos, a superfície também perdia átomos de As na faixa de temperatura de crescimento em que a taxa de crescimento apresentava declínio. Um outro fator a ser levado em conta é a redução do coeficiente de adesão do In ao substrato de InP com o aumento da temperatura de crescimento[25].

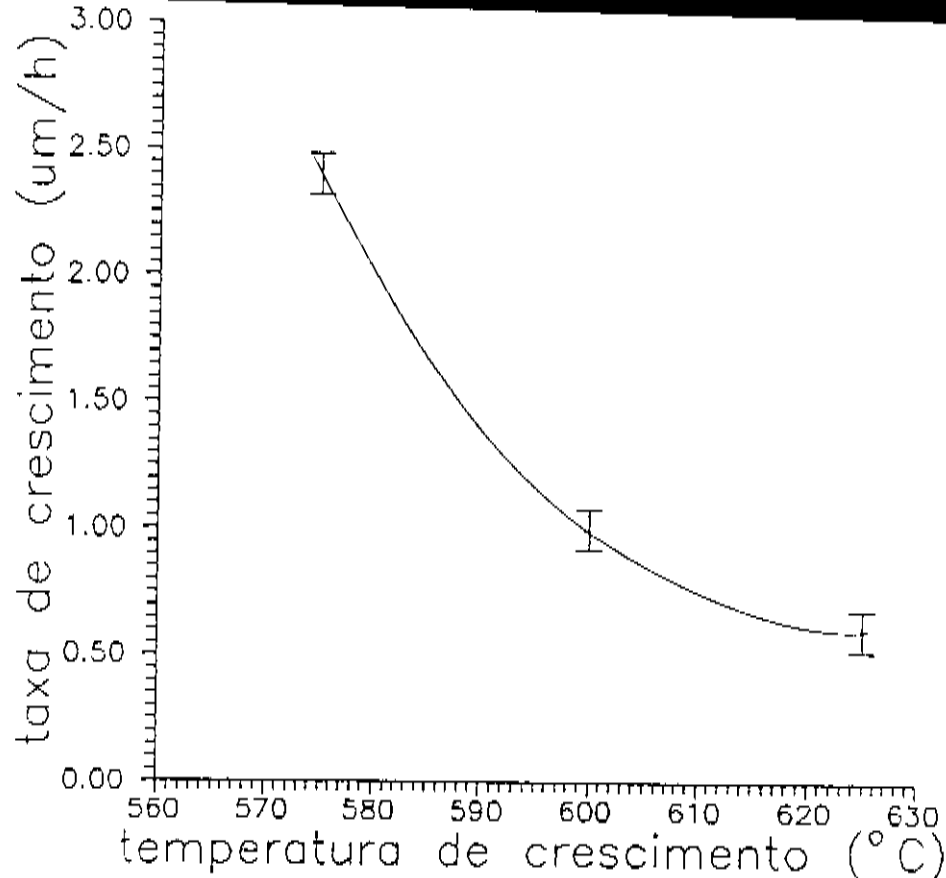


Fig V.6 - variação da taxa de crescimento com a temperatura do substrato ($\text{PH}_3=30\text{sccm}$ e $\text{TMin}=0.8\text{sccm}$)

Em nosso sistema VCE devem ocorrer vários processos ao mesmo tempo: para um mesmo fluxo de TMin , à medida que a temperatura de crescimento aumenta, aumenta a reevaporação de TMin do substrato e de átomos de In ligados a radicais orgânicos, além do aumento da evaporação de átomos de fósforo da superfície. Um outro fator muito importante é a redução do coeficiente de adesão do In quando a temperatura do substrato é aumentada para valores maiores que 575°C . Para crescimentos de InGaAs sobre InP , o coeficiente de colagem dos átomos de In é reduzido aproximadamente 10 vezes quando a temperatura de crescimento é aumentada de 550 para 650°C [25]. Muito provavelmente, para os crescimentos de InP/InP , a redução também deve ser grande, pois quando a temperatura de crescimento foi variada de 575 para 625°C a taxa de crescimento foi reduzida em 4 vezes(figura V.6).

Em relação ao fluxo de TMin , a taxa de crescimento varia linearmente como em sistemas MOVPE convencionais e CBE, apresentando valores intermediários entre os obtidos com estas duas técnicas, como pode ser visto na figura V.7.

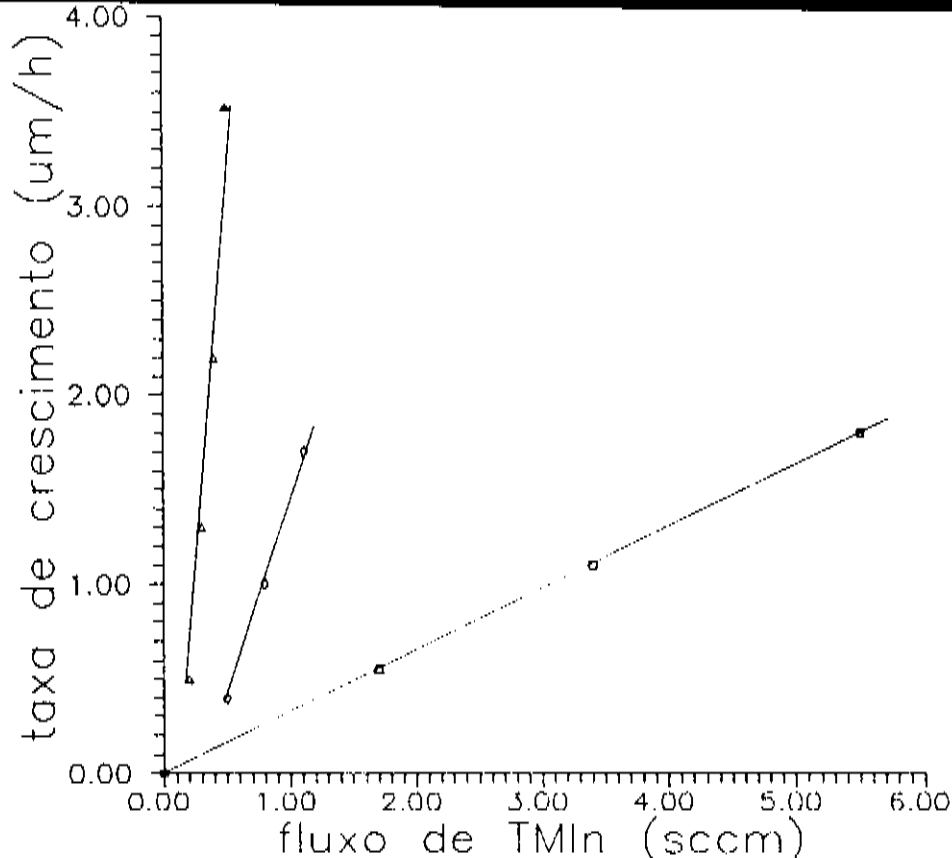


Fig V.7 - comparação da taxa de crescimento para sistemas
 (□) LP-MOVPE : $T_{\text{cres}}=550^\circ\text{C}$ (TEIn) (ref. 26)
 (Δ) CBE : $T_{\text{cres}}=550^\circ\text{C}$ (TMIn) (ref. 11)
 (○) VCE : $T_{\text{cres}}=600^\circ\text{C}$ (TMIn)

No caso do CBE tem-se uma eficiência de utilização alta do organometal, pois como os crescimentos são feitos em uma pressão da ordem de 10^{-5} Torr, o TMIn é craqueado e lançado diretamente na superfície do substrato, enquanto que para um sistema MOVPE convencional o TMIn tem que difundir por uma camada limite que se forma sobre o substrato, para atingir sua superfície. No sistema VCE as pressões de crescimento do InP se situam na faixa 10^{-2} - 10^{-3} Torr, maiores que no CBE e menores que no LPMOVPE (76 Torr) e, se por um lado nem todas as moléculas de TMIn se quebram na superfície do substrato, a maioria delas tem várias chances de fazê-lo, ao contrário do sistema MOVPE convencional. Isto explica as diferenças nas taxas de crescimento para as três técnicas em função do fluxo de organometal. O aumento do fluxo de TMIn não implica em redução da taxa de crescimento, como se poderia pensar a princípio (diminuição do livre caminho médio), pois a pressão parcial do TMIn na câmara de reação é muito menor que a da fosfina, tendo uma influência muito pequena na pressão total da câmara.

a - amostras crescidas sem "pré-craqueador"

Com relação às características elétricas das primeiras amostras crescidas com a combinação fosfina pura + TMIn, muito pouca informação pode ser obtida dos crescimentos. A amostra # 37 (tabela V.2) apresentou mobilidade muito baixa sendo, provavelmente, policristalina, de modo que não vamos incluí-la nas considerações. Duas das amostras (29 e 31) apresentaram espessura menor que $1.0 \mu\text{m}$ e medidas de mobilidade e concentração de portadores em camadas nestas condições podem ser muito influenciadas pela interface [24].

Aparentemente, neste crescimentos a densidade residual de portadores cai com a diminuição da taxa de crescimento (tabela V.2), tanto em temperatura ambiente como a 77K.

A mobilidade aumenta com a redução da densidade residual. Entretanto, este aumento não corresponde à diminuição da densidade de portadores, indicando uma maior incorporação de impurezas aceitadoras, ou seja, uma maior compensação.

b - amostras crescidas com "pré-craqueador"

A mobilidade, à temperatura ambiente, aumenta com a densidade de portadores para um mesmo fluxo de fosfina e mesma temperatura de crescimento, até um valor de aproximadamente $3000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$, quando atinge um máximo para após decair ligeiramente, pelo menos dentro dos limites de erro das medidas e do gráfico (figura V.8). Este comportamento é verificado, à temperatura

ambiente, para amostras crescidas em quaisquer condições de crescimento, como pode ser visto na figura V.9. Ele indica que a diminuição da densidade residual de portadores é devida mais à compensação do que a uma maior pureza da camada. Pode-se ver, na figura V.9, que amostras com menor valor para densidade residual apresentaram menor mobilidade e taxa de crescimento menor que 1.0 $\mu\text{m/h}$. Entretanto, deve ser novamente ressaltado que medidas de mobilidade feitas em camadas muito finas (espessura < 1.0 μm) podem ser altamente influenciadas pela interface camada/substrato.

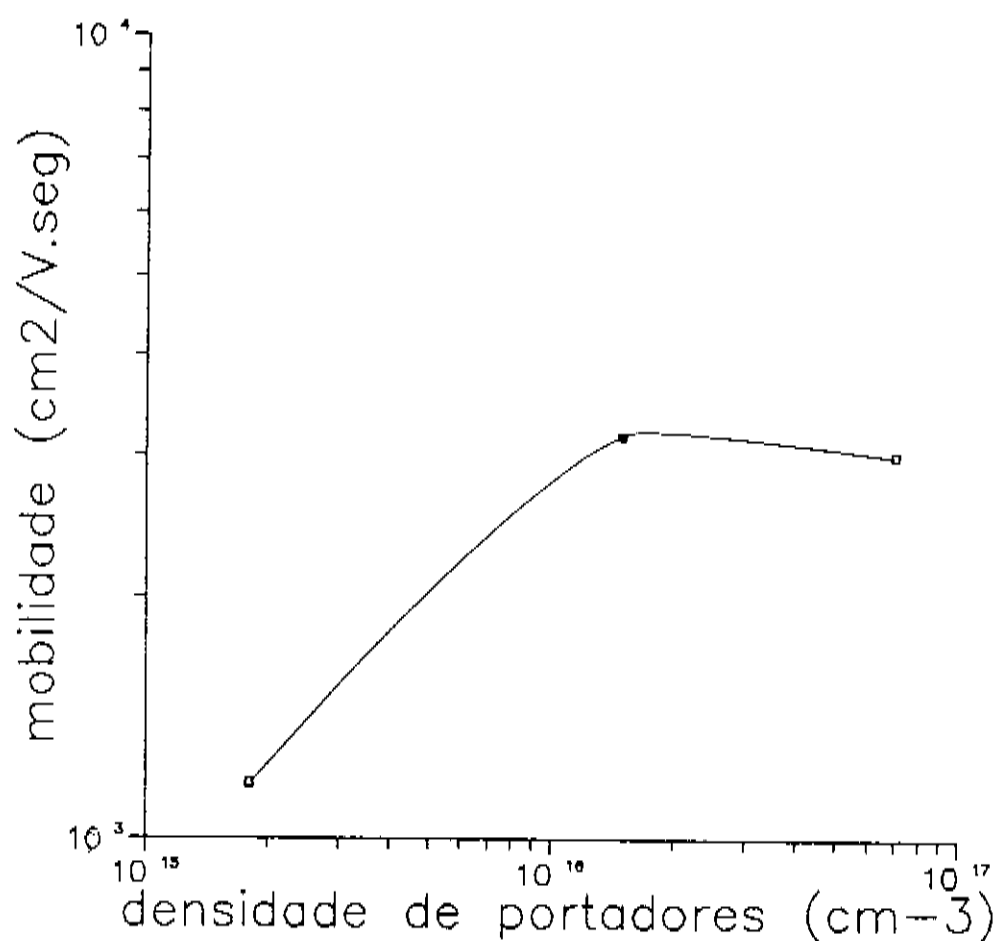


Fig V.8 - variação de μ com n (em 300K)
 $\text{PH}_3 = 30 \text{ sccm}; T_{\text{cres}} = 600^\circ \text{C}$

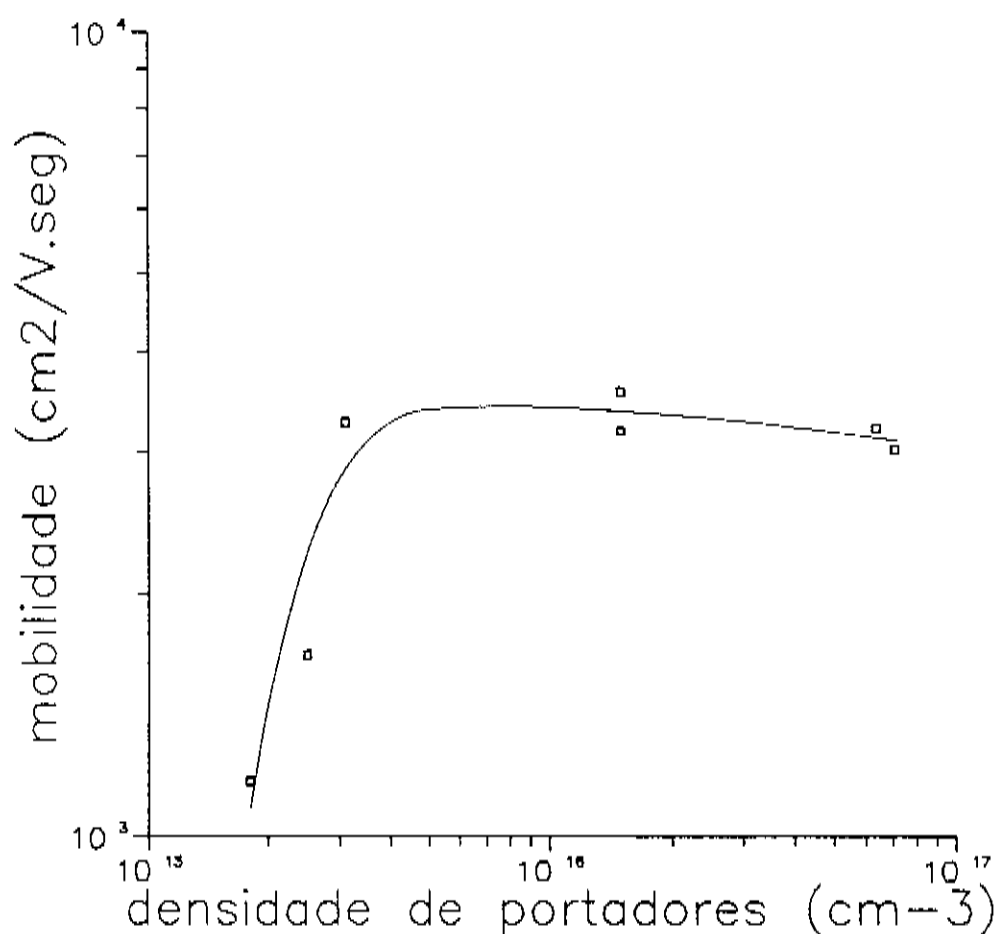


Fig V.9 - variação de μ com n (em 300K)

A densidade residual de portadores, à temperatura ambiente, aumenta com a taxa de crescimento, até atingir a ordem de 10^{17} cm⁻³, para um intervalo de taxa de crescimento entre 1 e 1.5 μ m/h decaindo para valores maiores desta taxa, como mostrado na figura V.10. Esta queda no valor da densidade residual não leva a um aumento da mobilidade (figura V.11), levando-nos a concluir que esta queda se dá devido a uma maior compensação para amostras crescidas com taxa de crescimento maior que 1.5 μ m/h, como pode ser visto na figura V.12. A taxa de crescimento de 1.5 μ m/h é uma taxa também ótima para crescimentos em sistemas CBE[11].

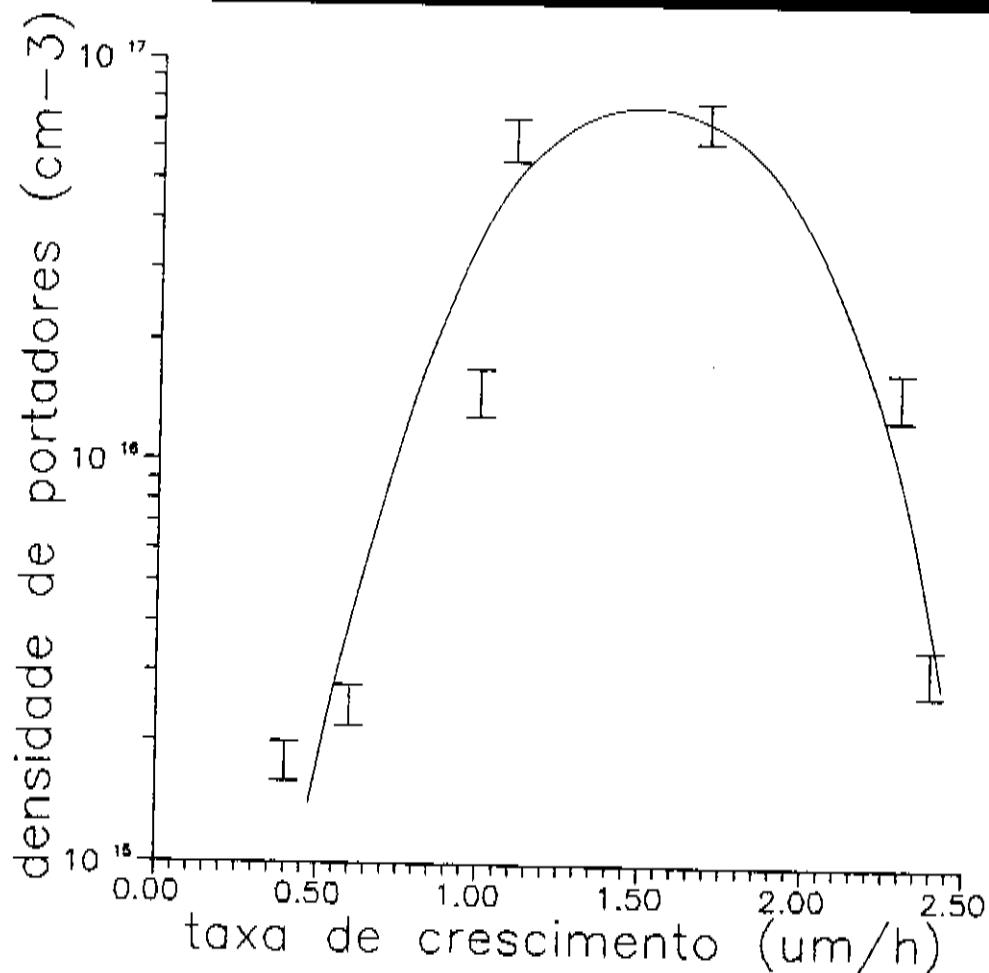


Fig V.10 - variação de n com a taxa de crescimento (300K)

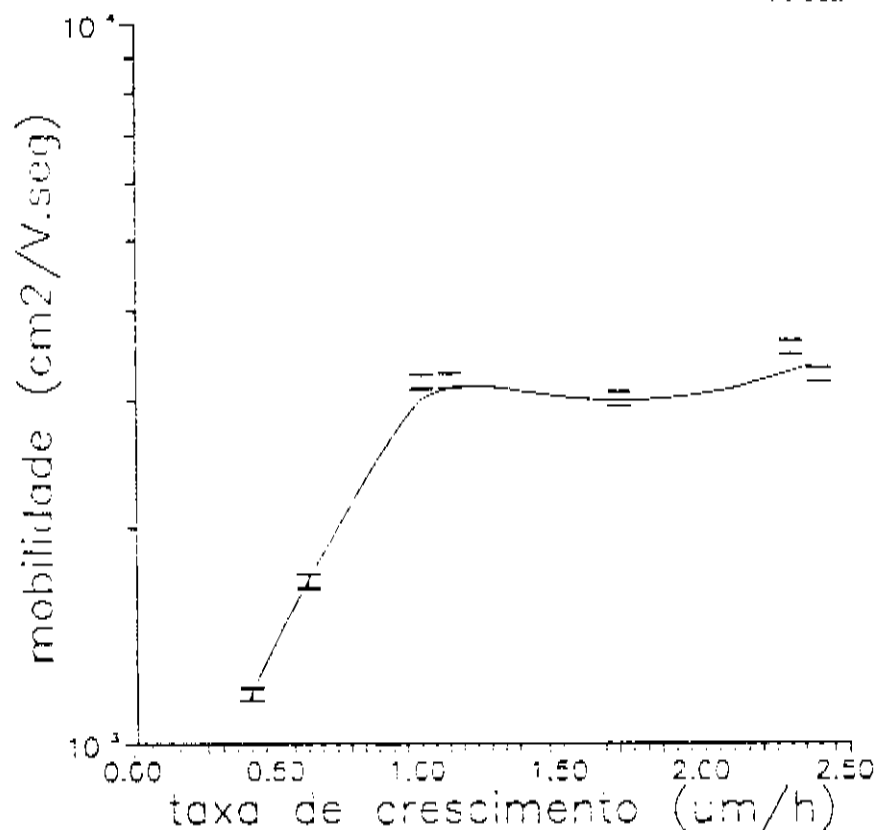


Fig V.11 - variação de μ com a taxa de crescimento (300K)

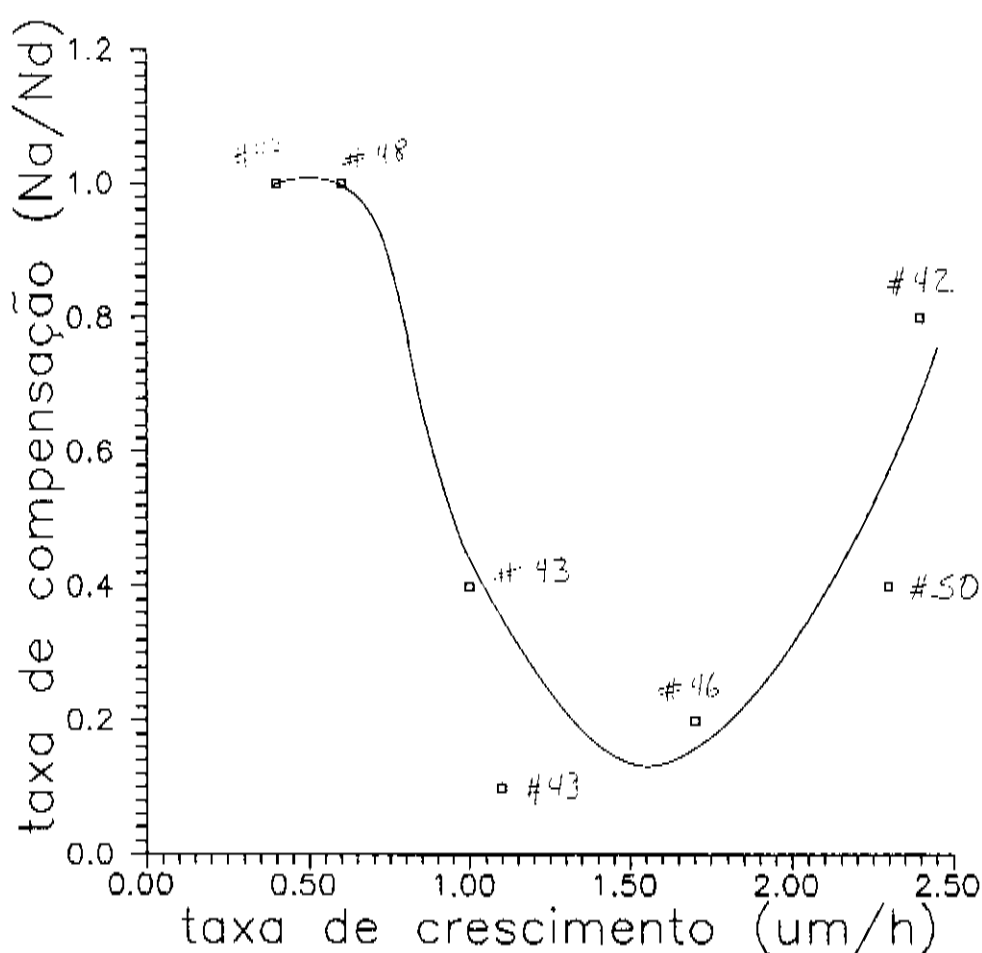


Fig V.12 - variação de θ com a taxa de crescimento (300K)

Nos crescimentos onde se variou apenas a temperatura de crescimento, a taxa de compensação cai com a temperatura quando ela é aumentada de 575 para 600°C (figura V.13) provavelmente devido à maior dissociação das moléculas de TMin, uma maior quantidade de H_2 proveniente da quebra das moléculas de fosfina (redução da incorporação de carbono) e diminuição da incorporação de Zn[26]. Para o intervalo de 600 a 625°C, a taxa de compensação aumenta. Considerando que a pressão parcial do Fe varia exponencialmente com a temperatura, acreditamos que o ferro, proveniente da serpentina, seja a impureza aceitadora responsável por este aumento na taxa de compensação. A análise SIMS da amostra # 42 mostrou um perfil de concentração de ferro constante ao longo da camada (figura V.14), enquanto que a análise DLTS desta mesma amostra forneceu um valor para a concentração de ferro da ordem de 10^{15} cm^{-3} , podendo isto representar, portanto, uma taxa de

compensação bastante elevada. A hipótese de contaminação por ferro vem do fato de que o aumento da temperatura do substrato faz aumentar a temperatura da serpentina (que, vale lembrar, é de aço inox) e, conseqüentemente, a pressão parcial de ferro dentro da câmara de crescimento.

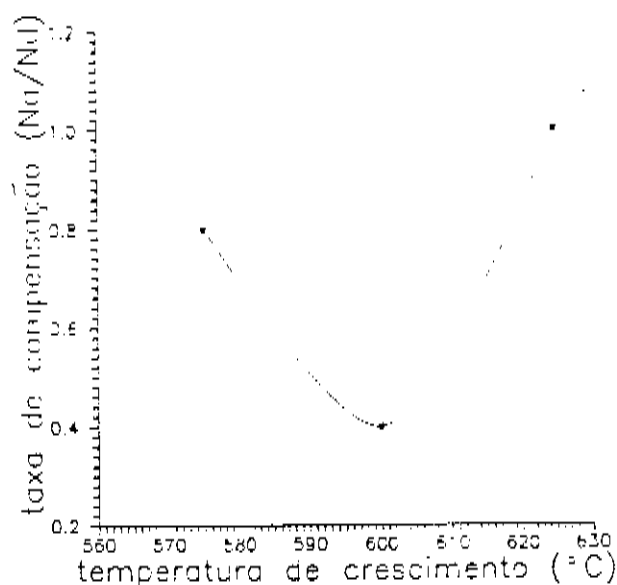


Fig V.13 - variação de θ com a temperatura de crescimento
($P_3 = 30 \text{ sccm}$, $T_{\text{Min}} = 0.8 \text{ sccm}$)

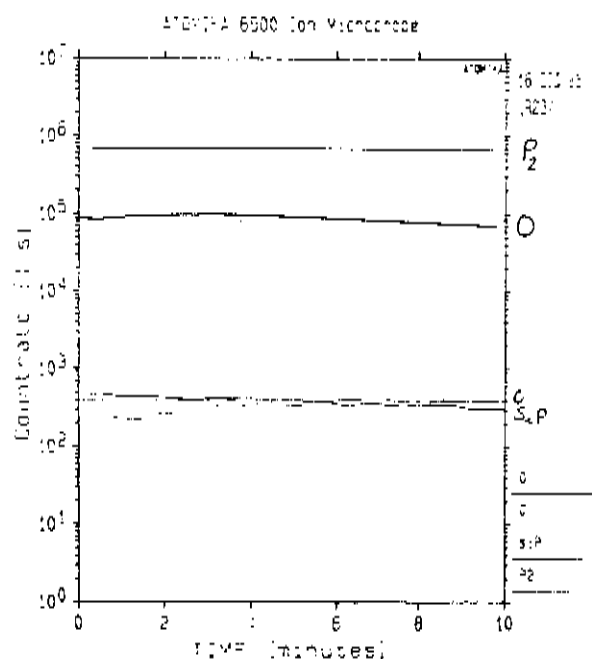
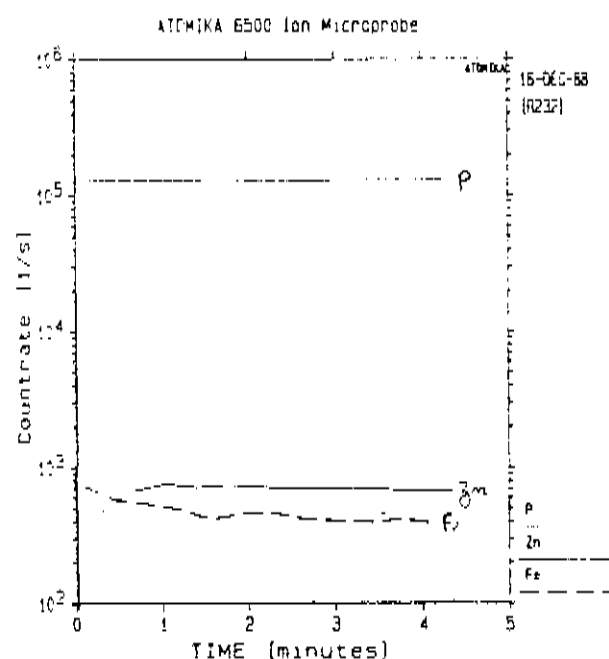


Fig V.14 - análise SIMS da amostra # 42

Quando se aumentou o fluxo de TMin, com a temperatura de crescimento fixada em 600°C e o fluxo de fosfina em 30.0 sccm, ocorreu redução na taxa de compensação. Este comportamento parece ser indicativo que, para esta temperatura de crescimento, não é o Zn que mais incorpora na camada em crescimento (fig V.15). Se assim fosse, a taxa de compensação deveria aumentar com o aumento do fluxo de TMin. Entretanto, para crescimentos feitos em 575°C, a taxa de compensação aumenta com o aumento do fluxo de TMin, indicando aumento da incorporação de impurezas aceitadoras ligadas ao TMin (fig V.16), provavelmente carbono e, em menor escala, Zn. A análise SIMS da amostra # 42 também mostrou perfil de concentração uniforme para o carbono e Zn ao longo da camada (fig V. V.14). O Zn substitui o In no InP e, a uma temperatura menor, apresenta um coeficiente de colagem maior, o que vai implicar em uma incorporação maior deste material. O carbono deve entrar em maior quantidade no lugar do fósforo, funcionando como impureza aceitadora, pois em temperaturas menores, a eficiência de quebra das moléculas de fosfina é menor e em consequência, a quantidade de H₂ disponível para reagir com os radicais metil provenientes da quebra do TMin também é menor, o que acaba levando a uma maior incorporação de carbono. Aparentemente, a figura V.15 pode ser explicada pela figura V.17, onde podemos ver que a taxa de compensação é reduzida com o aumento do fluxo de fosfina (a 575°C), indicando que, de fato, o carbono deve ser o maior compensador nesta temperatura de crescimento.

Na literatura são reportados comportamentos diversos das propriedades elétricas do InP, conforme são variadas as condições de crescimento. Alguns autores relatam melhora na mobilidade[14,15], mas sem correlação com o aumento da razão V/III. Em outro trabalho[8], a mobilidade não é afetada pelo aumento da temperatura de crescimento. A concentração residual de portadores apresenta vários comportamentos em função da temperatura de crescimento, aumentando[8,16], diminuindo[15] ou permanecendo constante[14]. Os diferentes resultados apresentados na literatura são provavelmente devido a diferentes impurezas existentes nas fontes de In, que podem ocorrer em concentrações variadas[6].

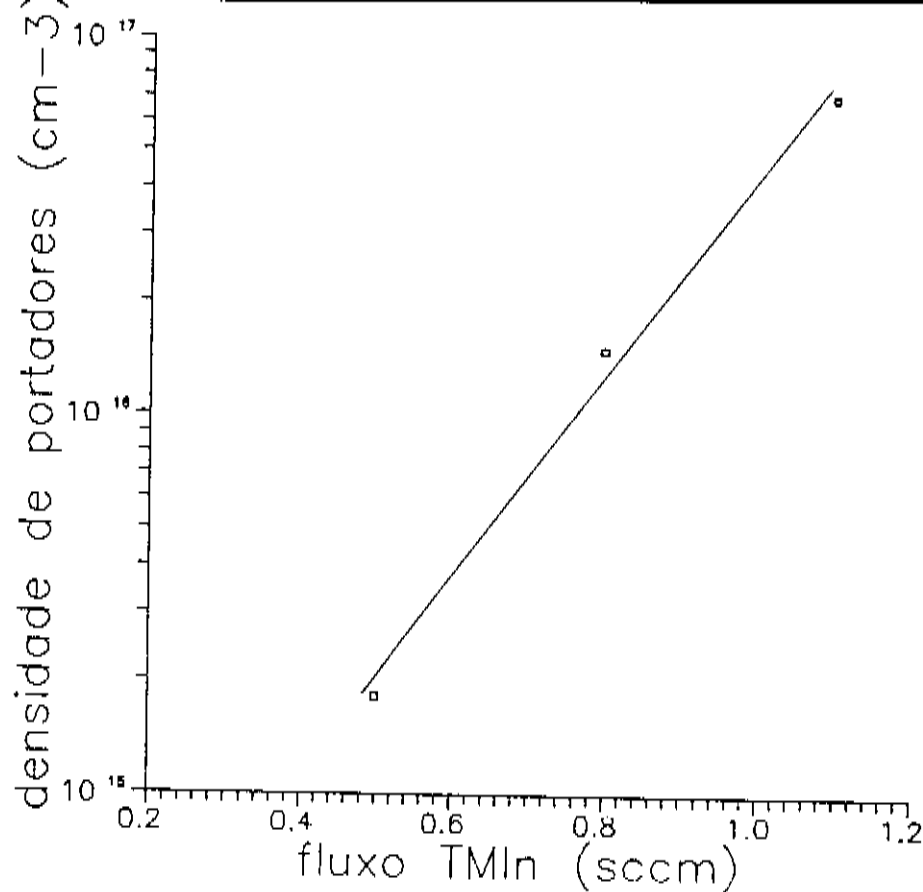


Fig V.15 - variação de n com o fluxo de TMIn
 $(P_{H_2} = 30 \text{ sccm}, T_{\text{cres}} = 600^\circ \text{C})$

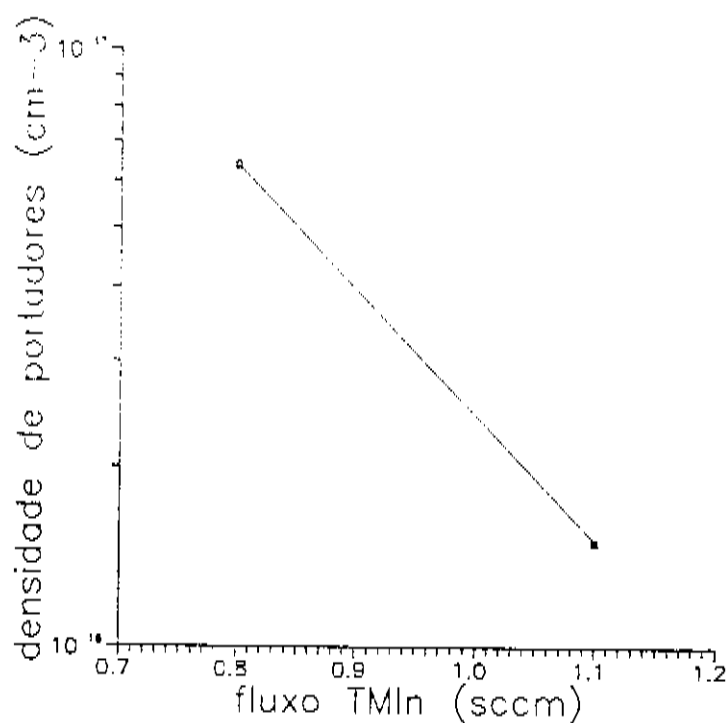


Fig V.16 - variação de n com fluxo de TMIn
 $(P_{H_2} = 35 \text{ sccm}, T_{\text{cres}} = 575^\circ \text{C})$

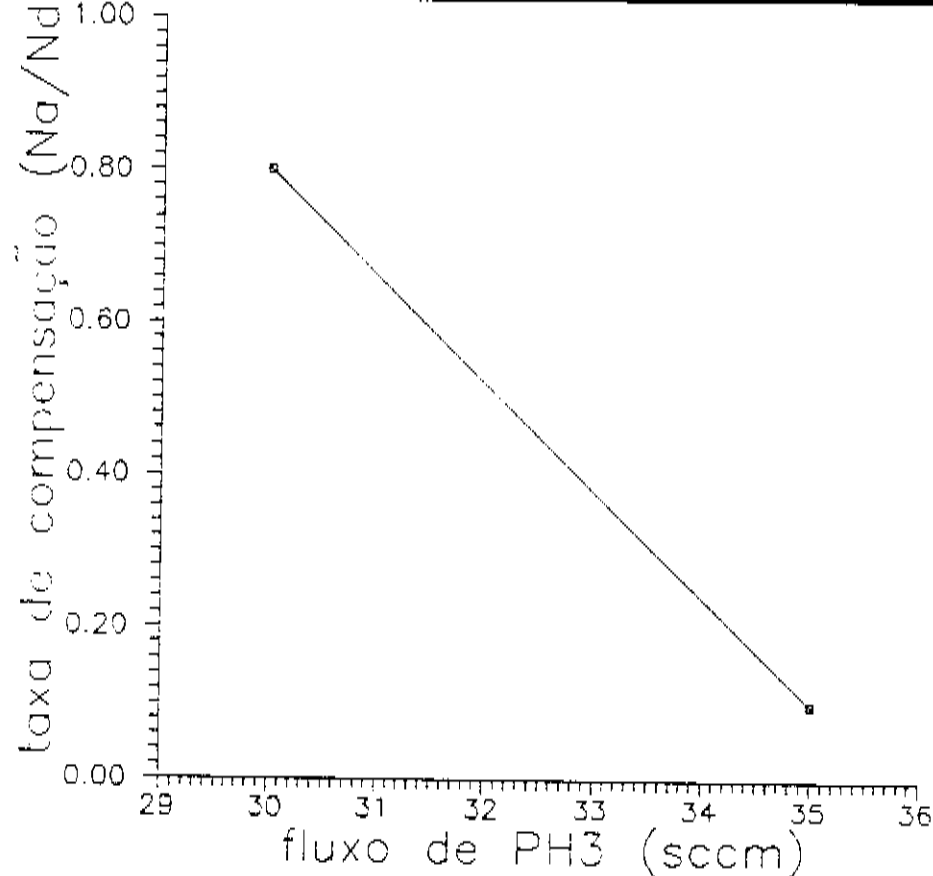


Fig IV.17 - variação de θ com fluxo de PH_3
($T_{\text{Min}}=0.8 \text{ sccm}$; $T_{\text{res}}=600^\circ\text{C}$)

Espectros típicos de fotoluminescência de nossas amostras mostram um forte pico correspondendo a transições doador-aceitador ($D^\circ - 7n_{\text{In}}$), onde o Zn é o aceitador. Na figura V.18 vemos o espectro de fotoluminescência a 2K de uma de nossas melhores amostras, obtida com o "pré-craqueador", onde podemos ver na região excitônica a emissão correspondente a exciton livre, além de transições de exciton ligado a aceitador neutro ($A^\circ - X$) e exciton ligado a doador neutro ($D^\circ - X$).

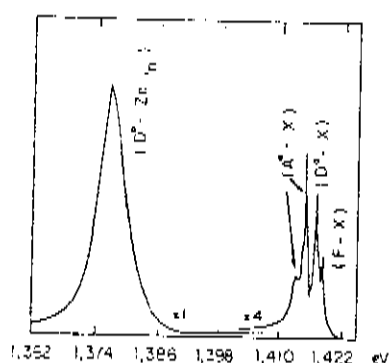


Fig V.18 - espectro de PL a 2K para amostra crescida com razão V/III=98 e $T_{\text{resc}}=575^\circ\text{C}$ (tabela V.3)

Os resultados aqui apresentados mostram um material de qualidade elétrica não muito boa. A baixa eficiência de craqueamento no sistema pode ser uma razão para que isto ocorra. Nossos resultados são comparáveis aos apresentados por Uwai e colaboradores[10], obtidos em um sistema LPMOVPE sem "pré-craqueamento" da fosfina.

Muitos autores reportam que a pureza das fontes de organometais e hidretos influencia fortemente as propriedades elétricas do InP. Grandes diferenças são obtidas trocando-se os cilindros de fosfina ou as fontes de In[17,20].

Uma outra possível fonte de contaminação é a presença de água, deletada com o uso do espectrômetro de massa, na fosfina usada nos crescimentos(figura V.19). Devido à baixa eficiência de craqueamento da fosfina em nosso sistema, a razão entre as pressões parciais da água e de P_2 na câmara de crescimento pode ser grande o bastante para causar uma contaminação de oxigênio nas amostras, sendo responsável pela formação de níveis profundos em semicondutores[21]. A análise SIMS da amostra # 42 também mostrou um perfil de concentração uniforme de oxigênio ao longo da camada(fig V.14).

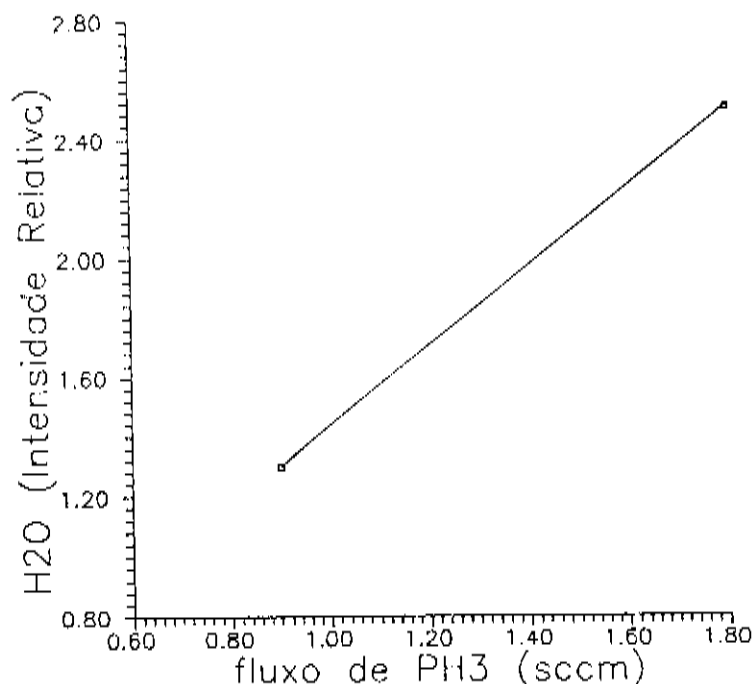


Fig V.19 - intensidade do pico de água na câmara de vácuo para dois fluxos de PH_3

Finalmente, os resultados obtidos mostram que o uso do sistema com pré-craqueador dá melhores resultados. É de se esperar que um craqueador mais eficiente melhore ainda mais a qualidade das camadas epitaxiais. Para isto, desenvolvemos um craqueador que descreveremos no próximo capítulo.

Referências :

- [1] - C.L.Barreto, M.M.G.Carvalho, K.M.Ito e L.M.Fraas
Rev.Fis.Apl.Instr., 4(2), 307(1987)
- [2] - M.M.G.Carvalho, C.L.Barreto, M.A.Cotta e K.M.Ito
Appl.Phys.Lett., 57(7), 680(1990)
- [3] - Alfa Catalog
- [4] - S.Ito, T.Shimohara e Y.Seki
J.Electrochem.Soc., 120, 1419(1973)
- [5] - Y.Seki, K.Tanno, K.Iida e E.Ichiki
J.Electrochem.Soc., 122, 1108(1975)
- [6] - M.J.Ludowise
J.Appl.Phys., 58(8), R31(1985)
- [7] - G.B.Stringfellow
J.Crystal Growth, 68, 111(1984)
- [8] - L.D.Zhu, K.T.Chan e J.M.Ballantyne
J.Crystal Growth, 73, 83(1985)
- [9] - M.Razeghi, M.A.Poisson, J.P.Larivain e J.P.Duchemin
J.Electron.Mater., 12, 371(1983)
- [10] - K.Uwai, N.Susa, O.Mikai e T.Fukui
Jap.J.Appl.Phys, 23(2), L121(1984)
- [11] - W.T.Tsang
J.Vac.Sci.Technol., B3(2), 666(1985)

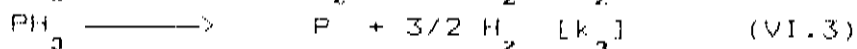
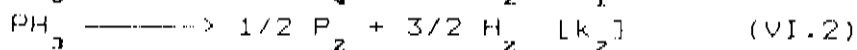
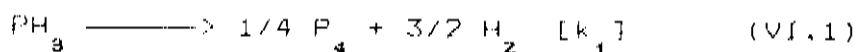
- [12] - W.Walukiewicz et al.
J.Appl.Phys., 51, 2659(1980)
- [13] - P.Baranski, V.Klotchkov, I.Polykévitchi
"Eletronique des Semiconducteurs - deuxieme partie"
Eddions de Moscou - 1978
- [14] - N.Kobayashi, J.L.Benchimol, F.Alexander e Y.Gao
Appl.Phys.Lett., 51, 1907(1987)
- [15] - A.Robertson Jr, T.H.Chiu, W.T.Tsang e J.E.Cunningham
J.Appl.Phys., 64, 877(1988)
- [16] - S.J.Bass, C.Pickering e M.L.Young
J.Crystal Growth, 64, 68(1983)
- [17] - D.Kasemset, K.L.Hess, K.Mohammed e J.L.Merz
J.Electron.Mater., 13, 655(1984)
- [18] - M.D.Scott, A.G.Norman e R.R.Bradley
J.Crystal Growth, 68, 319(1984)
- [19] - M.A.d.Forte-Poisson et al.
Electron.Lett., 20, 1061(1984)
- [20] - M.Razeghi e J.P.Duchemin
J.Vac.Sci.Technol., B1, 262(1983)
- [21] - R.H.Wallis
Inst.Phys.Conf.Ser., 56, 73(1980)
- [22] - G.A.Antypas
J.Crystal Growth, 33, 174(1976)
- [23] - D.Franke, P.Harde, P.Wolfram e N.Grote
J.Crystal Growth, 100, 309(1990)
- [24] T.R.Lepkowiski et al.
J.Appl.Phys., 61(10), 4808(1987)
- [25] - F.Alexander
"Molecular Beam Epitaxy of III-V Alloy Layers and Heterostructures"
CNET - Lab de Bagneux
- [26] - M.Rhazeghi
"Low-Pressure Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition of $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$ Alloys"
Semiconductors and Semimetals, vol 22-A, 299(1985)

VI - Craqueador

Craqueador é um dispositivo onde, basicamente, existe uma região de alta temperatura por onde passa um gás a ser craqueado. A finalidade do craqueador é obter uma maior dissociação do precursor em moléculas mais simples, para aumentar a eficiência de uso de um dos átomos que compõem o precursor.

A solução por nós encontrada para a obtenção de InP ainda implicava em um fluxo grande de fosfina. O uso de grandes fluxos de fosfina para os crescimentos de InP tinha como principal consequência a formação de depósitos de fosfina na bomba de vácuo primário, que necessitava de limpezas constantes, sem as quais havia o travamento da bomba. Por outro lado, embora o artifício da serpentina tenha mostrado a necessidade de um pré-craqueamento da fosfina, não serviu como solução final porque também provocou contaminação por Fe das camadas crescidas, além de não ter uma grande eficiência.

Estudo teórico feito por Chow e Chai[1] mostrou que a decomposição termal da fosfina ocorre de acordo com as equações:



As constantes de equilíbrio k_1 e k_2 mostram um alto grau de decomposição da fosfina em moléculas de fósforo (P_2 e P_4) em temperaturas acima de 600°C (figura VI.1).

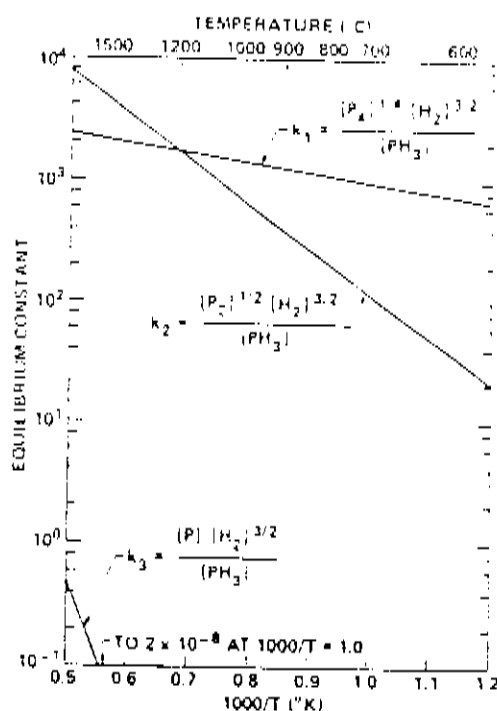
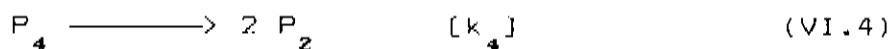


Fig VI.1 - variação de k_1 , k_2 e k_3 com a temperatura (ref. 1)

Para uma mistura de P_2 e P_4 em uma região convenientemente aquecida, temos a seguinte reação :



com $k_4 = [P_2]^2 / [P_4]$.

Para esta decomposição, esses autores determinaram que a razão $[P_2] / [P_4]$ é maior que 1 a uma temperatura de 400°C e atinge 10^7 em 1000°C.

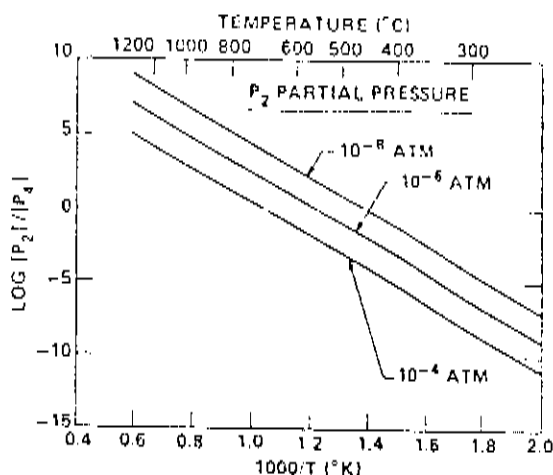
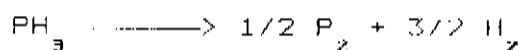


Fig VI.2 - variação da razão P_2/P_4 com o $1/T$ (ref. 1)

Para a reação



determinaram que a razão P_2/PH_3 é maior que 10^4 (figura VI.3).

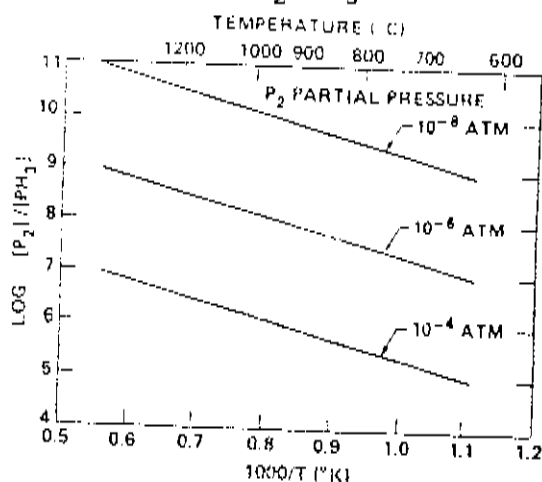


Fig VI.3 - variação da razão P_2/PH_3 com T (ref. 1)

Esta análise foi feita para condições de equilíbrio e indica a tendência do que pode ocorrer pela passagem da fostina por uma região convenientemente aquecida.

Para o sistema VCE foram usados dois arranjos no craqueador, diferindo em sua parte interna e na resistência de aquecimento usada. Externamente o craqueador é constituído de uma carcaça feita de um tubo de aço inox, refrigerado por uma serpentina de cobre por onde circula água. Internamente, o primeiro arranjo é constituído de um tubo de Tântalo (Ta), de 1/4" de diâmetro, por onde passa o gás a ser craqueado. Este tubo é colocado no interior de um tubo de alumina de 1/2" de diâmetro, no qual é enrolada, externamente, a resistência de aquecimento, feita de um fio de tungstênio-Rênio (W75%+Re25%) de $\phi = 0.8$ mm. Estes dois tubos são, por sua vez, colocados dentro de um tubo de quartzo, montado de forma a se apoiar nas flanges das pontas da carcaça do craqueador e a manter os tubos de alumina e Tântalo centrados. A medida de temperatura é feita por um termopar tipo K, em um bloco de Tântalo colocado no tubo de Tântalo, a dois centímetros da região de aquecimento, conforme indicado na figura abaixo.

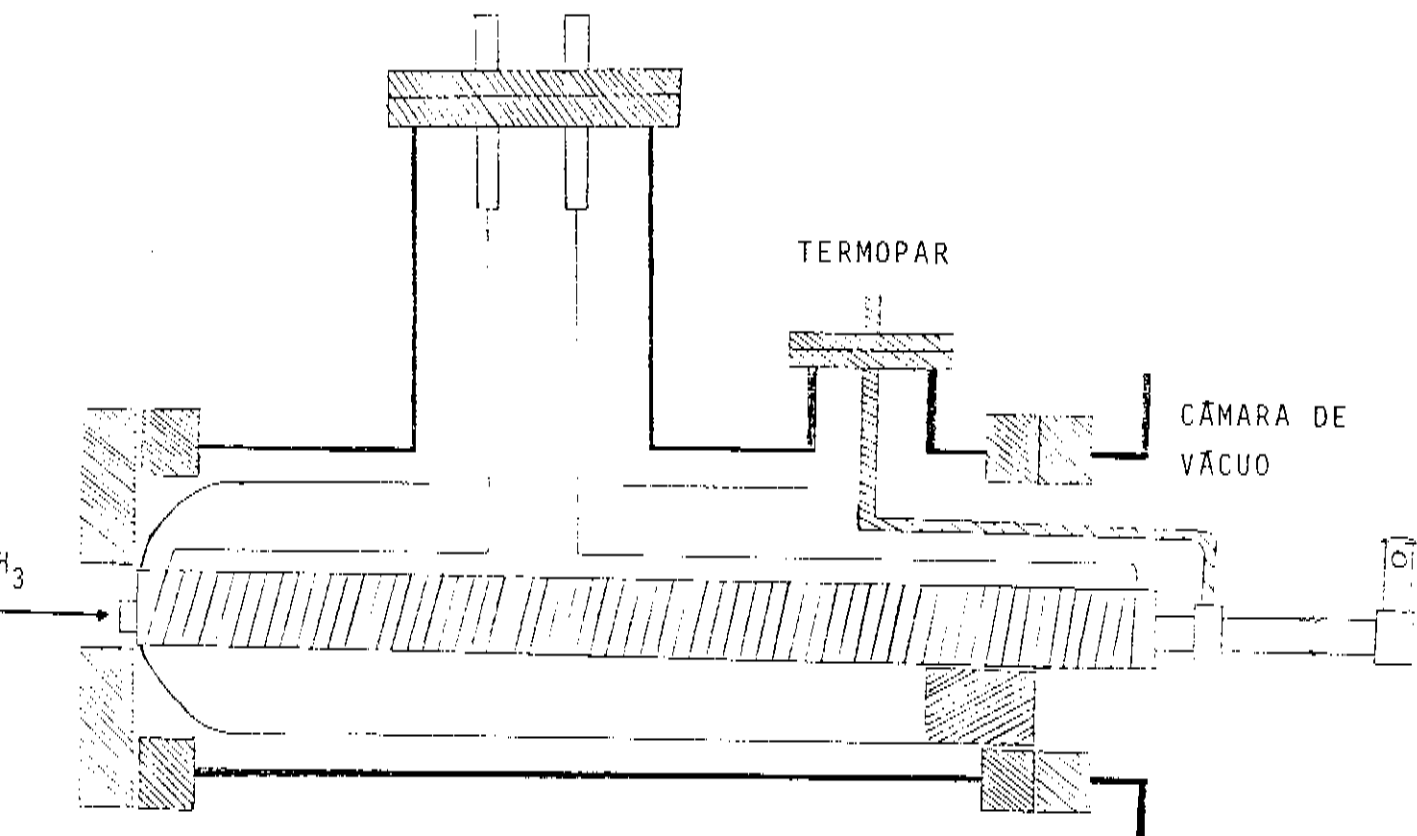


Fig VI.4 - esquema do craqueador montado, primeiro arranjo

A eficiência do craqueador foi determinada em termos da razão da pressão parcial de P_z e PH_3 e para o primeiro arranjo foi a seguinte:

T(°C)	425	400	350	300	200	100
P_z/PH_3	23.1%	14.3%	2.10%	0.89%	0.37%	0.33%

Tabela VI.1 - variação da razão P_z/PH_3 com a temperatura do craqueador, primeiro arranjo

A temperatura do craqueador foi controlada por um controlador proporcional.

Esta primeira montagem apresentou alguns problemas operacionais. A medida de temperatura era feita fora da região de aquecimento, indicando uma temperatura menor que o valor real da região de craqueamento. A eficiência térmica desta montagem não

era muito boa, pois a resistência de aquecimento foi enrolada externamente ao tubo de alumina (o diâmetro do fio de Tungstênio-Rênio não permitia enrolá-lo com diâmetro menor), tendo que dissipar muita potência para aquecê-lo. Como resultado, a resistência de aquecimento necessitava de muita potência para aquecer o tubo de Ta e parte desta potência era irradiada, aquecendo em demasia a parte externa do craqueador. Além disso, à medida que os crescimentos eram feitos, formaram-se depósitos, provavelmente de InP, no bloco de Ta onde se encaixava o termopar, o que poderia afetar a medida de temperatura.

Com esta montagem foi possível crescer 19 amostras, antes que o craqueador apresentasse uma aparente perda de potência que obrigava o controlador a enviar mais potência para o controlador atingir a temperatura desejada. As amostras foram crescidas com fluxo de fostina 10 vezes menor que os usados anteriormente, mas apresentaram resistividade muito alta.

A segunda montagem diferia da primeira na parte interna. Foi usado um tubo de alumina de $\phi = 15$ mm, resistência de Tungstênio de $\phi = 0.5$ mm e um tubo de quartzo de diâmetro interno um pouco maior que o do tubo de Tântalo. Nesta montagem, o tubo de quartzo envolve o de Ta e a resistência de aquecimento é enrolada na parede interna do tubo de alumina, sem tocar no tubo de quartzo. Estes dois tubos são colocados dentro do tubo de alumina, conforme o esquema abaixo :



Fig VI.5 - esquema da parte interna do craqueador, segundo arranjo

O bloco de Ta onde é colocado o termopar para monitoramento da temperatura do craqueador foi colocado dentro do tubo de alumina, próximo da resistência de aquecimento. A eficiência deste arranjo foi a seguinte :

T(°C)	350	400	450	500	550	600	650	700
P ₂ /PH ₃	12%	38.5%	67.7%	100%	100%	100%	94.5%	93.4%

Tabela VI.2 - variação da razão P_2/PH_3 com a temperatura do craqueador, segundo arranjo

Neste arranjo, a temperatura da resistência de aquecimento também foi controlada por um controlador proporcional.

Um ponto a ser ressaltado é que as temperaturas mostradas nas tabelas VI.1 e VI.2 não são as mesmas, pois foram medidas em pontos diferentes.

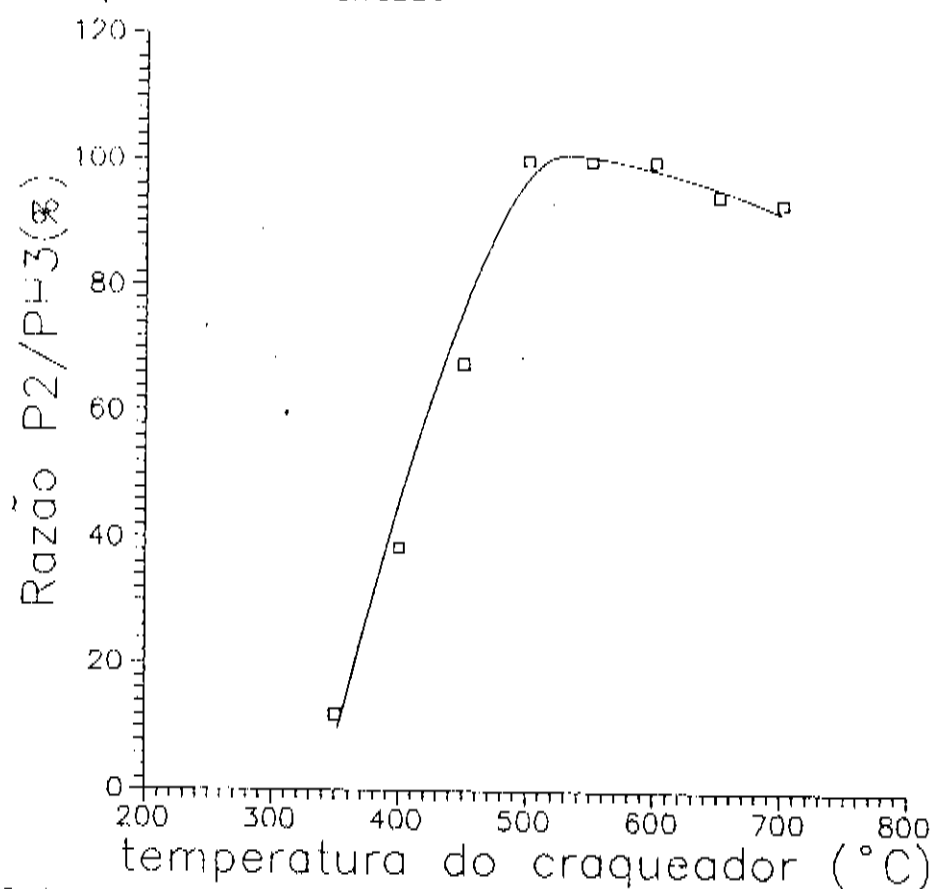


Fig VI.6 - eficiência de craqueamento - segundo arranjo

Como o termopar foi colocado próximo da resistência de aquecimento, obtemos um valor mais próximo do valor real da temperatura da região de aquecimento. Outra vantagem deste arranjo sobre o anterior é o fato da resistência de aquecimento ser colocada internamente ao tubo de alumina, ou seja, mais próxima do tubo de Ta, permitindo um melhor aproveitamento do calor pelo craqueador, aumentando a eficiência de craqueamento da fosfina. Para a série de crescimentos iniciada com este arranjo, foi escolhida a temperatura de 550°C, pois nesta temperatura além de se obter a maior eficiência de craqueamento, ela se situa no meio de um intervalo onde a eficiência é máxima.

Com este craqueador foram feitos mais de 60 crescimentos sem perda aparente de eficiência. Os resultados destes crescimentos estão sendo analisados.

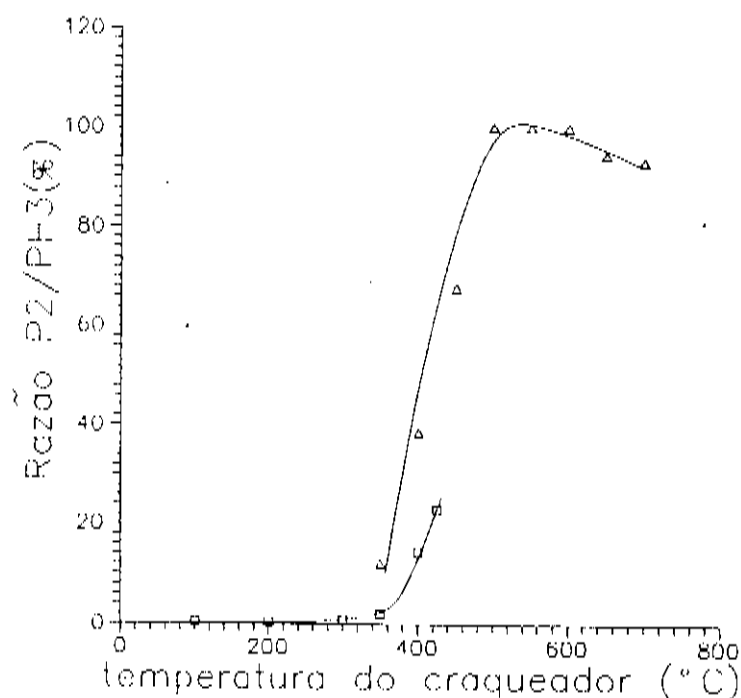


Fig VI.7 - comparação entre a eficiência das duas montagens

Referências :

- [1] R.Chow e Y.G.Chai
J.Vac.Sci.Technol.A, 1(1), 49(1983)

VII - Conclusões

Foram crescidas, no sistema VCE existente na UNICAMP, amostras de InP sobre substratos de InP semi-isolantes usando diferentes fontes precursoras em várias condições de crescimento procurando-se determinar quais as melhores condições de crescimento para o material. Com a combinação fosfina pura mais TMI foram obtidas camadas cristalinas de InP. Constatou-se que o sistema apresentava uma eficiência de craqueamento de fosfina menor que para a arsina, obrigando o uso de fluxos muito altos de fosfina para se obter uma camada de InP. Aparentemente este é um caso geral, pois na literatura são reportadas razões V/III maiores que 100, para se obter camadas de InP, em sistemas MOVPE. Uma das principais consequências do uso de grandes fluxos de fosfina era a formação de depósitos na bomba de vácuo primário, que necessitava de limpezas constantes.

A primeira solução encontrada para melhorar o craqueamento da fosfina, o "pré-craqueador" feito de aço inox, permitiu uma pequena redução no fluxo de fosfina necessário para os crescimentos, mas levou a uma contaminação de Fe nas camadas crescidas.

Com relação à taxa de crescimento, não foi observada diferença nos crescimentos feitos sem e com "pré-craqueador", indicando que quem comanda o crescimento é o TMI, como observado em outros sistemas de crescimento. Quanto às propriedades elétricas, todas as amostras crescidas eram tipo n, outra característica relatada na literatura para crescimentos de InP em sistemas de crescimento em fase vapor. Neste caso, o sistema VCE concorda com outros estudos, embora para o GaAs não tenha sido assim. Com relação à densidade de portadores e mobilidade, o material crescido com "pré-craqueador" se mostrou melhor que o crescido sem este, mas de uma maneira geral as amostras

apresentaram qualidade elétrica não muito boa. Atribuímos isto a problemas tais como baixa eficiência de craqueamento da fosfina e incorporação de impurezas como Fe e Oxigênio, que pioram as características elétricas do material.

Para melhorar a eficiência de craqueamento da fosfina foi construído um craqueador, que permitiu o uso de fluxos menores para os crescimentos das camadas. Com o uso do craqueador eliminou-se o problema das constantes limpezas da bomba de vácuo primário, sendo necessário apenas trocar o óleo da bomba e o elemento filtrante do sistema de purificação do óleo.

VIII - Apêndices

VIII.1 - Efeito Hall

Em 1958, L.J.van der Pauw [1] desenvolveu um método que permite a medida da resistividade e do efeito Hall em amostras planas sem geometria definida.

Para tanto, exige-se com relação aos contatos que:

- a) estejam no contorno da amostra
- b) sejam pequenos em relação ao tamanho da amostra

e com relação à amostra :

- a) tenha espessura homogênea
- b) sua superfície não apresente buracos isolados

Define-se a resistência $R_{AB,CD}$ como a razão da diferença de potencial entre os contatos D e C ($V_D - V_C$) pela corrente entre os pontos A e B, conforme a figura V.1. Da mesma forma se define $R_{BC,DA}$ e $R_{AC,DB}$.

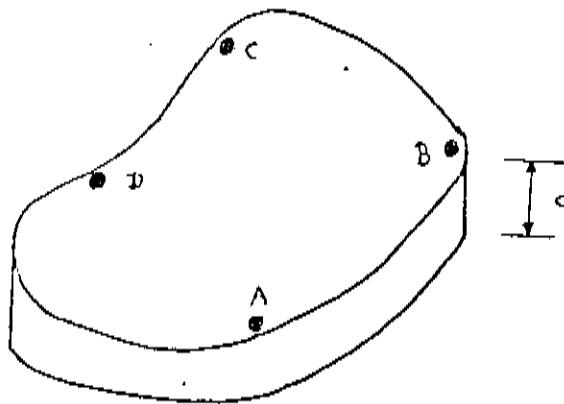


Fig VIII.1 - geometria van der Pauw

Sendo d a espessura da amostra, a resistividade ρ é dada por :

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) f \left[\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right] \quad (\text{VIII.1})$$

A função f satisfaz a relação :

$$f \operatorname{arccosh} \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f} \right) \right] = \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \quad (\text{VIII.2})$$

Na figura VIII.2 esta mostrada a função f representada como função da razão $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$.

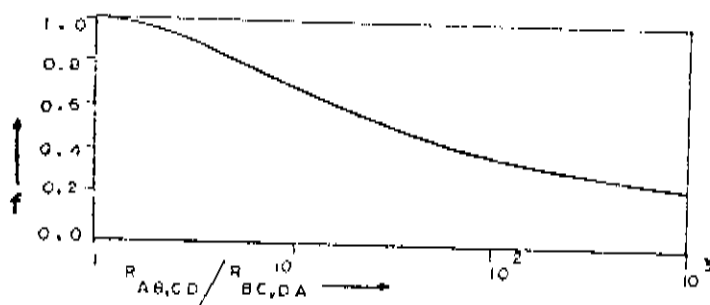


Fig VIII.2 - variação da função f com $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$

Aplicando um campo magnético B perpendicular à superfície da amostra, aparecera a tensão de Hall, ocasionando uma mudança na resistência $R_{AC,BD}$ devido ao campo.

A constante de Hall será dada por :

$$R_H = d \frac{\Delta R_{AC,BD}}{B} \quad (\text{VIII.3})$$

e a mobilidade de Hall pode ser obtida por meio de

$$\mu_H = R_H / \rho \quad (\text{VIII.4})$$

Referências:

- [1] - L.J.van der Pauw
Philips Res.Repts, 13, 1-9 (1958)
-

VIII.2 - Fotoluminescência

Elementos ou compostos que se encontram em um estado excitado podem emitir radiação eletromagnética, ou seja, luminescer. Existem vários processos de excitação e o mais usado nos semicondutores é a fotoluminescência.

A fotoluminescência consiste do excesso de energia (em relação ao equilíbrio), emitida na forma de fótons por um material excitado por fótons com energia superior à da banda proibida do material. A radiação externa produz um excesso de pares elétron-buraco que se recombinam, resultando no espectro de emissão característico do material.

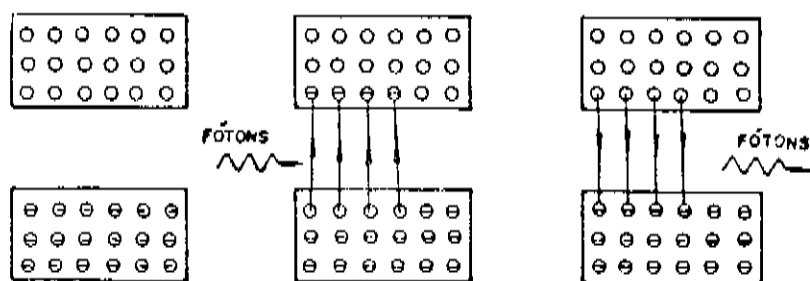


Fig VIII.3 passos de um processo de excitação e emissão

As diferentes maneiras dos elétrons e dos buracos se recombinarem radiativamente estão esquematizados na figura VIII.4. Após os elétrons sofrerem excitação e passarem da banda de valência e dos níveis aceitadores para os níveis doadores e para a banda de condução, tendem a retornar aos estados de mais baixa energia de onde partiram. Estas transições são denominadas :

- a) banda - banda
- b) banda - doador
- c) banda - aceitador
- d) doador - aceitador

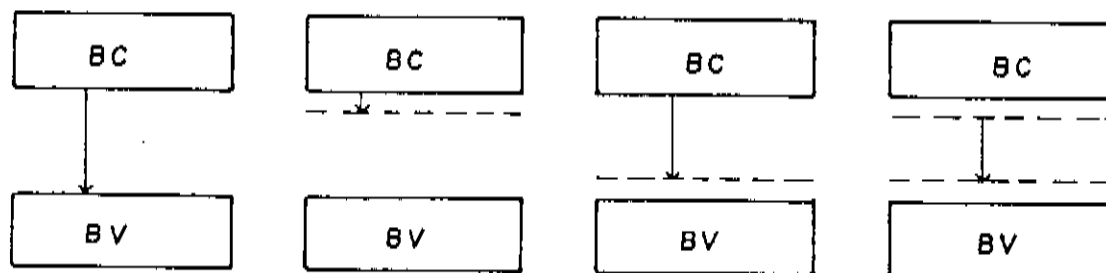


Fig VIII.4 - possíveis transições em um semiconductor

Outros processos de recombinação radiativa podem surgir, tais como recombinações excitônicas.

Excitons são pares elétrons-buraco que se atraem mutuamente, por meio de interação Coulombiana. Os excitons podem se associar a defeitos, doadores ionizados e neutros ou permanecer livres. Os níveis de energia dos excitons estão próximos da banda de condução.

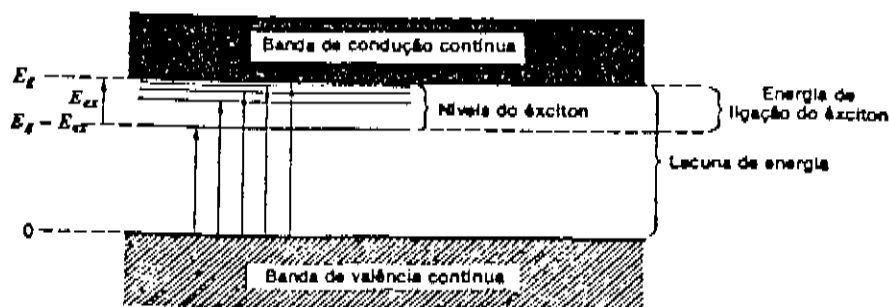


Fig VIII.5 - níveis de energia de um exciton

O exciton livre é constituído de um elétron na banda de condução e de um buraco na banda de valência do material e sua energia de dissociação, E_{ex} , é determinada pelo modelo do átomo de hidrogênio. Essa energia de dissociação é a energia necessária

para ionizar o elétron do buraco, tornando-os livres para se recombinarem. A recombinação radiativa do éxciton livre tem seu pico de emissão na energia $E = h\nu$, dada por :

$$E = h\nu = E_g - E_{ex} \pm pE_p \quad (\text{VIII.5})$$

onde

$$p = 0, 1, 2, 3, \dots$$

E_g = energia da banda proibida

E_p = energia dos fônons emitidos ou absorvidos
no processo radiativo

VIII.3 - Automação

As interfaces para comunicação do micro com o sistema estão reunidas em um único módulo, que contém a placa mãe, a placa com a lógica de endereçamento, a placa da fonte de alimentação e as interfaces específicas.

A placa mãe é uma "placa base", onde podem ser colocadas até 8 placas, sendo que duas delas são fixas : a lógica de endereçamento e a fonte. Ela também tem espaço para um transformador, dois porta-fusíveis, led indicador ligado/desligado e chave liga/desliga.

Na figura VIII.6 temos uma vista da placa-mãe do lado dos componentes, mostrando com detalhes sua montagem.

A placa de lógica de endereçamento se encarrega de decodificar o endereçamento das placas, para permitir que o micro se comunique com uma interface especificada. Para tanto são usadas 10 linhas de endereçamento (A0 a A9) mais AEN, IOR e IOW, presentes no barramento de dados do IBM-PC.

Os endereços-base selecionáveis por esta placa vão desde 300H até 378H , sendo feito através dos jumps J1 a J4, conforme mostrado na tabela 1. Os endereços permitidos pelo IBM-PC vão de 300H até 31FH.

Na figura VIII.7 está mostrado o circuito da lógica de endereçamento e na figura VIII.8, a placa da lógica de endereçamento do lado dos componentes.

A seleção das interfaces (de 0 a 7) é feita através da soma do número ao endereço-base. Por exemplo, para acessar a sub-placa número 3 do conjunto de sub-placas cujo endereço-base é 300H, basta fazer o acesso usando o endereço 303H.

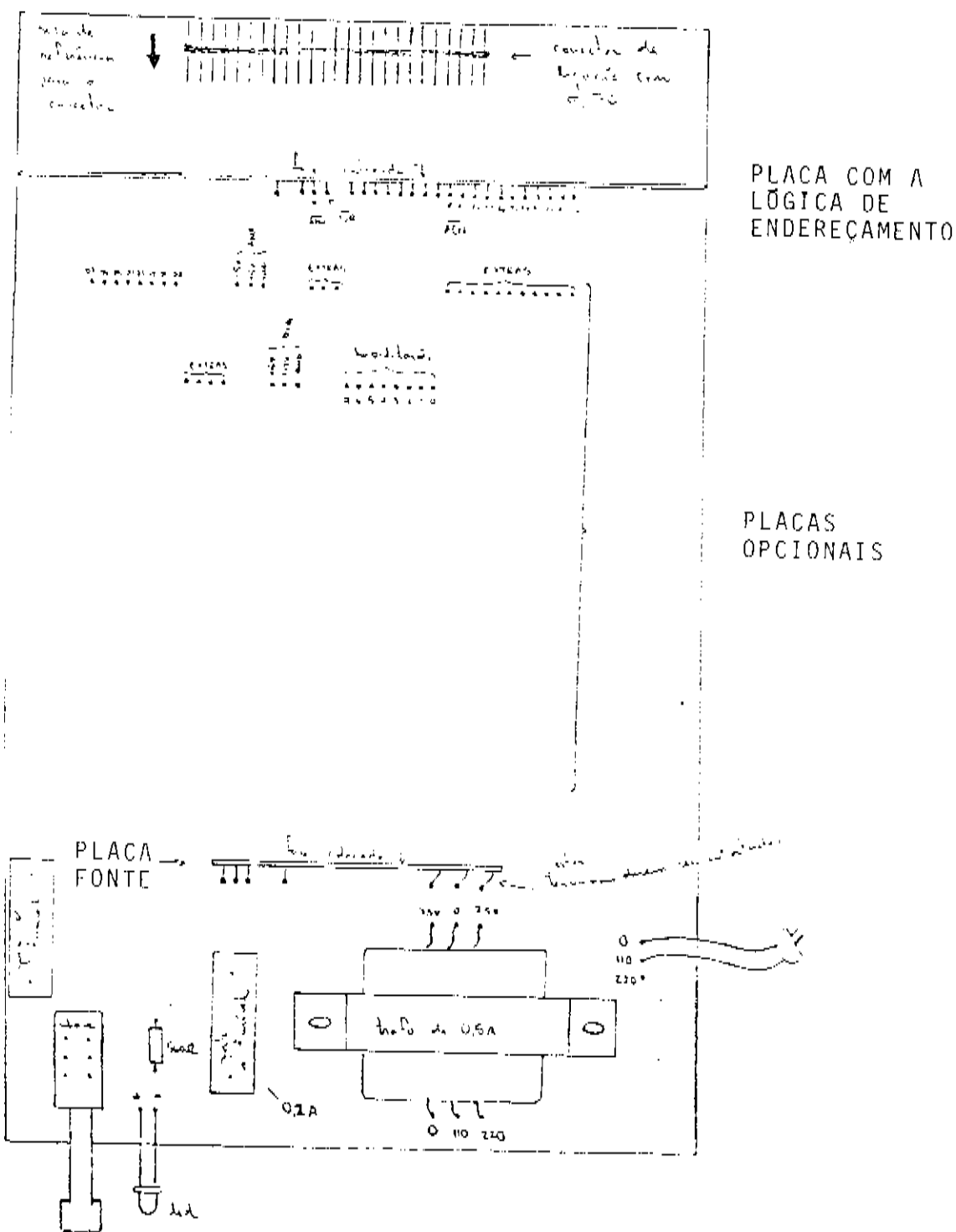


Fig VIII.6 - placa mãe (lados dos componentes)

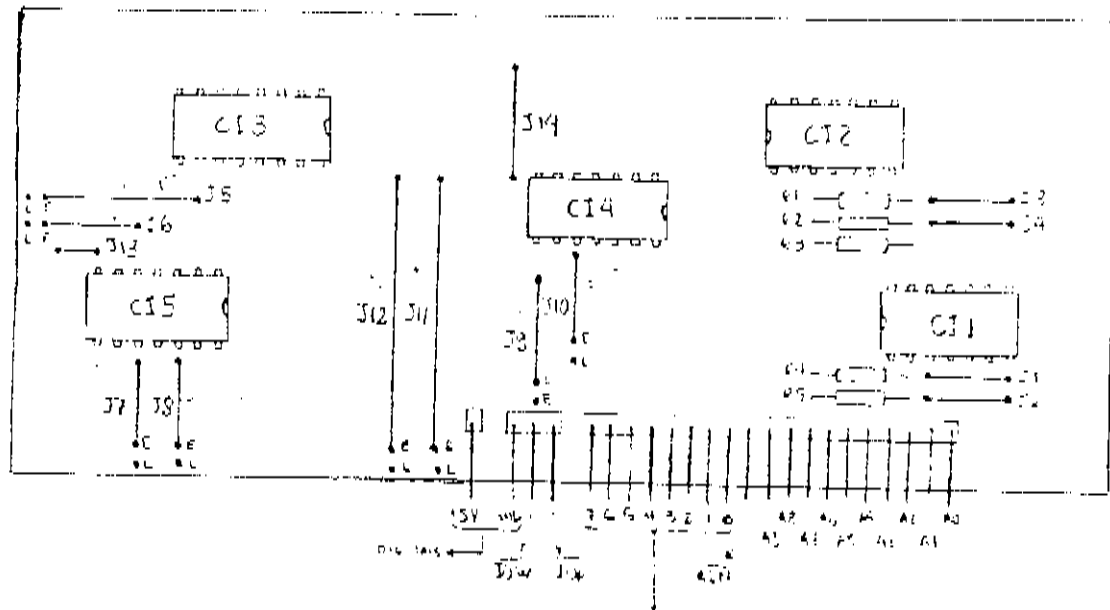


Fig VIII.7 - placa lógica de endereçamento para o PC
(lado dos componentes)

Seleção de Endereço Base

J4	J3	J2	J1	endereço(H)
0	0	0	0	300
0	0	0	1	308
0	0	1	0	310
0	0	1	1	318
0	1	0	0	320
0	1	0	1	328
0	1	1	0	330
0	1	1	1	338
1	0	0	0	340
1	0	0	1	348
1	0	1	0	350
1	0	1	1	358
1	1	0	0	360
1	1	0	1	368
1	1	1	0	370
1	1	1	1	378

Representação

J=1
J=0

Jump
ausente
presente

Tabela VIII.1 - endereços seleccionáveis pela placa de lógica de endereçamento

Os jumps de J5 a J12 são usados para configurar as interfaces de leitura (L) ou escrita (E), conforme a tabela abaixo.

Jump	Número da Sub-Placa
J5	4
J6	5
J7	6
J8	7
J9	3
J10	2
J11	1
J12	0

Tabela VIII.2

Os jumps J13 e J14 são fixos.

A fonte de alimentação fornece 5 volts, CC, para os CI's que compõem as interfaces, a partir de 9 volts, CA, fornecidos pelo transformador. Na figura VIII.8, vemos um esquema do circuito da fonte de alimentação.

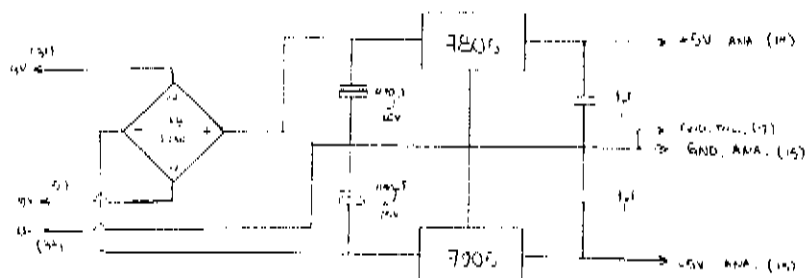


Fig VIII.8 - fonte de alimentação

Conversor Analógico/Digital (A/D)

Em nossa montagem existem dois conversores A/D, ligados ao espectrômetro de massa: uma interface registra a massa e a outra sua intensidade relativa.

Cada conversor é um conversor A/D "dupla rampa" de 12 bits (ICL7109), além dos bits de polaridade (POL) e overrange (OVR).

Este conversor recebe um sinal de tensão analógica (relacionada a uma referência arbitrária), codificando essa tensão em uma sequência ordenada de 12 bits (níveis lógicos "0" e "1"). Os bits são lidos na forma de dois bytes, sendo o formato destes o seguinte :

MSB	B7	B6	B5	B4	B3	B2	B1	B0
	X	ST	POL	OVR	D11	D10	D9	D8

LSB	B7	B6	B5	B4	B3	B2	B1	B0
	D7	D6	D5	D4	D3	D2	D1	D0

Tabela VIII.3

Deve-se observar que :

- o bit de STATUS (pino 2) estará no nível 1 enquanto a conversão estiver sendo realizada e o dado não estiver disponível e o nível 0 quando o dado estiver disponível para leitura.

- o bit de POLARIDADE (pino 3) estará no nível 1 se a tensão de entrada for positiva e no nível 0 caso seja negativa.

- o bit de OVERRANGE (pino 4) estará no nível 1 quando se ultrapassar o valor máximo de tensão de entrada e no nível 0 quando estiver dentro do intervalo de leitura do conversor.

- o bit mais significativo (D11) está disponível no pino 5 e assim sucessivamente até o pino 16 onde se encontra o bit menos significativo (D0).

Os bits de saída serão liberados simultaneamente pelo conversor se os pinos 18,19,20 e 21 estiverem aterrados (terra analógico). Esses bits de saída são armazenados em dois "buffers" (74LS244), de onde serão liberados pelos sinais de habilitação HBE (CI 3) e LBE (CI 4). O controle desses sinais é feito pela placa de lógica de endereçamento, que os envia na ordem e nos endereços definidos pelo software de controle.

Pode-se adaptar um amplificador operacional à placa do conversor, de acordo com a necessidade, com a finalidade de permitir a leitura de baixas tensões, ou visando um aumento da precisão na leitura da tensão analógica, mantendo as características operacionais do conversor.

Referências:

- Manuais de Operação : Projeto Genesis

VIII.4 - *Programas de Controle do Sistema*

Os programas de controle foram escritos em Turbo Basic e são 3:

- 1 - Programa para aquisição dos espectros
- 2 - Programa para manipulação dos arquivos dos espectros
- 3 - Programa de controle do crescimento

O programa para aquisição dos espectros cria dois arquivos seqüenciais, sendo que no primeiro são gravados os dados referentes às características do espectro e no segundo são gravados os dados correspondentes ao espectro, ou seja, massa e intensidade relativa.

O programa para manipulação armazena na memória do computador os dados referentes ao espectro, permitindo a visualização de uma parte específica do espectro e sua impressão em papel, via impressora.

O programa de controle de tempo de crescimento determina quais relés devem ser acionados e por quanto tempo devem ser acionados para permitir que os organometais sejam injetados na câmara de crescimento.

```

PROGRAMA PARA AQUISICAO DE ESPECTROS
Autor:Alexandre Camilo Junior
UNICAMP - 1990

```

```

i=0
maxfiles=2
cls
mes$=(left$(date$,2))
dia$=(mid$(date$,4,2))
ano$=(right$(date$,2))
i$=dia$+"/"+mes$+"/"+ano$

```

```

10 cls
key(1) off
screen 0
key(1) on
on key(1) gosub 2640
cls
screen 2
line (3,6)-(185,34),,b
locate 2,2:print"Aquisicao de Espectros"
locate 3,2:print"Versao 1.1"
locate 4,2:print"Lab.52 - VCE"

dim a$(100),e(100),ct(100),mq$(100),m$(100),t(100),l(100)
    ,te(100),pr$(100)
dim xn(100),xm(100),yn(100),ym(100),nx(100),oy(100),d(100)
    ,dy(100)

'ENTRADA DOS DADOS REFERENTES AO ESPECTRO
20 locate 7,3:input"Qual o numero do Espectro(SEM COMPLEMENTO)";c$
w$=c$+".ESF"
v$=c$+".DAT"
on error goto 31000
open w$ for input as#1
close#1
locate 13,15:print"ARQUIVO JA' EXISTENTE";for z=1 to 200:next z
locate 15,15:input"Deseja sobrepor arquivos (S/N)"; z$
if z$="S" or z$="s" then goto 30
goto 10
30 locate 13,15:print"
locate 15,15:print"
open w$ for output as#1
print#1,c$
print#1,i$
line (3,36)-(500,70),0,bf
line (3,36)-(380,50),,b
locate 6,2:print"Nao especificando, assume-se o valor anterior"
line (385,6)-(639,50),,b
locate 3,53:print"Espectro: ";c$
locate 5,53:print"Data : ";i$
i=i+1

line (3,53)-(639,199),,b

locate 9,40:print "[";a$(i-1);"]"

```

```

:locate 9,2:input"Amplificacao[E-**]";a$(i)
  if a$(i)="" then a$(i)=a$(i-1)
:locate 9,70:print "[";e(i-1);"]"
:locate 9,49:input"Emissao[mA]";e(i)
  if e(i)=0 then e(i)=e(i-1)
:locate 11,40:print "[";ct(i-1);"]"
:locate 11,2:input"Cte Tempo(ms)";ct(i)
  if ct(i)=0 then ct(i)=ct(i-1)
:locate 13,40:print "[";mo$(i-1);"]"
:locate 13,2:input"Modo de Operacao[E,M,V]";mo$(i)
  if mo$(i)="" then mo$(i)=mo$(i-1)
:locate 15,40:print "[";m$(i-1);"]"
:locate 15,2:input"Massas Varridas(u.m.a.)";m$(i)
  if m$(i)="" then m$(i)=m$(i-1)
:locate 17,40:print "[";t(i-1);"]"
:locate 17,2:input"Tempo de Varredura(s)";t(i)
  if t(i)=0 then t(i)=t(i-1)
:locate 19,40:print "[";l(i-1);"]"
:locate 19,2:input"Largura de Linha";l(i)
  if l(i)=0 then l(i)=l(i-1)
:locate 21,40:print "[";te(i-1);"]"
:locate 21,2:input"Temperatura( C)";te(i)
  if te(i)=0 then te(i)=te(i-1)
:locate 23,40:print "[";pr$(i-1);"]"
:locate 23,2:input"Pressao(mbar/Torr)";pr$(i)
  if pr$(i)="" then pr$(i)=pr$(i-1)

```

'GRAVACAO DOS DADOS NO ARQUIVO DO DISCO

```

print#1,a$(i)
print#1,ct(i)
print#1,e(i)
print#1,mo$(i)
print#1,m$(i)
print#1,t(i)
print#1,l(i)
print#1,te(i)
print#1,pr$(i)
close#1

```

line (3,53)-(639,199),0,bf

'SELECAO DAS DIMENSÕES DOS EIXOS

'PRIMEIRO SAO TRACADOS OS EIXOS

' Eixo X:massas

' Eixo Y:intensidade relativa

line (3,53)-(639,199),,b

locate 8,29:print"Dimensao dos Eixos"

line(3,65)-(639,65)

line(3,108)-(639,108)

line(3,150)-(639,150)

```

locate 10,35:print "[";xn(i-1);"]"

```

```

:locate 10,3:input"Qual a menor massa ";xn(i)
  if xn(i)=0 then xn(i)=xn(i-1)

```

```

locate 11,35:print "[";xm(i-1);"]"

```

```

:locate 11,3:input"Qual a maior massa ";xm(i)
  if xm(i)=0 then xm(i)=xm(i-1)

```

```

locate 13,50:print "[";d(i-1);"]"
:locate 13,3:input"Qual a divisao da escala das massa ";d(i)
  if d(i)=0 then d(i)=d(i-1)
locate 15,35:print "[";yn(i-1);"]"
:locate 15,3:input"Qual a intensidade minima ";yn(i)
  if yn(i)=0 then yn(i)=yn(i-1)
locate 16,35:print "[";ym(i-1);"]"
:locate 16,3:input"Qual a intensidade maxima ";ym(i)
  if ym(i)=0 then ym(i)=ym(i-1)
locate 18,50:print "[";dy(i-1);"]"
:locate 18,3:input"Qual a divisao da escala das intensidades ";dy(i)
  if dy(i)=0 then dy(i)=dy(i-1)
locate 22,35:print "[";ox(i-1);"]"
:locate 22,3:input"Origem do eixo X: ";ox(i)
  if ox(i)=0 then ox(i)=ox(i-1)
locate 23,35:print "[";oy(i-1);"]"
:locate 23,3:input"Origem do eixo Y: ";oy(i)
  if oy(i)=0 then oy(i)=oy(i-1)

```

cls

```

'DEFINICAO DAS JANELAS PARA ACOMPANHAMENTO DO ESPECTRO
screen 2
line (0,0)-(639,150),,b
line (0,155)-(185,180),,b
line (190,155)-(360,185),,b
line (450,155)-(639,186),,b
locate 21,2:print"X:[";xn(i);",";xm(i);"]   ":"d: ";d(i)
locate 22,2:print"Y:[";yn(i);",";ym(i);"]   ":" d: ";dy(i)
locate 21,26:print"Espectro: ";c$
locate 22,26:print"Data: ";i$
locate 23,26:print"Ampl.: E ";a$(i)
locate 21,59:print"X: "
locate 22,59:print"Y: "
locate 23,59:print"F1:<ABORTAR ESPECTRO>"
line (570,25)-(635,3),,b
view (0,0)-(639,150)
window (xn(i)-10,yn(i)-1)-(xm(i)+10,ym(i)+1)

```

```

'TRACA OS EIXOS
line (ox(i)-5,oy(i))-(xm(i)+5,oy(i))
line (ox(i),oy(i)-.5)-(ox(i),ym(i)+.5)
locate 2,73:print"X=massa"
locate 3,73:print"Y=I.R."

```

```

'DIVIDE OS EIXOS
'Divisao do eixo X
for j=xn(i) to xm(i) step d(i)
line (j,-(yn(i)+ym(i))/50)-(j,(yn(i)+ym(i))/50)
next j

'Divisao do eixo Y
for j=yn(i) to ym(i) step dy(i)
line (-(xn(i)+xm(i))/200,j)-((xn(i)+xm(i))/200,j)
next j

```

```

locate 9,35:print"INICIAR VARREDURA!"

'AQUISICAO, CONVERSÃO E GRAVAÇÃO DOS PONTOS
1505 dim x!(15000),y!(15000)
1510 g=.2
1515 s=0
1520 ah%=772
1530 gosub 30000
1540 if ah%=772 then x!(s)=med!:x=(x!(s)*(xm(i)-xn(i))/10000+xn(i))
1550 if ah%=774 then y!(s)=med!:y=(y!(s)/1000)
1560 if x<=0 then goto 1520
1563 if x>.3 then locate 9,35:print"
1565 if x>=xm(i)-2 goto 2640
      if xa=x goto 2625
      'PLOTAGEM NO GRAFICO
2500 locate 21,63:print using "####.##";x
2510 locate 22,63:print using "##.####";y
      xa=x
2520 pset(x,y)
2521 s=s+1
      t=s
2625 if ah%=772 then ah%=774 else ah%=772
2630 goto 1530
2640 open v$ for output as#2
2641 for w=0 to t
2642 x=(x!(w)*(xm(i)-xn(i))/10000+xn(i))
2643 y=(y!(w)/1000)
2644 print#2,using"####.##          ##.####";x,y
2645 if x>=xm(i)-2 goto 2648
2646 next w
2648 close#2
      locate 9,35:print"FINAL VARREDURA!"
      for a=0 to 3000:next a
2700 cls
2710 locate 9,20:input"Deseja outro espectro(s/n)";z$
2720 if z$="s" or z$="S" then 10
2730 end

'ROTINA PARA LER OS CONVERSORES
30000 al%=ah%+1
30011 hi%=inp(ah%)
30020 st%=hi% and 64
30040 if st%=64 goto 30011
30050 lo%=inp(al%)
30060 plo%=hi% and 32
30070 ov%=hi% and 16
30080 if ov%=0 goto 30110
30090 med!=9999.901#
30100 goto 30180
30110 hil%=hi% and 15
30120 cs!=(hil%*256+lo%)/2
30130 if plo%=0 then mult%=-1 else mult%=1
30170 med!=cs!*mult%/g
30180 return
31000 close#1
      resume 30

```

```
'PROGRAMA PARA TRATAMENTO DE ESPECTROS
'Autor:Alexandre Camilo Jr
'VERSAO:1.1
'UNICAMP-1990
```

```
'ESCOLHA DO ARQUIVO
```

```
maxfiles=2
```

```
defint t
```

```
dim xn(100),xm(100),d(100),ox(100),yn(100),ym(100),dy(100),oy(100)
```

```
10 cls
screen 0
key(1) off:key(2) off:key(3) off:key(10) off
screen 2
key(1) on:key(2) on:key(3) on:key(10) on
on key(1) gosub 10
on key(2) gosub 35
on key(3) gosub 60
on key(10) gosub 500
line (0,2)-(639,20),,b
locate 2,29:print"<ARQUIVOS EXISTENTES>"
line (0,22)-(639,180),,b
line (0,182)-(639,193),,b
locate 5,10:print"Selecione os arquivos:"
locate 7,20:print"Arquivo GaAs/GaAs ou GaAlAs/GaAs(MO)"
locate 9,20:print"Arquivo InP/InP(MOI)"
locate 11,20:print"Arquivo GaAs/Si(Si)"
locate 13,20:print"Arquivo de InGaAs/InP:(IGA)"
locate 18,15:input"Qual vai ser:";a$
line (0,22)-(639,180),0,bf
line (0,22)-(639,180),15,b
locate 3,1
if a$="MO" or a$="mo" then files"mo-*.dat"
if a$="MOI" or a$="moi" then files"moi-*.dat"
if a$="SI" or a$="si" or a$="Si" then files"si*.dat"
if a$="iga" or a$="IGA" then files"iga-*.dat"
locate 24,2:input"Qual o Arquivo Desejado(SEM COMPLEMENTO)";c$
w$=c$+".ESP"
v$=c$+".DAT"
cls
s=0:x(0)=0:xa=0:ya=0:yb=0
```

```
'LEITURA DO PRIMEIRO ARQUIVO
```

```
open w$ for input as#1
input#1,c$
input#1,i$
input#1,a$
input#1,ct
input#1,e
input#1,mo$
input#1,m$
input#1,t
input#1,l
input#1,te
input#1,pr$
```

```

    if eof(1) then close#1

'LEITURA DO SEGUNDO ARQUIVO
cls
screen 2
locate 10,20:print"AGUARDE UM INSTANTE, ESTOU CARREGANDO"
dim x(15000),y(15000)
s=0
open v$ for input as#2
20 if eof(2) then close#2 : goto 30
input#2,x(s),y(s)
if y(s)>ya then ya=y(s)
if x(s)>xa then xa=x(s)
if y(s)<0 and abs(y(s))>0 and abs(y(s))>yb then yb=y(s) else 21
21 s=s+1
goto 20

'ESCOLHA DA TELA PARA DESENHAR O GRAFICO
i=0:l=0
30 cls
key(2) off
screen 0
key(2) on
screen 2
line (0,40)-(639,195),,b
line (300,150)-(600,190),,b
locate 7,10:print"DIMENSOES DO ESPECTRO"
locate 10,2:print"numero de pontos      : ";s
locate 12,2:print"menor massa           : ";x(0)
locate 14,2:print"maior massa           : ";xa
locate 16,2:print"intensidade maxima : ";ya
locate 18,2:print"intensidade negativa: ";yb
locate 20,40:print"F1 : escolha de novo arquivo"
locate 21,40:print"F2 : mudanca nos eixos"
locate 22,40:print"F3 : grafico de barras"
locate 23,40:print"F10: fim do programa"
for j=1 to 1E36:next j

35 cls
key(2)off:key(2) on
screen 0:screen 2
line (0,40)-(639,180),,b
locate 7,10:print"DIMENSOES DOS EIXOS"
locate 9,6:print"NAO ESPECIFICANDO, ASSUME O VALOR ANTERIOR"
locate 11,2:input"menor massa : ";xn(i)
if xn(i)=0 then xn(i)=xn(i-1)
locate 12,2:input"maior massa : ";xm(i)
if xm(i)=0 then xm(i)=xm(i-1)
locate 13,2:input"divisao do eixo das massas : ";d(i)
if d(i)=0 then d(i)=d(i-1)
locate 14,2:input"origem do eixo das massas : ";ox(i)
if ox(i)=0 then ox(i)=ox(i-1)
locate 16,2:input"menor intensidade : ";yn(i)
if yn(i)=0 then yn(i)=yn(i-1)
locate 17,2:input"maior intensidade : ";ym(i)

```

```

        if ym(i)=0 then ym(i)=ym(i-1)
locate 18,2:input"divisao do eixo de intensidades : ";dy(i)
        if dy(i)=0 then dy(i)=dy(i-1)
locate 19,2:input"origem do eixo de intensidades : ";oy(i)
        if oy(i)=0 then oy(i)=oy(i-1)

'PLOTAGEM DO GRAFICO
cls
screen 2
line (0,0)-(639,150),,b
line (0,155)-(595,185),,b
line (470,3)-(635,27),,b
line (470,29)-(635,50),,b
line (540,52)-(635,73),,b
view (0,0)-(639,150)
window (xn(i)-xm(i)/20,yn(i)-ym(i)/10)-(xm(i)+xm(i)/20,ym(i)+ym(i)/10)

line (ox(i)-xm(i)/40,oy(i))-(xm(i),oy(i))
line (ox(i),oy(i)-ym(i)/20)-(ox(i),ym(i))

'DIVISAO DO EIXO X
for j=xn(i) to xm(i) step d(i)
line (j,oy(i)-ym(i)/50)-(j,oy(i)+ym(i)/50)
next j
'DIVISAO DO EIXO Y
for j=yn(i) to ym(i) step dy(i)
line (ox(i)-xm(i)/200,j)-(ox(i)+xm(i)/200,j)
next j

locate 21,2:print"ESPECTRO: ";c$,"data      : ";i$,"Ampl : ";a$
locate 22,2:print"Emissao : ";e$,"Cte Tempo : ";ct,"Modo : ";mo$
locate 23,2:print"Massas  : ";m$,"Tempo Var : ";t$,"L-L. : ";l
locate 2,61:print"Temp:";te
locate 3,61:print"Pres:";pr$
locate 5,61:print"X:[";xn(i);",";xm(i);"]";"/";d(i)
locate 6,61:print"Y:[";yn(i);",";ym(i);"]";"/";dy(i)

'PLOTAGEM DOS PONTOS
k=0
x2=xn(i):y2=yn(i)
40 if x(k)<xn(i) goto 45
pset(x(k),y(k)-yb)
locate 8,69:print using"x= ###.##";x(k)
locate 9,69:print using"y= ##.####";y(k)-yb
x1=x(k):y1=y(k)-yb
45 k=k+1:if x(k-1)<xn(i) goto 40
if x(k)>=xm(i)-1 then goto 50
line (x2,y2)-(x1,y1)
x2=x1:y2=y1
goto 40

50 i=i+1:for j=0 to 1E36:next j

60 'GRAFICO COM CODIGO DE BARRAS
cls
screen 0

```

```

key(3) off
screen 2
key(3) on
line (0,10)-(639,150),,b
locate 3,15:print"Qual o tipo de Grafico de Barras Desejado:"
locate 5,10:print"F4 : intervalo do espectro "
locate 7,10:print"F5 : massas escolhidas "
locate 9,10:print"F6 : impressao dos valores massas x intensidade"
locate 10,10:print"          reduzir frequencia do micro"
key(4) off:key(4) on
key(5) off:key(5) on
key(6) off:key(6) on
on key(4) gosub 62
on key(5) gosub 70
on key(6) gosub 66

```

```

61 for j=0 to 1E36:next j

```

```

'GRAFICO DE BARRAS DE UM INTERVALO DO ESPECTRO
l=i

```

```

62 screen 0 : cls
key(4) off:key(5) off:key(4) on:key(5) on
screen 2
line (0,40)-(639,180),,b
locate 7,10:print"DIMENSÕES DOS EIXOS"
locate 9,6:print"NAO ESPECIFICANDO, ASSUME O VALOR ANTERIOR"
locate 11,2:input"menor massa : ";xn(1)
if xn(1)=0 then xn(1)=xn(1-1)
locate 12,2:input"maior massa : ";xm(1)
if xm(1)=0 then xm(1)=xm(1-1)
locate 13,2:input"divisao do eixo das massas : ";d(1)
if d(1)=0 then d(1)=d(1-1)
locate 14,2:input"origem do eixo das massas : ";ox(1)
if ox(1)=0 then ox(1)=ox(1-1)
locate 16,2:input"menor intensidade : ";yn(1)
if yn(1)=0 then yn(1)=yn(1-1)
locate 17,2:input"maior intensidade : ";ym(1)
if ym(1)=0 then ym(1)=ym(1-1)
locate 18,2:input"divisao do eixo de intensidades : ";dy(1)
if dy(1)=0 then dy(1)=dy(1-1)
locate 19,2:input"origem do eixo de intensidades : ";oy(1)
if oy(1)=0 then oy(1)=oy(1-1)

```

```

'PLOTAGEM DO GRAFICO

```

```

screen 0
cls
screen 2
line (0,0)-(639,150),,b
line (0,155)-(595,185),,b
line (470,3)-(635,27),,b
line (470,29)-(635,50),,b
line (540,52)-(635,73),,b
view (0,0)-(639,150)
window (xn(1)-xm(1)/20,yn(1)-ym(1)/10)-(xm(1)+xm(1)/20,ym(1)+ym(1)/10)

line (ox(1)-xm(1)/40,oy(1))-(xm(1),oy(1))
line (ox(1),oy(1)-ym(1)/20)-(ox(1),ym(1))

```

```

'DIVISAO DO EIXO X
for j=xn(1) to xm(1) step d(1)
line (j,oy(1)-ym(1)/50)-(j,oy(1)+ym(1)/50)
next j
'DIVISAO DO EIXO Y
for j=yn(1) to ym(1) step dy(1)
line (ox(1)-xm(1)/200,j)-(ox(1)+xm(1)/200,j)
next j

locate 21,2:print"ESPECTRO: ";c$,"data      : ";i$,"Ampl : ";a$
locate 22,2:print"Emissao : ";e$,"Cte Tempo : ";ct,"Modo : ";mo$
locate 23,2:print"Massas  : ";m$,"Tempo Var  : ";t$,"L-L : ";l
locate 2,61:print"Temp: ";te
locate 3,61:print"Pres: ";pr$
locate 5,61:print"X:[";xn(1)," ";xm(1);"]";"/";d(1)
locate 6,61:print"Y:[";yn(1)," ";ym(1);"]";"/";dy(1)

'PLOTAGEM DAS BARRAS
k=0
63 if x(k)<xn(1) goto 64
line (x(k),yn(1))-(x(k),y(k)-yb)
locate 8,69:print using"x= ###.##";x(k)
locate 9,69:print using"y= ##.####";y(k)-yb
64 k=k+1;if x(k-1)<xn(1) goto 63
if x(k-1)>=xm(1)-.1 goto 65
goto 63
l=l+1
65 for j=0 to 1E36:next j

'IMPRESSAO DOS VALORES DAS MASSAS E DAS INTENSIDADES
66 k=0
for j=1 to 20
lprint
next j
lprint"Espectro : ";c$,"Amplificacao : ";a$
lprint
lprint"Pressao(mbar/mTorr) : ";pr$
lprint
lprint"Intensidade Negativa : ";yb
67 if x(k)<xn(1) goto 68
lprint tab20;lprint using"X : ###.##      Y : ##.####";x(k),y(k)
68 k=k+1;if x(k-1)<xn(1) goto 67
if x(k-1)>=xm(1)-.1 goto 69
goto 67
l=l+1
69 for j=1 to 1E36:next j

70 'GRAFICO DE BARRAS DE MASSAS ESPECIFICAS
screen 0
cls
screen 2
key(4) off:key(4) on
key(5) off:key(5) on

```

75

```

key(6) off:key(6) on
line (0,40)-(639,180),,b
locate 7,10:print"DIMENSOES DA JANELA"
locate 12,2:input"menor x : ";xn
locate 13,2:input"maior x : ";xm
locate 16,2:input"menor y : ";yn
locate 17,2:input"maior y : ";ym
cls
line (0,40)-(639,180),,b
locate 7,2:input"Qual o numero de massas : ";ma
for w=1 to ma
locate 10,5:input"entre com o valor da massa : ";x1(w)
next w
print
print"massas escolhidas : "
for w=1 to ma
print"x1(";w;")= ";x1(w)
next w
print
input"Deseja mudar (s/n) : ";z$
if z$="s" or z$="S" then 75

'DETERMINACAO DOS VALORES DAS INTENIDADES PARA AS MASSAS SOLICITA

for w=1 to ma
for v=0 to s
if x(v)=x1(w) then y1(w)=y(v)-yb
next v
next w

screen 0
cls
screen 2
line (0,40)-(639,180),,b
locate 7,10:print"VALORES OBTIDOS"
for w=1 to ma
locate 8+w,2:print using"X: ###.##    Y: ##.#### ";x1(w),y1(w)
next w
for j=0 to 1E4:next j

'PLOTAGEM DO GRAFICO
screen 0
cls
screen 2
line (0,0)-(639,120),,b
line (0,123)-(639,199),,b
view (0,0)-(639,120)
window (xn-xm/20,yn-ym/10)-(xm+xm/20,ym+ym/10)
line (xn,yn)-(xm,ym),,b

'PLOTAGEM DAS BARRAS
for w=1 to ma
line (x1(w),yn)-(x1(w),y1(w))
next w

locate 17,2:print"ESPECTRO: ";c$
for w=1 to ma

```

```

    if 17+w>23 then goto 75
    locate 17+w,2:print using"X: ###.##  Y: ##.#### ";x1(w),y1(w)
80  if 17+w<=23 then 85
    locate 11+w,35:print"X: ";x1(w),"Y: ";y1(w)
85  next w
    for j=1 to 1E36:next j

500 end

```

PROGRAMA PARA CONTROLE DE TEMPO DE CRESCIMENTO

Autor: Alexandre Camilo Jr

UNICAMP-1989

```
10 key(1) off:key(1) on
on key(1) gosub 1160
cls
'PRIMEIRA TELA: entrada de dados
d$=right$("0"+date$,10)
ano=val(right$(d$,4))
dia=val(mid$(d$,4,2))
mes=val(left$(d$,2))

screen 2
line (0,0)-(638,190),,b
locate 3,3:print"PROGRAMA PARA CONTROLE DE TEMPO DE CRESCIMENTO"
locate 5,5:input"Qual o material a ser crescido ";p$
locate 10,5:print"Quantas valvulas estao abertas antes do
crescimento[menos n 9]:"
locate 12,7:input"Entre (1) e (8): ";n
locate 14,7:input"Entre (10) e (17): ";m
locate 17,5:print"Quais as valvulas abertas antes do crescimento: "

if n=0 goto 220
locate 18,5:print"entre (1) e (8): "
for x=1 to n
locate 18,30:print"          "
locate 18,30:input a0(x)
next x

220 if m=0 goto 270
locate 20,5:print"entre (10) e (17): "
for y=1 to m
locate 20,30:print"          "
locate 20,30:input a1(y)
next y

270 cls
screen 2
line (0,0)-(638,190),,b
locate 5,5:print"Quais as valvulas abertas durante o crescimento: "

if n=0 goto 350
locate 7,7:print"entre (1) e (8): "
for i=1 to n
locate 7,30:print"          "
locate 7,30:input d0(i)
next i

350 if m=0 goto 400
locate 11,7:print"entre (10) e (17): "
for j=1 to m
locate 11,30:print"          "
locate 11,30:input d1(j)
next j
```

```

400 cls
   locate 10,5:input"Qual o tempo de crescimento (HH,MM,SS) ";hc,mc,sc
   tc=3600*hc+60*mc+sc

   'DETERMINACAO DAS MENSAGENS PARA OS RELES
   a0=0
   if n=0 goto 560
   for x=1 to n
   a0=a0+2^(a0(x)-1)
   next x

560 a1=0
   if m=0 goto 610
   for y=1 to m
   a1=a1+2^(a1(y)-10)
   next y

610 d0=0
   if n=0 goto 660
   for i=1 to n
   d0=d0+2^(d0(i)-1)
   next i

660 d1=0
   if m=0 goto 800
   for j=1 to m
   d1=d1+2^(d1(j)-10)
   next j

800 out &h300,a0:out &h301,a1
810 cls
   locate 12,10:input"TUDO AJUSTADO ";z$
   if z$="n" or z$="N" goto 810
   cls

   'CONTROLE DO CRESCIMENTO
   'SEGUNDA TELA: tela de acompanhamento
screen 2
line (0,0)-(638,180),,b
line (0,20)-(638,20)
line (0,35)-(638,35)
line (460,36)-(632,50),,b
line (105,70)-(410,130),,b
line (460,70)-(500,130),,b
line (540,70)-(580,130),,b
locate 2,30:print"Crescimento de ";p$
locate 4,25:print">>>>>Digite F1 para Abortar<<<<<"
locate 6,59:print"data: ";dia; ":";mes; ":";ano
locate 10,15:print"tempo de crescimento= "
locate 10,40:print using"###:###:###";hc;mc;sc
locate 13,15:print"inicio do crescimento= "
locate 16,15:print"hora atual =
locate 20,4:print"Digite <RETURN> para iniciar"
locate 22,2:input a$
locate 20,4:print"

```

```

line (0,165)-(638,165)
locate 22,2:print"      em operacao"
  out &h300,d0:out &h301,d1
  dim t$(15000)
820  t$(f)=time$:ti%=t$(0)
  locate 16,40:print t$(f)
  line (460,70+s)-(500,70+s)
  if s=0 then line (460,70)-(500,130),0,bf:line (460,70)-(500,130),

  if s=0 then z=z+1:line (540,70+z)-(580,70+z):for x=0 to 800:next

  locate 13,40:print ti%
  if time%=t$(f-1) then f=f-1 and 820
  'conversao da hora atual em segundos
  x%=right$("00"+time$,8)
  s=val(right$(x$,2))
  m=val(mid$(x$,4,2))
  h=val(left$(x$,2))
  ha=h*3600+m*60+s
  if f>1 goto 900
  'conversao da hora inicial em segundos
  y%=right$("00"+ti$,8)
  si=val(right$(y$,2))
  mi=val(mid$(y$,4,2))
  hi=val(left$(y$,2))
  hs=hi*3600+mi*60+si
900  f=f+1
  if ha=hs+tc goto 1160
  goto 820

1160  out &h300,a0:out &h301,a1
  locate 22,2:print"
  locate 22,2:print"      FINAL"
  for x=1 to 1500
  next x
  cls
  input "Deseja outro crescimento (S/N) ";z%
  if z%="S" or z%="s" then 10 else end

```