

EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER NA OTIMIZAÇÃO DO
CRESCIMENTO DE ESTRUTURAS SEMICONDUTORAS EM MOCVD

JONDER MORAIS

Orientador: Prof. Dr. Richard Landers

0100

Este exemplar corresponde a
avaliação final da tese defendida
por Aluno Jonder Moraes e
aprova pela comissão
examinadora.

9 de agosto de 1991

Richard Landers

Tese apresentada no Instituto
de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos
requisitos necessários para
obtenção do Título de
Mestre em Física.

CAMPINAS - SP

1991

Aos meus pais:

Arlindo e Zilda;

e aos meus

sobrinhos(as):

Bruno, Lúbia,

Luana e Samaia

-AGRADECIMENTOS-

Agradeço ao Prof. Richard Landers por ter me orientado e pelo constante incentivo ao longo deste trabalho. Nele pude encontrar um grande amigo.

Agradeço a Aldionso M. Machado e a Marco A. Sacilotti por terem me ensinado a técnica MOCVD, pelo apoio na elaboração da tese e principalmente pela grande amizade .

Agradeço a Teresinha A. Fazan pela ajuda na caracterização AUGER, e a Luciano K. Horiushi pela ajuda no crescimento das amostras.

Agradeço a Antonio Carlos Bordeaux Rego por ter possibilitado meu acesso ao laboratório do CPqD-Telebrás.

Agradeço

aos Professores do Grupo de Física de Superfícies

aos pesquisadores do CPqD: A. Lamas, M.S.S. Loral, M.T. Furtado e A. Bernuzi, pelas medidas de Fotoluminescência

ao Prof. L.P. Cardoso pelas medidas de Raios-x
ao CNET pela análise SIMS

Agradeço

ao Prof. Bernardo Laks

a Profa. Natalia Boboshko

a Rosi pelo apoio na montagem desta tese

a Rita, Idalício e Regina

a família Fazan

a CAPES, FAPESP e CNPq.

Agradeço ao CPqD - Telebrás pelo suporte financeiro deste trabalho.

-RESUMO-

Neste trabalho propomos crescer e caracterizar estruturas semicondutoras do tipo GaAs/GaInAs e InP/GaInAs, tendo em vista o estudo das interfaces. As amostras foram crescidas por MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) a pressão atmosférica, e foram analisadas por Espectroscopia de Elétrons AUGER associada à erosão iônica.

Foram feitas amostras onde empregou-se interrupções de crescimento ("growth interruptions") nas interfaces, com o objetivo de torna-las o mais abruptas possível. Foram obtidos perfis em profundidade ("depth profiles") destas amostras para estudar o comportamento das interfaces em função das interrupções.

As análises AUGER também foram utilizadas para apontar eventuais problemas nos crescimentos, auxiliando desta forma na escolha da melhor geometria do reator.

Também foram crescidos e analisados Super-redes (SL) e Poços quânticos múltiplos (MQW), bem como um dispositivo H.E.M.T. (high electron mobility transistor).

-ÍNDICE-

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....I-1

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS.....II-1

II.1 - Técnicas de Análise de Superfícies.....II-1

II 1.a - Descrição de Algumas Técnicas de Análise
de Superfícies.....II-2

II.2 - Espectroscopia de Elétrons Auger (AES).....II-11

II 2.a - Introdução.....II-11

II 2.b - O processo Auger.....II-12

II 2.c - Caminho Livre Médio dos Elétrons Auger.....II-18

II 2.d - Quantificação a partir da Intensidade do
Pico Auger.....II-22

II 2.e - O Processo de Erosão Iônica.....II-26

II 2.f - Perfilamento em Profundidade (depth profiling)....II-28

II 2.g - Simulação de uma Análise "Depth Profiling".....II-32

REFERÊNCIAS.....II-37

CAPÍTULO III

CRESCIMENTOS E ANÁLISES.....	III-1
III.1 - Determinação das melhores condições de Análise...	III-1
III 1.a - Introdução.....	III-1
III 1.b -Estudo do Efeito da Erosão Iônica no Perfilamento de Estruturas GaAs/Ga _{1-x} In _x As.....	III-7
III 1.c - Resultados.....	III-12
III 2 - Estudo de Interfaces InP/GaInAs.....	III-16
III 2.a - Importância do Material.....	III-16
III 2.b - Crescimento de Estruturas InP/GaInAs.....	III-16
III 2.c - Análise e Otimização das Interfaces InP/GaInAs e GaInAs/InP.....	III-22
III 2.d - Resultados.....	III-27
III.3 - Mudanças para a melhora da Interface.....	III-32
III 3.a - Mudança no Manifold.....	III-32
III 3.b - Resultados.....	III-34
III 3.c - Mudanças de Geometria do Reator.....	III-36
III 3.d - Novo Estudo de Interfaces.....	III-40
III 3.e - Resultados.....	III-40
REFERÊNCIAS.....	III-47

CAPÍTULO IV

CRESCIMENTOS E CARACTERIZAÇÕES DE POÇOS QUANTICOS E

SUPER-REDES.....	IV-1
IV.1 - Estruturas GaAs/Ga _x In _{1-x} As.....	IV-1
IV.2 - Estruturas InP/GaInAs.....	IV-10
IV.3 - Estruturas InP/GaInAs Crescidas com TMGa ou TEGa....	IV-15
IV.4 - Estruturas H. E. M. T.....	IV-18
REFERÊNCIAS.....	IV-21

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES.....	V-1
-----------------	-----

I - INTRODUÇÃO:

A necessidade de se obter dispositivos semicondutores (lasers, fotodetetores, FETs, MOSFETs...) mais eficientes, tem levado ao aperfeiçoamento de técnicas de crescimento epitaxial, tais como, MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition), MBE (Molecular Beam Epitaxy), CBE (Chemical Beam Epitaxy)... Estas técnicas proporcionam um grande controle na espessura da camada crescida, bem como possibilitam modificar abruptamente a composição da camada em crescimento. Com esse desenvolvimento tem sido obtidas interfaces cada vez mais finas. A abrupticidade das interfaces entre as camadas das heteroestruturas é muito importante, pois está diretamente ligada à produção de dispositivos semicondutores de maior eficiência.

O crescimento de semicondutores do grupo III-V por Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), resulta da introdução de determinadas quantidades de organometálicos (fontes dos elementos do grupo III da tabela periódica) e hidretos (fontes dos elementos do grupo V), dentro do reator que contém um substrato colocado sobre um suporte aquecido. O substrato aquecido possui um efeito catalizador na decomposição dos produtos gasosos resultando no crescimento sobre o mesmo. Por exemplo, na formação do InP (fosfeto de Índio), resultante da pirólise do Trimetilíndio ($(\text{CH}_3)_3\text{In}$) e da fosfina (PH_3), temos a seguinte reação:



MOCVD é uma técnica muito atrativa pela sua relativa simplicidade comparado à outros métodos de crescimento epitaxial, e principalmente, pela capacidade de produção de heteroestruturas complexas de excelente qualidades ótica e elétrica com interfaces abruptas.

Existem muitas dificuldades quando se deseja estudar a interface entre camadas de semicondutores, principalmente no que diz respeito a distribuição e composição dos vários elementos químicos ao longo de sua espessura. O emprego de técnicas de Física de Superfície nos estudos destas interfaces demonstraram ser uma grande fonte de informações.

A Espectroscopia de Elétrons AUGER (AES) associada à erosão iônica tem sido frequentemente utilizada para o estudo de interfaces, que com sua grande sensibilidade, possibilita uma avaliação precisa do comportamento dos vários componentes. Apesar do grande poder da técnica existem algumas limitações que se deve ter em mente ao se observar este tipo de experimento. Primeiramente temos o alargamento aparente das estruturas devido à profundidade de escape não nula do elétron Auger, que depende da sua energia cinética e varia de 5 a 15 Å em geral (na faixa de energias utilizadas em AES). Em segundo lugar deve se considerar os efeitos inerentes à erosão iônica, tais como a mixagem por choque e a erosão preferencial.

Neste trabalho propomos crescer e caracterizar estruturas semicondutoras do grupo III-V visando a otimização das qualidades ótica e elétrica do material crescido como também a obtenção de interfaces abruptas entre as camadas das heteroestruturas, tais como Poços Quânticos (QW) e Super-redes (SL). Foram crescidas amostras utilizando-se a Deposição Química por Vapores de Organometálicos (MOCVD) à pressão atmosférica, e para caracterização das interfaces, empregou-se AES associado à erosão iônica de baixa energia. Estudamos estruturas que consistem de $Ga_x In_{1-x} As$ crescido sobre substratos de GaAs (estruturas tensionadas), e $Ga_{.47} In_{.53} As$ sobre InP com casamento dos parâmetros de rede. Estes materiais têm sido alvos de grande interesse em pesquisas de microeletrônica nos últimos anos.

Primeiramente descrevemos algumas técnicas de análise de superfície e de crescimento epitaxial, abordando de uma maneira específica o AES. A seguir é feita uma descrição dos equipamentos utilizados e partiremos para a obtenção das melhores condições de análise das interfaces. São mostradas também as etapas de otimização dos parâmetros de crescimento e do reator MOCVD, que resultaram na obtenção dos materiais de boa qualidade estudados. Por fim, analisamos os poços quânticos, super-redes e um dispositivo HEMT (high electron mobility transistor) crescidos no sistema MOCVD otimizado. Outras técnicas de caracterização foram empregadas neste trabalho tais como: Fotoluminescência, Efeito Hall, Difração de raios-x, SIMS, TEM.

II - FUNDAMENTOS :

II.1 - TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIES :

O espalhamento de elétron, fótons, e íons, inelástica ou elasticamente serve como instrumento de estudo de muitas propriedades importantes dos átomos da superfície de um sólido, tais como : sua estrutura atômica, estrutura eletrônica, composição, e estados químicos. Muitas técnicas utilizando-se de elétrons, fótons ou íons têm sido desenvolvidas e empregadas para análises de superfícies (fig. II.1).

EMISSÃO DETETADA		LUZ	RAIOS-X	ELÉTRONS	IONS
EXCITAÇÃO PRIMÁRIA					
LUZ		IR, UV PL, EL		UPS	
RAIO-X			XRD	XPS	
ELÉTRONS				SEM, TEM AES, SIMS	
IONS					SIMS, ISS RBS

FIGURA II.1 -

Métodos de análise de superfície com suas respectivas fontes de excitação e elementos que são detetados.

II 1.a - DESCRIÇÃO DE ALGUMAS TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIES [1,2]:

Neste capítulo faremos uma revisão de algumas técnicas que podem ser utilizadas no estudo de propriedades dos átomos superficiais. Mostraremos que o AES associado à erosão iônica é a técnica mais apropriada para o estudo de interfaces nos materiais envolvidos neste trabalho.

-Difração de elétrons de baixa energia (LEED):

Esta técnica tem alcançado grande sucesso na análise cristalográfica de superfícies. Consiste em incidir elétrons de energias bem definidas sobre a superfície de um sólido e estudar o seu espalhamento elástico. Os elétrons são espalhados principalmente pelos núcleos dos átomos superficiais e produzem, devido a natureza ondulatória dos elétrons, padrões de interferência que dependem fortemente do posicionamento relativo dos átomos na superfície sob análise.

Temos que o comprimento de onda de de Broglie dos elétrons (λ) é dado pela relação $\lambda = \sqrt{150/E}$, onde E é a energia dos elétrons em eV, e λ é dado em Å. Na faixa de energia de 10 a 500 eV, o comprimento de onda de de Broglie varia de 3.9 a 0.55 Å, que é menor ou igual a distância interatômica na maioria dos materiais. Desta forma elétrons nesta faixa de energia ao serem espalhados fornecem informações sobre a estrutura periódica da superfície. O experimento LEED é feito da seguinte forma: um feixe de elétrons monoenergéticos na faixa de 10 a 500 eV é incidido na superfície de um monocristal, aproximadamente 1 a 5

por cento dos elétrons incidentes são espalhados elasticamente e incidem sobre uma tela fluorescente (fig. II.2).

Se a superfície do cristal estiver bem ordenada, o padrão de espalhamento obtido, que consiste de pontos bem definidos, será mostrado na tela. A intensidade e a definição dos pontos estão relacionadas com o grau de ordenamento da superfície. Se a superfície estiver desordenada, os feixes difratados se espalham e tornam-se menos intensos, ao mesmo tempo que algum brilho difuso aparece entre os pontos.

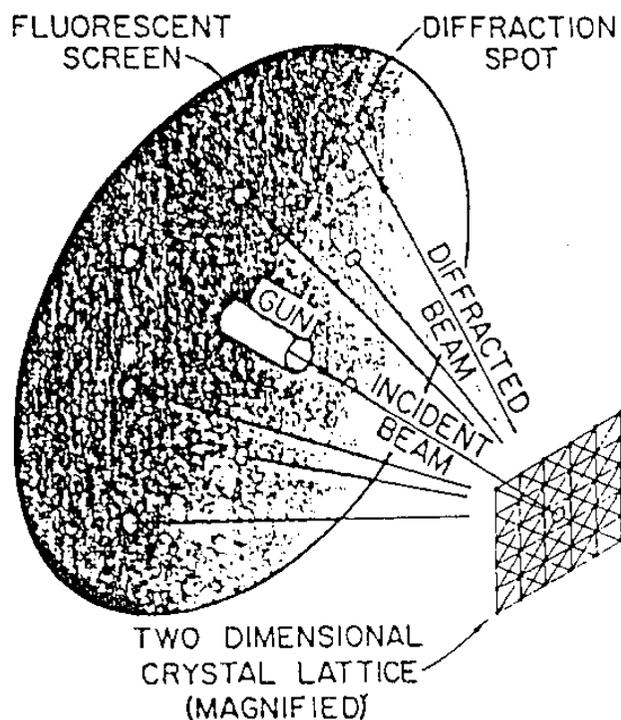


FIGURA II.2 -

Esquema do equipamento de difração de elétrons de baixa energia (LEED) [1].

-Difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED)

RHEED difere do LEED na faixa de energia empregada.

Enquanto LEED usa-se energias por volta de 10 a 500 eV, em RHEED são usados altos valores de energias, entre 5 a 50 KeV. Como o LEED, esta técnica pode ser utilizada para analisar a estrutura cristalina das camadas atômicas superficiais do sólido. A sensibilidade superficial em LEED é garantida pelo pequeno caminho livre médio (entre 5 e 10 Å) à baixas energias. À energias mais altas, o caminho livre médio aumenta (entre 20 a 100 Å na faixa do RHEED), assim para se obter uma sensibilidade superficial similar à da técnica LEED, o feixe de elétrons do RHEED é posicionado de forma a atingir a superfície em ângulos de incidência rasantes. O emprego de ângulos de incidência rasantes, porém, requer planaridade em escala atômica da superfície, ao contrário do que ocorre em LEED. Esta sensibilidade à planaridade da superfície faz com que o RHEED seja empregado em MBE para acompanhar o crescimento epitaxial, informando as fases de formação das monocamadas sobre o substrato.

-Espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS)

SIMS analisa a distribuição angular e de massa de átomos e moléculas ionizados, ejetados da superfície durante bombardeamento por íons sobre uma amostra. Geralmente são empregados íons de Argônio, Césio ou Oxigênio com energias cinéticas da ordem de KeV. Alguns dos átomos emitidos estão positivamente ou negativamente ionizados e são detectados por um espectrômetro de massa. Conhecendo-se a massa atômica dos átomos

ejetados podemos determinar a composição química da superfície investigada (fig II.3). Em se empregando altos valores de densidade de fluxo do feixe de íons primários (chamado SIMS dinâmico), a superfície em estudo sofre uma erosão durante a análise, possibilitando assim obter-se um perfil da composição em profundidade (depth profiling). Em SIMS dinâmico as fontes de íons primários mais usadas são de Oxigênio e Césio, que incrementam a taxa de erosão para íons positivos e negativos, respectivamente, aumentando a capacidade de detecção. Com baixos valores de densidade de fluxo incidente (SIMS estático), a primeira monocamada pode se manter por muitas horas antes de ser removida.

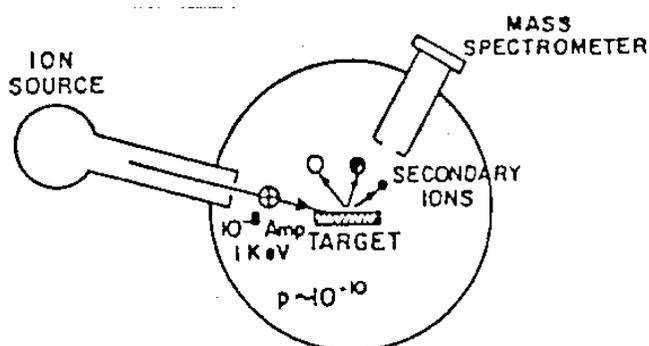


FIGURA II.3 -

Esquema da técnica de espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) [1].

A resolução em profundidade do SIMS é da ordem de algumas camadas atômicas, porém quando empregado em experiências de "depth profiling", pode apresentar uma resolução menor que o AES além de uma certa dificuldade quando se deseja uma medida quantitativa. É uma técnica muito sensível ao estado químico dos átomos e suas proporções na superfície do sólido. Os limites de detecção são dados em partes por milhão (p.p.m.) ou bilhão (p.p.b), ao invés de frações de uma percentagem como em AES e XPS. Além disto, Hidrogênio e seus compostos podem ser detectados (o que não ocorre em Espectroscopia AUGER) e isótopos podem ser diferenciados.

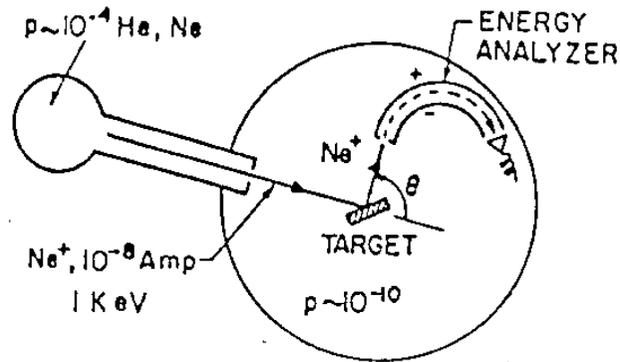
-Espectroscopia de espalhamento de íons (ISS)

Em ISS, íons como H, He e Ar são espalhados por uma superfície e observa-se a sua distribuição energética. Durante as colisões os íons incidentes interagem com os átomos da superfície, perdendo parte de sua energia. O processo de colisão é tão rápido (com energias cinéticas da ordem de 1 KeV a 1 MeV) que podemos fazer uma boa descrição do processo por meio de um modelo de dois corpos. Então podemos relacionar a perda de energia ΔE com a massa M dos átomos da superfície por:

$$\frac{E - \Delta E}{E} = \frac{1}{(1 + M/m)^2} \left\{ \cos \theta \pm \left[(M/m)^2 - \sin^2 \theta \right]^{1/2} \right\}$$

(eq. II.1)

onde E é a energia de incidência, m é a massa do íon e θ é o ângulo de espalhamento. Conhecidas as massas dos átomos da superfície, obtém-se a sua composição química. Na figura II.4 é mostrado um esquema do experimento. Dependendo da energia e da direção do feixe incidente, a resolução em profundidade desta técnica varia de uma monocamada até por volta de 300 Å.



ION SCATTERING SPECTROSCOPY

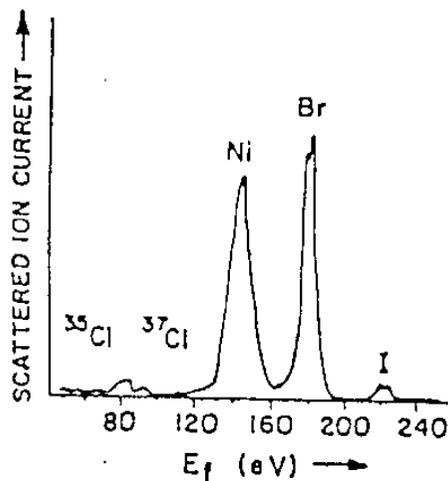


FIGURA II.4 -

Técnica de espectroscopia de espalhamento de íons (ISS) e um espectro típico [1].

Esta técnica não possui tanta aplicabilidade quanto o AES e o XPS, tendo como única vantagem a de dar informações da monocamada mais externa do sólido.

-Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-x e ultravioleta (XPS e UPS):

O princípio da espectroscopia de fotoelétrons é a excitação de elétrons num átomo ou molécula por meio de Raios -X em vácuo (XPS). Isto é mostrado esquematicamente na figura II.5 . Os fotoelétrons ejetados tem uma energia cinética aproximadamente igual à

$$E_c = h \nu - E_b \quad (\text{eq. II.2})$$

onde $h\nu$ é a energia dos raios - X incidentes e E_b a energia de ligação do elétron emitido. Estes fotoelétrons são analisados em Analisadores de energia de alta resolução, como os Hemisféricos ou os Cilíndricos.

A fonte de raios-X consiste de um anódo, de determinado material, o qual é bombardeado por elétrons energéticos que são emitidos de um catódo. A radiação de raio -X emitida pode ser monocromatizada por reflexão ou utilizar-se das linhas de emissão características do material do anódo, geralmente Al ou Mg. A energia destas linhas é 1253.6 eV para o Mg com uma largura a meia altura (FWHM) de 0.7 eV, e 1486.6 eV para o Al com um FWHM de 0.85 eV.

Ao invés de se usar fótons com energias de kiloeletronvolt, fótons com energias muito mais baixas podem ser

usados para excitarem elétrons num sólido. Em UPS a fonte de fótons é uma " lâmpada " de descarga em gás . Esta produz linhas

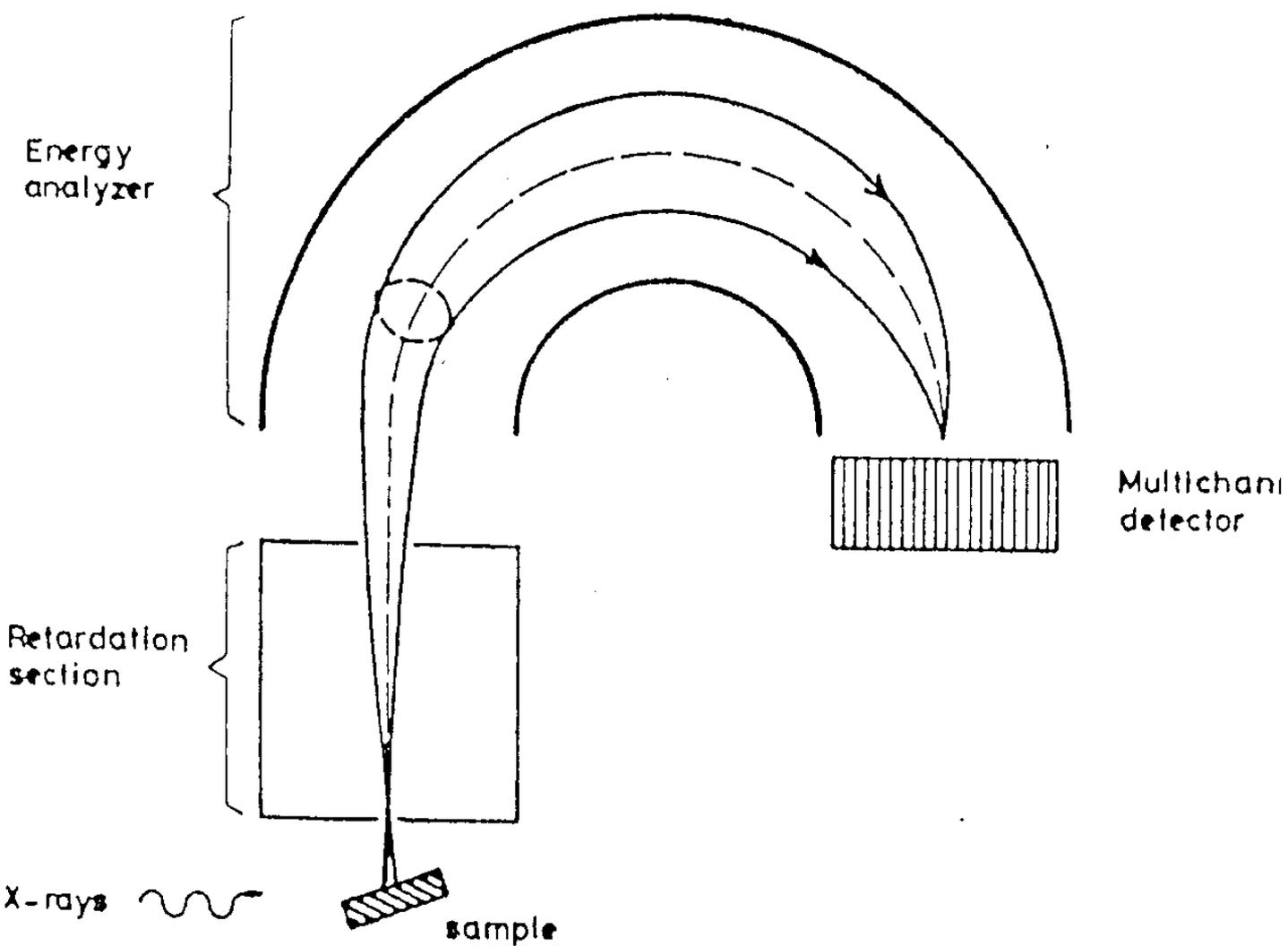


FIGURA II.5 -

Esquema da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios -x (XPS) [1].

de ressonância discretas (He II - 40.8 eV , He I - 21.22 eV , Ar - 11.83 eV e H - 10.20 eV) com uma largura de alguns milieletronsvolts. Desde que há somente energia suficiente para excitar elétrons da banda de valência, UPS é usado para o estudo de estrutura eletrônica da banda de valência em metais, ligas e semicondutores, e para estudo de fenômeno de adsorção.

Uma outra fonte de fótons para espectroscopia de fotoelétrons é a Radiação Síncrotron (radiação emitida por elétrons acelerados). Elétrons circulam continuamente à energias de 1 GeV produzem um espectro contínuo de fótons com energias que variam de poucos eletronsvolts à vários kiloeletronsvolts. Com um monocromador podemos selecionar fótons com energia adequada ao experimento desejado, isto apresenta uma série de atrativos para espectroscopia de fotoelétrons, como o estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Em geral, a aplicação do XPS em experiências de "depth profiling" é limitada devido às dimensões relativamente grandes do feixe de raios-X incidente (de até 10mm^2). Isto exige que a varredura do feixe iônico produza uma superfície grande e perfeitamente plana (é muito difícil), para que a análise não seja feita sobre diferentes camadas da amostra ao mesmo tempo. As amostras devem ser maiores se comparado com o AES. Além disso, geralmente há a necessidade de tempos de medida mais longos que o AES.

II 2.a - INTRODUÇÃO:

Nos últimos anos , a técnica de Espectroscopia de Elétrons AUGER (AES) vem se mostrando como a técnica mais usada para se obter a composição da superfície de sólidos. A alta sensibilidade para análise química numa região de 5 a 10 Å abaixo da superfície , a grande velocidade de aquisição de dados e a capacidade de se detectar todos os elementos com massa atômica superior à do He, são as principais vantagens desta técnica. Um espectro AUGER proporciona informações quantitativas e em muitos casos informações sobre as ligações químicas. Enquanto inicialmente era simplesmente usada como uma técnica de pesquisa , AES é agora uma ferramenta rotineira de uso analítico, com aplicações nas mais diversas áreas como na tecnologia de semicondutores, metalurgia, catálise, processamento de minerais e crescimento de cristais.

O efeito AUGER foi descoberto por Pierre Auger [3] em 1925 o qual, enquanto trabalhava com Raios-X, observou a trajetória dos elétrons em uma câmara de Wilson e explicou sua origem.

A técnica de se usar elétrons AUGER para identificar impurezas em superfícies foi sugerida por Lander [4] em 1953. Mas a alta sensibilidade da técnica só foi obtida , em 1968 quando Harris [5] demonstrou o uso da diferenciação de curvas de distribuição de energia, $N(E)$ vs. E , para obter espectros AUGER na forma familiar de hoje. A técnica se tornou muito popular

quando Weber e Peria [6] demonstraram em 1967 que o aparato usado para LEED poderia ser modificado para trabalhos em AES com pequenos acréscimos de eletrônica . Atualmente, os espectrômetros AUGER empregam, em geral, o analisador de espelho cilíndrico (cylindrical mirror analyser - CMA) que foi desenvolvido por Palmberg et al. [7] a fim de aumentar a sensibilidade e a velocidade de aquisição de dados do AES. Frequentemente AES é usado em associação com erosão iônica para se obter o perfil de composição com a profundidade das amostras [8]. Em desenvolvimentos mais recentes, feixes de elétrons bem focados e submetidos a deflexão e rastreamento, são utilizados para a análise da composição bidimensional de superfícies.

II 2.b - O PROCESSO AUGER :

O mecanismo fundamental envolvido em AES é a ionização de níveis profundos (usualmente por meio de um feixe de elétrons incidente com energias entre 1 e 10 KeV), seguido da transição AUGER e da ejeção do elétron Auger no vácuo, onde ele é detetado por um espectrômetro de elétrons. Os picos AUGER são evidentes numa distribuição de energia N(E), mas se tornam mais pronunciados por diferenciação eletrônica a qual remove o sinal de fundo ("background") que consiste principalmente elétrons primários retroespalhados e elétrons Auger espalhados inelásticamente. Na figura II.6 é mostrado um espectro AUGER característico.

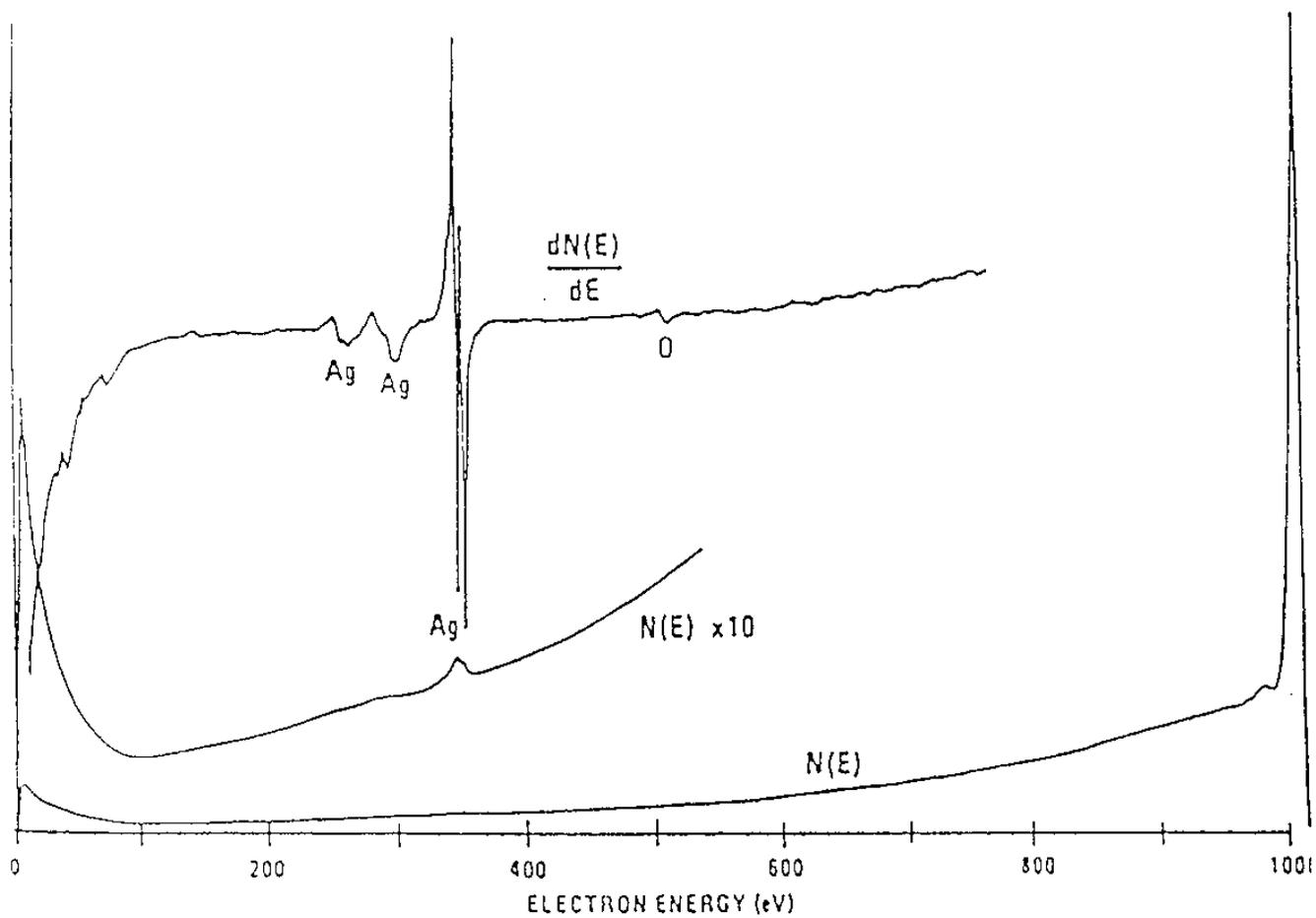


FIGURA II.6 -

Distribuição de energia N(E) e dN/dE dos elétrons AUGER para uma amostra de prata, excitada por um feixe de elétrons primários de 1KeV [2].

O processo AUGER pode ser entendido considerando-se o processo de ionização de um átomo isolado sob bombardeamento de elétrons. Quando um elétron com energia primária suficiente, E_p , ioniza um nível de caroço (profundos), a vacância (buraco) é imediatamente preenchida por um outro elétron exemplificado pela transição $L_1 + K$ na figura II.7. A energia ($E_K - E_{L_1}$) desta transição pode ser emitida na forma de raios-X ou ser transferida para um outro elétron, localizado, por exemplo, num nível L_2 , que é ejetado do átomo como um "elétron AUGER". A energia deste elétron é aproximadamente igual à:

$$E = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \phi_A \quad (\text{eq. II.3})$$

, onde ϕ_A é a função trabalho do material de que é feito o analisador. Este processo de ejeção descrito recebe a denominação de Transição Auger KL_1L_2 . Muitas destas transições podem ocorrer com várias probabilidades de transição : KL_1L_1 , KL_1L_2 , $M_2M_4M_4$, ... As energias dos elétrons AUGER são características do material do em análise e independem da energia do feixe incidente.

Fica bastante claro pela discussão acima que pelo menos dois estados de energia entre elétrons são envolvidos em um processo AUGER. Conseqüentemente, átomos de H e He não podem gerar elétrons AUGER. Da mesma forma os átomos de Li, por possuírem apenas um único elétron no nível mais externo, não podem gerar elétrons AUGER. Porém num sólido, os elétrons de valência são compartilhados e transições AUGER do tipo KVV ocorrem, isto é, transições envolvendo os elétrons de valência do sólido.

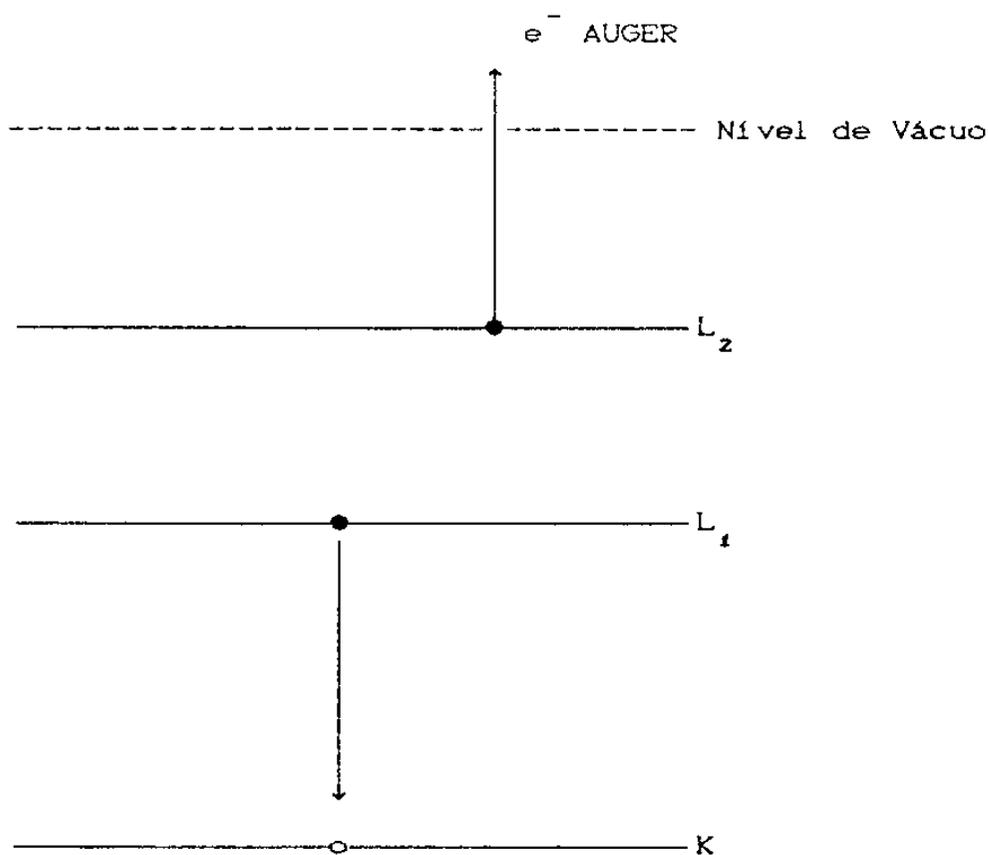


FIGURA II.7 -

Diagrama dos níveis de energia de um átomo, mostrando a relaxação por emissão de um elétron AUGER.

A energia cinética dos elétrons AUGER originária de uma transição WXY pode ser estimada pela relação empírica:

$$E_{WXY} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta) - \phi_A \quad (\text{eq. II.4})$$

A função trabalho do analisador é representada por ϕ_A e Z é o número atômico do átomo envolvido. As energias de ligação podem ser obtidas em tabelas de energia de emissão de raios-X e fotoelétrons. O termo Δ é introduzido porque a energia do estado final é um pouco maior que a soma das energias para ionizações individuais dos mesmos níveis. Valores experimentais para Δ ficam entre $1/2$ e $3/4$. Outra expressão empírica para estimar as energias de transições Auger, obtida por Chung e Jenkins [9] é:

$$E_{vxy} = E_v(Z) - 1/2 \{E_x(Z) + E_x(Z+1)\} - 1/2 \{E_y(Z) + E_y(Z+1)\} - \phi_A$$

(eq. II.5)

A emissão de elétrons AUGER e a emissão de raios-X são mecanismos que competem entre si no processo de relaxação do átomo excitado mas sob as condições normalmente usadas em AES, isto é, considerando que os picos AUGER são gerados por elétrons com energias de ligação menores que 2.5 KeV, a probabilidade de uma emissão de raios-X é quase desprezível.

As transições Auger comumente observadas em AES são mostradas na figura II.8. Como mostra a figura, os picos AUGER mais prováveis resultam das transições KLL para elementos com $Z = 3$ a 14, transições LMM para elementos com $Z = 14$ a 40, transições MNN para elementos com $Z = 40$ a 79 e transições NOO elementos mais pesados.

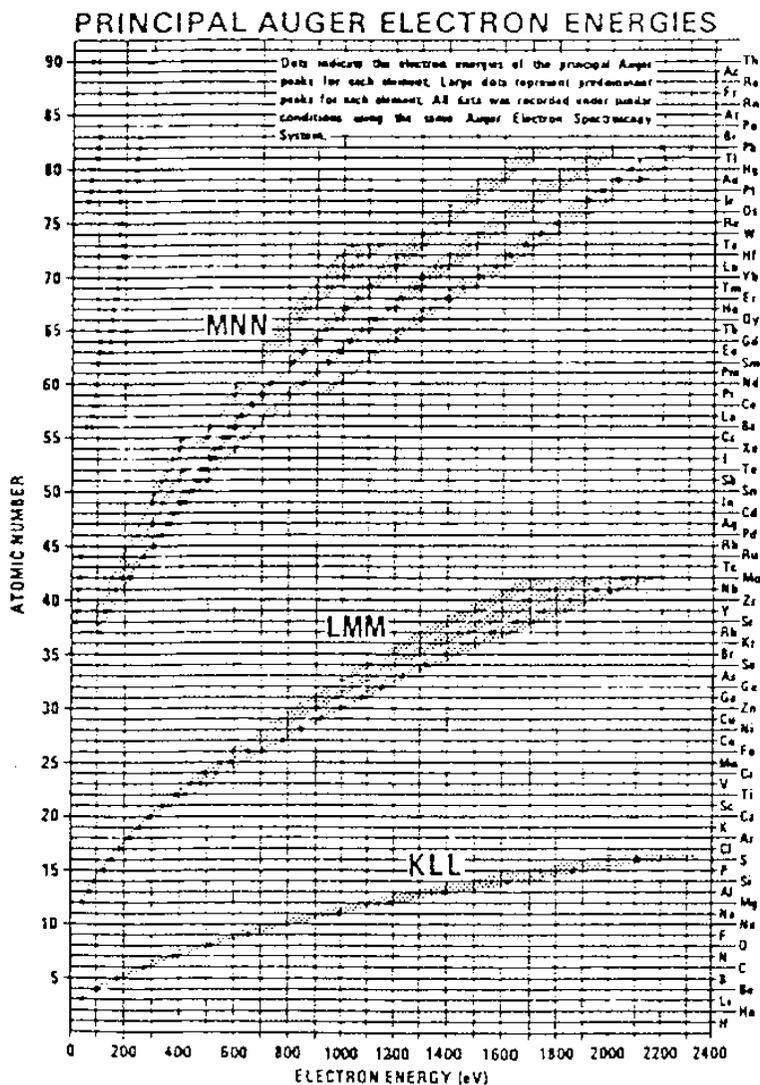


FIGURA II.8 -

Principais transições AUGER observadas.

II 2.c - CAMINHO LIVRE MÉDIO DOS ELÉTRONS AUGER :

Quando um feixe de elétrons primários atinge a superfície de um sólido, penetra com espalhamentos elásticos e inelásticos e eventualmente repousa à uma profundidade de 1 a $2\mu\text{m}$, como mostra a figura II.9. Os átomos capazes de gerar um evento AUGER são então produzidos numa região relativamente espessa dentro do sólido, mas apenas os átomos mais próximos da superfície fornecem os elétrons AUGER que podem ser detetados.

A alta sensibilidade superficial do AES é devida ao caminho livre médio (ou profundidade de escape) limitado dos elétrons na faixa de energia de 20 - 2500 eV. Os elétrons AUGER, que perdem energia através de plasmons, excitações de caroço, ou transições interbandas, são removidos dos picos AUGER observados e contribuem para o quase uniforme "background" sobre os quais os picos estão superpostos. Desde que as perdas com fônons são pequenas comparadas com a largura natural dos picos, isto não afeta a profundidade de escape dos elétrons AUGER. Além disto a taxa de produção de eventos AUGER não depende da temperatura da amostra.

A profundidade de escape, λ , dos elétrons AUGER é geralmente determinada empiricamente pela deposição de camadas atômicamente uniformes sobre substratos metálicos, enquanto se monitora a diminuição da intensidade dos picos AUGER do substratos.

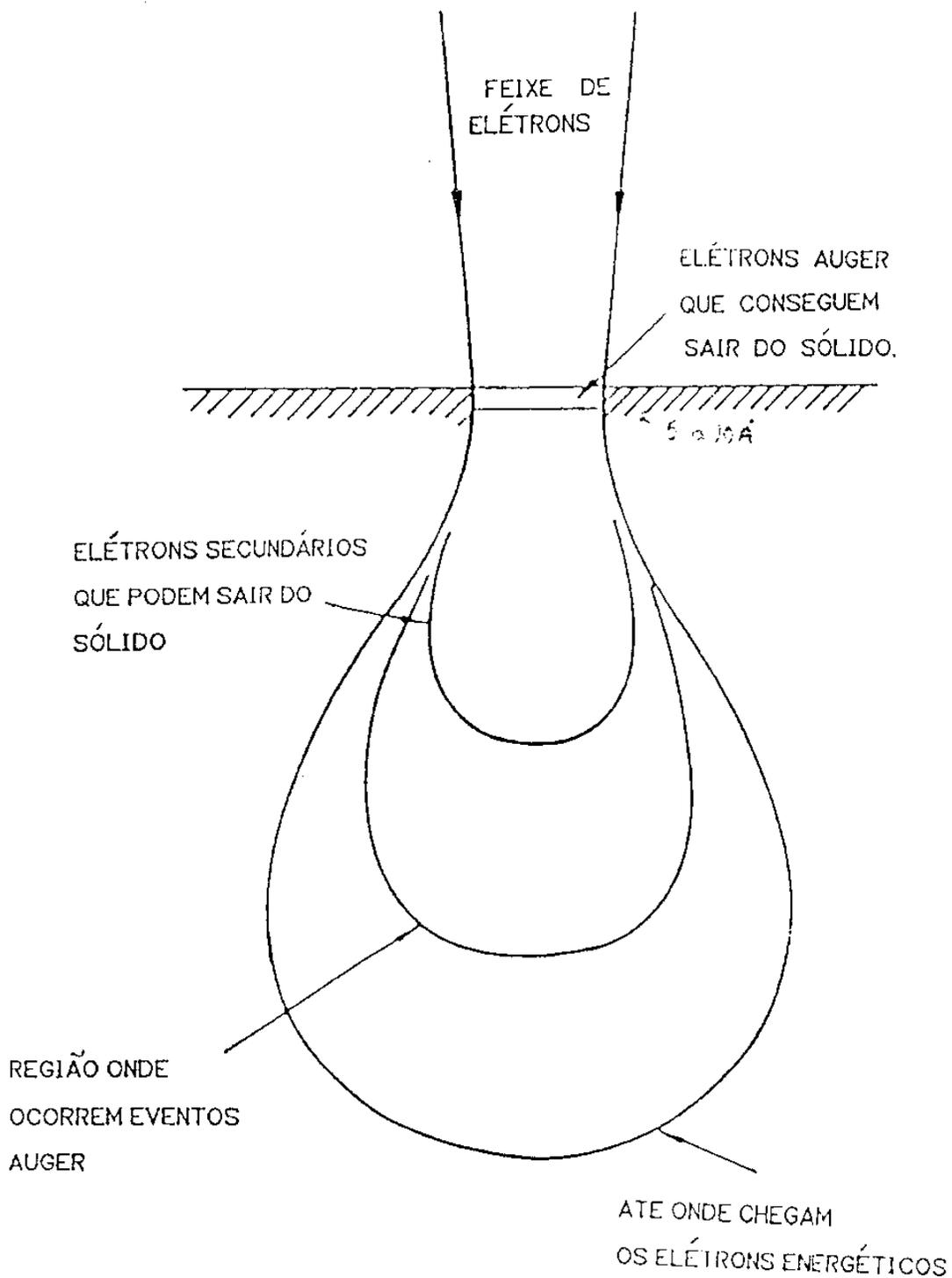


FIGURA II.9 -

Esquema mostrando a camada que contribui na emissão de elétrons AUGER detetáveis, comparando-a com o volume total excitado [2].

Estes picos decaem exponencialmente com a espessura da camada de cobertura, o que significa [10]:

$$I = A \exp (-d/\lambda) \quad (\text{eq. II.6})$$

, onde I é a intensidade do pico Auger, e d é a profundidade em que ocorre a emissão.

A profundidade característica de onde os elétrons AUGER podem ser emitidos é $\lambda \cos(\theta)$, onde θ é o ângulo de emissão em relação a normal à superfície.

Um gráfico dos resultados de uma variedade destes experimentos tem sido usado para gerar a curva universal da profundidade de escape, mostrada na figura II.10 o que indica que λ não depende fortemente dos efeitos de matriz. Este comportamento é o esperado, por que os principais mecanismos de perda envolvem excitações de banda de valência. A densidade de elétrons de valência geralmente não varia muito de um material para outro (principalmente no caso dos metais).

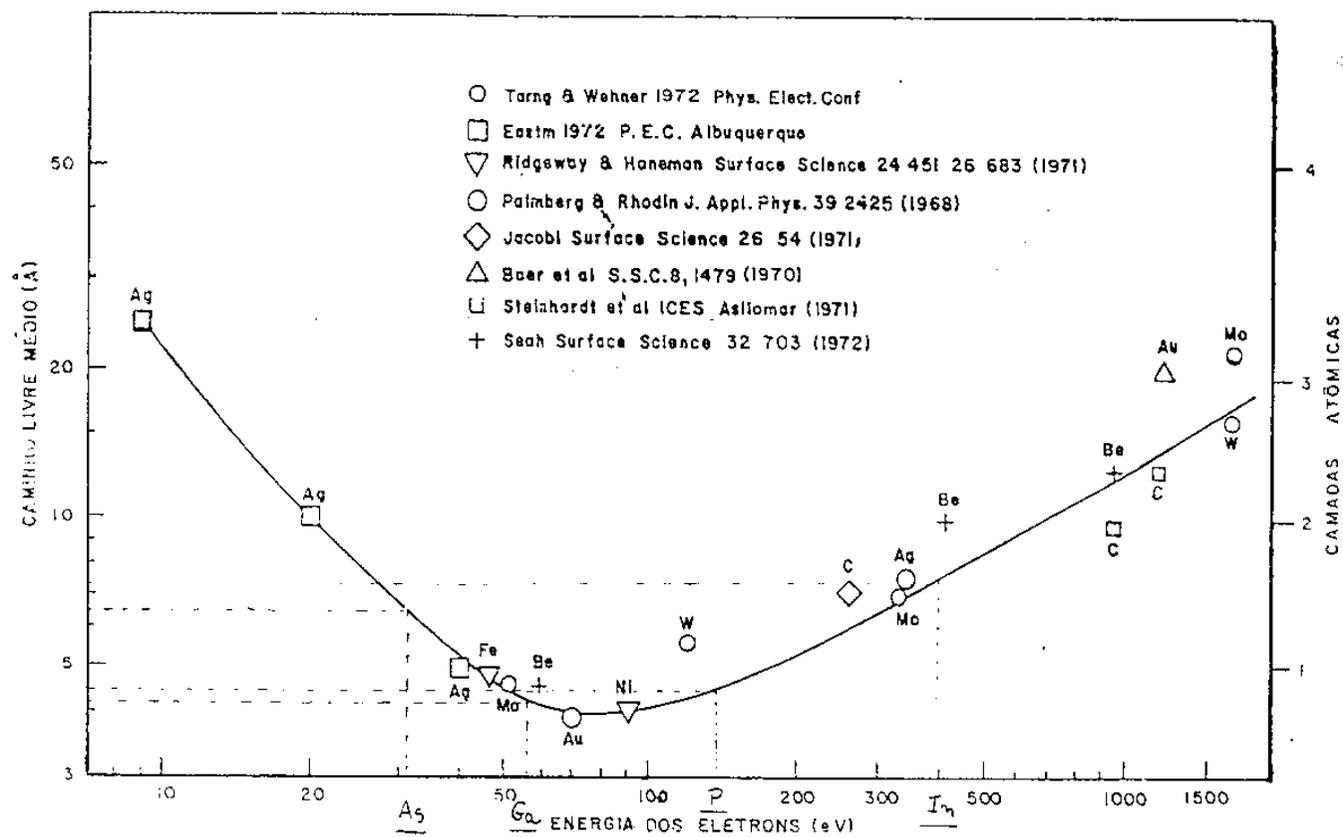


FIGURA II.10 -

Gráfico do caminho livre médio dos elétrons AUGER versus a energia, para vários materiais.

II 2.d - QUANTIFICAÇÃO A PARTIR DA INTENSIDADE DO PICO

AUGER:

Os elétrons AUGER emitidos por um elemento A e detetados por um espectrômetro de elétrons, produzirão uma corrente de elétrons AUGER, $I_{A(WXY)}$, que pode ser escrita na forma [10]:

$$I_{A(WXY)} = \gamma_{A(WXY)} \int_{\Omega} \int_{E_W}^{E_P} \int_0^{\infty} I(E, z) \sigma_A(E, E_W) N_A e^{-z/\lambda(E)} d\Omega dEdz$$

(eq. II.7)

, onde:

I = densidade do fluxo de excitação

σ_A = seção de choque de excitação

$\gamma_{A(WXY)}$ = probabilidade de relaxação por emissão Auger

N_A = densidade populacional do elemento A na superfície

$e^{-z/\lambda(E)}$ = probabilidade do elétron Auger escapar do sólido

Foi considerada uma distribuição homogênea do elemento A na superfície da amostra (plano XY).

Supondo a homogeneidade também na direção z e separando a densidade do fluxo de excitação em duas componentes:

$$I(E, Z) = I_P + I_R(E, Z) \quad (\text{eq. II.8})$$

, onde I_R é o fluxo excitador formado pelos elétrons primários retroespalhados, podemos simplificar a equação para a intensidade $I_{A(WXY)}$ (eq. II.7) e obtemos:

$$I_{A(WXY)} = I_P T(E_A) N_A \gamma_{A(WXY)} \sigma_A(E_P, E_W) \lambda \cos \theta (1 + R_B) \quad (\text{eq. II.9})$$

, onde T é a transmissibilidade do analisador e R_B é o fator de retroespalhamento (backscattering), que depende da matriz M , na qual os átomos A estão alojados, e do ângulo de incidência dos elétrons em relação à normal. A eq. II.9 nos mostra que é possível relacionar a intensidade do pico Auger de um elemento com a sua concentração na superfície analisada.

Uma análise de superfície quantitativa por Espectroscopia de elétrons Auger (AES) requer uma série de operações que tipicamente incluem : ajuste do equipamento, posicionamento da amostra, aquisição de dados, manipulação dos dados e análise dos dados.

Na manipulação dos dados para uma análise quantitativa é necessário relacionar a corrente Auger de um elemento à densidade populacional deste elemento na superfície analisada. Para obter esta relação, ou partimos de equações de primeiros princípios (eq.II.9) e medimos todos os parâmetros absolutamente, ou utilizamos amostras-padrão, ou invocamos o uso de fatores sensibilidade para os elementos contidos num material homogêneo. Na prática, o acúmulo de incertezas envolvidas no cálculo da eq.

II.9 se mostra não-atraente.

Se partimos para a utilização de amostras-padrão, a razão entre a densidade N_A e a densidade N_{A_S} (eq.II.9) conhecida, será dada por:

$$\frac{N_A}{N_{A_S}} = \frac{I_A}{I_{A_S}} \left(\frac{\lambda_S}{\lambda} \right) \left[\frac{1 + R_{B_S}}{1 + R_B} \right] \quad (\text{eq. II.10})$$

Este método apresenta a vantagem de não requerer o conhecimento dos valores de σ_A e de γ_A , quando as amostras-padrão são similares àquelas em estudo. Neste caso, também é necessário que as análises sejam feitas nas mesmas condições. Quando não existe similaridade deve-se levar em conta a seção de choque e o retroespalhamento. Escrevendo a eq. II-10 de outra forma, temos:

$$\frac{N_A}{N_{A_S}} = F_{AB} \frac{I_A}{I_{A_S}} \quad (\text{eq. II.11})$$

, onde F é o fator de matriz de elétrons AUGER; F_{AB} depende dos fatores de retroespalhamento (R_B), da profundidade de escape dos elétrons Auger e das massas atômicas dos elementos envolvidos. Muitos cálculos de composição encontrados na literatura, utilizam equações similares à escrita acima assumindo F_{AB} igual a unidade. As correções de retroespalhamento, cuja obtenção envolve cálculos computacionais de Monte Carlo, não causam erros sérios para materiais homogêneos. As incertezas mais significativas aparecem da determinação da profundidade de escape, podendo chegar a desvios de 35% conforme às previsões de Seah and Dench [11].

Uma forma mais usual de escrever a eq. II.11 em que relacionamos a intensidade do sinal I_A com a concentração de A no sólido (C_A), constituído por n elementos, é:

$$C_A = \frac{I_A / S_A}{\sum_{i=1}^n I_i / S_i} \quad (\text{eq. II.12})$$

, onde a soma é sobre todos os constituintes do sólido, e definimos um fator de sensibilidade AUGER, S, que engloba todas as incógnitas do fator de matriz.

Os valores de S são fornecidos por algumas tabelas ou podem ser calculados. A maioria das tabelas de fatores de sensibilidade [12] são para espectros tomados na forma diferencial. Porém, divergências entre estes fatores de diferentes fontes, indicam uma incerteza média de até 50%.

No caso de elementos em que não se sabe os fatores de sensibilidade, estes podem ser calculados a partir da intensidade do pico de uma amostra onde a composição do elemento é conhecida. Novamente é necessário que o padrão seja similar à amostra em estudo.

Como AES oferece grande precisão no que diz respeito à comparação entre amostras, neste trabalho usamos fatores de sensibilidade medidos no próprio aparelho, com os quais obtivemos bons resultados na quantificação. A determinação de um valor para indicar a incerteza de uma análise de superfície por AES é muito difícil, mas em geral, afirma-se que as concentrações

de metais de transição em ligas podem ser obtidos dentro de um desvio padrão de 5% ; desde que sejam utilizados padrões medidos no mesmo equipamento. Neste trabalho foram tomadas amostras-padrão de composição conhecida, uma de InP e outra de $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$. Partindo das intensidades dos picos Auger obtidos, foram calculados os fatores de sensibilidade para cada um dos elementos envolvidos. Mediu-se também uma amostra de Ag para que pudéssemos relacionar nossos fatores com os da literatura.

II 2.e - O PROCESSO DE EROSAO IONICA :

Um íon energético que incide num sólido ou é retroespalhado por um átomo da superfície (evento pouco provável), ou penetra no sólido e transfere sua energia para a rede atômica através de uma série de colisões. O fenômeno da erosão iônica ocorre quando os átomos atingidos, que estão próximos ou na superfície, adquirem a energia necessária para escapar do sólido. Os átomos arrancados partem da superfície no estado neutro excitado ou ionizado. A profundidade de escape das partículas espalhadas pode ser maior que 20 \AA , e depende fortemente das características da colisão em cascata, produzida no sólido pelo íon incidente (fig. II.11).

As características da colisão são regidas por muitos parâmetros, principalmente, a energia do íon primário, sua massa atômica e o ângulo de incidência sobre a superfície. Se controlarmos alguns destes parâmetros podemos minimizar o número de colisões, a taxa de erosão, e conseqüentemente os efeitos indesejáveis inerentes à erosão iônica. Dentre estes efeitos

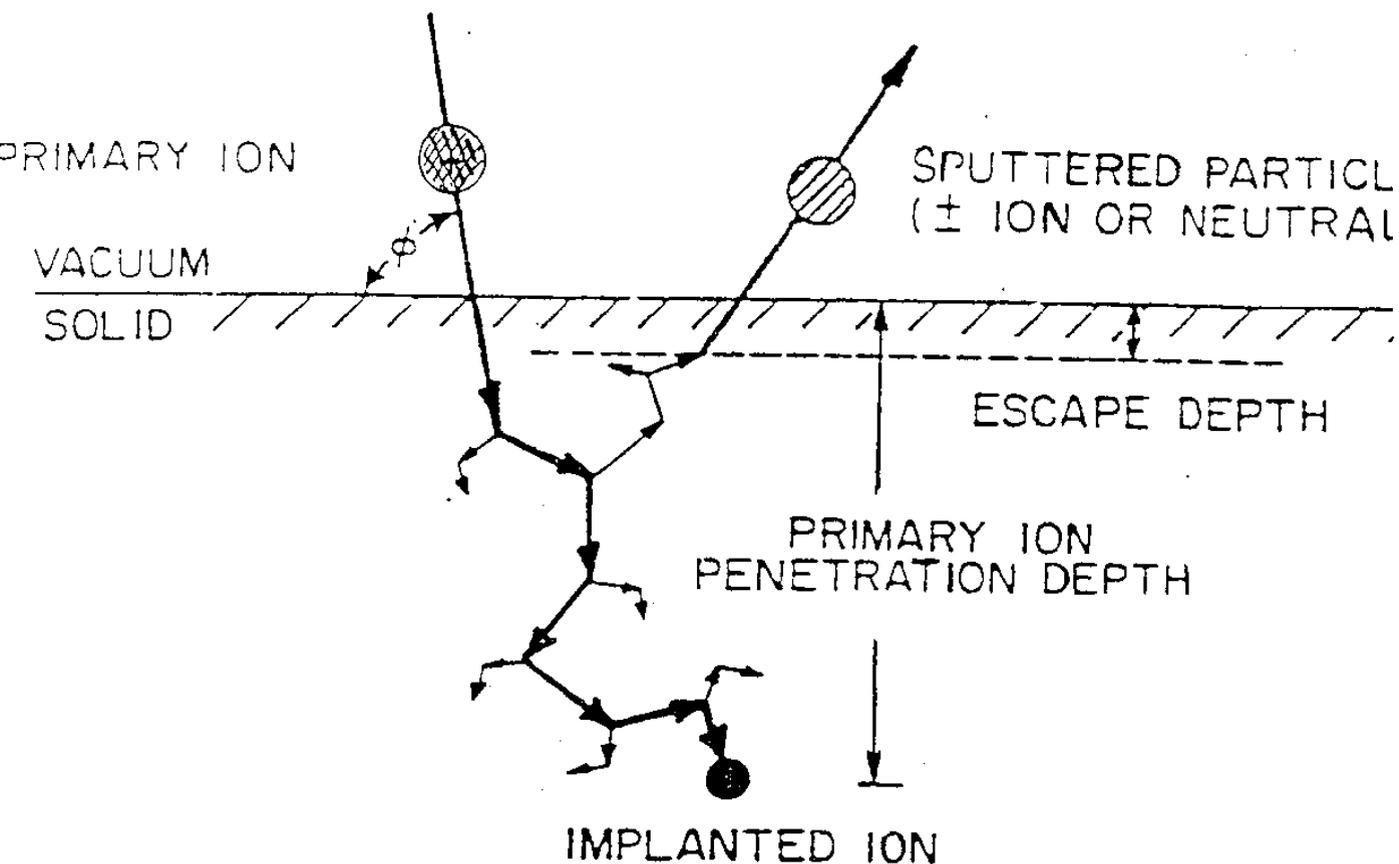


FIGURA II.11 -

Superfície de um sólido durante a erosão iônica [2].

podemos destacar a mixagem, produzida pela série de colisões em cascata, e a erosão preferencial. Estes efeitos contribuem para a perda de resolução com a profundidade, quando a erosão iônica é

associada ao AES na obtenção de perfis composicionais.

Discutiremos mais tarde os procedimentos tomados com o objetivo de otimizar o processo de medida dos perfis em profundidade, para a análise das amostras envolvidas neste trabalho.

II 2.f - PERFILAMENTO EM PROFUNDIDADE (depth profiling):

O objetivo de uma análise quantitativa em relação à profundidade é obter a concentração local do elemento i em função da profundidade na amostra - $C_i = f(z)$. Entretanto, a informação direta que obtemos de um experimento de perfilamento é intensidade de um sinal I_i (a corrente de elétrons em AES e XPS ou corrente de íons em SIMS e ISS) versus o tempo de erosão t ($I_i = f(t)$) (fig.II.12).

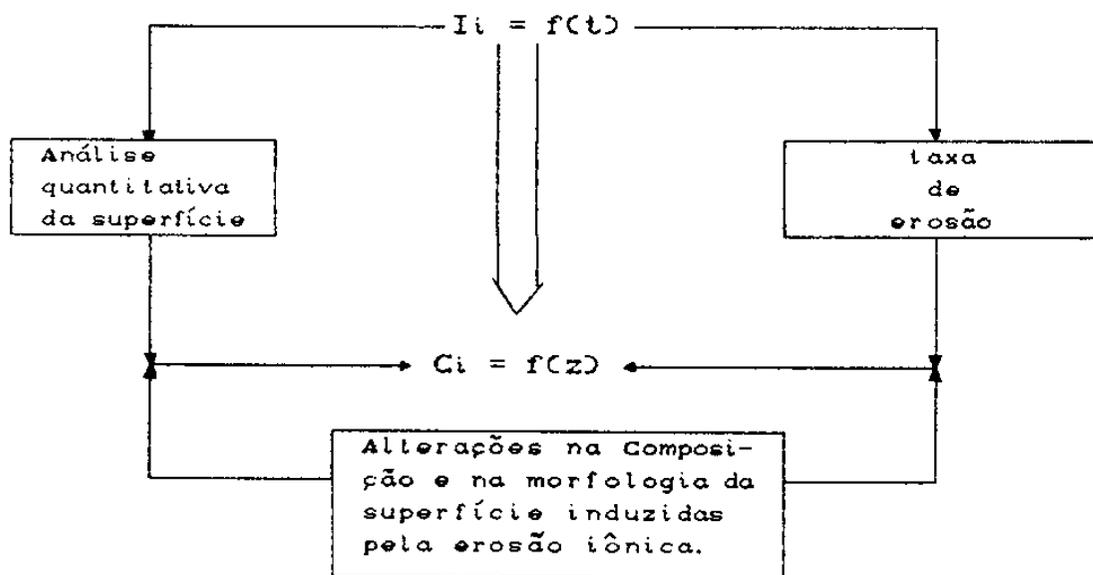


FIGURA II.12 -

Princípios do perfilamento em profundidade: conversão de um perfilamento médio $I = f(t)$ para um perfilamento em profundidade da concentração $C = f(z)$.

A combinação da sensibilidade superficial inerente à técnica AES com a erosão iônica, pode ser utilizada para verificar a variação das concentrações dos elementos com a profundidade em filmes finos. O feixe de íons forma uma cratera que é muito larga em comparação com o diâmetro do feixe de elétrons primários. O perfilamento em profundidade consiste em se analisar, intermitentemente com o bombardeamento de íons, a composição no fundo da cratera (fig.II.13)

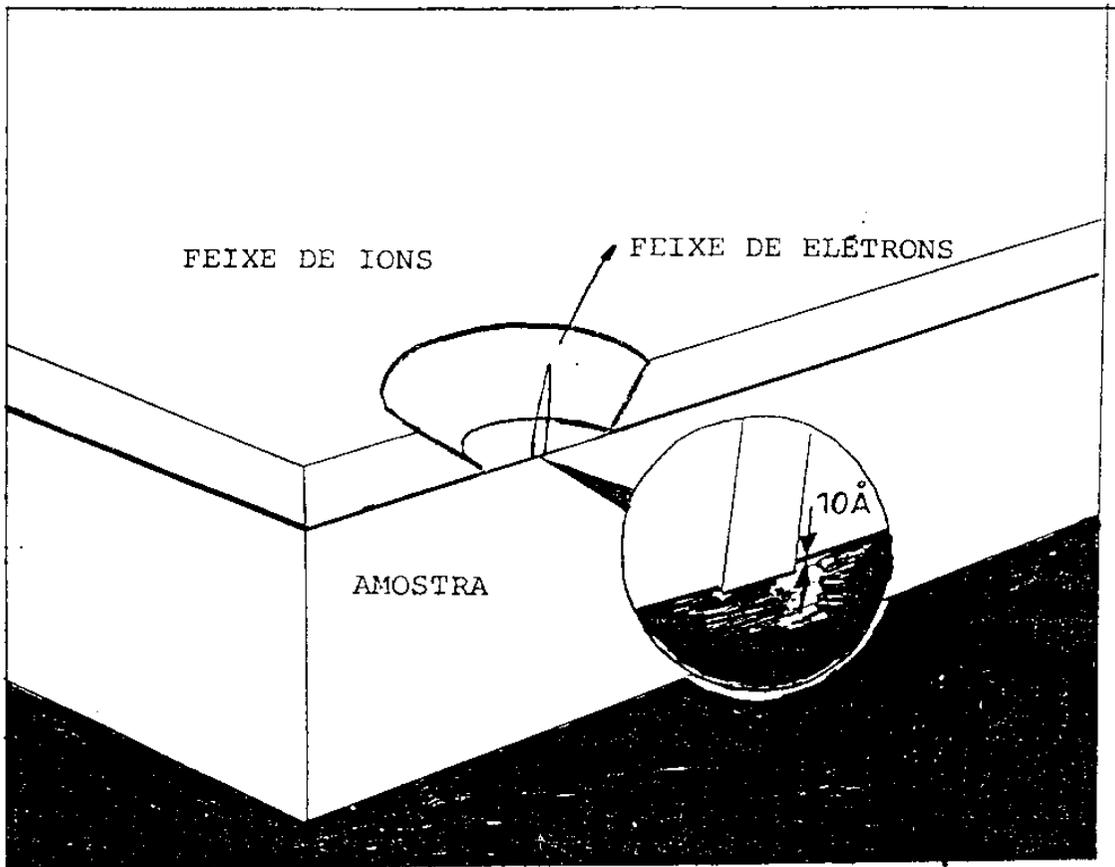


FIGURA II.13 -

Ilustração da erosão iônica e AES quando usados simultaneamente no perfilamento de filmes finos.

Então a partir de cada espectro $\frac{\partial NCE}{\partial E}$ obtido em diferentes pontos dentro da amostra, mede-se a intensidade pico à pico correspondente aos elementos que se deseja estudar. Com estes dados juntamente com o tempo de erosão correspondente à cada ponto, e os fatores de sensibilidade para os elementos envolvidos, obtem-se o gráfico COMPOSIÇÃO x TEMPO DE EROSAO. Este gráfico possibilita a visualização do comportamento dos elementos com a profundidade na transição entre camadas de diferentes composições em uma amostra (perfilamento em profundidade da composição). Um esquema representando este processo é mostrado na figura II.14 abaixo.

Em muitas experiências de perfilamento da composição, feitas em amostras com interfaces muito abruptas, foi observado que o perfil medido pode ser aproximado por uma função erro [13,14]. Ele fornece uma função Gaussiana, $g(z-z')$, a qual é definida por um único parâmetro : o desvio padrão σ . A definição mais comum para a resolução em profundidade é $\Delta z = 2\sigma$, que corresponde a diferença das coordenadas z quando a concentração varia entre 84% e 16%. A definição da resolução em profundidade é mostrada na figura II.15, juntamente com outras definições comumente usadas. Ao longo deste trabalho, adotamos a definição de $\Delta z = 2\sigma$ para avaliação das interfaces analisadas.

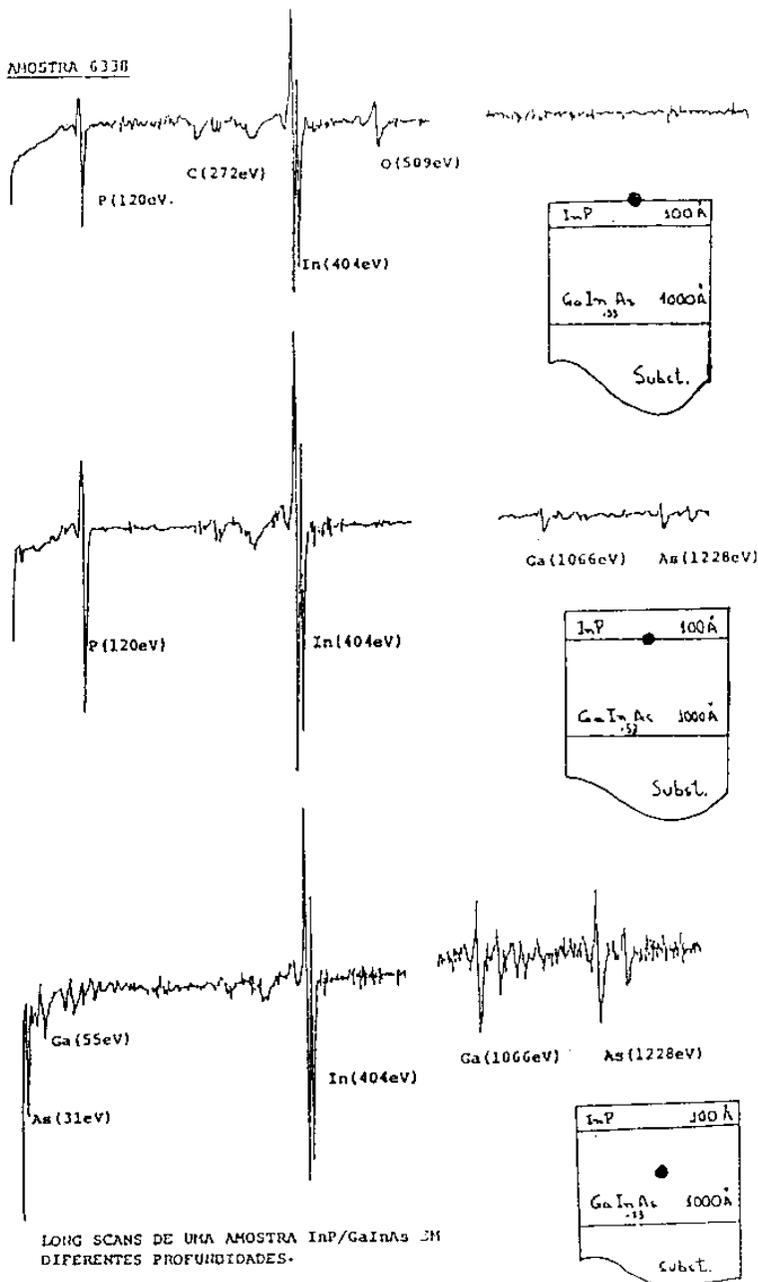


FIGURA II.14 -

Seqüência de espectros AUGER em diferentes pontos de uma amostra.

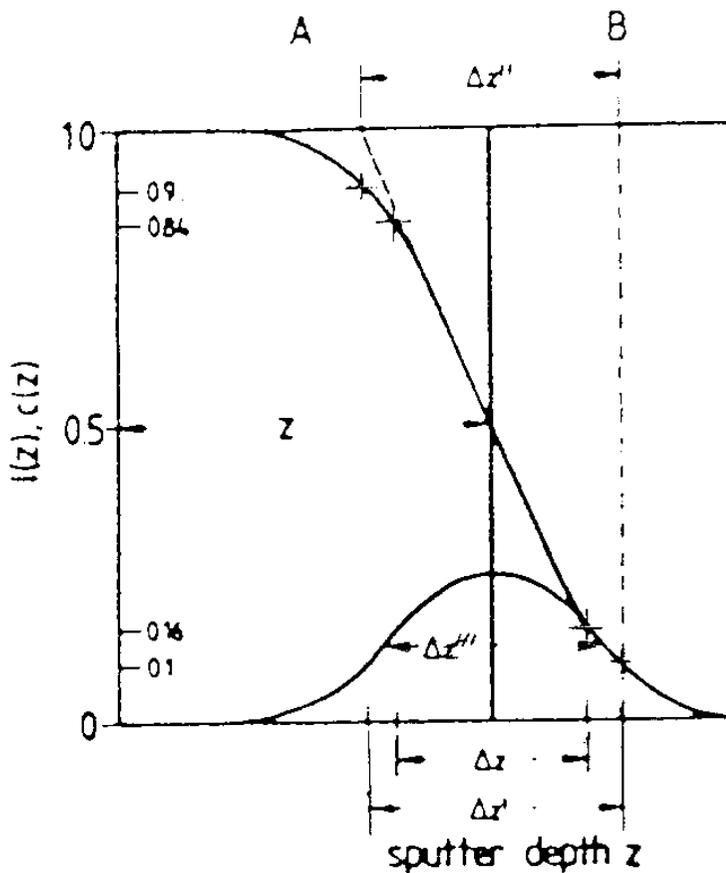


FIGURA II.15 -

Determinação da resolução em profundidade Δz para a aproximação da função Gaussiana: perfil ideal (degrau), $\Delta z = 2\sigma$ (0,84 a 0,16), $\Delta z' = 2,564\sigma$ (0,9 a 0,1), $\Delta z'' = 2,307\sigma$ e $\Delta z''' = 2,355\sigma$ (FWHM da função resolução) [15].

II 2.g - SIMULAÇÃO DE UMA ANÁLISE "DEPTH PROFILING":

Como foi discutido anteriormente (seq. II. 2.c), temos que a intensidade dos picos Auger decaem exponencialmente com a profundidade dos átomos que lhe dão origem.

$$I_A = I_{A_0} \exp \left[\frac{-z}{\lambda \cos \theta} \right] \quad (\text{eq. II.13})$$

, onde I_{A_0} é a intensidade de elétrons Auger (IA) para $Z = 0$

Para verificar como o caminho livre médio do elétron Auger, λ , influencia numa experiência de perfilamento em profundidade, consideremos uma experiência hipotética em que retiramos camadas sucessivas da superfície da amostra e fazemos a Análise Auger em cada ponto dentro da amostra. Nesta experiência estamos desconsiderando os efeitos da erosão iônica.

A amostra hipotética consiste de uma camada do elemento B colocada entre duas camadas do elemento A, $A / B / A$, onde as interfaces são perfeitamente abruptas (fig. II.16).

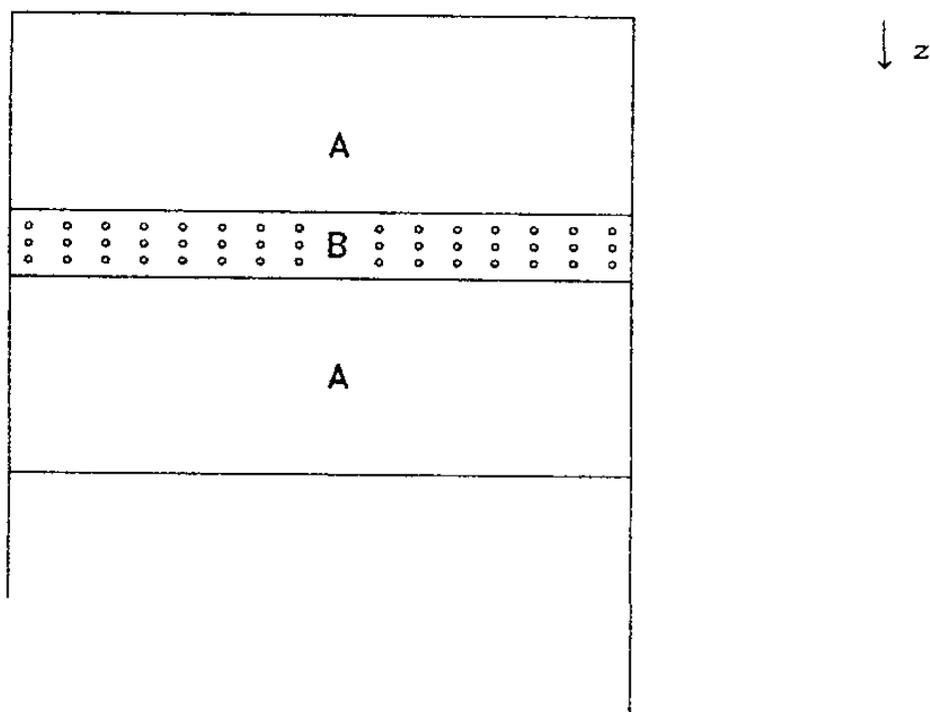


FIGURA II.16 -

Esquema da amostra usada na experiência hipotética.

Como resultado da experiência, a intensidade de elétrons Auger emitidos pelo elemento B em função da profundidade será dada por:

$$\frac{I_B}{I_{B_0}} = \exp \left[- \frac{z_1 - z}{\lambda_A} \right] - \exp \left[- \frac{z_2 - z}{\lambda_B} \right] \quad (\text{eq. II.14})$$

, onde z_1 e z_2 são as posições de início e de término da camada B no eixo Z, respectivamente.

A eq. II.14 mostra que I_B terá um valor significativo antes da interface A-B. Seu valor dependerá de λ_A e λ_B .

Como a concentração do elemento B está diretamente relacionada com o valor de I_B , podemos descrever o perfil em profundidade da composição de B a partir da eq. II.14. Isto torna possível o estudo da influência do caminho livre médio nas estruturas crescidas neste trabalho por meio de uma simulação de análise de perfilamento. Foi feito um programa de computador que faz a simulação a partir dos valores de λ e das concentrações dos elementos que compõe determinada estrutura. A simulação considera que as interfaces das estruturas são perfeitamente abruptas.

Na figura II.17 temos a simulação do perfilamento do In, usando os dados de uma estrutura GaAs/GaInAs onde as camadas do ternário (poços) possui larguras diferentes (20, 40, 70 e 100 Å). Foi considerado que a profundidade de escape do In é igual a $\lambda = 7$ Å. Notamos uma pequena variação nos valores máximos das concentrações nas camadas de GaInAs. Na figura II.18 foi utilizado um $\lambda = 20$ Å, pronunciando a diferença entre os máximos,

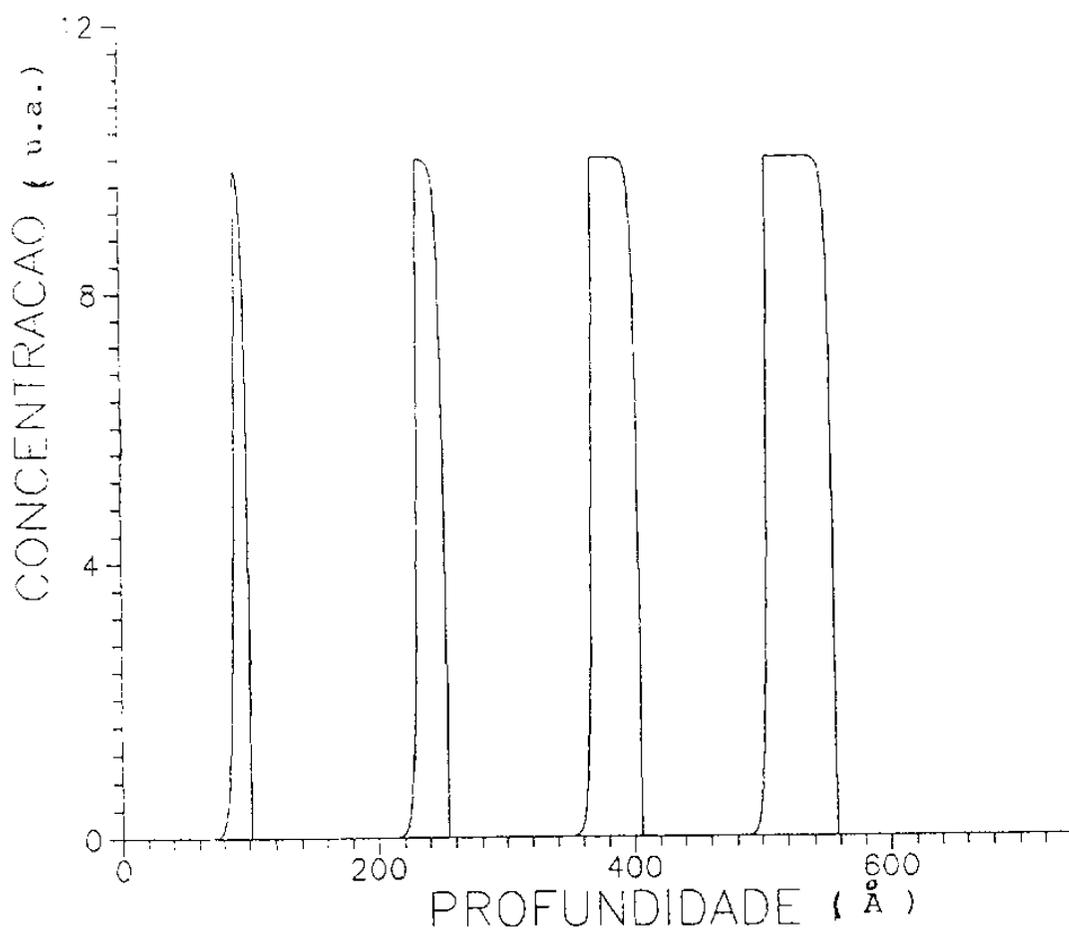


FIGURA II.17 -

Simulação do perfilamento em profundidade do In para uma estrutura GaAs/GaInAs (20,40,70,100 Å): para $\lambda = 7 \text{ \AA}$.

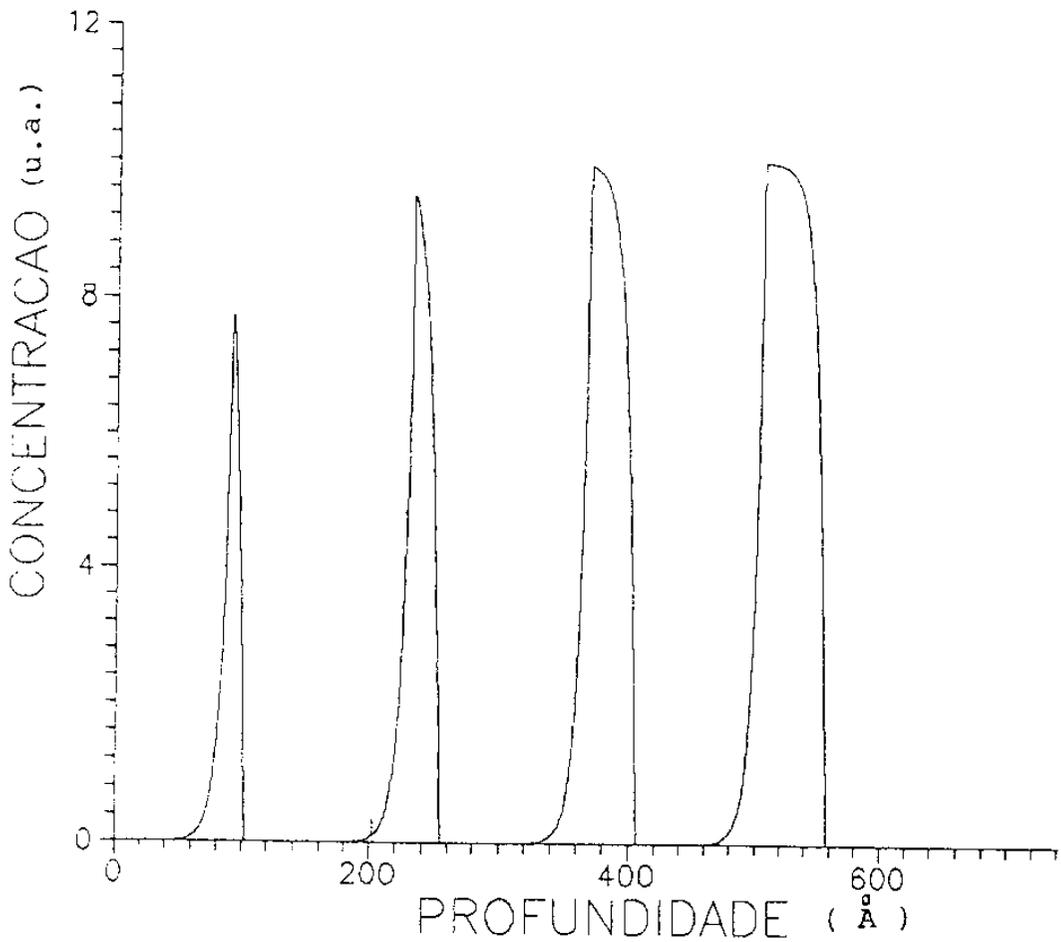


FIGURA II.18 -

Simulação do perfilamento em profundidade do In para $\lambda = 20 \text{ \AA}$.

e desaparecendo com os patamares que apareciam anteriormente nos poços mais largos. Uma heteroestrutura igual a desta simulação será analisada no capítulo V, poderemos assim compara-la com o resultado experimental obtido.

REFERÊNCIAS:

- [1] - Chemistry in Two Dimensions Surfaces
Autor: Gabor A. Somorjai; Editor: Cornell University Press.
- [2] - Methods of Surface Analysis
Autor: A.W. Czanderna; Editor.
- [3] - P. Auger, J. Phys. Radium, 6 (1925) 205
- [4] - J. J. Lander, Phys. Rev.; 91 (1953) 1382.
- [5] - L. A. Harris, J. Appl. Phys., 39 (1968) 1419
- [6] - R. E. Weber and W. T. Peria, J. Appl. Phys., 38 (1967) 4355
- [7] - P. W. Palmberg, G. K. Bohn and J. C. Tracy, Appl. Phys. Lett.
15 (1969) 254.
- [8] - P. W. Palmberg, J. Vac. Sci. Technol., 9 (1972) 160
- [9] - M. F. Chung and L. H. Jenkins, Surf. Sci., 22 (1970) 479
- [10] - P. W. Palmberg, Anal. Chem., 45 (1973) 549A
- [11] - C. J. Powell and M. P. Seah, J. Vac. Sci. Technol. A8(2)
(1990) 735
- [12] - Handbook of Auger Electron Spectroscopy
Physical Electronics Industries.
- [13] - S. Hofmann Surf. Interf. Anal 29(4) (1980) 148
- [14] - R. J. Madix, Surf. Sci. 89 (1979) 540
- [15] - Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron
Spectroscopy . Autores: D. Briggs and M. P. Seah (Editores)

III - CRESCIMENTOS E ANÁLISES

Neste capítulo abordamos, primeiramente, o trabalho feito para obter as melhores condições de análise numa experiência de perfilamento da composição com a profundidade. Em seguida partimos para a otimização do sistema MOCVD, objetivando o crescimento das estruturas GaInAs/InP. As amostras crescidas são analisadas para avaliação das interfaces e da composição da liga.

A fim de solucionar os problemas apresentados nos resultados, é feita uma nova otimização do sistema de crescimento, modificando-se a admissão dos gases e a geometria do reator. São mostradas as análises das amostras crescidas neste novo reator.

III.1 - DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE ANÁLISE :

III 1.a - INTRODUÇÃO :

A Espectroscopia de elétrons Auger associada à erosão iônica foi empregada neste trabalho para o estudo de interfaces em estruturas de semicondutores, ou seja, para obter o perfil composicional ao longo da espessura das amostras. Neste capítulo discutiremos os estudos que foram feitos para a determinação das melhores condições de análise, necessárias para que os perfis composicionais obtidos fossem o mais próximos da realidade das amostras.

Apesar do grande poder da técnica empregada, existem muitas limitações que devem ser consideradas ao se observar este tipo de experimento. Em primeiro lugar, há o efeito de alargamento aparente das interfaces pelo fato do elemento amostrador possuir um caminho livre médio de pelo menos 5 \AA [1], e para a maioria dos casos entre 5 e 15 \AA . Ou seja, a amostragem é integrada ao longo de uma camada desta espessura (eq. II.13).

Em segundo lugar, deve se considerar os efeitos inerentes à erosão iônica, dentre os quais destacamos: mixagem por choques e a erosão preferencial.

Numa erosão iônica faz-se incidir íons energéticos contra a superfície em estudo a fim de retirar seus átomos mais externos. O tipo de interação átomo-superfície dependerá, entre outras coisas, da energia e do ângulo de incidência do feixe iônico. Com altas energias e direções próximas à normal, os íons penetrarão profundamente no sólido criando uma camada na superfície da amostra com uma composição diferente do restante do sólido (chamamos "camada modificada") [2]. A interação neste caso é caracterizada por uma série de choques em cascata (mixagem por choque).

Quando se tem íons com baixas energias, menores que 1 KeV, estes transferem sua energia principalmente aos átomos superficiais, especialmente se o ângulo entre o feixe iônico e a superfície for pequeno. Desta forma os efeitos tipo "knock on" ou "cascade mixing" são minimizados. Porém, em estudos de estruturas de GaAs/GaAlAs, foi mostrado que quando se utiliza íons de Ar com energias acima de 0.5 KeV a espessura da camada modificada é

proporcional a raiz quadrada da energia dos íons [3] (fig. III.1).

A taxa de erosão para um material depende da taxa de perda de energia do íon incidente, da transferência de energia de átomo para átomo e da energia de ligação dos átomos das camadas mais externas do sólido. Consequentemente, as taxas de erosão para materiais diferentes varia muito, como mostra a figura III.2. A erosão preferencial acontece quando os átomos da superfície tem energia de ligação diferentes. Assim, o bombardeamento dos íons retira mais facilmente os átomos menos ligados, levando a um aparente enriquecimento do elemento mais ligado [4]. Talvez o mais grave seja a formação de "cones", em razão do sombreamento por ilhas de material retiradas com taxa muito menor que aquela com que a matriz é retirada [5]. Este efeito é mais difícil de corrigir, uma vez que os elétrons Auger são recolhidos sobre uma área bem maior que as rugosidades tipo "cones". Uma solução para reduzir estas rugosidades seria o emprego da rotação da amostra durante a erosão iônica [6].

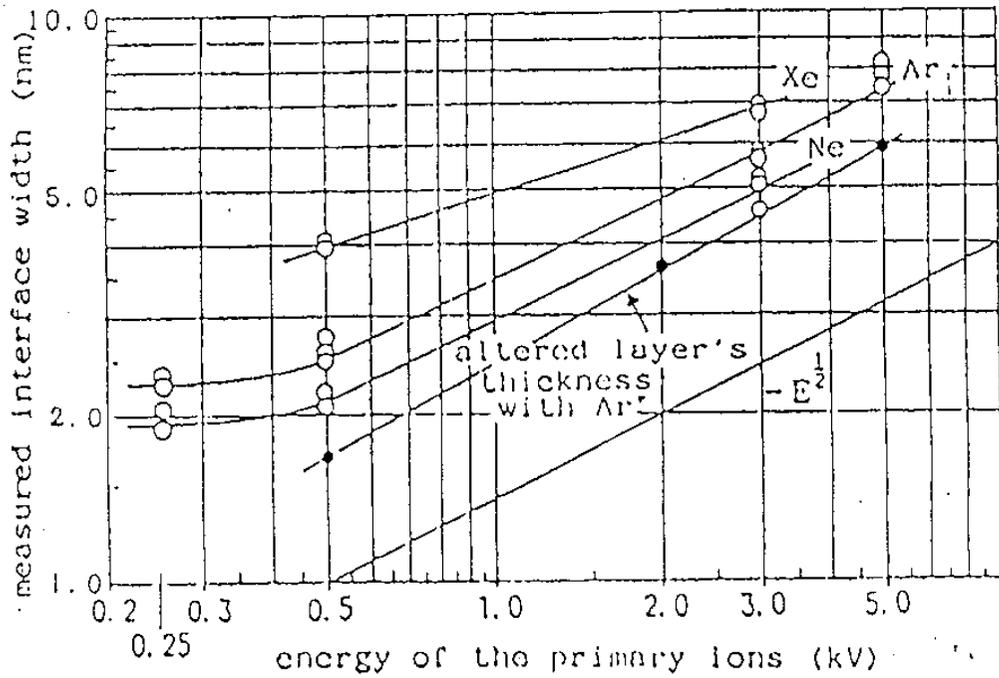


FIGURA III.1 -

Dependência da largura da interface, medida numa estrutura $\text{GaAlAs}/\text{Ga}_{0.07}\text{Al}_{0.03}\text{As}$, em função dos íons incidentes (Xe^+ , Ar^+ e Ne^+). Os pontos cheios representam um cálculo para a espessura da camada modificada em função da energia de íons de Ar [3].

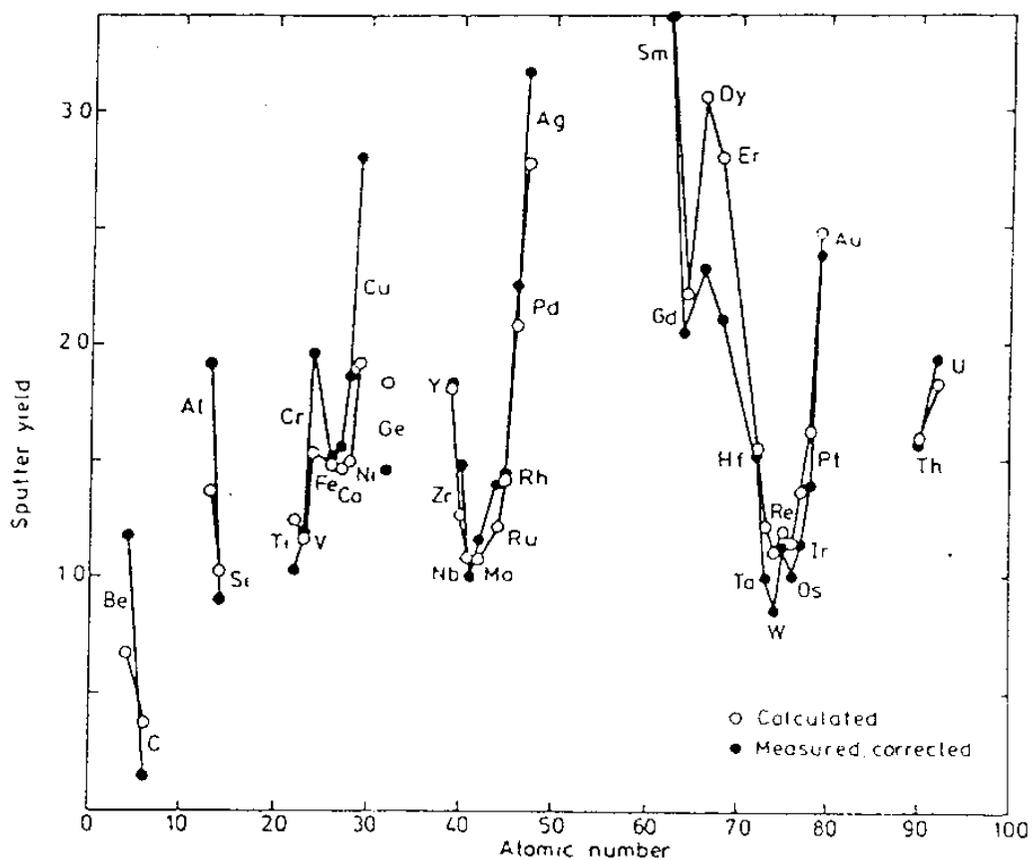


FIGURA III.2 -

Comparação entre as taxas de erosão calculadas para elementos puros (o) e dados experimentais (●) [14,4].

Assim, quando a erosão iônica é associada ao AES, todos os efeitos citados contribuem para a perda da resolução em profundidade na obtenção dos perfis, conforme mostra a figura III.3.

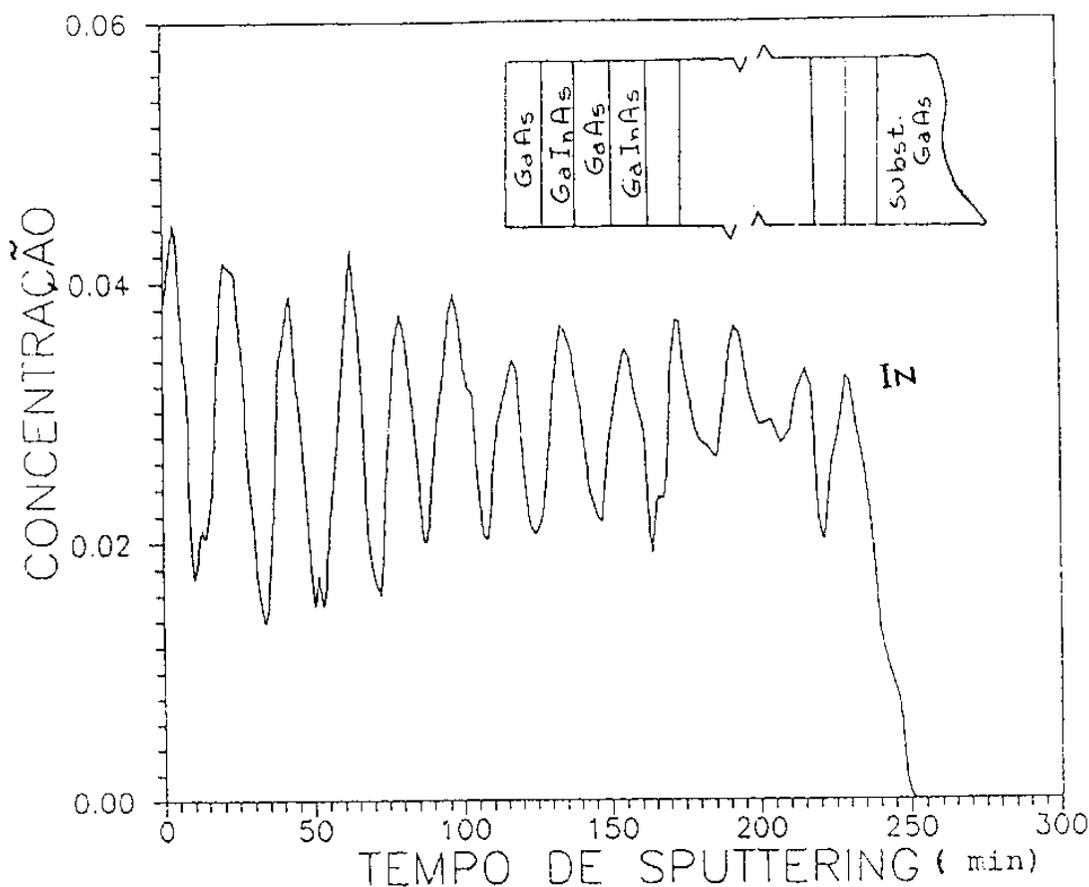


FIGURA III.3 -

Perfil em profundidade do In para a estrutura GaAs/GaIn_{0.19}As esquematizada no canto superior direito. Vemos que as variações entre os máximos e os mínimos da curva decrescem com a profundidade (perda da resolução).

III 1.b - ESTUDO DO EFEITO DA EROSIÃO IÔNICA NO

PERFILAMENTO DE ESTRUTURAS GaAs/Ga_{1-x}In_xAs [9]:

Nesta seção estudaremos o efeito da variação da energia e do ângulo de incidência dos íons sobre a resolução do perfilamento em profundidade.

Foi usado como padrão uma amostra (H37) [7] contendo uma super-rede de 20 períodos de GaAs/Ga_{1-x}In_xAs, sendo que ambas as camadas tem espessura de 50 Å (fig.III.4). Esta estrutura foi crescida por MOCVD à baixa pressão e, segundo análise por Fotoluminescência, possui interfaces bem abruptas. Foram retiradas três amostras com pequenas dimensões de uma mesma região do "wafer" a fim de garantir identidade das amostras e permitir a comparação dos resultados de cada análise.

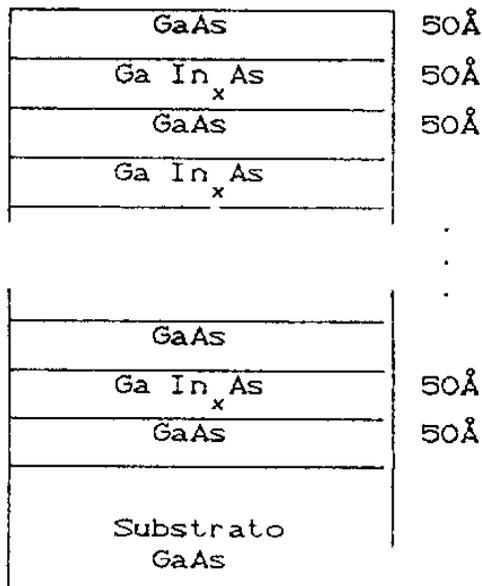


FIGURA III.4-

Esquema da amostra-padrão (x = 0.16).

O equipamento utilizado para análise Auger consiste basicamente de: câmara de ultra alto vácuo (UHV), sistema de bombardeamento, canhão de elétrons, canhão de íons (para erosão iônica), e um analisador de energia cinética dos elétrons. Na figura III.5 temos um esquema do equipamento. O porta-amostras permite a colocação de até 15 amostras no sistema. Através de um manipulador de alta precisão, que permite o movimento das direções X, Y, Z e rotação em torno do eixo Z; podemos selecionar e alinhar as amostras.

(i) Sistema de bombardeamento:

O pré-vácuo é obtido por meio de uma bomba mecânica que contém uma armadilha refrigerada a nitrogênio líquido. Em seguida, é utilizada uma bomba de criossorção de zeolite alcançando uma pressão de 10^{-3} torr, permitindo o acionamento da bomba iônica.

A bomba iônica (do tipo diodo) possui uma velocidade de bombardeamento de 500 l/seg.

Todo o equipamento é aquecido à $\cong 150^{\circ}\text{C}$ até que a pressão chegue a 10^{-7} torr, desta forma minimiza-se a quantidade de gases adsorvidas nas paredes internas do sistema.

A pressão final é de 2×10^{-10} torr, mantida pela bomba iônica e uma bomba sublimadora de Titânio.

(ii) Canhão de elétrons:

O feixe de elétrons primários utilizados para excitação das amostras são acelerados por 3 KV incidindo perpendicularmente à superfície da amostra. Estes elétrons são produzidos por emissão termoiônica de um filamento de tungstênio. A corrente do

feixe é da ordem de $1 \mu\text{A}$ possuindo um diâmetro em torno de $100 \mu\text{m}$.

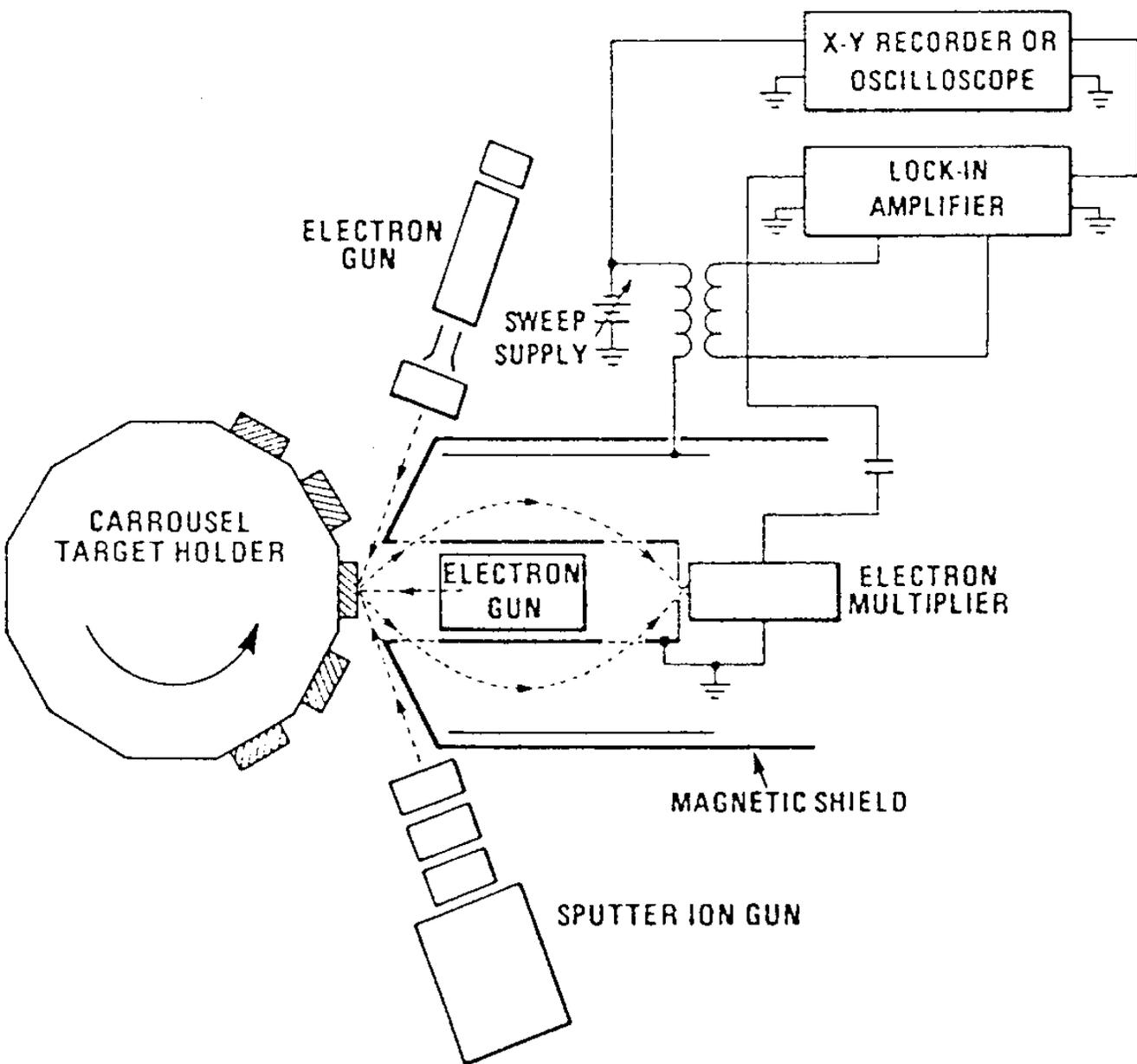


FIGURA III.5 -

Esquema do equipamento de análise Auger [8].

Varrendo o feixe de elétrons sobre a amostra podemos gerar uma imagem de sua superfície, permitindo a localização da região analisada.

(iii) Canhão de íons:

Para a erosão iônica utilizamos um canhão que acelera íons sobre a superfície da amostra com uma energia de até 2000 eV. São empregados íons de Argônio.

A introdução de Argônio de alta pureza (99,9999%) no sistema é feita após o desligamento da bomba iônica e da bomba sublimadora, até alcançar 5×10^{-5} torr (mantida durante toda a análise). O feixe de íons possui $\cong 1$ mm de diâmetro e, durante a erosão, o mesmo varre uma área de $\cong 1\text{cm}^2$ na superfície da amostra.

O canhão de íons é acionado após cada varredura do analisador de elétrons ao longo da amostra.

(iv) Analisador de energia dos elétrons:

O analisador empregado é do tipo Espelho Eletrostático Cilíndrico ou CMA ("Cylindrical Mirror Analyser"), esquematizado na figura III.6. O analisador é coaxial com o canhão de elétrons. O cilindro interno, A, de raio r_a , é mantido aterrado, enquanto que no externo, B, de raio r_b , é mantido um potencial negativo V. Variando-se o potencial V, é possível varrer um intervalo de energia dos elétrons coletados.

Os elétrons de energia E_0 e ângulo de entrada θ , provenientes da região O da amostra, entram no campo elétrico entre os cilindros A e B, descrevem uma trajetória curvilínea e são focalizadas no ponto O' sobre o eixo do analisador, onde são coletados.

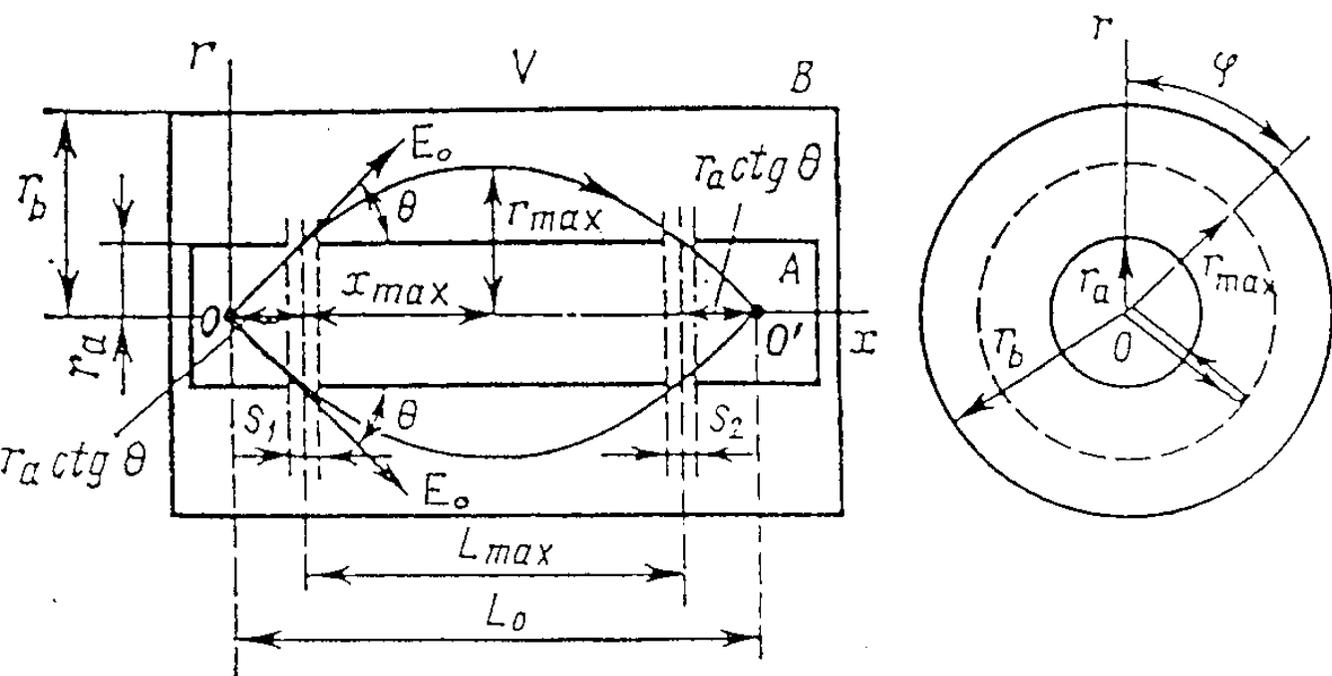
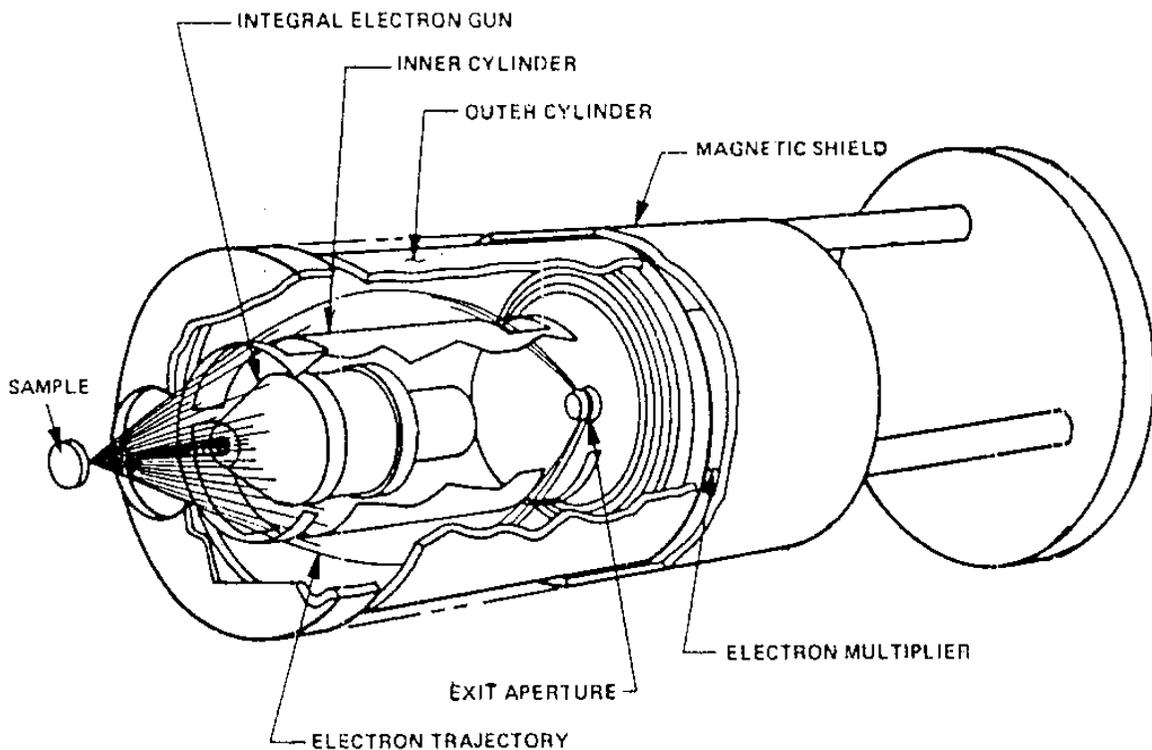


FIGURA III.6 -

Esquema do analisador de energia de elétrons CMA ("Cylindrical Mirror Analyser").

A corrente de elétrons coletados pelo analisador diferenciada para pronunciar as linhas Auger, eliminando a corrente de fundo que varia lentamente com a energia (item II 2.b). A diferenciação é feita eletronicamente, aplicando-se uma modulação ao potencial defletor do analisador e utilizando-se um amplificador "lock-in", sintonizado na frequência fundamental.

Como dito anteriormente (item III 1.a), a espessura da camada modificada cresce muito para íons com energias acima de 500 eV, conseqüentemente, teríamos o alargamento das interfaces obtidas com o emprego de íons com energias acima deste valor. Por este motivo nosso estudo concentrou-se em valores de energia mais baixos: 500 eV e 250 eV. Com isso procuramos minimizar os efeitos inerentes à erosão iônica. As amostras foram montadas no porta amostra de tal forma que o ângulo, α , entre a normal à superfície e a direção do feixe de íons fosse de 50° ou 80° .

III 1.c - RESULTADOS

Na figura III.7 apresentamos o perfil em profundidade da composição do In (energia do pico Auger em 404 eV) da amostra padrão (fig. III.4) em três situações diferentes de análise:

a - Com o ângulo de incidência dos íons em relação à normal da superfície da amostra (α) de 50° , e uma energia do feixe de íons E, igual à 500 eV.

b - Com o ângulo de incidência razante, $\alpha = 80^\circ$, e $E = 500$ eV.

c - Com $\alpha = 80^\circ$, e uma energia de íons menor, $E = 250$ eV.

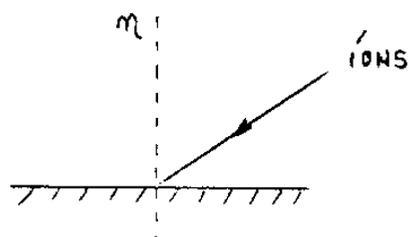
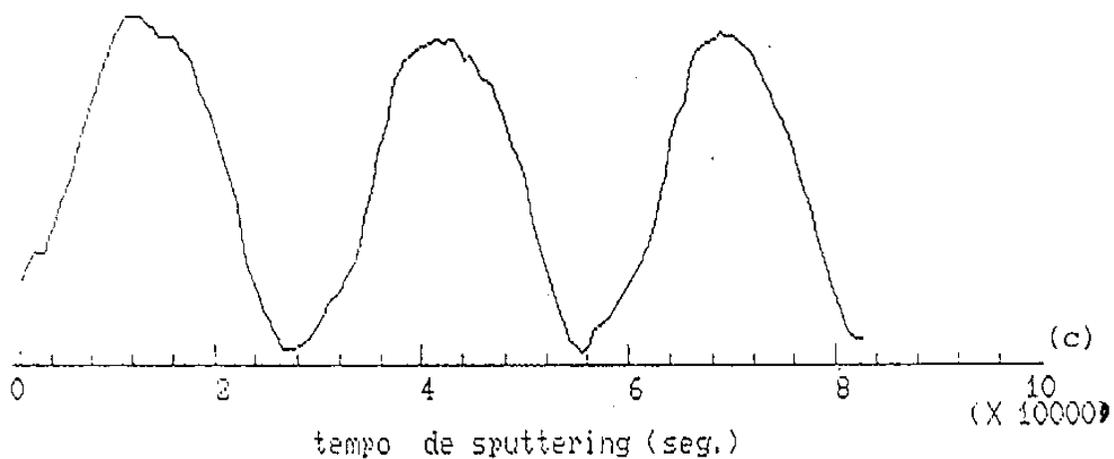
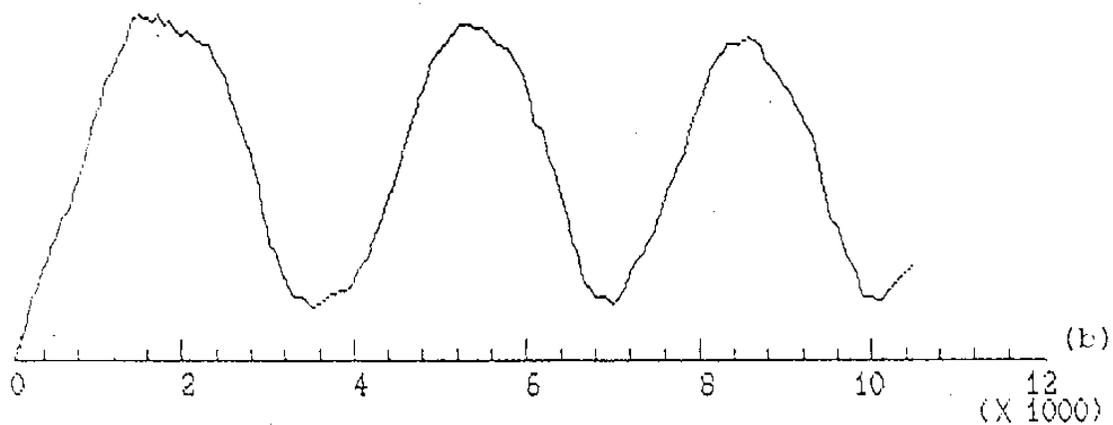
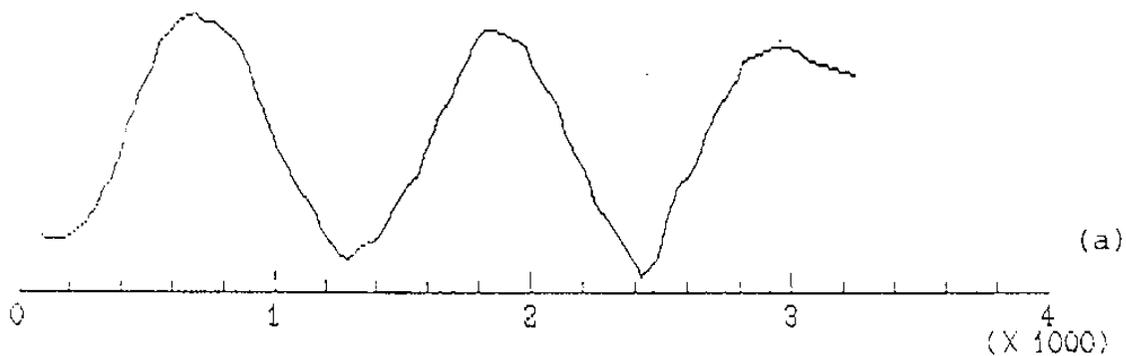


FIGURA III.7 -

Perfil em profundidade do In em três situações diferentes de análise: (a) $\alpha = 50^\circ$ e $E = 500$ eV, (b) $\alpha = 80^\circ$ e $E = 500$ eV, (c) $\alpha = 80^\circ$ e $E = 250$ eV.

	E = 500 eV $\alpha = 50^\circ$	E = 500 eV $\alpha = 80^\circ$	E = 250 eV $\alpha = 80^\circ$
interface observada	26 Å	20 Å	17 Å
taxa de erosão	6 Å/min	1,6 Å/min	0,2 Å/min

Tabela III.1 - Valores médios das interfaces observadas e as taxas de erosão, para as diferentes situações de análise.

Na tabela III.1 são mostrados os valores médios das espessuras das interfaces, e as taxas de erosão para cada caso.

A largura da interface observada é considerada como sendo o intervalo em que a concentração do In variou entre 16% e 84% de seu valor máximo (ver item II 2.f).

Pelos resultados fica claro que, neste sistema, o aumento do ângulo de incidência do feixe iônico em relação a normal à superfície da amostra e a diminuição da energia dos íons, leva a uma melhor retratação da realidade as custas de uma diminuição da taxa de erosão. Esta queda na taxa de erosão com ângulos rasantes nesta faixa de energia se deve à diminuição da densidade de íons por unidade de área, sendo um resultado compatível com o trabalho de O. Wada [10], como pode ser visto na figura III.8.

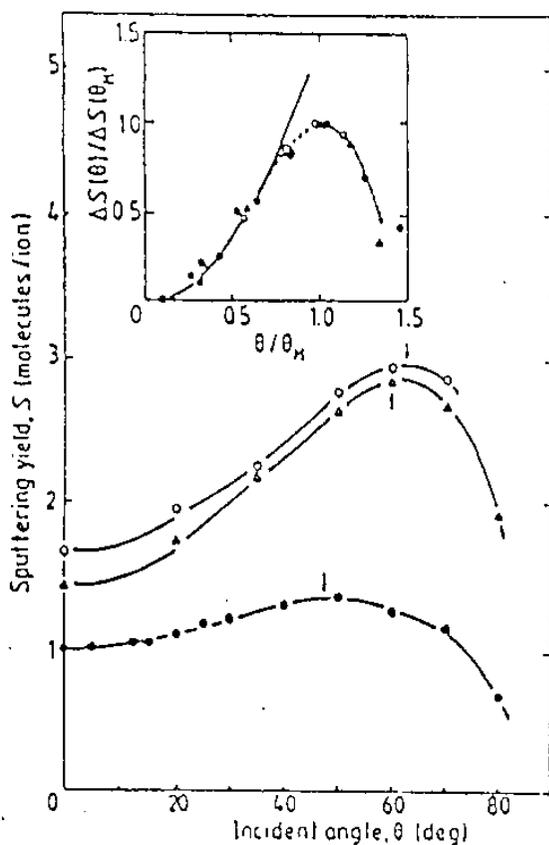


FIGURA III.8 -

Taxa de erosão do InP em função do ângulo de incidência θ para três diferentes energias:

E (eV) = (o) 1500, (Δ) 1000, (\bullet) 500. Vemos que variando θ de 50° para 80° , a taxa de erosão decresce significativamente [10].

Foi observado que a eficiência do canhão de íons diminui significativamente nas energias mais baixas (uma queda de 40% de 500 eV para 250 eV); e que a resolução obtida entre os casos "b" e "c" foram próximas. Por isso, nas análises em estruturas semicondutores deste trabalho, foram empregados os parâmetros do caso "b", isto é, $E = 500 \text{ eV}$ e $\alpha = 80^\circ$.

III 2 - ESTUDO DE INTERFACES InP/GaInAs:

III 2.a - IMPORTANCIA DO MATERIAL

Estruturas compostas por $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ tem recebido crescente atenção devido à suas propriedades tais como: alta mobilidade de portadores livres a temperatura ambiente ($\mu = 14000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [11]) e pequena largura da banda proibida; estas muito atrativas para aplicações em dispositivos, por exemplo, Transistores de Efeito de Campo (FET) e Foto-detetores de baixo ruído na faixa de 1.0 a 1.6 μm , usados em comunicações por fibras óticas.

Para se evitar as tensões nas interfaces é essencial se crescer o $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ casado em parâmetro de rede com o substrato (InP), isto ocorre quando $x = 0.47$. Este é o principal desafio enfrentado no crescimento deste material.

III 2.b - CRESCIMENTO DE ESTRUTURAS InP/GaInAs :

Nesta parte do trabalho, mostraremos as modificações que foram efetuadas no reator MOCVD, partindo de uma configuração inicial, para obtenção do ternário casado com o InP . O sistema de

crescimento epitaxial empregado neste trabalho é do tipo horizontal e opera à pressão atmosférica. No princípio foi usado a mesma geometria de reator que vinha sendo usado para obtenção de materiais do tipo GaAs, GaAlAs [12]. Esta configuração consiste de um tubo de quartzo horizontal externo (60 mm de diâmetro) que envolve um outro tubo interno, de seção transversal quadrada (40 x 40 mm), sobre o qual fica apoiado um bloco de grafite em forma de cunha (ang. 15°). Sobre este bloco colocamos o substrato de InP sobre o qual ocorre o crescimento. Empregando-se rádio frequência, o bloco de grafite (susceptor) é aquecido, e assim o substrato. O controle da temperatura é feito com auxílio de um termopar dentro do susceptor.

As fontes de Organometálicos e Hidretos possibilitam o crescimento de diferentes ligas III-V, tais como: GaAs, GaAlAs, InP, GaInAs, GaInAsP, etc... As fontes existentes no sistema são:

Organometálicos	[TMGa : trimetilgálio [$(\text{CH}_3)_3 \text{Ga}$]
		TEGa : trietilgálio [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Ga}$]
		TMIIn : trimetil-índio [$(\text{CH}_3)_3 \text{In}$]
		TMAI : trimetilalumínio [$(\text{CH}_3)_3 \text{Al}$]
]	
Hidretos	[AsH ₃ : arsina
		PH ₃ : fosfina
]	
Dopantes	[Tipo p: DEZn (dietilzinco)
		Tipo n: SiH ₄ (silana)
]	

Os cilindros de organometálicos (Borbulhadores) e o DEZn são mantidos em banhos térmicos com temperaturas controladas.

Um esquema é mostrado na figura III.9.

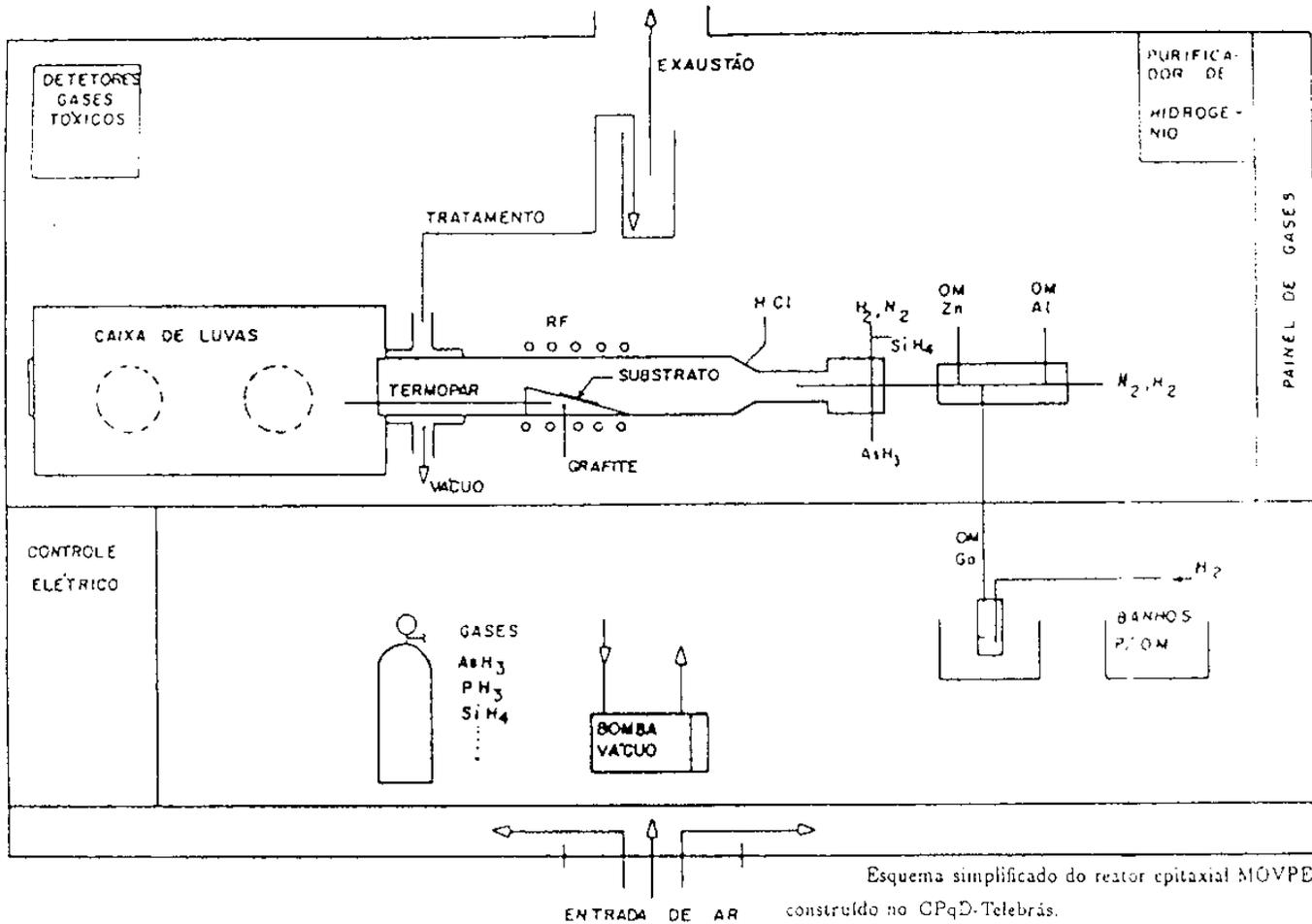


FIGURA III.9 -

Esquema simplificado do reator horizontal MOVPE a pressão atmosférica utilizado neste trabalho.

Nos primeiros crescimentos de estruturas GaInAs/InP neste reator, foram usados como fontes o TMI_n (mantido à 18°C), PH₃ (diluído em H₂), AsH₃ (pura) e TMGa (mantido à -10°C), sendo o Hidrogênio usado como gás vetor. O substrato era aquecido até a temperatura de crescimento (650 °C) em atmosfera de PH₃.

A partir desta configuração foram feitas várias tentativas modificando-se a geometria do reator, fontes, entrada dos gases, etc...

1 - Troca da PH₃ diluída por PH₃ pura:

Quando se emprega PH₃ diluída em H₂, a concentração de PH₃ varia a medida que o cilindro se esvazia. Isto não acontece com a PH₃ pura.

2 - Troca do TMGa por TEGa:

Para o crescimento do GaInAs é necessário um bom controle da quantidade de Ga que entra na formação de ligas. Quando o H₂ passa pelo borbulhador de TEGa, o gás vetor arrasta uma menor quantidade de Ga para a região de crescimento do que quando se utiliza o TMGa. Isto é devido à diferença de pressão de vapor entre os dois organometálicos. Então, os fluxos de H₂ empregados para o TEGa são maiores do que no caso do TMGa, e conseqüentemente mais fáceis de controlar.

Uma solução mais direta seria abaixar a temperatura do banho térmico do cilindro de TMGa, porém este organometálico solidifica-se em -15°C. Assim, foi feita a troca do cilindro de TMGa por um TEGa.

Análises de difração de raios-x, mostraram sempre que o sinal da camada crescida não coincidia com o sinal do substrato, indicando descasamento dos parâmetros de rede da camada crescida com substrato. Ao mesmo tempo a cristalinidade desta camada não era boa, visto que no sinal de raio-x da camada não se distinguiu os picos K_{a1} e K_{a2} .

Melhores resultados foram obtidos ao se utilizar TEGa (0° C), quando obteve-se amostras cujo casamento do parâmetro de rede ocorria apenas em uma pequena região do substrato.

3 - Mudanças na forma do susceptor:

Foram feitas várias modificações na geometria do susceptor, como por exemplo: mudanças no ângulo de inclinação, na sua forma (paralelepípedo), sua posição dentro da câmara, etc... Porém, nenhuma destas modificações possibilitaram um aumento da região de casamento.

4 - Aumento do fluxo total dos gases:

Procurou-se aumentar a velocidade dos gases reagentes sobre o substrato injetando um volume maior do gas vetor, H_2 , ou adicionando um fluxo de N_2 . Estas modificações também não aumentaram a região de casamento.

Enfim, o H_2 foi usado exclusivamente como gás vetor, sendo que o fluxo total no reator era de 5slm correspondendo uma velocidade média dos gases sobre o substrato de 5.2 cm/s .

5 - Tulipa:

Modificou-se também a maneira com que os Organometálicos entravam no reator com o uso de um cone (tulipa) de quartzo (figura III.10). Assim, os Hidretos e Organometálicos entravam em

contato somente fora do "manifold" (já no reator), evitando as reações parasitas que ocorriam antes que frente gasosa chegassem ao substrato.

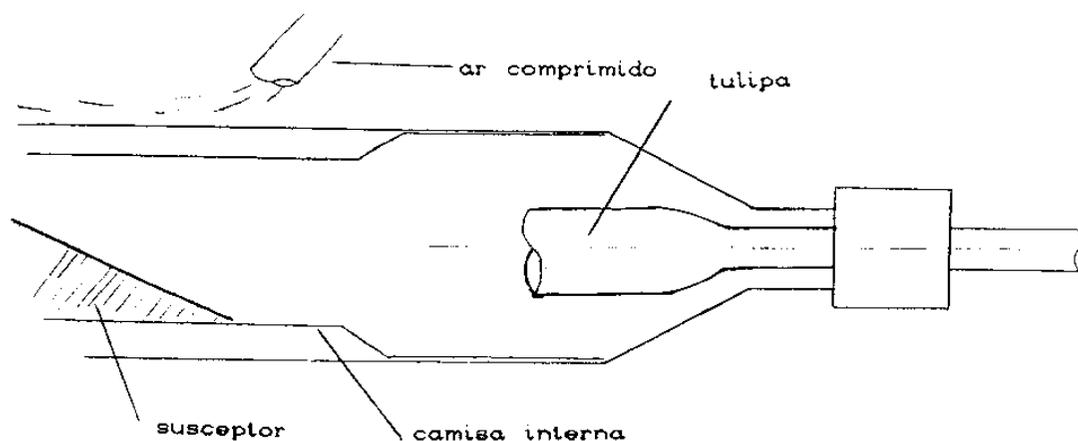


FIGURA III.10 -

Tulipa de quartzo colocada na entrada do Reator.

6 - Refrigeração externa:

Outra modificação muito importante foi o emprego da refrigeração da parte externa do reator por meio de um fluxo controlado de ar comprimido. Isto possibilitou um aumento da incorporação de In no substrato, pois reduziu-se as reações entre os gases e a parede de quartzo; reações estas caracterizadas pela formação de depósito escuro em torno do susceptor.

Feitas todas estas modificações foi possível o crescimento de amostras com maior área de região casada ($\cong 1\text{cm}^2$), em comparação com às obtidas anteriormente, apesar da amostra ainda possuir regiões distintas de composição variada.

Elas apresentavam uma queda na composição do In no sentido do fluxo de gases dentro do reator. Estas regiões eram separadas por faixas de "cross hatch", trincas superficiais causadas por tensão excessiva sobre a camada crescida. O GaInAs, na região casada da amostra, apresentou mobilidade de $56000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (77K) e densidade de portadores livres $n = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ medidos por Efeito Hall. Para o InP obtido neste sistema temos $\mu = 95000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 77 K.

III 2.c - ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DAS INTERFACES InP/GaInAs e GaInAs/InP:

O crescimento de estruturas apresenta problemas especiais quando se trata de sistemas em que um certo elemento não está presente em todas as camadas. A transição requerida entre os vários elementos deve ser feita de maneira abrupta, já que para se obter dispositivos de alta qualidade, é necessário ter interfaces bem abruptas entre as camadas de diferentes composições, além de materiais de boa qualidade ótica e elétrica.

Tanto em MBE como MOCVD, interrupções de crescimento chamamos paradas entre camadas de diferentes composições pode melhorar a qualidade das interfaces. A duração destas paradas podem ser muito diferentes dependendo da técnica de crescimento empregada: de minutos no caso de MBE [13], até frações de segundos para LPMOCVD (low pressure MOCVD) [14]. Com o objetivo de se estudar como ocorre a transição da camada de GaInAs para o InP, e vice-versa, foram crescidas uma série de amostras em que foram empregadas diferentes interrupções de crescimento nas interfaces.

A espectroscopia de elétrons AUGER associada à erosão iônica empregada neste estudo nos possibilitou avaliar a abrupticidade das interfaces.

Para diminuir a perda de resolução com a profundidade, inerente a técnica de análise empregada, procurou-se planejar uma estrutura de tal forma que a interface a ser investigada se localizasse o mais próximo possível de sua superfície.

Foram crescidas amostras que consistiam de uma camada base de InP (1000 Å) crescida sobre um substrato de InP; sobre esta base foi crescida uma camada de 100 Å de GaInAs (fig.III.11a). A estrutura inversa também foi crescida, isto é uma camada de GaInAs coberta por 100 Å de InP (fig.III.11b).

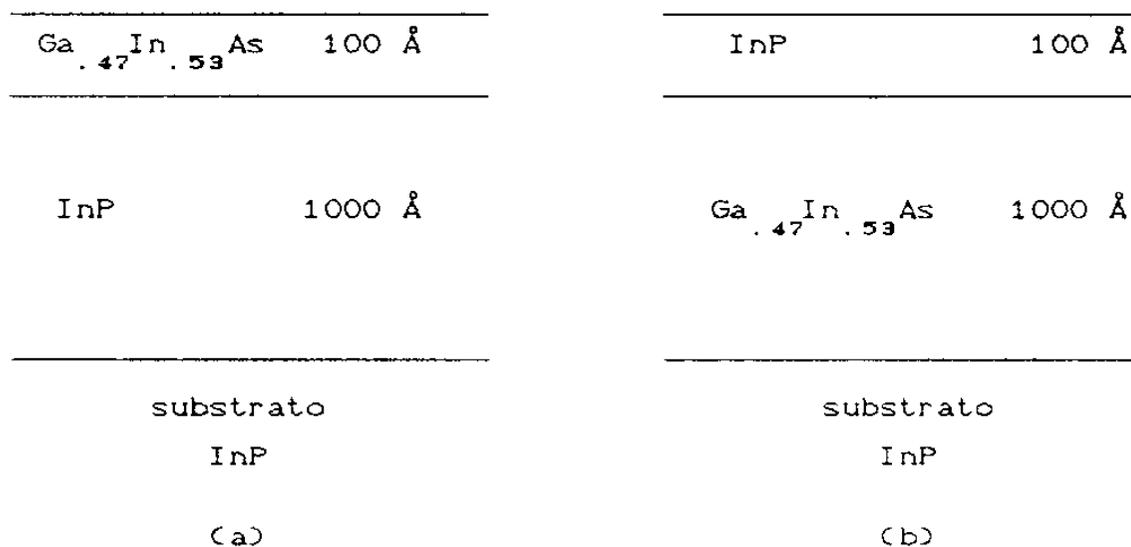


FIGURA III.11 -

Esquema das amostras empregadas no estudo de interfaces. As interfaces investigadas são próximas à superfície (100 Å).

Os tempos de crescimento das diversas camadas das estruturas, foram baseadas nas taxas de crescimento de amostras com camadas espessas ("bulk"). Os valores reais das espessuras das camadas crescidas desta forma ficaram muito próximas do valor esperado, como ficou demonstrado por medidas de Transmission Electron Microscopy (TEM) realizadas sobre estas amostras, mostrada na figura III.12.

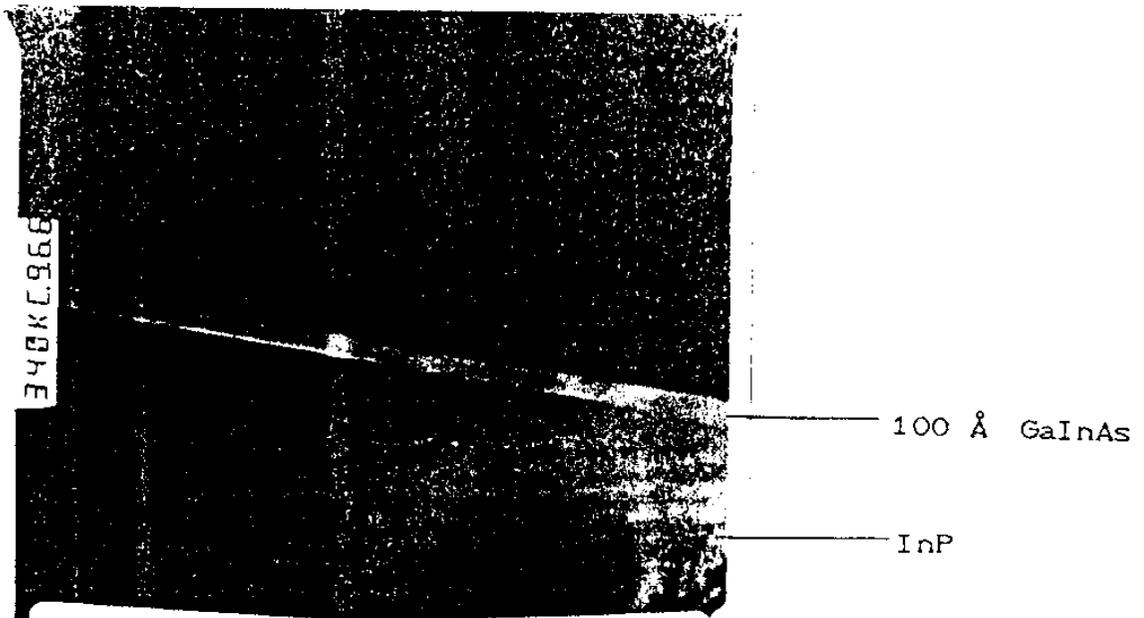


FIGURA III.12 -

Análise TEM de uma amostra com a estrutura mostrada na figura III.11a.

Utilizamos as condições de análise que foram estabelecidas no início deste capítulo.

A largura da interface obtida é em grande parte determinada pela maneira com que os gases são mudados sobre a superfície em crescimento, e pela morfologia microscópica de crescimento ("roughness"). Uma interrupção de crescimento pode atuar em ambos. Primeiramente, uma interrupção, dependendo da sua duração, diminuirá a concentração dos gases reagentes na interface antes que a nova frente gasosa chegue. Esta diminuição depende dos seguintes fatores :

(i) O tempo de trânsito da frente de gases reagentes do "manifold" até o substrato.

(ii) Tempo de residência das moléculas aprisionadas em redemoinhos e volumes mortos.

(iii) Intervalo de tempo para uma molécula atravessar a camada estagnada.

A maior dificuldade está em estabelecer o tempo de residência o qual depende do "design" do reator, geometria, velocidade dos gases, etc.

Ao mesmo tempo que a concentração dos gases residuais diminui, a rugosidade estará sendo reduzida pela acomodação dos átomos residuais deixados sobre a interface. Estes átomos, guiados pela minimização da energia superficial (superfícies lisas tem energia superficial menor), reduzem então o número de camadas incompletas existentes na superfície em crescimento (fig. III.13).

No nosso caso, a interrupção de crescimento (chamamos I.C.) consistia em interromper o fluxo dos gases reagentes

mantendo o fluxo de H_2 , antes de introduzir os novos gases correspondentes à próxima camada.

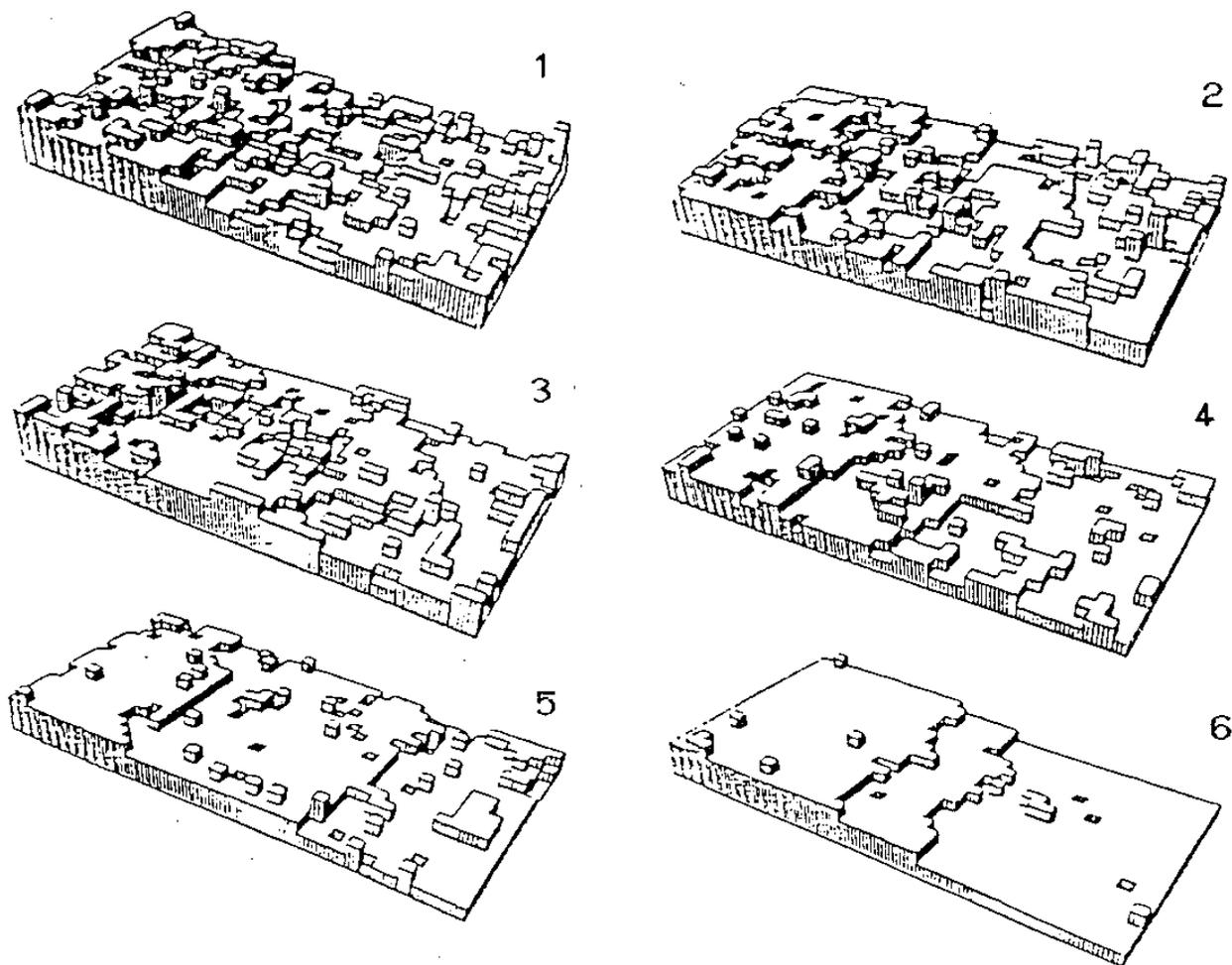


FIGURA III.13 -

Diminuição da rugosidade durante a interrupção de crescimento.

III 2.d - RESULTADOS:

A figura III.14 mostra o perfilamento de composição de duas amostras GaInAs/InP crescidas com I.C. de 0 e 30 s. Assumindo a largura da interface como a região onde a concentração de um dado elemento muda de 84% a 16% ou vice-versa (fig.II.14), temos que a I.C. mais longa produziu a interface mais abrupta.

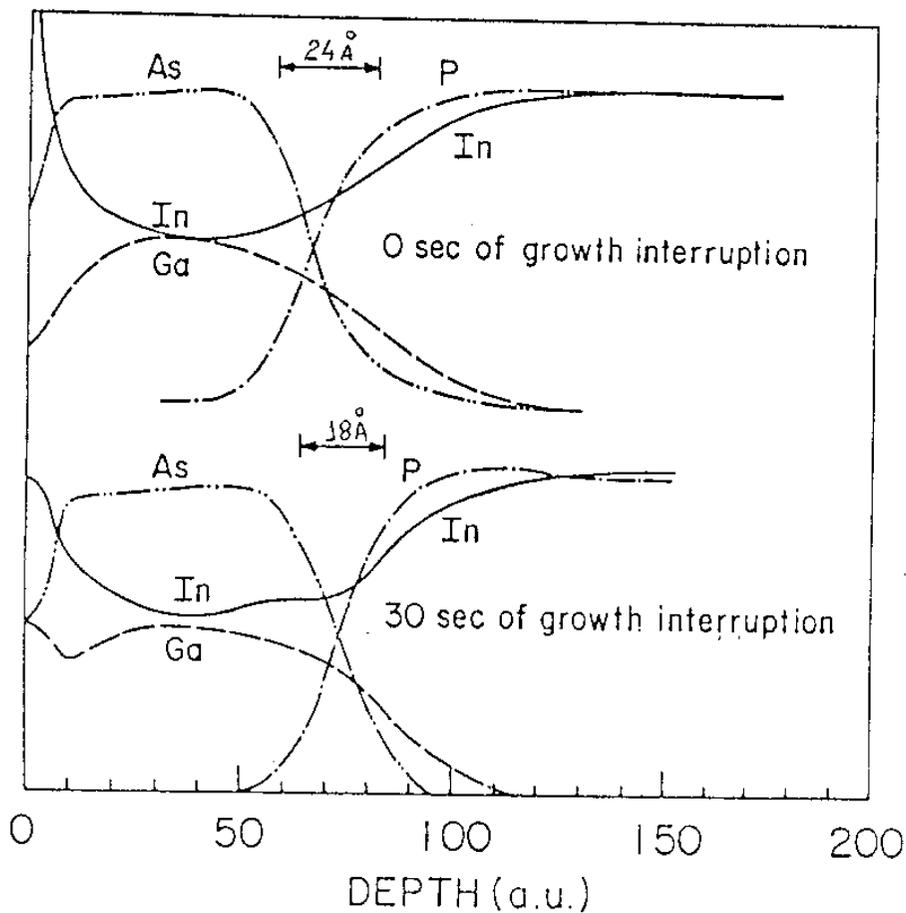


FIGURA III.14 -

Perfilamento de duas amostras do tipo GaInAs/InP crescidas com interrupção de crescimento de 0 e 30s na interface [15].

A figura III.15 mostra a superposição de três perfis de composição de In, correspondentes a amostras InP/GaInAs com I.C. de 0, 15 e 30 s, respectivamente. Como antes, temos uma redução da largura da interface com interrupções mais longas, de 35 Å para 14 Å. O último valor está muito próximo da resolução máxima esperada para a técnica Auger/sputtering [16] indicando, provavelmente, uma interface real de espessura menor que a medida. Esta resolução é limitada pela rugosidade da superfície erodida e pelo efeito não desprezível da profundidade de escape não nula do elétron Auger (item III 1.a).

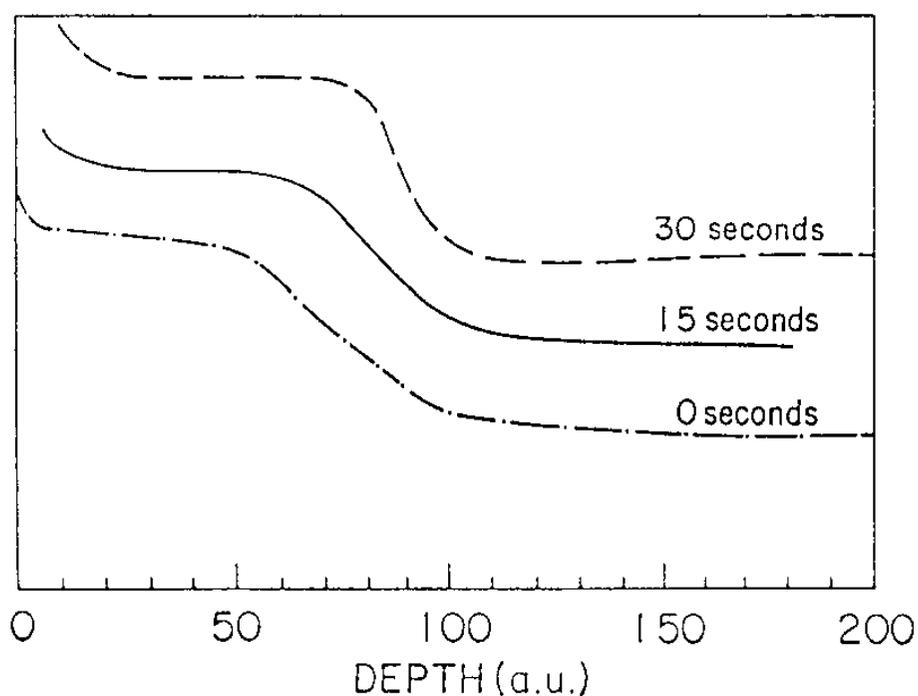


FIGURA III.15 -

Superposição de três perfis de In; correspondente às três amostras do tipo InP/GaInAs com 0, 15 e 30s de interrupção de crescimento na interface [15].

Apesar desta melhora na largura da interface ocorrer para todos os componentes da amostra (fig. III.16a), foi observado que no caso das amostras do tipo InP/GaInAs, havia a presença de As na camada de InP crescida logo após o GaInAs. Isto é mostrado no perfilamento da figura III.16b. A concentração de As, na camada de InP de cobertura, diminuía com aumento da I.C., o que mostra ser este As proveniente de volumes mortos dentro do reator.

Mesmo com a presença de As no InP, estas amostras apresentavam uma morfologia muito boa, sem a presença de "cross hatch"; já que a espessura da camada de InP estava abaixo da espessura crítica (permanecendo tensionada).

Todas as amostras que eram utilizadas na caracterização (ótica e elétrica) consistiam de GaInAs crescida sobre InP, e nestas amostras, os resultados de fotoluminescência eram bons. Porém, quando eram analisados poços quânticos, estes apresentavam resultados de fotoluminescência ruins (as vezes não tinham sinal algum). Este problema foi explicado somente após as análises Auger, onde mostramos que todas as camadas de InP crescidas após GaInAs apresentavam contaminação de As.

As interrupções longas necessárias para obter os melhores resultados tendem a indicar a existência de fontes de gases secundárias, pois :

(1) A reordenação da interface devido à "roughness" é provavelmente muito rápida. Em LP-MOCVD onde os tempos de transítos são muito pequenos, as melhores interfaces são obtidas com I.C. da ordem de 0.5 s [14], e como os mecanismos de crescimento são similares em AP-MOCVD esperaríamos que a

reordenação da interface acontecesse em pelo menos 0.5 s.

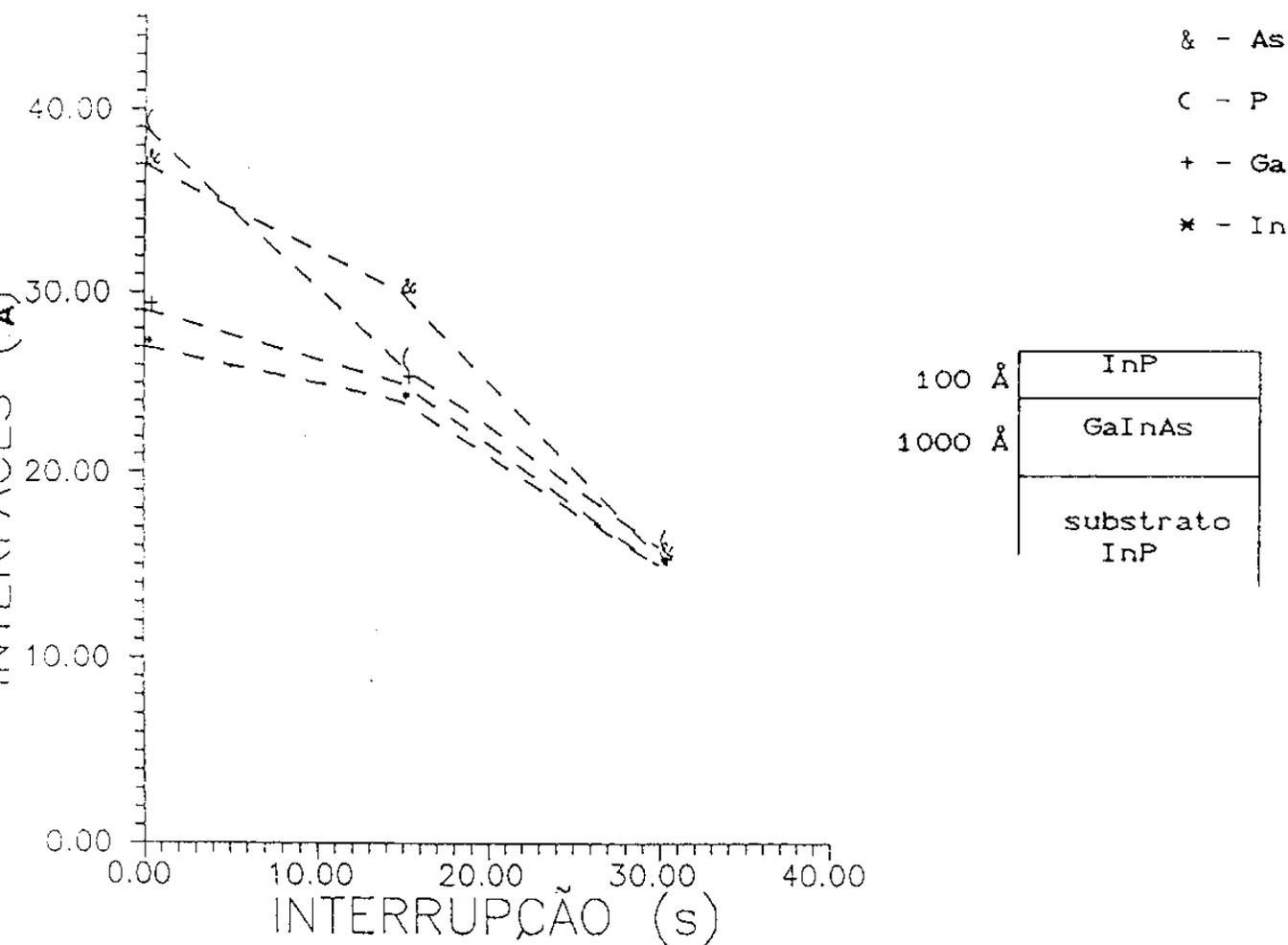


FIGURA III.16 a -

No gráfico: largura da interface versus tempo de interrupção, vemos que a interface diminui quanto maior o tempo de interrupção empregado. Isto ocorre para todos os elementos da amostra

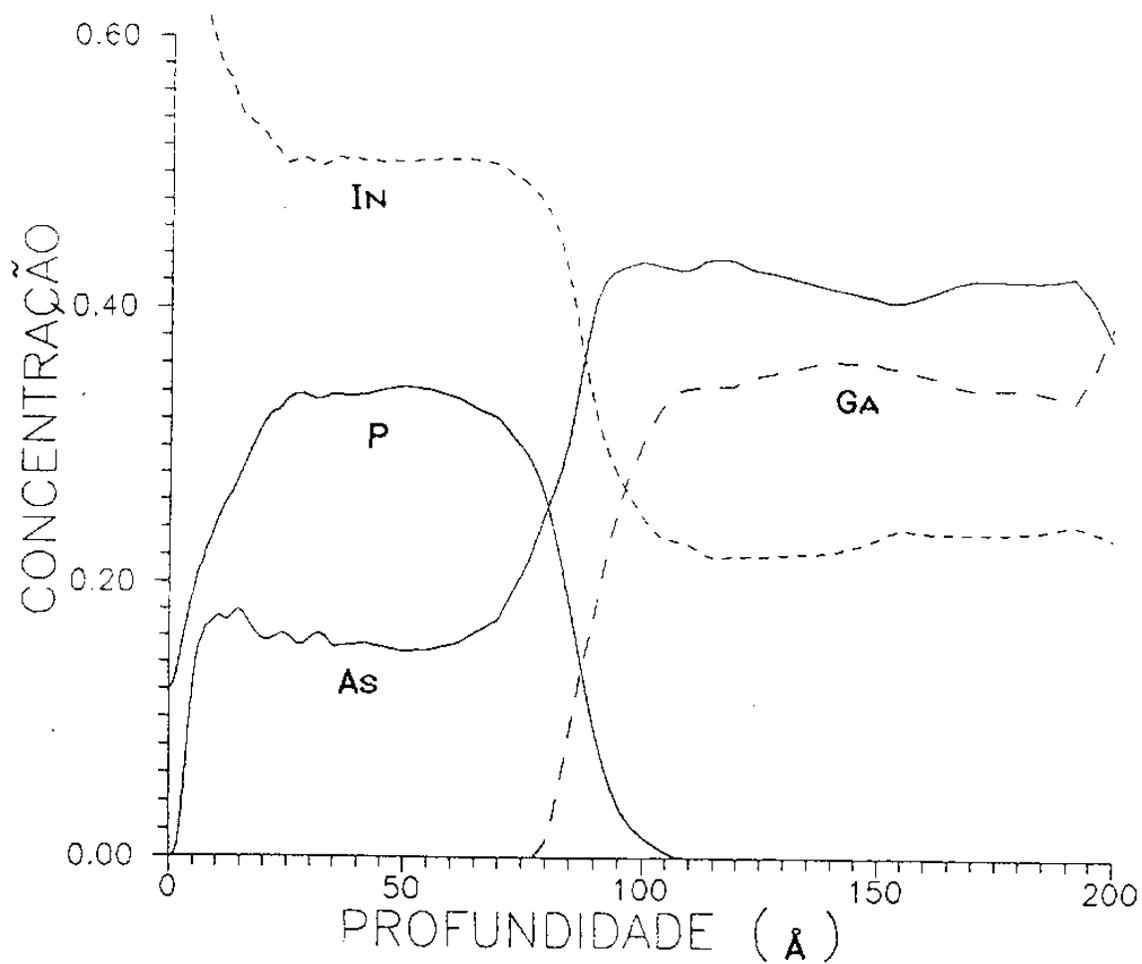


FIGURA III.16 b -

Perfilamento da amostra InP/GaInAs com 30s de I.C.,
mostrando a contaminação de As no InP.

Deve ser dito que o mecanismo de crescimento em MBE é diferente, podendo levar à interfaces mais rugosas. Isto justifica o uso de I.C. longas [13].

(ii) O tempo para que os reagentes atravessarem a camada estagnada é muito pequeno.

(iii) Por último, o tempo de trânsito médio do "manifold" para a amostra é de 8 s.

Como as I.C. necessárias foram da ordem de 30 s, podemos concluir que os volumes mortos e redemoinhos atuam como fontes secundárias depois do fluxo de gás principal ter sido desligado.

III.3 - MUDANÇAS PARA A MELHORA DA INTERFACE :

Nesta parte do trabalho são mostradas as modificações realizadas no sistema de entrada dos gases ("manifold") e na geometria do reator de crescimento, tendo como objetivo eliminar a contaminação de As em camadas de InP crescidas após GaInAs.

III 3.a - MUDANÇA NO MANIFOLD :

Se examinarmos o "manifold" da figura III.17, notamos que sua construção realmente favorecia a existência de "reservas" de As, pois, entre a válvula da AsH_3 e o interior do "manifold" havia uma distância considerável. Isto permitia que, após o fechamento desta válvula, existisse ainda uma certa quantidade de AsH_3 presa entre a válvula e o interior do "manifold" (volume morto).

Além disso, vemos que a entrada de H_2 lateral (4.8 slm)

era feita logo após a válvula de PH_3 , diluindo completamente este hidreto e promovendo uma rápida vasão dos resíduos.

Para avaliarmos a influência deste volume morto na contaminação de As, foi construída uma linha de diluição de H_2 logo após a válvula de AsH_3 (fig. III.17), de modo à repartir o fluxo lateral do gás vetor com a outra entrada. Em seguida foi feita uma série de crescimentos de camadas finas de InP, crescidas depois do ternário, para diferentes fluxos de H_2 que passavam pelas duas entradas laterais.

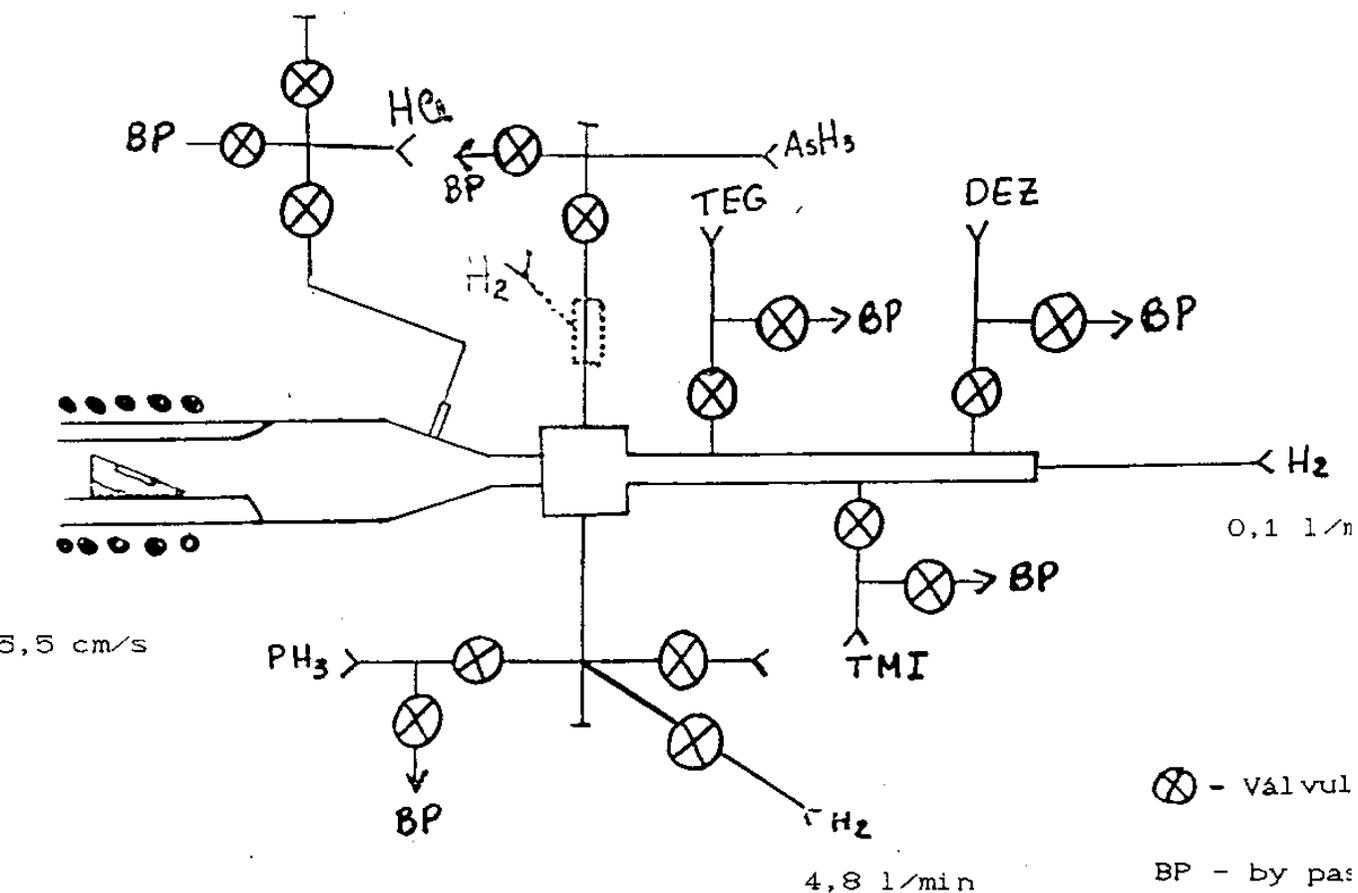


FIGURA III.17 -

Esquema do "manifold". A parte tracejada representa a linha de diluição construída entre a válvula de AsH_3 e o reator.

III 3.b - RESULTADOS :

Na figura III.18 temos um gráfico que mostra a concentração de As versus o fluxo de H_2 na linha de diluição da AsH_3 . Foram feitas três amostras de mesma estrutura (ver na figura III.18 onde a análise Auger foi feita na superfície da camada de InP (1000 Å) crescida após o $Ga_{.47}In_{.53}As$.

Podemos notar pelo gráfico que o volume morto era responsável por boa parte da contaminação de As, mas vemos também que este não é o único problema já que a contaminação não foi completamente eliminada, mesmo quando todo o fluxo lateral era inserido pela nova entrada, não foi possível eliminar a contaminação. Nestas mesmas condições, estruturas do tipo GaInAs/InP não apresentavam contaminação de P na camada do ternário, demonstrando que a adesão preferencial do As frente aos outros elementos é importante.

Isto nos leva a concluir que o problema é bastante inerente ao "design" e a geometria do reator, que juntamente com o "manifold", podem favorecer a ocorrência de vórtices ou reservatórios (volumes mortos). A solução seria partir para a construção de um novo reator com nova geometria de crescimento, associado ao uso de um "manifold" comercial que possui volume morto praticamente nulo.

1000 Å	GaInAs
1000 Å	InP
	substrato InP

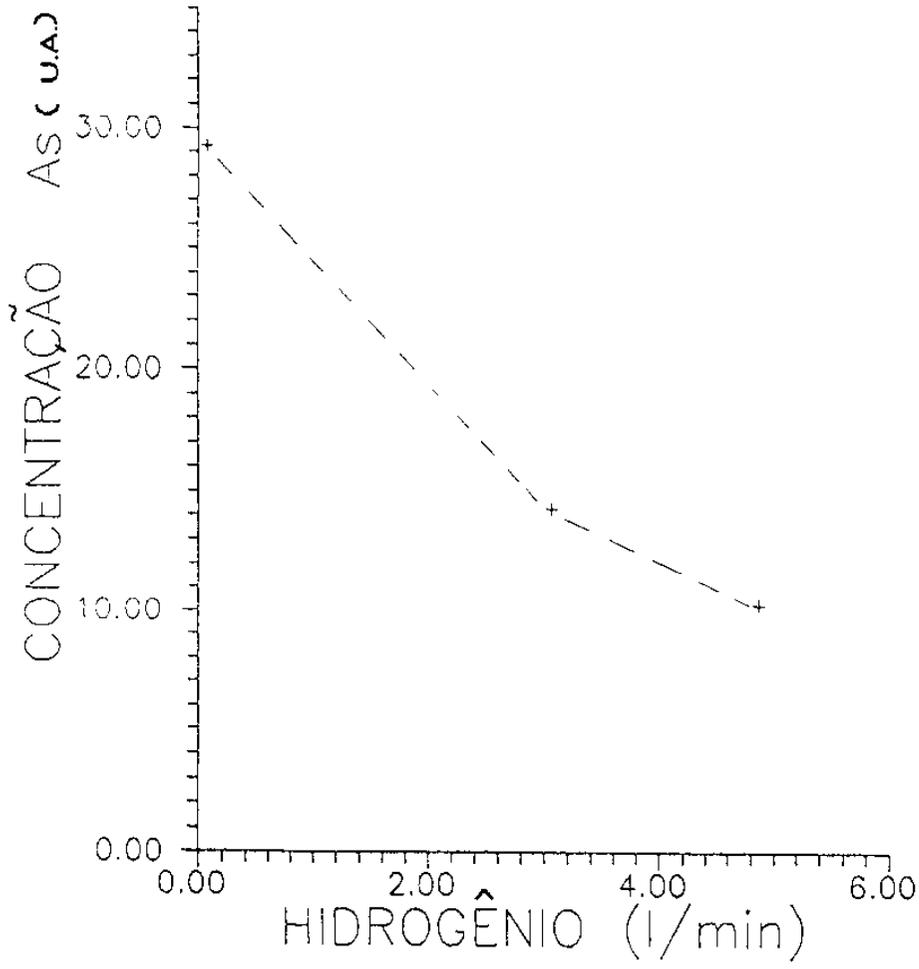


FIGURA III.18 -

Concentração de As na superfície da amostra (ver esquema) versus o fluxo de H₂ na linha de diluição.

O novo reator foi projetado conforme mostra a tabela

III.2.

<p>RÁPIDA EVASÃO DOS GASES RESIDUAIS</p>	<p>A seção transversal do novo reator é menor, aumentando a velocidade dos gases reagentes sobre o substrato (30cm/s).</p>
<p>REDUÇÃO DO VOLUME MORTO ANTES DO SUBSTRATO</p>	<p>Foi minimizado o volume existente entre o "manifold" e o susceptor.</p>
<p>FLUXO LAMINAR</p>	<p>A posição e a forma do susceptor são tais que não oferecem resistência ao fluxo gasoso, procurando manter um fluxo laminar sobre o substrato.</p>

Tabela III.2 - São mostradas as soluções adotadas no novo reator.

A nova geometria do reator e o novo "manifold" são mostrados na figura III.19.

As amostras crescidas neste novo reator apresentaram uma região de casamento de parâmetro de rede maior, e mais importante, não havia a contaminação de As nas camadas de InP que eram crescidas após GaInAs (fig.III.20). Apesar do problema da contaminação de As ter sido definitivamente resolvido, a largura das interfaces das amostras produzidas neste reator eram muito grandes (entre 39 Å (Ga) e 45 Å (As)).

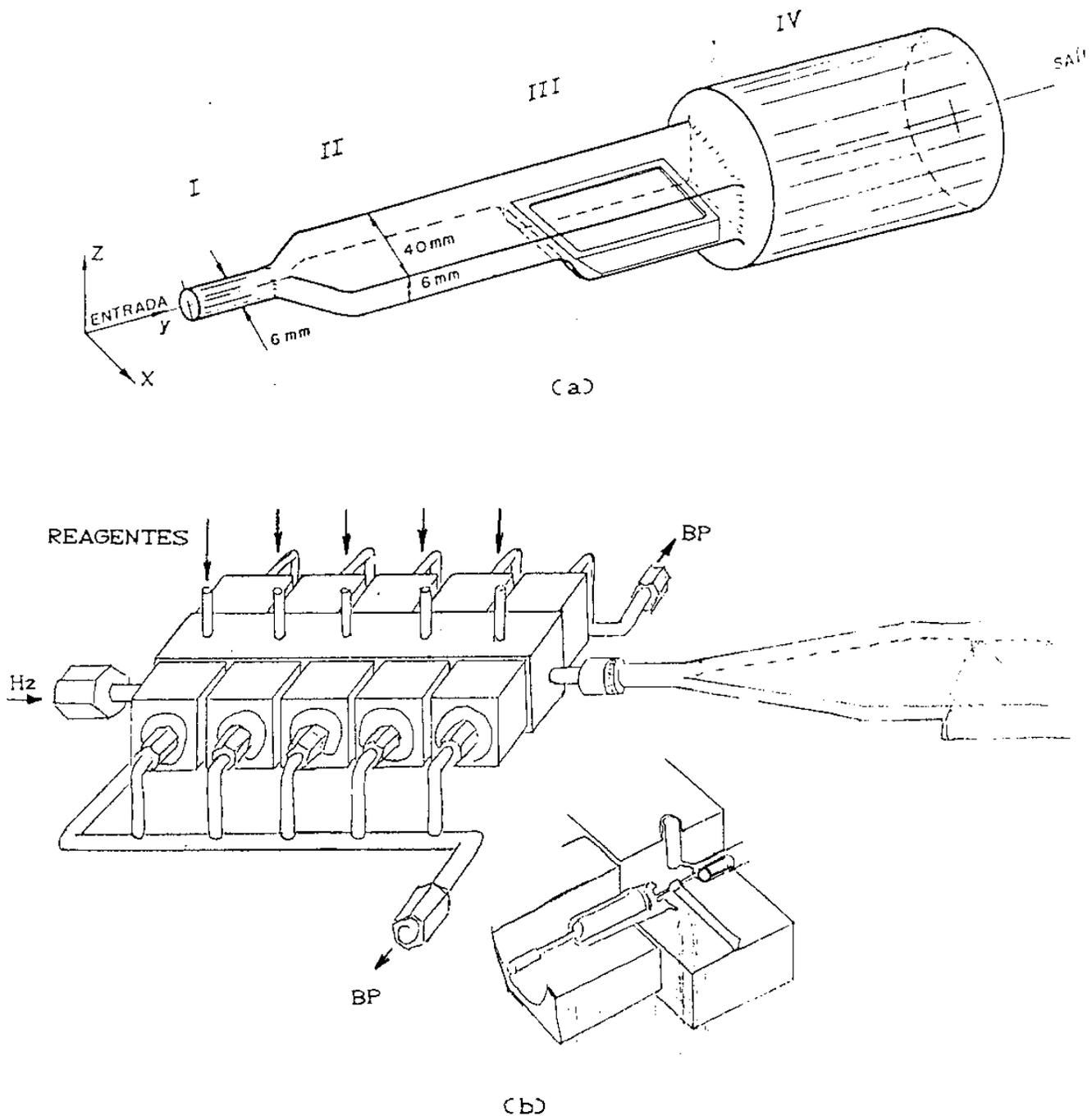


FIGURA III.19 -

(a) A nova geometria da câmara de reação de quartzo e (b) o novo "manifold" colocado na entrada do reator.

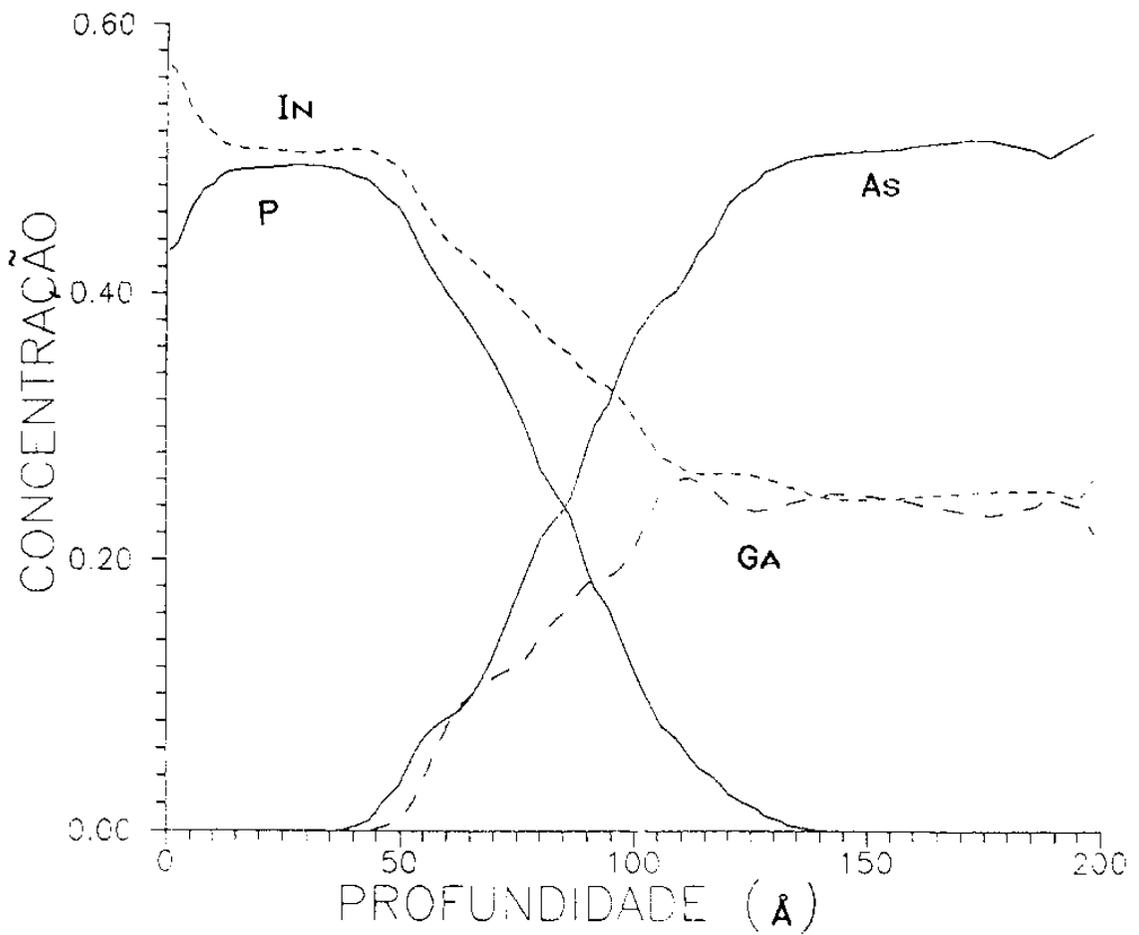


FIGURA III.20 -

Perfil em profundidade de uma amostra do tipo InP/GaInAs crescida no novo reator. Podemos ver que não existe As na camada de InP. Porém a largura da interface é muito grande (As = 45 Å, P = 40 Å, In = 42 Å, Ga = 39 Å).

Com o objetivo de visualizar as turbulências e zonas mortas do fluxo gasoso neste reator, foram realizadas experiências com fumaça sob iluminação de um laser. A fumaça é obtida pela reação de NH_3 e HCl que produz pequenas partículas sólidas de cloreto de amônia (NH_4Cl) [17]. Foi observada a formação de Vórtices (redemoinhos) na transição da região I a região II da figura III.19. Estes vórtices faziam o papel de reservatórios (efeito "memória") impedindo a obtenção de interfaces abruptas. Para evitar este efeito é necessário que o ângulo de aberturas entre a região I e II seja reduzido promovendo uma transição mais suave.

Um novo reator foi construído com um ângulo de abertura de 12° (fig.III.21), e nas experiências com fumaça não foram observadas a formação de vórtices.

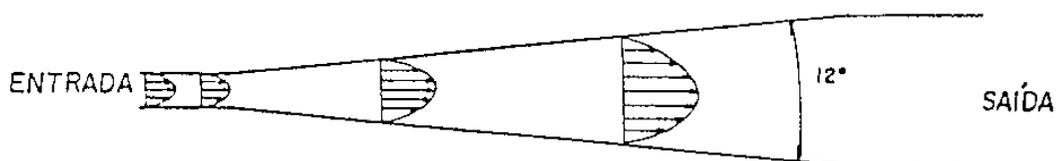


FIGURA III.21 -

O novo reator construído com ângulo de abertura de 12° [17].

III 3.d - NOVO ESTUDO DE INTERFACES :

Com esta nova geometria de reator, foram determinadas as melhores condições de crescimentos para obtenção do $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ crescido sobre substrato de InP. O fluxo do gás vetor foi aumentado para 10 slm, de tal forma que a velocidade dos gases sobre o substrato ficou em torno de 60 cm/s. As fontes de TEGa e TMin foram mantidos à 0°C e 18°C, respectivamente. Como no antigo reator, foi empregada a refrigeração das paredes externas do reator com ar comprimido sobre a região do suscepter.

III 3.e - RESULTADOS :

As amostras apresentaram uma região de casamento muito grande ($\cong 10 \text{ cm}^2$) e com morfologia muito boa. Foram feitas uma série de amostras exclusivamente para estudos Auger, análogas àquelas crescidas no primeiro reator, para um novo estudo da influência das I.C. na qualidade das interfaces.

Como a velocidade dos gases é bem maior neste reator, o intervalo das I.C. devem ser menores, sendo assim, foram feitas interrupções de 0, 5 e 10 s.

Na figura III.22 podemos apreciar um gráfico da largura da interface dos elementos versus o tempo de interrupção, para amostras do tipo InP/GaInAs. Nestas interrupções havia somente o fluxo do gás vetor. Podemos notar uma melhor interface, em média, para uma I.C. de 10 s, porém os valores de interface apresentados são maiores que aqueles obtidos com o primeiro reator. Deve ser dito, contudo, que este reator não apresenta contaminação de As neste tipo de amostras.

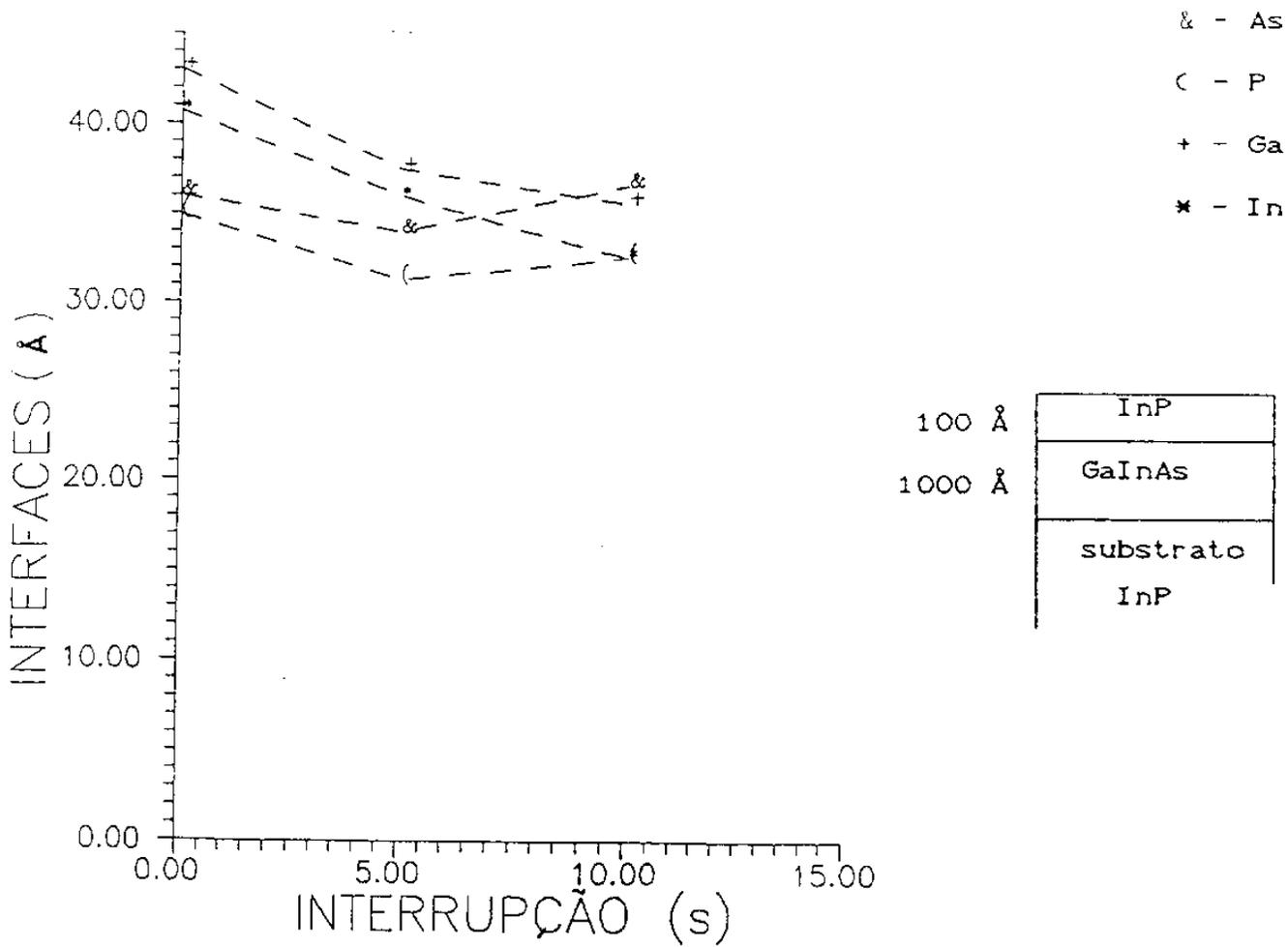


FIGURA III.22 -

Gráfico largura de interface versus tempo de interrupção para amostras do tipo InP/GaInAs. Durante todas as interrupções só havia fluxo de H₂.

Na figura III.23 temos um gráfico semelhante para amostras do tipo GaInAs/InP, onde novamente havia apenas H_2 durante a I.C. Ao contrário do caso anterior, os valores das interfaces aumentam sensivelmente. Provavelmente, durante a I.C., temos uma maior degradação da superfície do InP, em relação ao GaInAs, mostrando a necessidade de um fluxo de PH_3 para impedir a evaporação do P. Isto pode estar relacionado ao fato do GaInAs ser menos sensível à degradação térmica do que o InP.

Para contornar este problema partimos para um outro tipo de interrupção bastante usado [18,19] durante o qual é mantido um fluxo de hidreto para evitar a degradação da superfície em crescimento. Ao mesmo tempo, a introdução antecipada do hidreto da próxima camada, possibilita que os organometálicos encontrem uma atmosfera já enriquecida e estabilizada sobre esta superfície. Neste caso, parte do tempo era mantido o fluxo do último hidreto utilizado (8 s), e, no restante (2 s) era trocado este hidreto por aquele a ser usado na próxima camada. Este tipo de interrupção pode ser melhor compreendida através da tabela III.3.

100/1000Å/subtr.	interv. 8s	interv. 2s	total
InP/GaInAs	$H_2 + AsH_3$	$H_2 + PH_3$	10 s
GaInAs/InP	$H_2 + PH_3$	$H_2 + AsH_3$	10 s

Tabela III.3 - Interrupções de crescimento utilizando H_2 + hidretos para cada tipo de estrutura.

O resultado do uso desta nova I.C. é mostrado na figura III.24 para estruturas do tipo GaInAs/InP, onde as I.C de 0 e 5 s são as mesmas mostradas na figura III.23, e a de 10s foi como descrito acima.

Em estruturas do tipo InP/GaInAs a utilização da nova I.C. (seguindo a tabela III.3 para este caso) piorou ainda mais as interfaces, elevando estes valores para algo em torno de 50 Å, no caso do Ga e do In. Tentou-se também nestas estruturas, manter durante os 10 s da I.C. um fluxo de H_2 e PH_3 ; novamente deparamos com uma total desorganização da interface.

Mostrou-se, então, que as melhores interfaces são obtidas com o emprego de uma I.C. simples (só H_2) em estruturas do tipo InP/GaInAs; para estruturas GaInAs/InP as I.C. utilizando hidretos se mostraram ser mais eficientes.

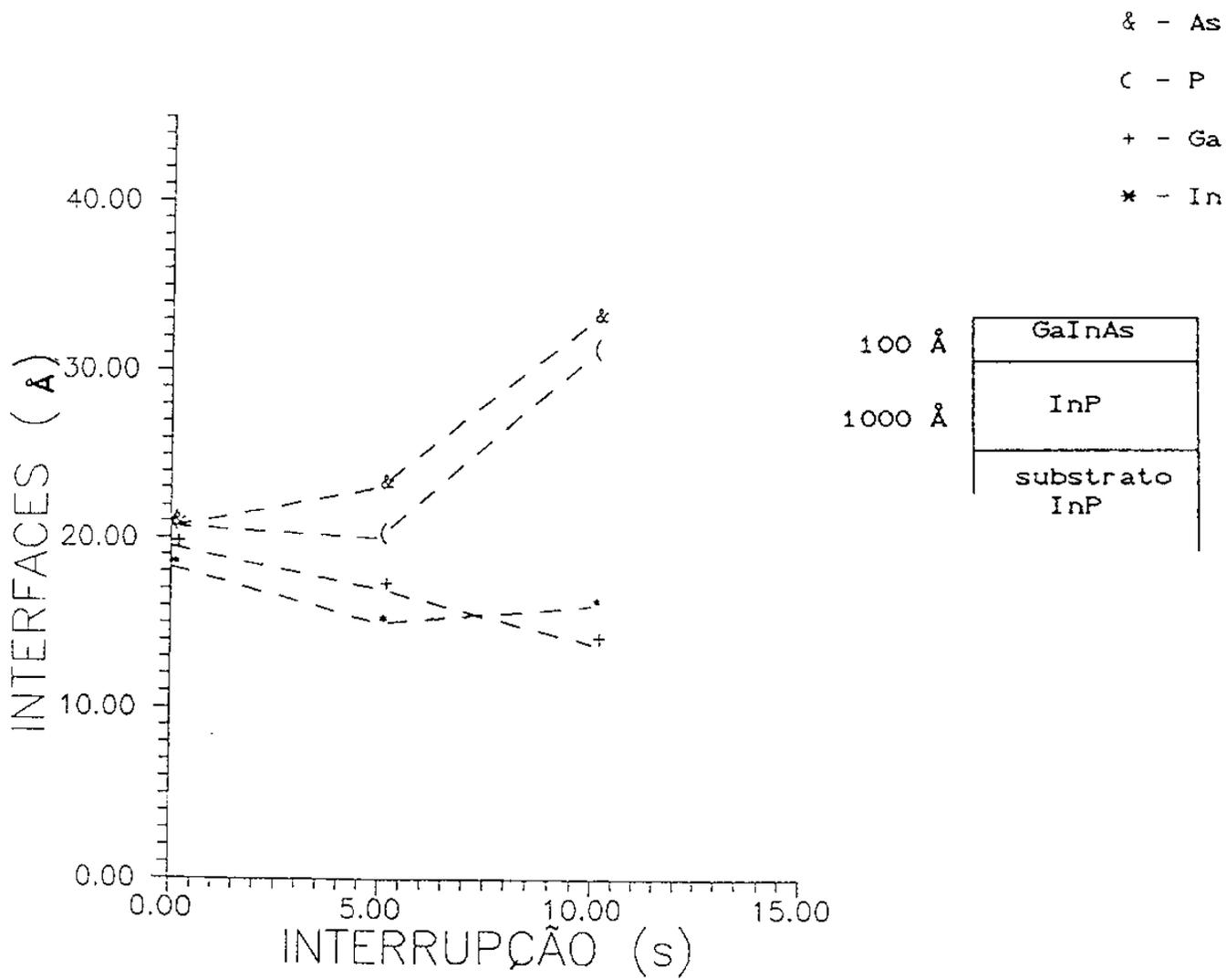


FIGURA III.23 -

Gráfico largura de interface versus tempo de interrupção para amostras do tipo GaInAs/InP. Durante todas as interrupções só havia fluxo de H₂.

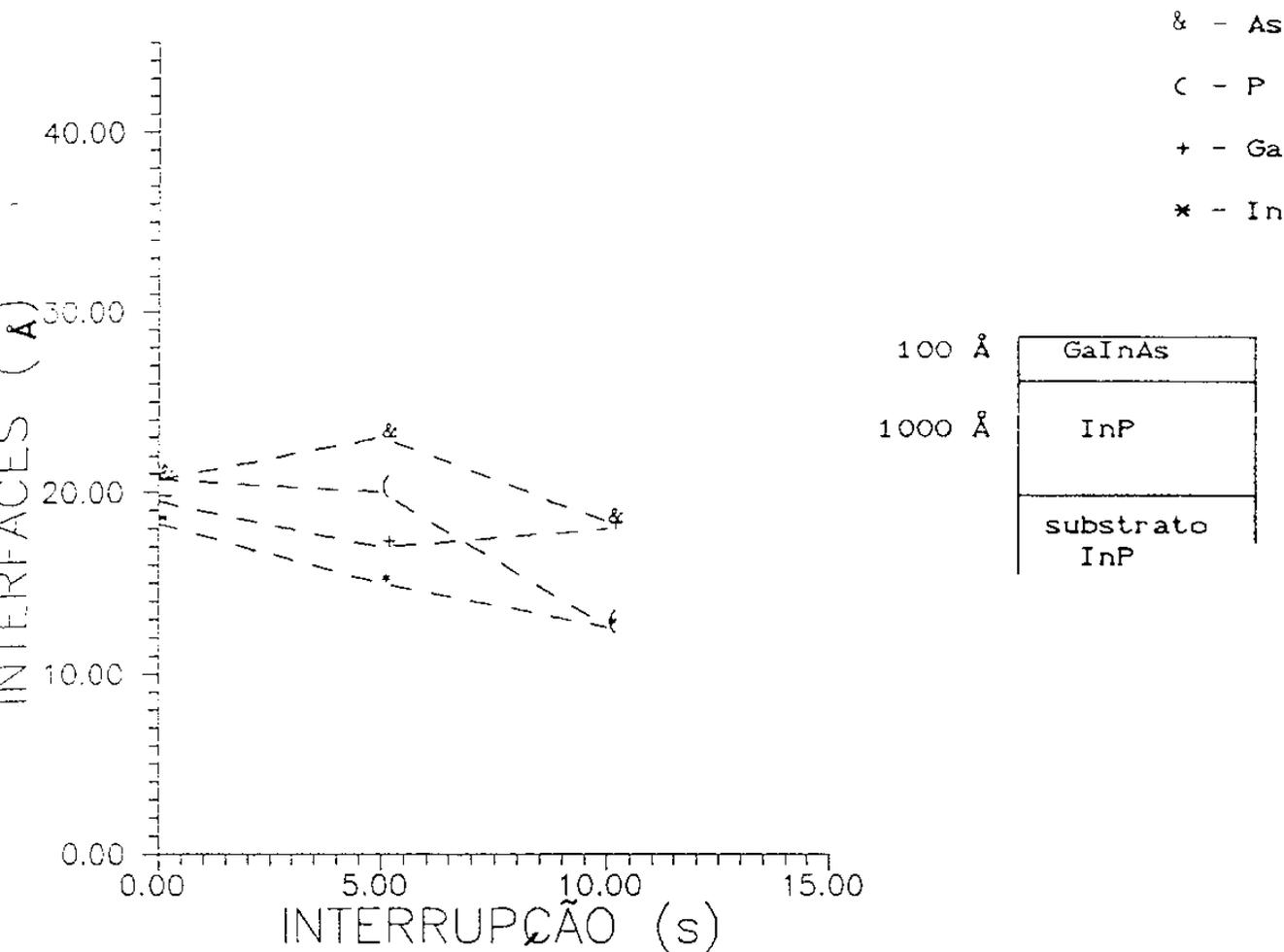


FIGURA III.24 -

Gráfico largura versus tempo de interrupção para amostras do tipo GaInAs/InP. Neste caso na interrupção de 10 seg. foram empregados hidretos (8'' de PH₃ + 2'' de AsH₃). Houve grande melhora no valor das interfaces.

Comparando os valores das interfaces obtidas utilizando a interrupção de hidretos (fig. III.24 para 10 s de interrupção) com aqueles da figura III.23 para 10 s de interrupção, notamos uma sensível melhora nos valores das interfaces, exceto no caso do Ga, onde a interface aumentou de 13.8 Å (fig. III.23) para 18 Å (fig. III.24). Para os demais elementos, as principais melhoras ocorreram para o As e o P.

Podemos dizer que este novo "design" de reator, juntamente com o novo "manifold", permitiram solucionar os problemas de volumes mortos e vórtices, possibilitando o crescimento e o estudo de estruturas mais complexas.

- [18] - T.Y. Wang, K. L. Fry, A. Person, E.H. Reihlen and G.B. Stringfellow, J. Appl. Phys. 63 (8) (1988) 2674
- [19] - C.P.Kuo, K.L. Fry and G.B. Stringfellow, Appl. Phys. Lett. 47(8) (1985) 855

IV - CRESCIMENTOS E CARACTERIZAÇÕES DE POÇOS QUANTICOS E SUPER-REDES

Neste capítulo utilizamos o sistema de crescimento otimizado para obtenção de estruturas tensionadas que têm como componente o GaAs e o GaInAs. Aplicamos a técnica Auger para obter perfis em profundidade ("Depth Profiling") destas amostras. Os resultados destas análises indicam que a técnica Auger se mostra muito eficaz, complementando as técnicas geralmente empregadas na caracterização de estruturas semicondutoras.

IV.1 - ESTRUTURAS GaAs/Ga_xIn_{1-x}As :

Estruturas do tipo GaAs/Ga_xIn_{1-x}As possuem como principal característica a de estarem tensionadas. Isto se deve ao fato destes dois materiais não possuírem o mesmo parâmetro de rede. O valor do parâmetro de rede varia de acordo com a concentração do In, desde 5.653 Å (GaAs, x = 1) até 6.057 Å (InAs, x = 0). Porém, é possível o crescimento de camadas de GaInAs sobre GaAs sem o surgimento de deslocamentos (defeitos no cristal) desde que a espessura da camada de GaInAs não ultrapassem a chamada espessura crítica (h_c) [1], desta forma, a estrutura permanece tensionada mantendo um mesmo parâmetro de rede.

Existem vários modelos que estipulam a espessura da camada crítica, contudo nesses crescimentos as espessuras não

ultrapassam as previstas por qualquer um destes modelos. Um gráfico de um destes modelos é mostrado na figura IV.1.

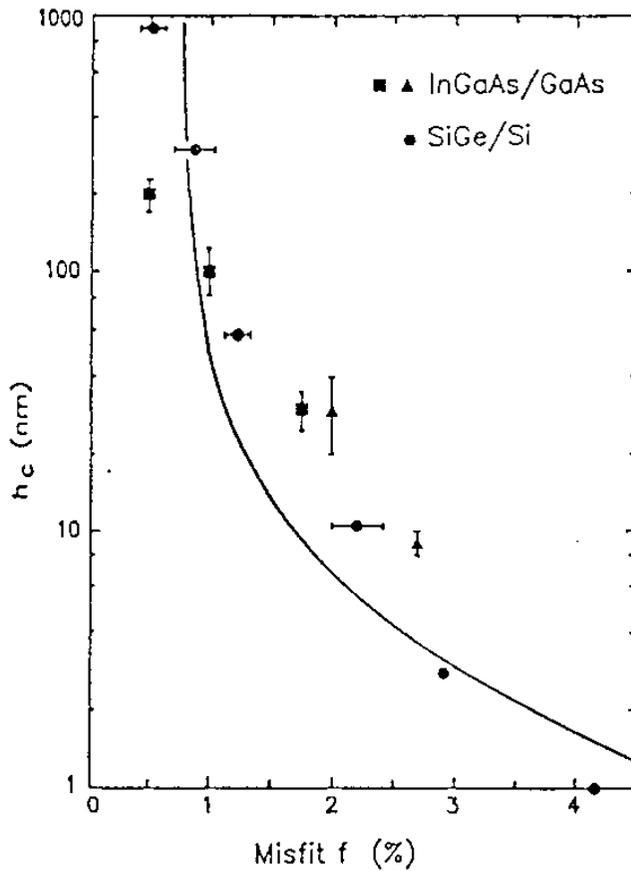


FIGURA IV.1 -

A linha cheia representa um modelo para espessura crítica em função do desfasamento de parâmetros de rede (Fritz [1])

A primeira estrutura investigada foi uma super-rede de GaAs/GaInAs consistindo de camadas de 50 Å sobrepostas. Esta amostra é semelhante à utilizada como padrão na determinação das melhores condições de análise por AES. Os fluxos usados no crescimento foram iguais aos de uma camada espessa, cuja análise por Raios-X demonstrava uma composição com $x = 0.81$. Isto corresponde a uma espessura crítica de $h_c = 150 \text{ \AA}$ [1].

Foram empregadas as seguintes condições de crescimento:

AsH ₃ (pura)	-	25	ccm	
TMGa (-13°C)	-	10	ccm	de H ₂ passando pelo cilindro
TMIn (18°C)	-	70	ccm	de H ₂ passando pelo cilindro
Hz	-	5	slm	
T _{cresc.}	-	650	°C	

Nestas condições a velocidade de crescimento do GaAs é 3,5 μm/h, e para o Ga In_{0,19}As 4,2 μm/h. Os substratos usados foram de GaAs sendo um dopado com Cr (S.I.) e outro com Si ((100) 2° off → (110)).

Para o "Depth Profiling" desta amostra utilizamos as condições de análise que apresentam a menor perda de resolução com a profundidade segundo o trabalho feito sobre nossa amostra padrão (item III 1.c): energia do canhão de ions de 500 eV incidindo com um ângulo de 80 graus em relação à normal à superfície da amostra.

O resultado desta análise é mostrado na figura IV.2. Podemos notar a queda da concentração do Ga e o aumento do In nas camadas de GaInAs, juntamente com a constância do As. Observando o

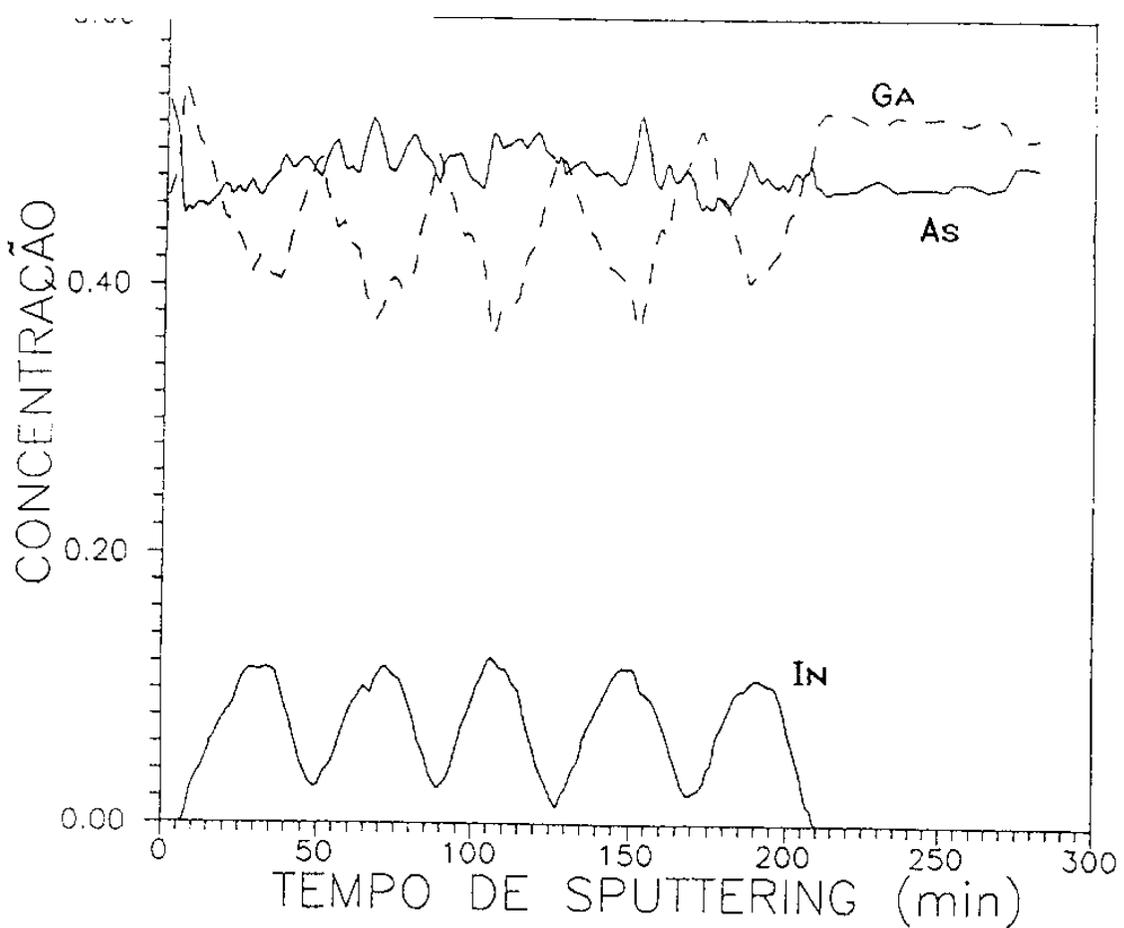


FIGURA IV.2 -

Perfil em profundidade de uma super-rede GaAs/GaIn_{0.19}As. Cada camada possui 50 Å de largura.

perfil do In em separado (fig. IV.3), obtemos uma composição estequiométrica máxima em torno de 10%, estando compatível com a composição estipulada pela difração de raios-X, $x=0.81$ (para compararmos com a notação de semicondutores temos que dobrar a composição encontrada por Auger, isto é: $\text{In}\% (1 - x) = 0.20$, então $x = 0.8$). Para o cálculo da concentração foram usados os fatores de sensibilidade determinados a partir de camadas de composição conhecida.

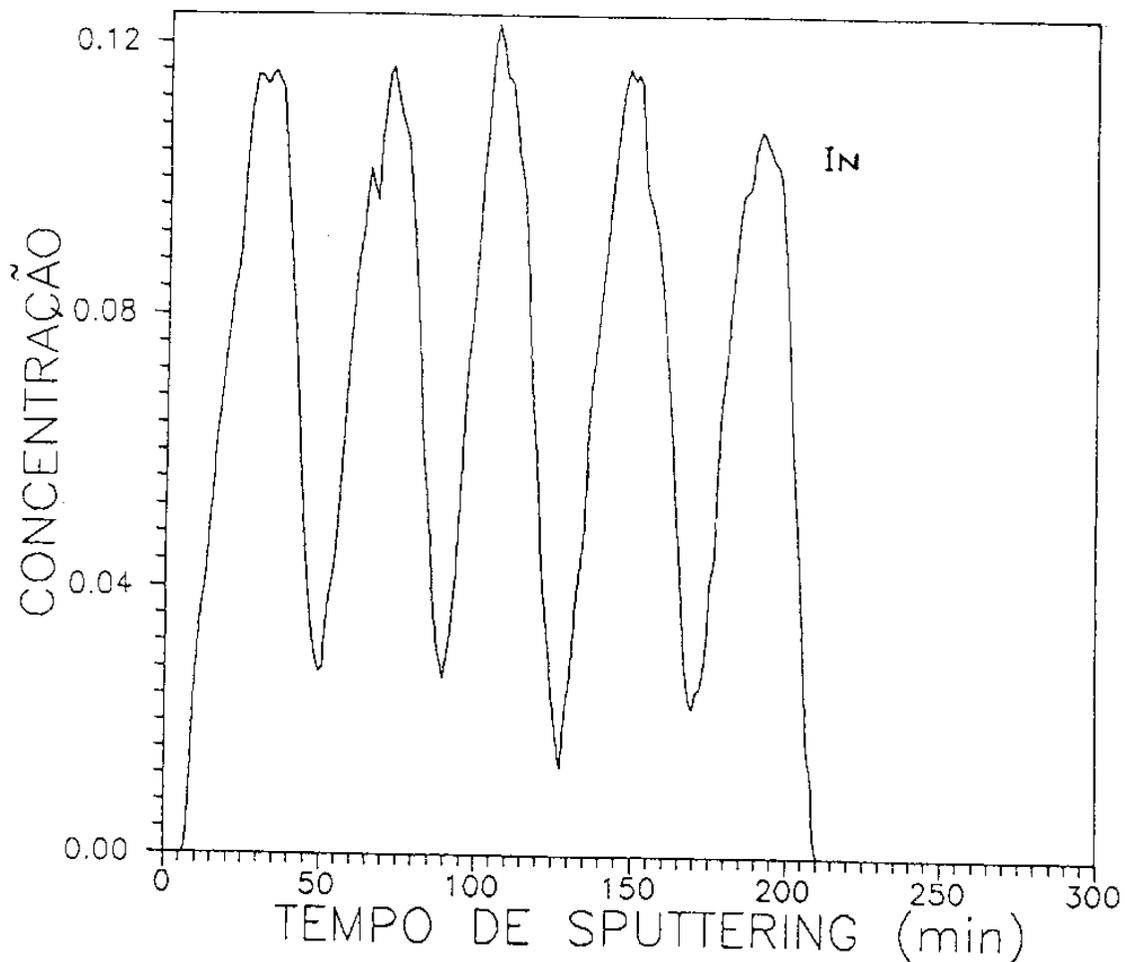


FIGURA IV.3 -

Perfil em profundidade do In correspondente a fig. IV.2.

A largura da interface mais próxima à superfície, a primeira transição do GaInAs para o GaAs, é de 17 Å. Já na última transição, é de 23 Å, evidenciando a perda da resolução com a profundidade. O valor de 17 Å da interface é melhor que a observada na amostra-padrão quando analisada na mesma condição (tabela III.1), indicando que a amostra apresenta boa transição

entre camadas.

A segunda estrutura crescida é análoga à anterior porém a espessura das camadas é de 100 Å. As condições de crescimento foram iguais as citados anteriormante. O perfil em profundidade do In é mostrado separadamente na figura IV.4. O valor da interface na primeira descida do sinal do In é de 30 Å.

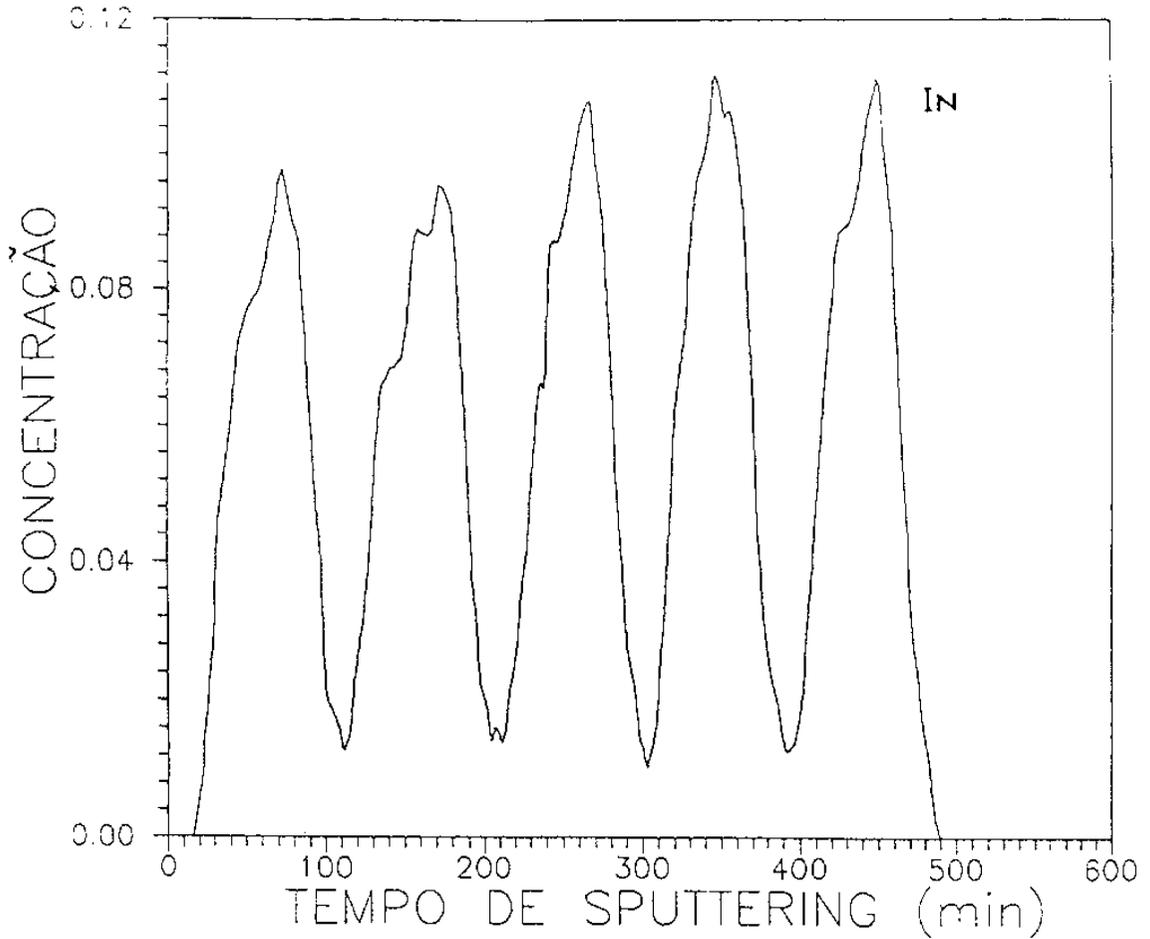


FIGURA IV.4 -

Perfil em profundidade do In de uma super-rede GaAs/GaIn_{0.19}As com camadas de 100 Å de espessura.

Podemos observar na figura IV.4 que as interfaces próximas ao substrato possuem um comportamento diferente dos demais. A variação entre os máximos e mínimos da curva nesta região é maior que na região próxima à superfície. Este resultado não é esperado, já que a perda de resolução com a profundidade provocaria o contrário, isto é, a variação entre os máximos e mínimos do perfil diminuem nas regiões mais profundas (item III 1.a).

A análise SIMS desta mesma amostra foi feita no "Centre National d'Etudes des Télécommunications - CNET" na França (fig. IV.5), apresentou o mesmo comportamento anômalo, mostrando que a resolução da técnica Auger empregada está bastante otimizada.

Uma explicação provável para o comportamento das interfaces na região próxima do substrato, seria um efeito do tensionamento devido à diferença de parâmetro de rede. As camadas próximas do substrato estariam mais "presas" e, a medida que nos afastamos do substrato, poderia estar ocorrendo um "relaxamento" da estrutura aumentando o número de defeitos no cristal (deslocações). Estes defeitos prejudicariam a forma da transição entre as camadas mais superficiais, e conseqüentemente resultariam no que foi mostrado pelas análises AUGER e SIMS.

Uma outra estrutura, contendo quatro poços quânticos de diferentes larguras também foi crescida nas mesmas condições das anteriores. As camadas de GaInAs, com espessuras de 20, 40, 70 e 100 Å, são separadas por camadas de GaAs de 200 Å. Um esquema desta estrutura é mostrado na figura IV.6a.

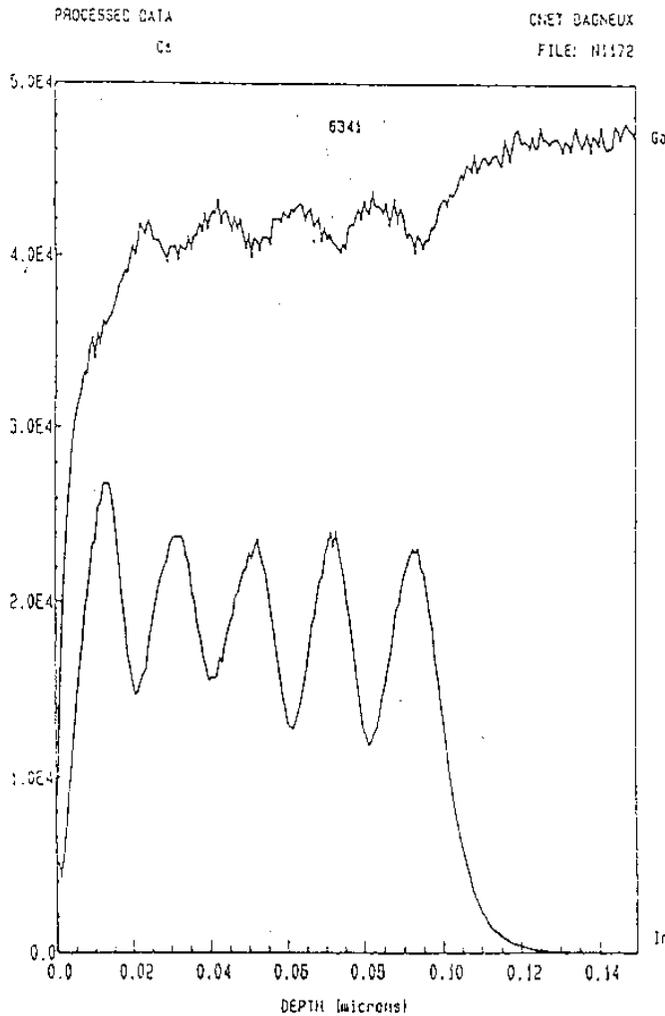


FIGURA IV.5 -

Análise SIMS da amostra correspondente à fig. IV.4.

O perfil em profundidade do elemento In nesta amostra é mostrado na figura IV.6b, na qual podemos observar as diferentes larguras dos poços se comportando de maneira bastante proporcional. A diferença de altura dos poços mais estreitos é devido ao efeito do caminho livre médio dos elétrons Auger do In (da ordem de 7 \AA segundo a curva universal mostrada no CAP. II),

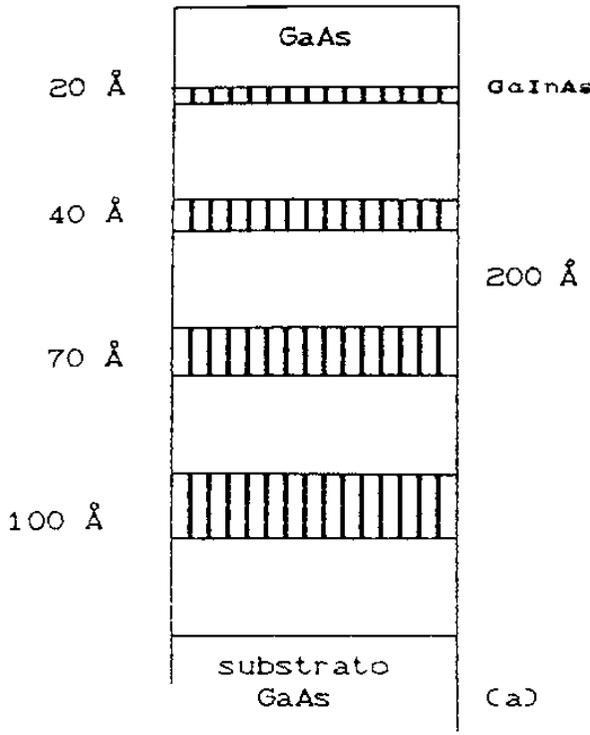
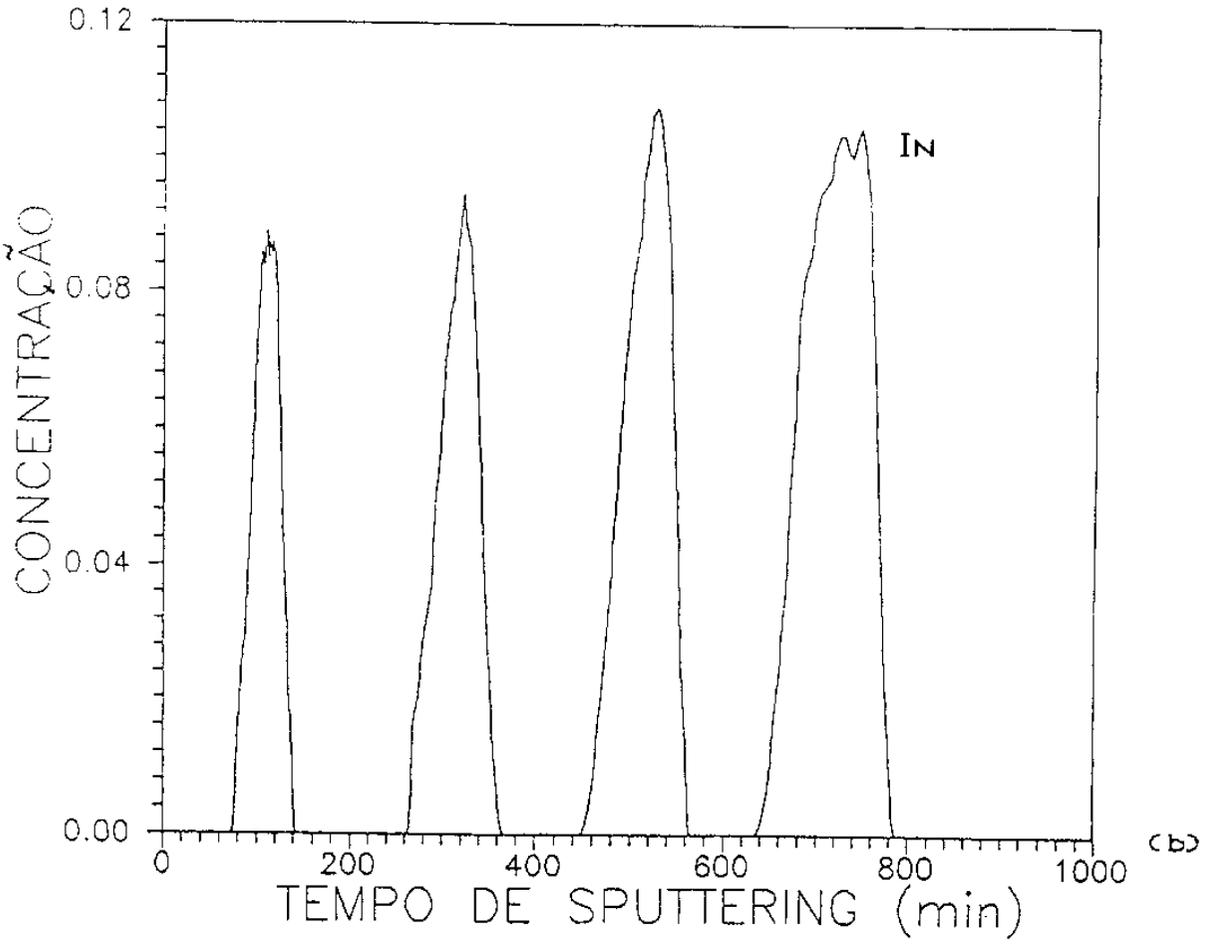


FIGURA IV.6 -
 (a) Esquema de uma contendo 4 poços de GaIn_{0.10}As com diferentes larguras.
 (b) Perfil em profundidade do In desta estrutura.



conforme explicado no item II.2f. Nota-se, contudo, que a análise foi bastante eficiente, sendo capaz de fornecer dados de camadas bastante finas. Comparando este resultado com a simulação feita no capítulo II, vemos que está mais próxima do caso em que $\lambda = 20\text{\AA}$. Isto nos leva a crer que esta interface não é perfeitamente abrupta, podendo ser da ordem de dois parâmetros de rede.

IV.2 - ESTRUTURAS InP/GaInAs :

Como dito no capítulo II, é possível crescer estruturas de InP/GaInAs casado em parâmetro de rede, desde que $x = 0.47$ no ternário $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$.

A eliminação do problema de contaminação de As no novo reator possibilitou o crescimento de poços quânticos. Assim, foi crescida uma estrutura contendo $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$ e InP, consistindo de quatro camadas de GaInAs de diferentes espessuras (20, 40, 70 e 100 Å) separadas por camadas de 200 Å de InP. Foram utilizados substratos de InP dopados com Fe (S.I.) e S.

As condições de crescimento foram as seguintes:

AsH_3 (pura) -	40	ccm
PH_3 (pura) -	30	ccm
TMI _n (18°C) -	80	ccm de H_2 passando pelo cilindro
TEGa (0°C) -	100	ccm de H_2 passando pelo cilindro
H_2 -	10	slm
$T_{\text{cresc.}}$ -	650	°C

A velocidade de crescimento para o $\text{GaIn}_{.53}\text{As}$ é de $2.3 \mu\text{m/h}$, e para o InP , $1.5 \mu\text{m/h}$. Não foram empregadas interrupções de crescimento nas interfaces. Na análise Auger, podemos notar o comportamento de todos os elementos dentro da estrutura, na figura IV.7.

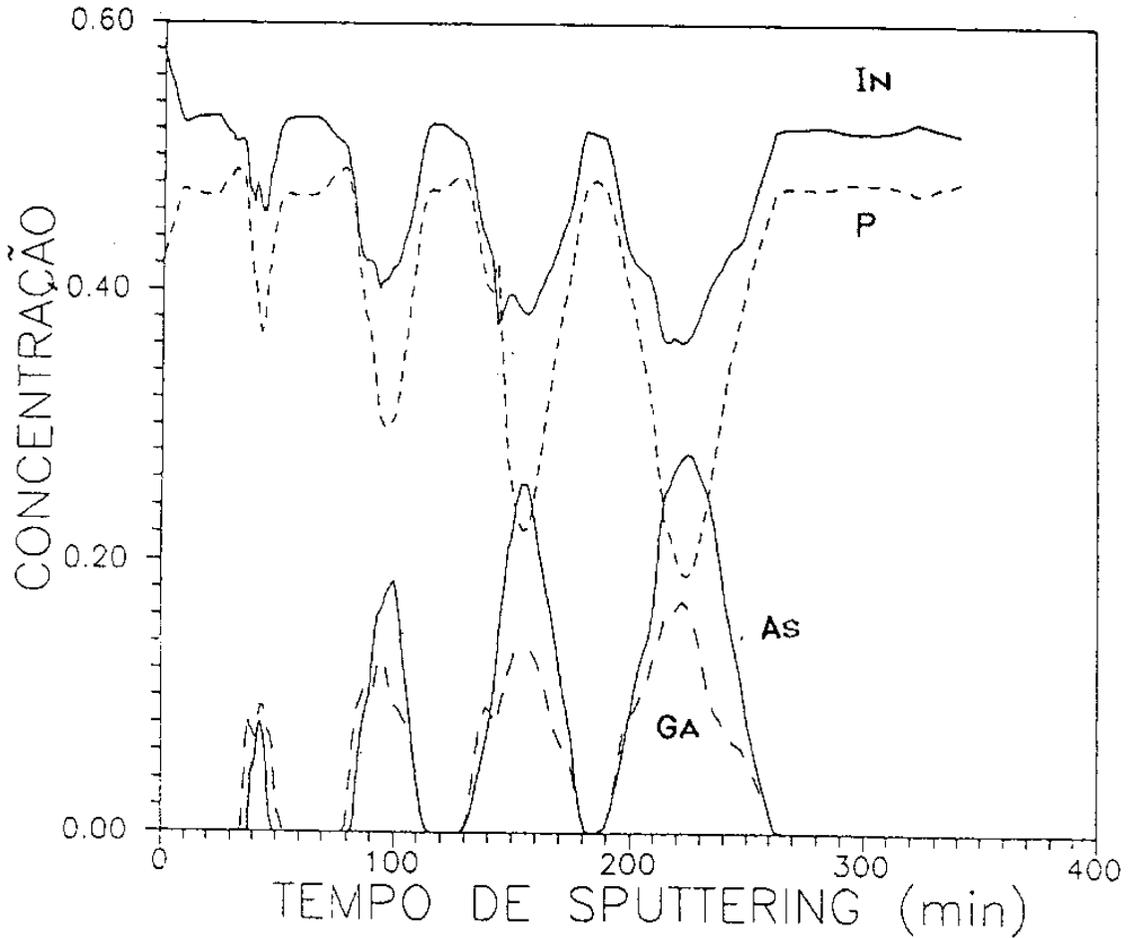


FIGURA IV.7 -

Perfil em profundidade de uma estrutura $\text{InP/Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$ contendo 4 poços com diferentes larguras (20, 40, 70 e 100 \AA).

O mesmo efeito da diferença de concentração aparente entre os poços devido ao caminho livre médio não-nulo do elétron Auger é evidenciado. Nota-se que o P não chega à zero no interior do GaInAs, mas não significa que isto realmente ocorre. Nas camadas finas de GaInAs teremos a detecção do P da camada de InP logo abaixo, e isto associado ao efeito de "mixing" devido ao "sputtering", justificaria o fato.

A figura IV.8 mostra o perfil em profundidade do As, evidenciando a não existência deste elemento nas camadas espessas de InP que separam os poços quânticos (fig. IV.8).

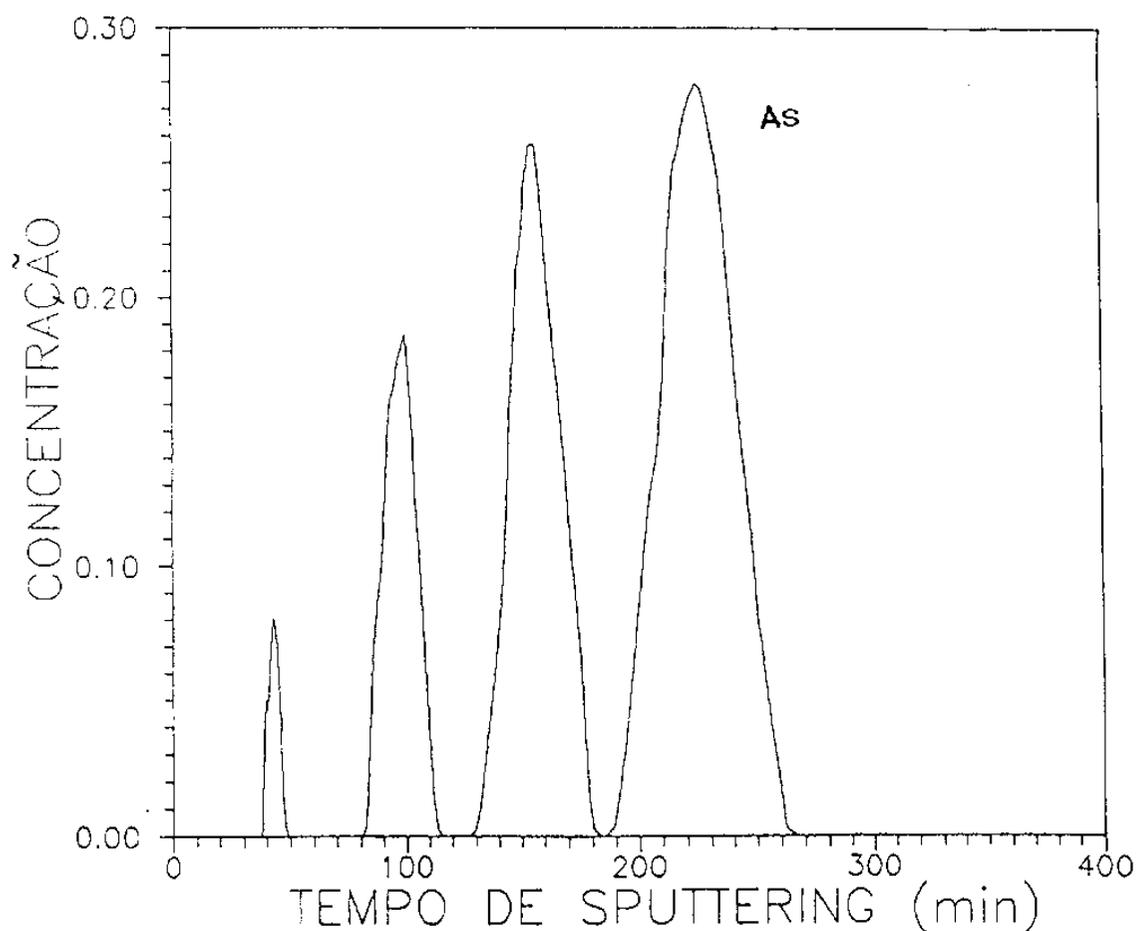


FIGURA IV.8 -

Perfil em profundidade do As correspondente à amostra mostrada na fig. IV.7.

na medida de fotoluminescência a 77K, desta amostra, obteve-se um espectro onde os quatro picos (correspondendo aos quatro poços) estão bastante diferenciados, como mostra a figura IV.9. Comparamos os valores de energia de transição, correspondente aos poços de diferentes larguras, com os obtidos por outros trabalhos (fig.IV.10). A curva corresponde ao cálculo segundo o modelo de Bastard e Brum [2] no qual considerou-se [3]:

$$\begin{array}{l}
 \text{InP} - \quad m_e^* = 0.08 \\
 \quad \quad m_{hh}^* = 0.85 \\
 \\
 \text{GaInAs} - \quad m_e^* = 0.043 \quad (\text{cálculo por interpolação}) \\
 \quad \quad m_{hh}^* = 0.609
 \end{array}$$

Neste cálculo foi assumida uma descontinuidade da banda ("band offset") de 36% da diferença de "Gap" entre o InP e o GaInAs na banda de condução ($\Delta E_c / \Delta E_g = 0.36$) [4].

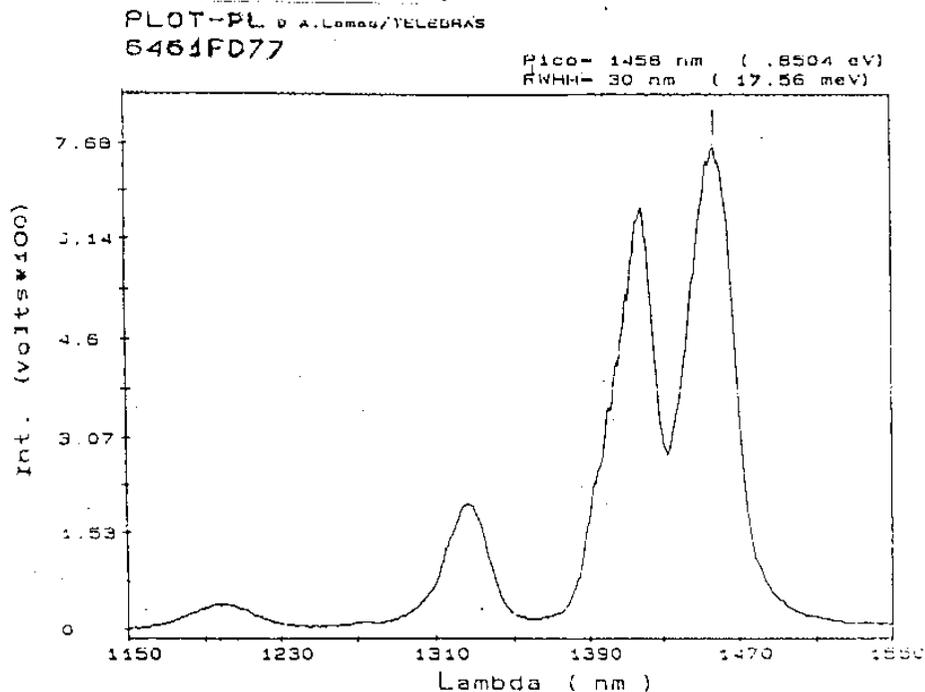


FIGURA IV.9 -

Espectro de Fotoluminescência à 77 K da amostra correspondente a fig. IV.8

Na figura IV. 10 notamos que os pontos correspondentes a amostra crescida neste sistema (●), se mostram equivalentes à resultados obtidos por outras técnicas de crescimento epitaxial. Comparando-os com a curva teórica, vemos uma excelente concordância, sendo que o mesmo acontece com os pontos de Miller [5].

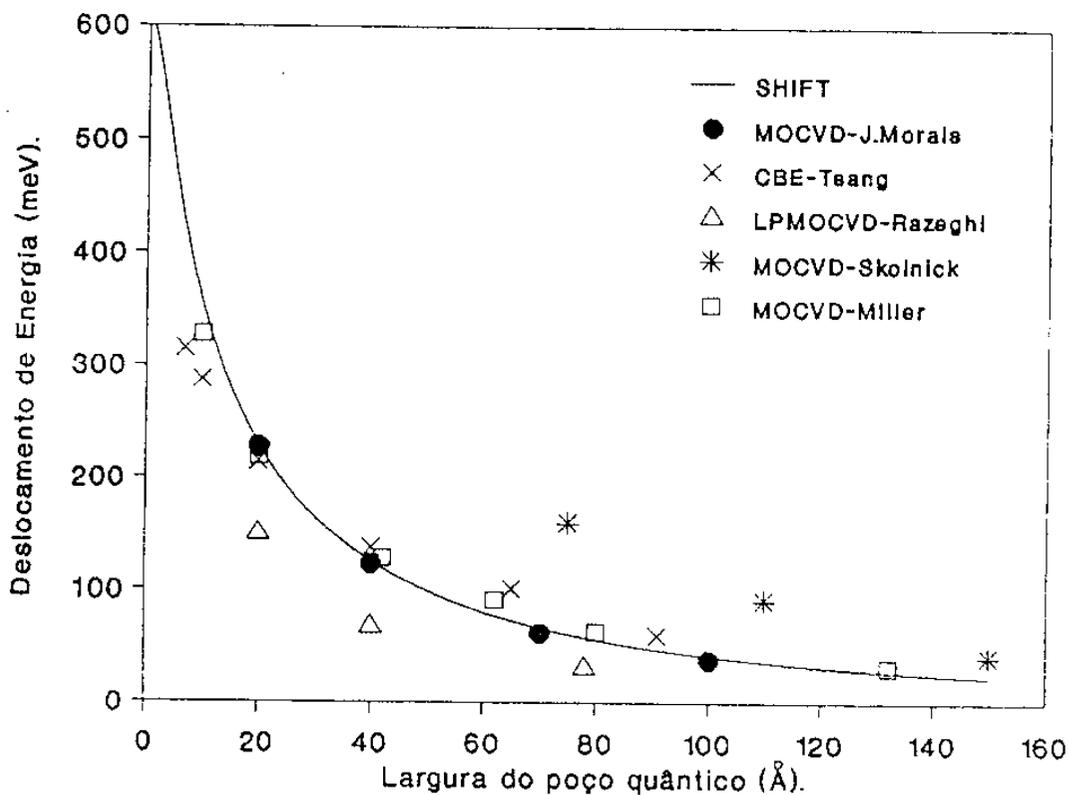


FIGURA IV.10 -

Deslocamento de Energia (Energy Shift) em relação ao sinal de uma camada espessa de $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ versus largura dos poços quânticos [5, 6, 7, 8].

Os poços (●) representam os resultados da análise da fig. IV.9.

IV.3 - ESTRUTURAS InP/GaInAs CRESCIDAS COM TMGa OU TEGa.

Uma outra aplicação para a técnica Auger no estudo de estruturas semicondutoras, seria a de investigar a influência da mudança das fontes utilizadas no crescimento, na qualidade das interfaces. Um estudo preliminar foi feito em estruturas de $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}/\text{InP}$, onde foram empregadas duas fontes de Ga: ou trimetilgálio (TMGa) ou trietilgálio (TEGa).

As amostras consistiam de um poço quântico simples de $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$ com 100 Å de largura. As amostras se diferenciavam nas fontes de Ga empregadas no crescimento de GaInAs. Na figura IV.11a temos perfil em profundidade da amostra crescida com TMGa, e na figura IV.11b, a da amostra crescida com TEGa.

Podemos notar que a diferença principal entre os dois resultados está na interface mais próxima à superfície, isto é, a transição do GaInAs para o InP. Esta interface aparece muito larga na amostra crescida com TMGa. Isto pode estar ligado a um efeito "memória" do TMGa, pois a transição do Ga da camada GaInAs para o InP está mais larga do que na amostra onde se empregou o TEGa.

De algum modo, o emprego do TMGa como fonte de Ga favorece o aparecimento de reservatórios ou fontes secundárias neste reator; ou até alguma pré-reação entre o TEGa e a AsH_3 , afetando a qualidade da interface.

Para conclusões mais detalhadas se faz necessário o crescimento e análise de mais amostras, entretanto, podemos dizer que este estudo se mostra bastante promissor.

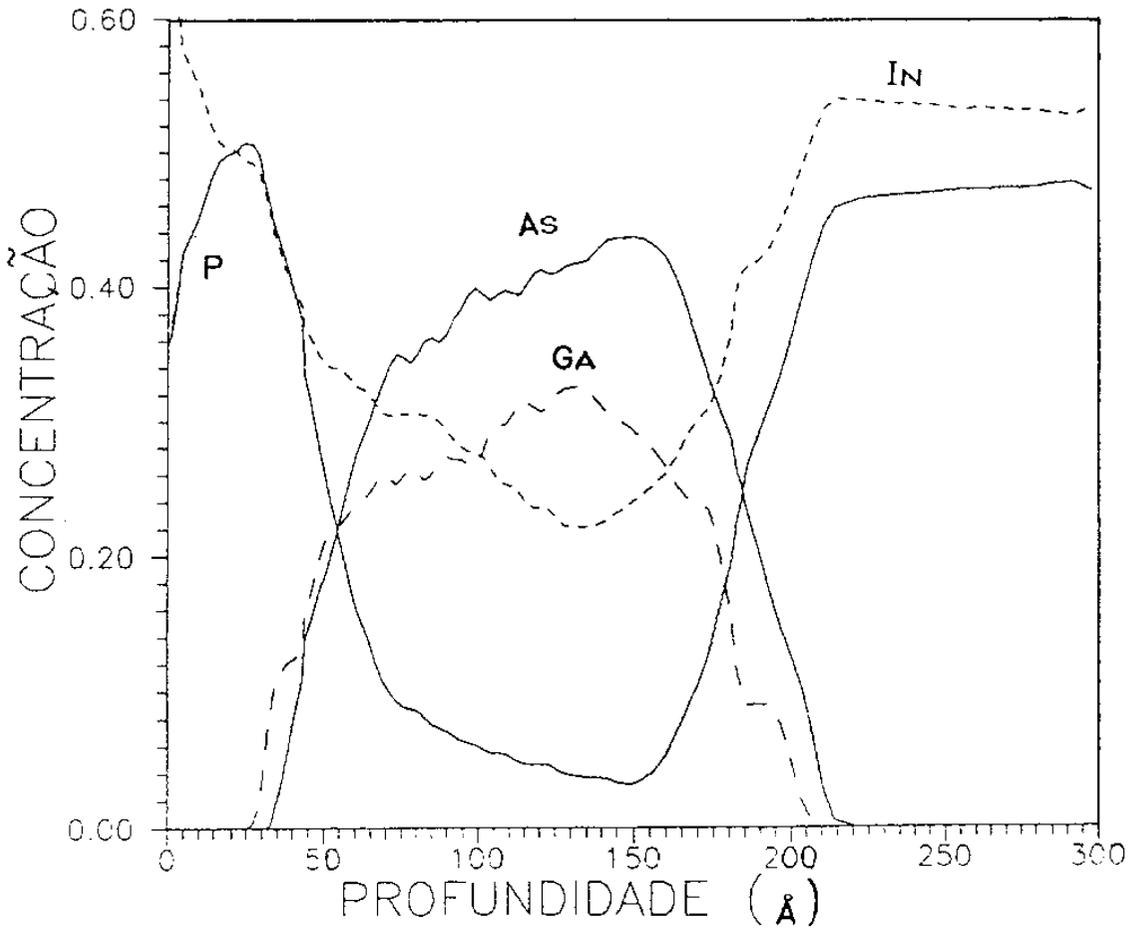
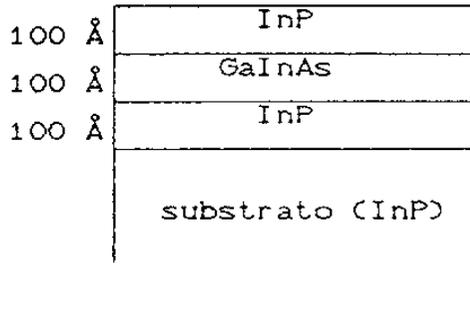


FIGURA IV.11 a -

(a) Perfil em profundidade de um poço de $Ga_{.47}In_{.53}As$ (100 Å). A fonte de Ga empregada no crescimento foi TMGa.

InP	100 Å
GaInAs	100 Å
InP	100 Å
substrato (InP)	

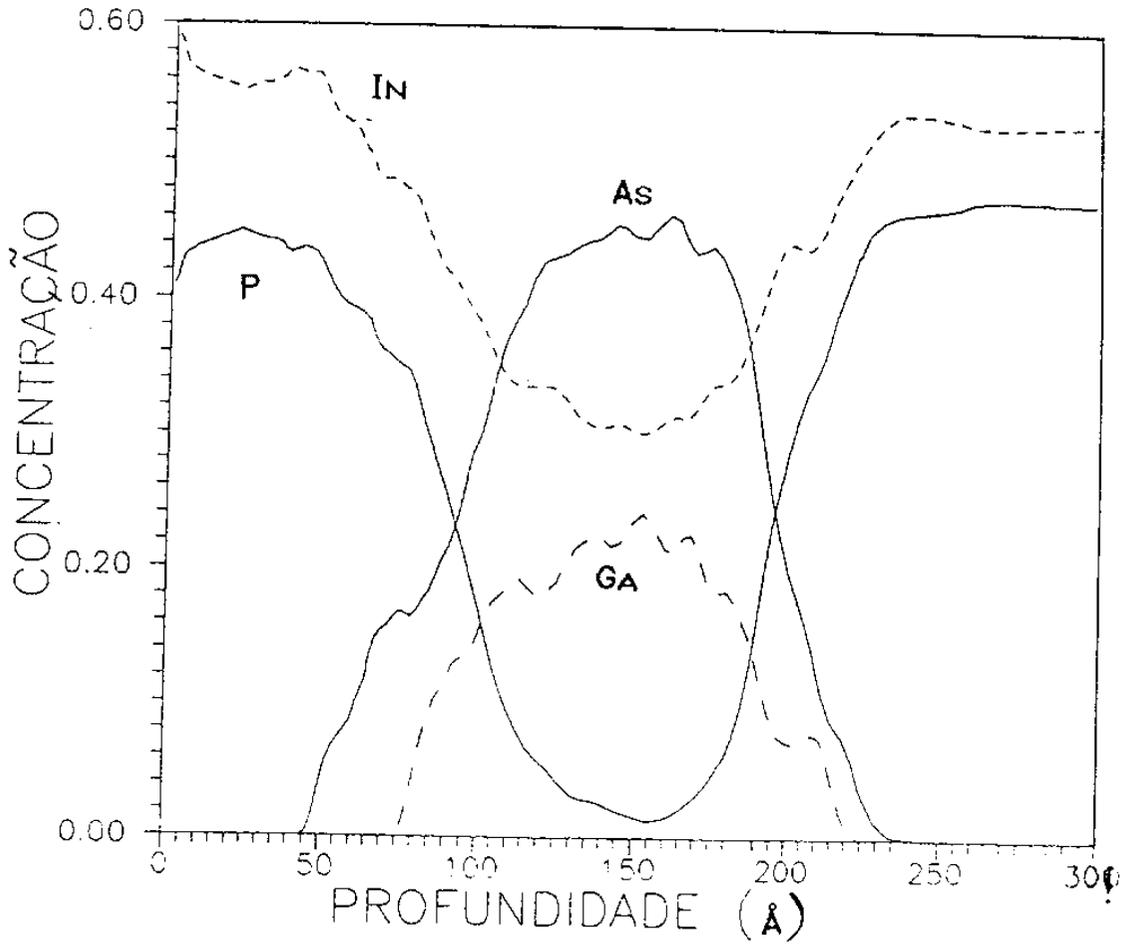


FIGURA IV.11 b -

Perfil de uma estrutura igual a anterior, mas crescida com TEGa.

A técnica Auger também pode ser empregada no estudo de dispositivos semicondutores, formando informações sobre o "comportamento" dos elementos no interior das estruturas. Em se associando estes dados com resultados obtidos por outras técnicas de caracterização, é possível estudar tanto os dispositivos, bem como o sistema de crescimento.

O dispositivo investigado foi um HEMT - High Electron Mobility Transistor, cujo esquema é mostrado na figura IV.12. Este dispositivo é constituído de camadas tensionadas, sendo que o gás de elétrons bidimensional (2D) fica confinado na interface GaAs/GaInAs.

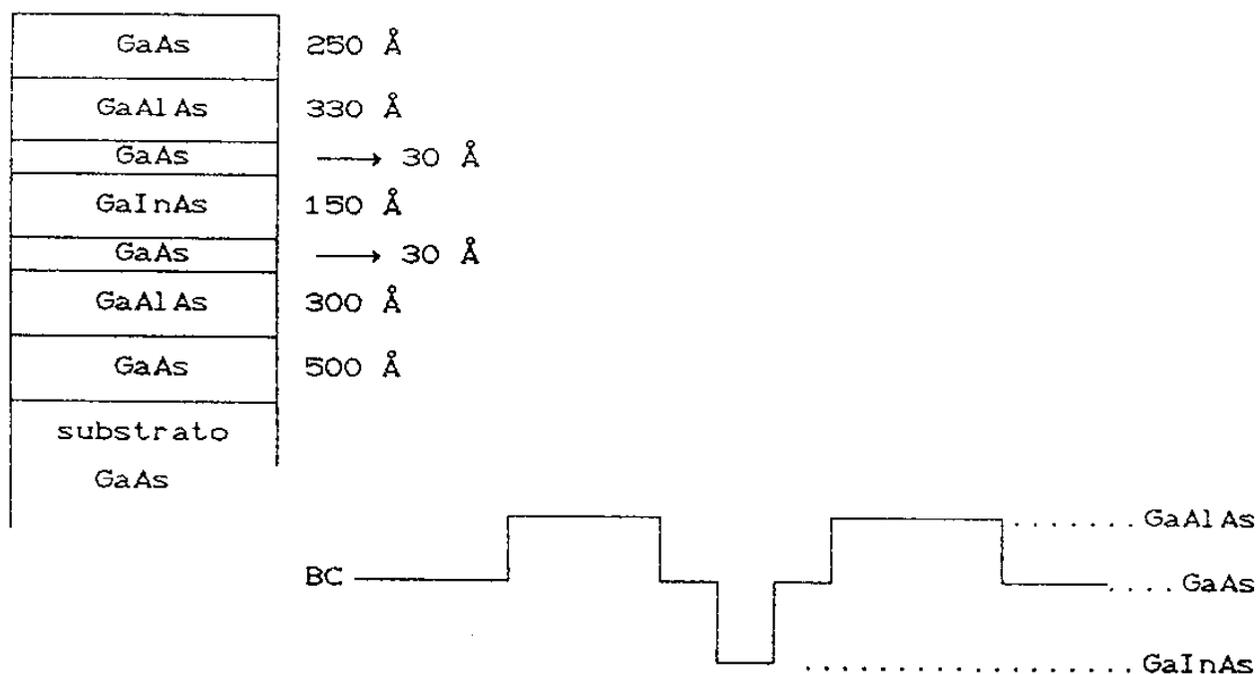


FIGURA IV.12 -

Esquema da estrutura e da banda de condução do dispositivo HEMT.

Na figura IV.13 temos o perfil em profundidade deste dispositivo mostrando todos os elementos, com excessão de As. Podemos notar que a resolução de análise é muito boa ao ponto de mostrar as camadas finas de GaAs (com 30 Å de espessura) ao lado do poço de GaInAs (ver o aumento da composição de Ga nesta região).

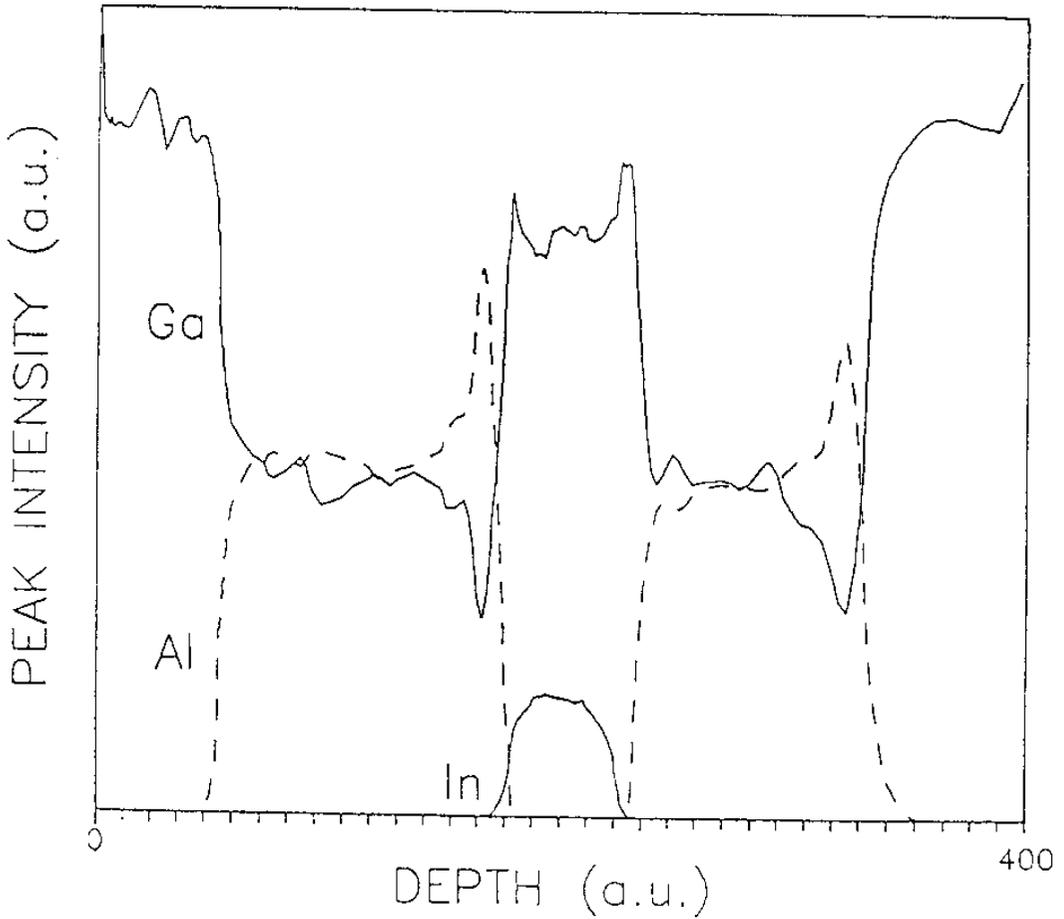


FIGURA IV.13 -

Perfil em profundidade do dispositivo HEMT.

Contudo, a principal informação obtida nesta análise está no comportamento de Al na interface GaAs/GaAlAs (sentido substrato → superfície). Nesta região temos um pico na concentração de Al para depois estabilizar na composição esperada da camada GaAlAs. Isto está ocorrendo devido à diferença de pressão entre a linha "by pass" e o reator, fazendo com que no momento de introdução do TMAI (trimetil-alumínio), ocorra um pico no fluxo do organometálico para a região de crescimento. Vemos, a partir desta análise, que o Reator de Crescimento MOCVD ainda apresenta problemas, e que a Espectroscopia de Elétrons Auger associada a erosão iônica se mostra muito apropriada para a otimização deste sistema de crescimento epitaxial.

REFERENCIAS:

- [1] - I.J. Fritz, Appl. Phys. Lett. 51,14 (1987) 1080
- [2] - G. Bastard and J.A.Brum, IEEE J.Quantum Elect., vol.QE-22,
No 9 (1986) 1625
- [3] - S. Adachi, J.Appl.Phys., 53(12) (1982) 8775
- [4] - M.T. Furtado, M.S.S. Loral, A.C. Sachs and P.J.Shieh,
Superlattices and Microstructures, 5(4) (1989) 507
- [5] - Miller et al, Appl. Phys. Lett., 49(20) (1986) 1384
- [6] - W.T. Tsang and E.F. Shubert, Appl. Phys. Lett., 49 (1986)220
- [7] - M. Razeghi and J.P. Duchemin, J.Cryst. Growth, 70 (1984) 145
- [8] - M.S. Skolnick et al, Appl.Phys.Lett., 48 (1986) 1457

V - CONCLUSÕES:

A Espectroscopia de Elétrons Auger associada à erosão iônica foi empregada neste trabalho no estudo de estruturas semicondutoras crescidas por MOCVD (ou MOVPE) à pressão atmosférica.

Primeiro foram determinadas as melhores condições de análise a partir do estudo de uma amostra-padrão. As análises otimizadas permitiram a obtenção de informações sobre a qualidade das interfaces entre as camadas semicondutoras crescidas, como também a influência das interrupções de crescimento na abrupticidade de interfaces em estruturas $\text{InP} / \text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$. Mostramos que o uso de interrupções de crescimento é um artifício muito eficiente para tornar as interfaces mais abruptas, desde que seja utilizado da maneira mais adequada ao material em estudo e ao sistema de crescimento.

O emprego da técnica Auger também contribuiu na otimização do reator MOCVD, determinando qual o "design" permitia o crescimento de amostras com melhores interfaces e que não apresentavam contaminação de As nas camadas de InP crescidas sobre GaInAs. Com o reator otimizado, foram crescidos e analisados poços quânticos e super-redes de GaAs/GaInAs, estruturas $\text{InP} / \text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$ e um dispositivo HEMT.

Durante todo este trabalho, a técnica Auger se mostrou muito eficaz no estudo do comportamento dos elementos dentro de estruturas semicondutoras. Desta forma foi possível avaliar de

uma forma mais "direta" o que realmente existe nas camadas crescidas, bem como a maneira com que ocorre a transição entre camadas de composições diferentes. Dependendo da estrutura da amostra, este tipo de informação é difícil de se obter por outras técnicas de análise empregadas na caracterização de semicondutores. Principalmente porque a maioria das caracterizações necessitam de modelos teóricos para interpretação dos resultados das análises, o que não ocorre na análise Auger.