

DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS PARA O INFRAVERMELHO TERMAL

IRAJÁ NEWTON BANDEIRA

Orientador: Prof. Dr. Paulo Motisuke

*Este exemplar corresponde à redação
final da Tese defendida pelo aluno
Irajá Newton Bandeira e aprovada
pela Comissão Julgadora.*

Paulo Motisuke
15/07/94

Tese apresentada no Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas para obtenção do título de
Doutor em Física.

Campinas - São Paulo
1994

541011

AGRADECIMENTOS

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Em especial ao pessoal do grupo de Crescimento de Cristais do LAS-INPE e ao Paulo Motisuke que me convenceu a abrir o baú depois de tanto tempo.

A minha família, Ana Elisa, Marcio e Claudio.

ÍNDICE

RESUMO	i
CAPÍTULO I: O SISTEMA $Pb_{1-x}Sn_xTe$	1
1.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS	1
1.2 - DIAGRAMAS DE FASE	5
CAPÍTULO II: CRESCIMENTO DE COMPOSTOS IV-VI POR VMS E LPE	14
2.1 - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS POR VMS	
2.1.1 - Homogeneidade em monocristais	14
2.1.2 - O método VMS	20
2.1.3 - Crescimento de cristais de $PbSnTe$	27
2.2 - CRESCIMENTO DE CAMADAS EPITAXIAIS POR LPE	
2.2.1 - Introdução	29
2.2.2 - O método LPE	31
2.2.3 - Crescimento de camadas por LPE	33
2.2.4 - Detetores fotovoltaicos e lasers semicondutores	41
CAPÍTULO III: CRESCIMENTO DE COMPOSTOS IV-VI POR HWE	46
3.1 - INTRODUÇÃO	46
3.2 - PROCESSOS DE EVAPORAÇÃO E DEPOSIÇÃO	
3.2.1 - Condições de vácuo	48
3.2.2 - Processos de evaporação	51
3.2.3 - Processos de deposição e crescimento	59

3.3 - HWE DE COMPOSTOS IV-VI	
3.3.1 - A técnica de crescimento epitaxial por HWE	66
3.3.2 - Fontes de compensação em sistemas de HWE	73
3.3.3 - Construção de sistemas de HWE	75
3.3.4 - Crescimentos em substratos de PbTe e isolantes	82
3.4 - HWE DE COMPOSTOS IV-VI SOBRE SILÍCIO	
3.4.1 - Vantagens do substrato de silício	102
3.4.2 - Procedimentos de crescimento das camadas epitaxiais	106
3.4.3 - Fabricação de sensores infravermelhos sobre silício	112
CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES	118
APÊNDICE: FIGURAS DE MÉRITO DE DETETORES	120

RESUMO

Dispositivos de materiais semicondutores do grupo IV-VI são importantes devido a suas várias aplicações na região do infravermelho termal ($5 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 14 \mu\text{m}$). Tanto detetores de radiação como lasers semicondutores fabricados com estes compostos têm aplicações que vão do controle de atitude de satélites à espectroscopia de alta resolução.

Entre os materiais mais importantes do grupo, destaca-se a liga $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ devido a possibilidade de sintonização de seu gap de energia direto em todo o espectro infravermelho termal para $\lambda \geq 5 \mu\text{m}$. Detetores fotocondutores e fotovoltaicos, lasers semicondutores e, mais recentemente, redes monolíticas, poços quânticos e estruturas mesoscópicas, foram desenvolvidas com sucesso com este material semicondutor.

A primeira parte deste trabalho descreve o processamento e a caracterização destes dispositivos, bem como uma nova variante do método de crescimento VMS (Vapor-Melt-Solid), o qual produziu lingotes monocristalinos de PbTe e PbSnTe com alta homogeneidade axial. Após a orientação, corte e polimento óptico, os cristais foram usados como substratos para a fabricação de sensores fotovoltaicos e lasers semicondutores por LPE (Liquid Phase Epitaxy).

A segunda parte apresenta os detalhes da técnica e da construção de um sistema de Hot Wall Epitaxy - HWE, que permitiu um melhor controle sobre o crescimento das camadas epitaxiais. Este sistema foi usado para o crescimento de camadas epitaxiais de PbTe e $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ sobre vários substratos, tais como KCl , PbTe , BaF_2 e Si (111), bem como para o estudo de novos métodos para otimizar o processo de crescimento. Quanto aos substratos de silício, foi reportada pela primeira vez, a construção de junções p-n que, após o processamento, produziram detetores fotovoltaicos com excelentes características de detetividade. A principal motivação para produzir detetores de compostos IV-VI sobre substratos de silício é a possibilidade de obter redes de sensores monolíticas com vários detetores e sua eletrônica associada de processamento de sinal, integrados num mesmo substrato.

ABSTRACT

The IV-VI materials semiconducting devices are important due to their several applications in the thermal infrared spectral region ($5 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 14 \mu\text{m}$). Radiation detectors as well as semiconductor lasers made out with those compounds have several uses, ranging from satellite's attitude control to high resolution spectroscopy.

Among the important materials of this group the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloy highlights itself because the tunability of its direct gap in the whole thermal infrared region for $\lambda \geq 5 \mu\text{m}$. Photoconductors and photovoltaic detectors, semiconductor lasers and, more recently, monolithic arrays, quantum wells and mesoscopic structures, were successfully developed with this semiconductor material.

The first part of this work describes the processing and characterization of these devices, as well as a new approach to the VMS (Vapor-Melt-Solid) growth method, which produced PbTe and PbSnTe monocrystals with a high axial homogeneity. After being oriented, sliced and optically polished, the crystals were used as substrates to fabricate infrared photovoltaic sensors and semiconductor lasers by LPE (Liquid Phase Epitaxy).

The second part presents the details of the technique and of the construction of a Hot Wall Epitaxy - HWE system, which allows a better control over the epitaxial layers growth. This system was used for the growth of PbTe and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ epitaxial layers in several substrates, such as KCl, PbTe, BaF_2 and Si (111), as well as to study new methods to optimize the growth process. As for the silicon substrates, it was reported for the first time, the construction of p-n junctions that, after processing, had produced photovoltaic detectors with excellent detectivities' characteristics. The main motivation for producing IV-VI compounds detectors on silicon substrates is the possibility to obtain monolithic sensor arrays with several detectors and their associate signal processing electronics, integrated on the same substrate.

CAPÍTULO I

O SISTEMA $Pb_{1-x}Sn_xTe$

1.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS

O telureto de chumbo (PbTe) e o telureto de chumbo com estanho (PbSnTe) são compostos semicondutores do grupo IV-VI com gap de energia estreito ($E_g \leq 300$ meV), importantes para aplicações na região espectral do infravermelho termal.

Nos últimos anos as principais técnicas de crescimento e processamento de dispositivos optoeletrônicos foram a ele aplicadas com relativo sucesso. As técnicas de crescimento epitaxial por feixe molecular (MBE), por fase líquida (LPE), por fase gasosa (VPE), por feixe molecular térmicamente colimado (HWE) e por implantação iônica, já foram utilizadas para obtenção de heteroestruturas para a confecção de diodos emissores de luz, guias de onda, lasers semicondutores, detetores fotovoltaicos, redes de detetores e, mais recentemente, redes de detetores infravermelhos integrados monoliticamente a substratos de silício.

As aplicações destes dispositivos são extensas, abrangendo as áreas de espectroscopia infravermelha termal de alta resolução, tomografia, controle de atitude de satélites, sensoriamento remoto e controle de poluição, entre outras.

Os compostos IV-VI são semicondutores de gap direto, sendo seus principais representantes com potencial tecnológico o PbS, o Pb(Sn)Se e o Pb(Sn)Te, que cristalizam segundo a estrutura do NaCl e apresentam um alto grau de ionicidade, acarretando altas constantes dielétricas. Este alto grau de ionicidade é comprovado pelos grandes valores da razão da constante dielétrica estática pela constante dielétrica de alta frequência, $\epsilon_0/\epsilon_\infty$, conforme mostrado na Tabela 1.I, juntamente com uma série de outros parâmetros característicos de algumas ligas destes materiais. Estas altas constantes dielétricas, várias ordens de magnitude superiores as dos semicondutores mais conhecidos, influenciam fortemente suas propriedades ópticas e elétricas, principalmente pela deslocalização das funções de onda eletrônicas e a blindagem dos potenciais locais [1].

A estrutura do PbTe é uma rede cúbica de face centrada (Fig. 1.1a). O topo da banda de valência e o fundo da banda de condução localizam-se nos pontos L da zona de Brillouin e são não-degeneradas.

A Tabela 1.I apresenta o valor da energia do gap para 4 K de alguns compostos IV-VI, notando-se que o coeficiente térmico da energia do gap, dE_g/dT , é positivo, enquanto que o coeficiente de pressão da energia, dE_g/dP , é negativo. Esta dependência da energia do gap com pressão e temperatura é oposta àquela da maioria

dos outros materiais semicondutores e seu conhecimento detalhado é importante para a sintonização de dispositivos tais como lasers semicondutores e detectores.

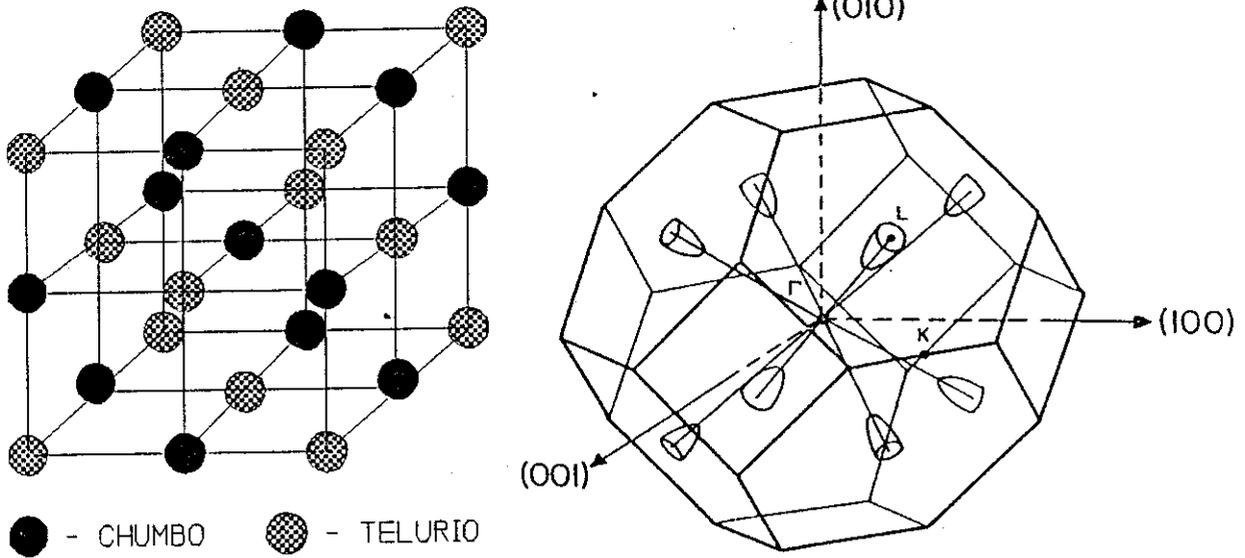


Fig. 1.1 - a) Estrutura cúbica de face centrada do PbTe; b) Primeira zona de Brillouin do PbTe. São mostrados os quatro elipsoides de energia constante.

O Pb(Sn)Te é um semicondutor de gap direto com os extremos das bandas de condução e valência localizados nos pontos L da primeira zona de Brillouin e apresenta quatro superfícies elipsoidais de energia constante equivalentes, com os eixos principais nas direções [111].

Como o PbTe possui os extremos das bandas de condução e valência nos pontos L_6^- e L_6^+ da zona de Brillouin, respectivamente, enquanto que o SnTe, também um semicondutor de gap direto, tem os extremos de suas bandas invertidos em relação ao PbTe, a liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$ pode ter seu gap modulado pela composição x de estanho. O gap do composto inicialmente decresce com a adição de SnTe enquanto os estados L_6^- e L_6^+ aproximam-se um do outro, para depois aumentar novamente, agora com o extremo da banda de condução no estado L_6^+ e o da banda de valência no estado L_6^- . Durante este processo os estados cruzam-se (em $x \approx 0,40$ a 12 K) resultando num gap nulo. A Fig. 1.2a mostra a inversão dos estados L_6^+ e L_6^- das bandas de valência e condução numa representação esquemática, e a Fig. 1.2b o diagrama de bandas do PbTe calculado teoricamente [2], enquanto a Fig. 1.3 apresenta o gráfico da energia do gap versus a fração molar de SnTe [3].

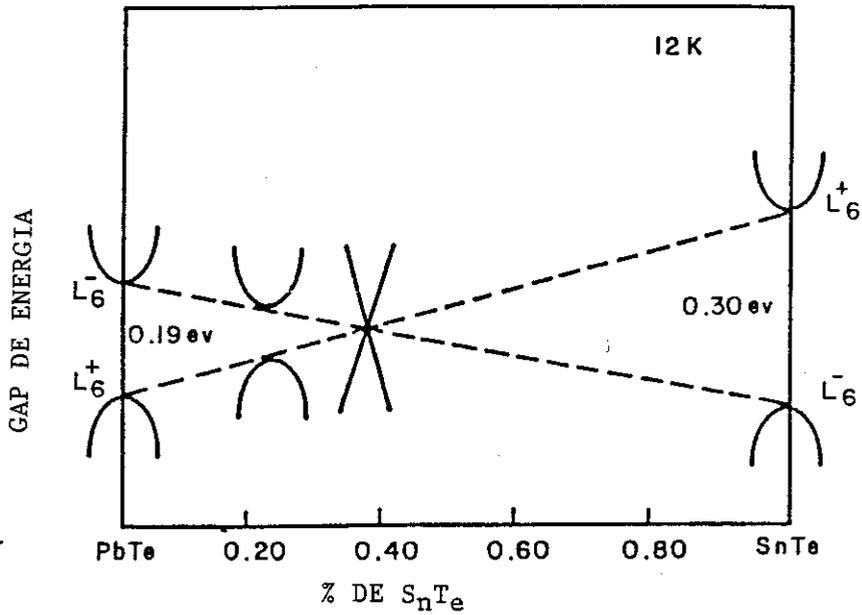


Fig. 1.2a - Representação esquemática das bandas de valência e condução, a 12 K, do PbTe e do SnTe.

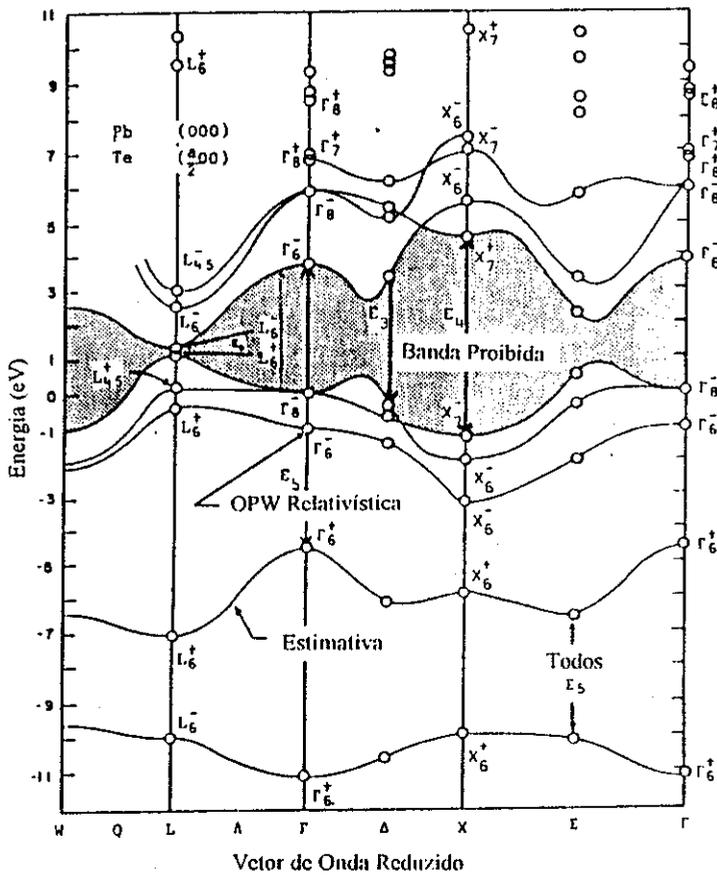


Fig. 1.2b - Diagrama de bandas calculado do PbTe [2].

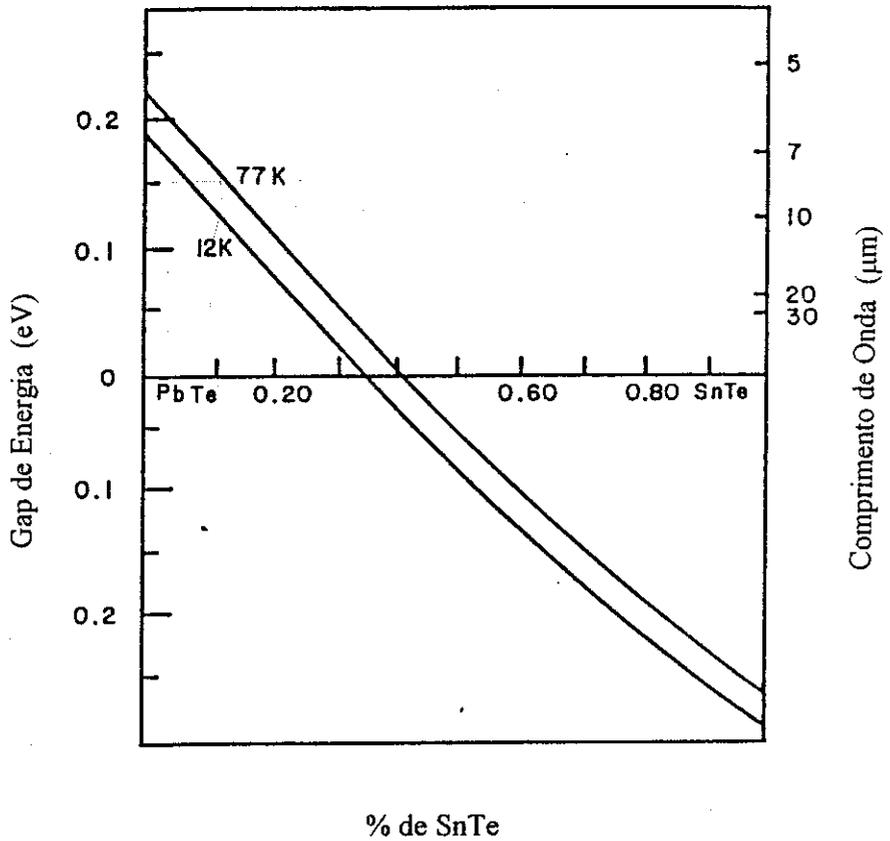


Fig. 1.3 - Variação do gap do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da fração molar, x , do SnTe.

Tabela 1.I

	PbTe	SnTe	PbSe	PbS
E_G (meV)	190	300	145	290
m_c^* / m_0	0,034	0,030	0,047	0,087
m_L^* / m_T^*	12	9	2	1.4
ϵ_0	470		230	180
$\epsilon_0 / \epsilon_\infty$	13		9	10
η	6,1	6,7	5,0	4.3
a (Å)	6,46	6,33	6,12	5,94
ρ (g/cm ³)	8,24	6,45	8,27	7,60
$T_{fusão}$ (° C)	924	805	1082	1111

Notação: E_G - energia do gap; m^* - massa efetiva; ϵ_0 - constante dielétrica estática; η - índice de refração; a - constante de rede; ρ - densidade.

Referências: [4 - 5]

1.2 - DIAGRAMAS DE FASE

Tanto a concentração quanto o tipo de portador na liga de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ são determinados pelo excesso de metal (Pb, Sn) ou de telúrio, e normalmente utiliza-se o controle sobre este excesso, em vez de dopantes, para a formação de junções p-n. Isto é devido ao fato de que as ligas monocristalinas de PbSnTe em equilíbrio a elevadas temperaturas, contem grande concentração de defeitos de rede, os quais produzem desvios da composição estequiométrica. Estes defeitos, que podem ser congelados por um resfriamento rápido, são eletricamente ativos e contribuem com portadores para os processos de condução. As imperfeições atômicas ou pontos de defeito da rede associados ao excesso de metal (vacâncias de não-metal ou metal intersticial) produzem níveis doadores com energia de ativação nula, enquanto aqueles associados ao excesso de não-metal (vacâncias de metal ou não-metal intersticial) produzem níveis aceitadores também com energia de ativação próxima a zero.

A temperatura na qual ocorre a mudança do tipo de portador é função da razão Pb/Sn, tornando portanto necessário o conhecimento dos diagramas de fase do sistema ternário para cada composição que apresente condições para o crescimento [6 - 7].

Chumbo e estanho combinam-se com telúrio para formar os compostos binários PbTe e SnTe, e o intervalo composicional no qual os compostos existem são tão estreitos que são representados por uma linha em 50% da porcentagem atômica do telúrio, conforme indicado na Fig. 1.4a para o semiconductor PbTe. Este intervalo no entanto possui uma largura bem definida que é de suma importância, pois o cristal com composição não estequiométrica contém excesso de metal ou de telúrio, que contribuem com elétrons ou buracos, respectivamente, para os processos de condução elétrica. A escala expandida em torno de 50% de telúrio na Fig. 1.3b, onde aparece o desvio da estequiometria do composto, mostra claramente que a liga no ponto de fusão máximo é rica em Te, isto é, o material é do tipo-p.

De acordo com o diagrama de fase da Fig. 1.4a, vê-se que a liga apresenta completa solubilidade em todas as composições até aproximadamente 85% at. Te, isto é, dentro da região líquido + sólido (L + S) para qualquer y do composto $Pb_{1-y}Te_y$ na fase líquida obter-se-á, na fase sólida, um composto quase estequiométrico $Pb_{0,5}Te_{0,5\pm\delta}$, onde δ representa um desvio da estequiometria, sendo função da temperatura e da pressão de vapor dos elementos constituintes.

Na Fig. 1.5 é apresentada a mesma expansão da Fig. 1.4b para vários valores de x da liga sólida $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [7], e são visíveis: 1) o decréscimo do ponto de fusão com o aumento de x; 2) os cristais que contém excesso de metal são do tipo-n e os que contém excesso de calcogênio são do tipo-p; 3) a temperatura de transição de tipo-p para n decresce com o aumento de x; 4) $Pb_{0,30}Sn_{0,20}Te$ líquido, por exemplo, está em equilíbrio

com $Pb_{0,87}Sn_{0,13}Te$ sólido, e isto se deve ao fato da primeira fração a se solidificar possuir uma composição diferente daquela do líquido fundido (solução) devido a segregação de estanho do sólido para o líquido durante a solidificação.

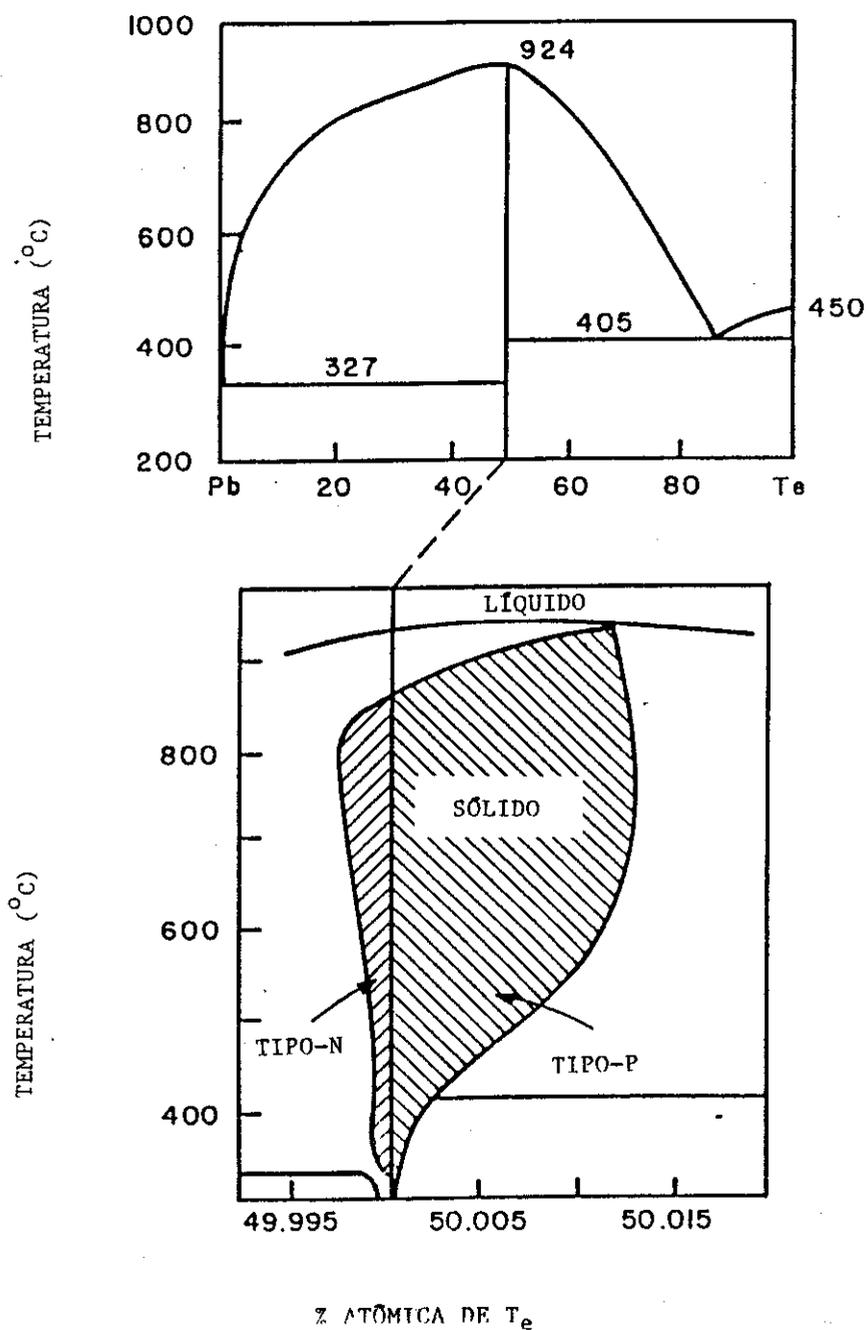


Fig. 1.4 - a) Diagrama de fase binário do telureto de chumbo. b) Vista expandida do diagrama do PbTe na vizinhança da composição estequiométrica.

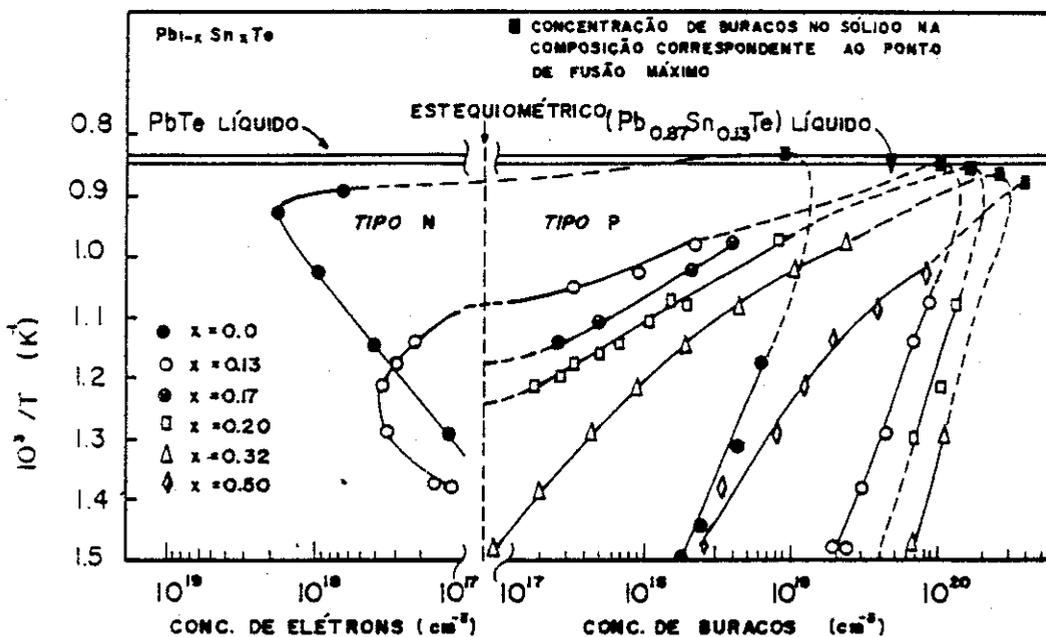


Fig. 1.5 - Concentração de portadores medidos por efeito Hall a 77 K em função da temperatura de recozimento isotérmico para várias composições da liga Pb_{1-x}Sn_xTe.

A Fig. 1.6 apresenta o diagrama de fase de temperatura-composição do PbSnTe [8], onde nota-se que a temperatura de solidificação da liga, dada pela linha de líquido, decresce de 924 °C (PbTe) para 805 °C (SnTe). A temperatura do início da fusão da liga é dada pela linha de sólido.

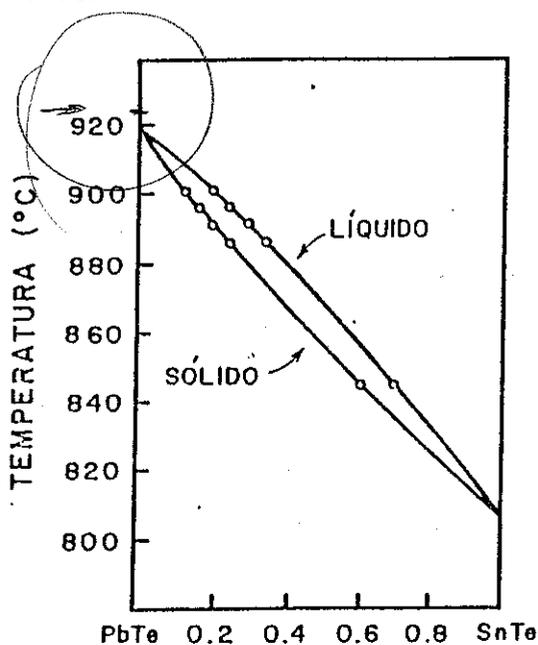


Fig. 1.6 - Diagrama de fase temperatura-composição para o Pb_{1-x}Sn_xTe.

Os diagramas de fase das três ligas envolvidas são apresentados na Fig. 1.7 e, unindo-os, com as composições sobre uma base triangular e as temperaturas num eixo vertical, obtém-se o diagrama de fase temperatura-composição para a liga ternária semicondutora $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$, onde x é a porcentagem atômica de Sn e y a solubilidade do Te como indicado na Fig. 1.8.

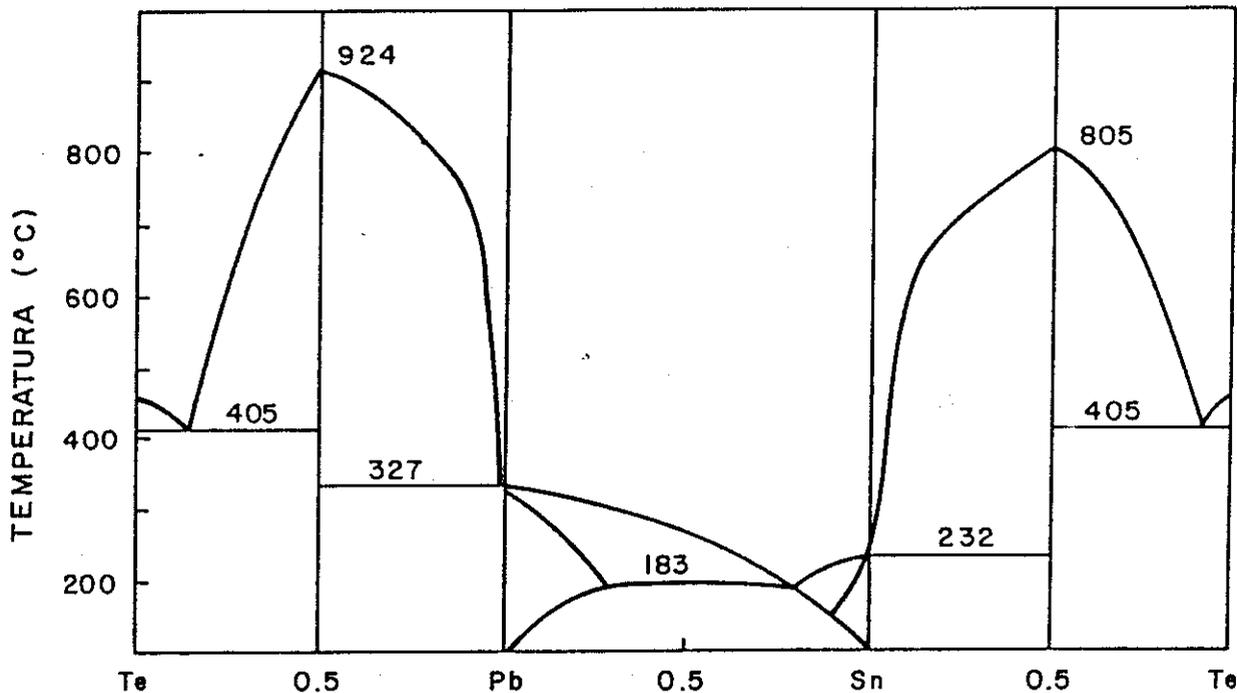


Fig. 1.7 - Diagramas de fase binários do PbTe, PbSn e SnTe.

A região de existência do sólido é representada pelo "plano sólido" compreendido entre as duas retas verticais em 50% de Te no eixo PbTe e 50% de Te no eixo SnTe. Os desvios da estequiometria, mostrados nas Fig. 1.4b e 1.5 são aqui negligenciados para maior clareza. Entretanto, devido a defeitos pontuais da rede, a liga existe num intervalo de composição devendo ser escrita como $(Pb_{1-x}Sn_x)_{0,5}Te_{0,5+\delta}$, onde δ , definido anteriormente, é também função da fração molar x de SnTe. Assim, na realidade, o "plano sólido" possui espessura nula apenas na temperatura mais alta. Com o decréscimo da temperatura, sua espessura inicialmente aumenta para depois diminuir novamente, sendo na verdade, uma superfície sólida que toca a superfície líquida apenas nos pontos de fusão do PbTe e do SnTe.

Isto indica que as "tie-lines" que conectam líquido com sólido, não são linhas de equiconcentração com respeito a razão Pb/Sn. Por exemplo, uma liga rica em metal ($y < 0,5$) de composição $(\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20})_{1-y}\text{Te}_y$, esta conectada a um sólido de composição $(\text{Pb}_{0,87}\text{Sn}_{0,13})_{0,5}\text{Te}_{0,5\pm\delta}$ na sua temperatura máxima de fusão (aproximadamente 908 °C). A superfície sólida para alguns valores de x sólido é mostrada em detalhes na Fig. 1.5.

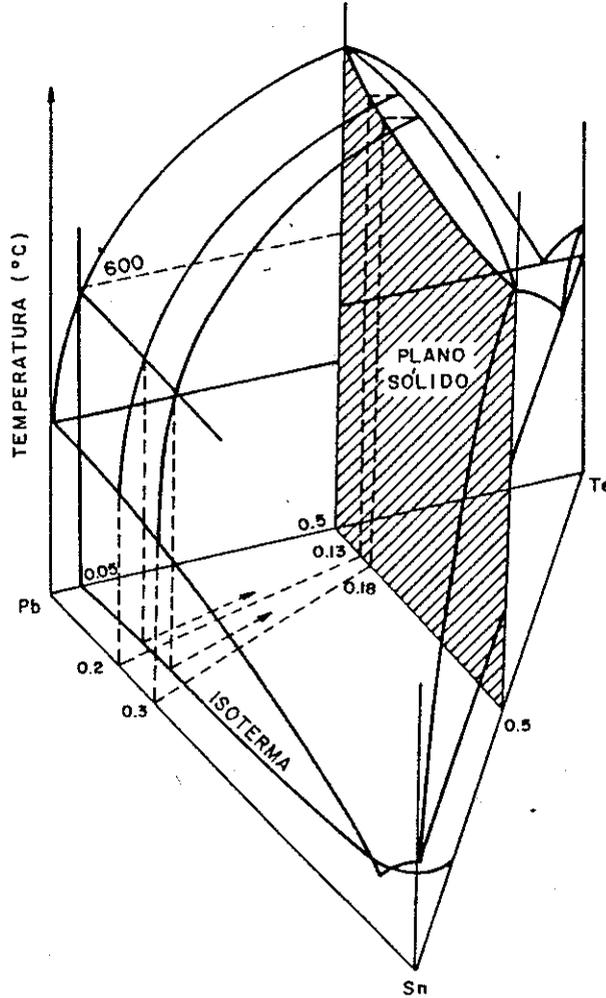


Fig. 1.8 - Diagrama de fase temperatura-composição para o sistema ternário Pb-Sn-Te.

Para alguns tipos de crescimento como, por exemplo, Epitaxia de Fase Líquida (LPE), as temperaturas utilizadas são menores que a de fusão da liga. No caso do PbSnTe, geralmente, trabalha-se com solubilidades de $y \approx 0,05$, que correspondem a temperaturas em torno dos 600 °C. Na Fig. 1.9 estão representadas as projeções sobre a base triangular de vértices Te, Pb e Sn, de algumas isotermas e isoconcentrações do diagrama de fase da Fig. 1.8. Nela vê-se, por exemplo, que para um $x_L = 0,30$ tem-se um $x_S = 0,16$ a 600 °C, que corresponde a um $y = 0,04$.

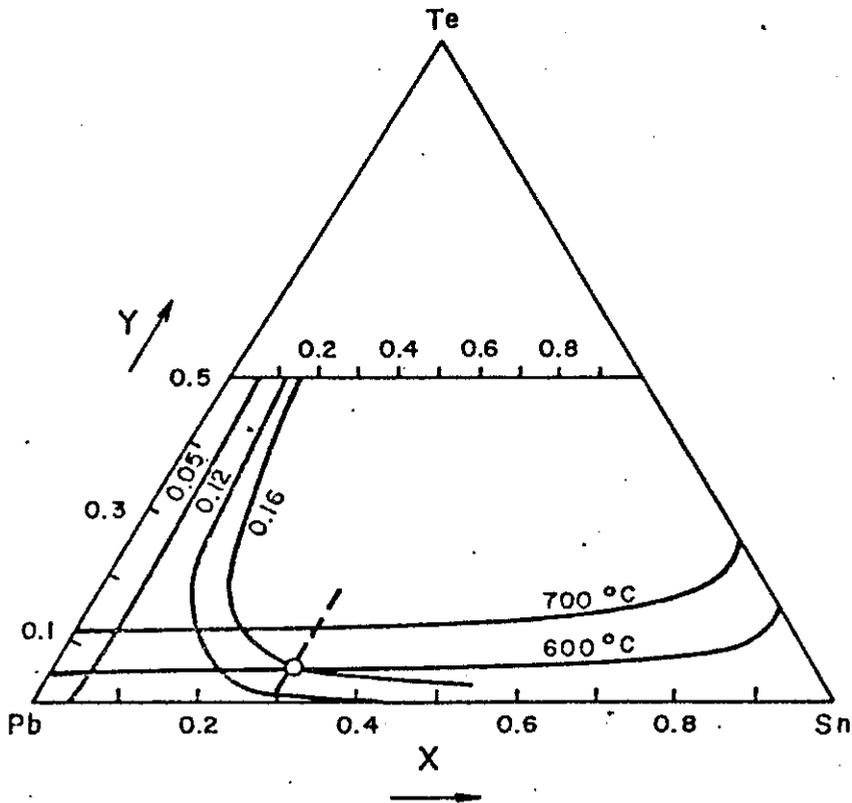


Fig. 1. 9 - Projeção do diagrama de fase da Fig. 1.8 sobre coordenadas triangulares com vértices Pb-Sn-Te. As linhas verticais são linhas de isocomposição sólidas e as horizontais isotermas. O círculo indica que para um líquido $x_L = 0,30$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$, obtém-se um sólido com $x_S = 0,16$, numa liga com solubilidade de $y = 0.04$.

Uma maneira mais simples de representar esses valores é apresentada na Fig. 1.10, para intervalos de temperaturas de 450 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ e composições sólidas de $0,05$ a $0,30$ at. % Sn [9]. Nesta figura também é representada a linha de fronteira entre as regiões com condução do tipo-n e do tipo-p. Vê-se facilmente que um sólido com $x = 0,15$ é do tipo-p se crescido acima de $650\text{ }^\circ\text{C}$ e do tipo-n se abaixo disto; nota-se também que é impossível crescer um sólido com $x > 0,17$ do tipo-n sem a utilização de dopantes.

O conhecimento exato dos diagramas de fase, das isocomposições e das solubilidades, bem como da variação da constante de rede da liga com a concentração de estanho mostrada na Fig. 1.11, que segue a lei de Vegard para concentrações de portadores menores do que 10^{20} cm^{-3} [10], é fundamental tanto para o crescimento de

monocristais como para o crescimento de camadas epitaxiais pelas várias técnicas disponíveis.

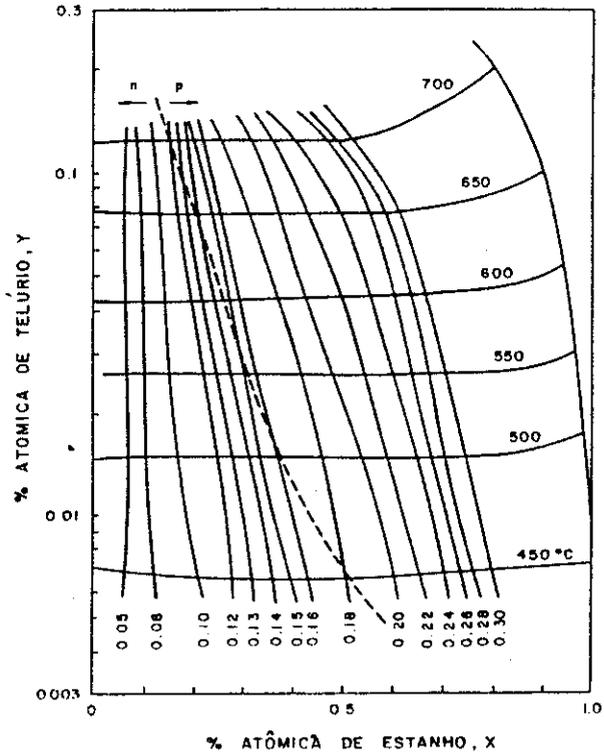


Fig. 1.10 - As linhas verticais são de isocomposição sólida, e as horizontais isotermas líquidas. A linha tracejada é a fronteira das regiões de condução do tipo-n (esquerda) e do tipo-p (direita).

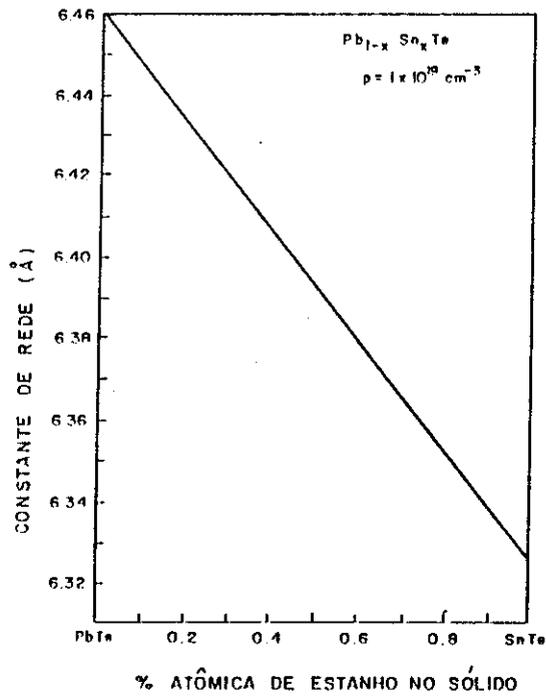


Fig. 1.11 - Parâmetro de rede do PbSnTe em função da concentração de SnTe.

Nos capítulos seguintes são discutidos os resultados obtidos para o crescimento de cristais volumétricos pelo método de VMS (Vapor-Melt-Solid) e de camadas epitaxiais pelas técnicas de LPE (Liquid Phase Epitaxy) e HWE (Hot Wall Epitaxy), visando a fabricação de dispositivos optoeletrônicos para a região do infravermelho termal ($5 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 14\mu\text{m}$).

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO I

- 1 - L. Sasnowiski: *Semiconductor Optoelectronics*, J. Wiley & Sons (1980).
- 2 - T. Harman, *Int. Colloquium of IV-VI Semiconductor Compounds*, Paris (1968).
- 3 - J. Dimmock, I. Melngailis, A. Strauss, *Phys. Rev. Letters*, 16, 1193 (1966).
- 4 - T. Harman, I. Melngailis: *Narrow Gap Semiconductors (Applied Solid State Science, Vol. 4)*, Academic Press (1974).
- 5 - R. Dalven, *Solid State Phys.*, 28, 179 (1973).
- 6 - T. Harman, *J. Nonmetals*, 1, 183 (1973).
- 7 - I. Melngailis, T. Harman, *Appl. Phys. Letters*, 13, 180 (1968).
- 8 - A. Calawa, T. Harman, M. Finn, P. Youtz, *Trans. AIME*, 242, 374 (1968).
- 9 - V. Stafeev, *Sov. Phys. Semiconductors*, 12, 1020 (1978).
- 10 - R. Bis, J. Dixon, *J. Appl. Phys.*, 40, 1918 (1969).

CAPÍTULO II

CRESCIMENTO DE COMPOSTOS IV-VI POR VMS E POR LPE

2.1 - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS POR VMS

2.1.1 - Homogeneidade em monocristais

Quase todos os dispositivos de estado sólido baseados em materiais semicondutores necessitam ser dopados pela introdução de elementos químicos apropriados em sua rede cristalina ou por desvios propositais em sua estequiometria que resultem em vacâncias ou átomos substitucionais/intersticiais. Entretanto a performance destes dispositivos depende fortemente da homogeneidade constitucional do material obtido; por exemplo, uma variação de poucos por cento na composição da liga de uma rede de detectores, pode ocasionar enormes distorções no processamento final do sinal.

O ajuste composicional dos materiais é feito, quase sempre, durante o processo de crescimento a partir de seu nutriente. Os sistemas congruentes, isto é, onde a composição do sólido é igual a composição de seu nutriente são muito raros e, na maioria dos sistemas, um dos componentes ou é parcialmente rejeitado, na interface, pelo sólido para o líquido ou se torna rico no sólido. Este processo pode ser descrito em termos de um coeficiente de segregação (ou distribuição), $k_0 = C_S / C_L$, onde C_S e C_L são as composições da liga no sólido e no líquido respectivamente, sendo que o subscrito zero em k refere-se a posição na interface [1].

Para velocidades muito baixas de crescimento a concentração do elemento rejeitado para o nutriente tenderá a uniformizar-se ao longo da camada líquida porém, para taxas de crescimento reais, formar-se um gradiente com concentrações mais altas junto a interface líquido-sólido do que no resto do nutriente. Pode-se, então, definir um coeficiente de segregação efetivo, $k_E = C_S / C_\infty$, onde C_∞ é o valor da composição numa posição afastada da interface. O valor de k_0 possui uma dependência complexa das condições de transferência de massa e calor na interface, as quais dependem de como os fluxos difusivos-convectivos atuam em um determinado tipo de crescimento. O estudo destes fluxos é, assim, de extrema importância para o crescimento de cristais de alta qualidade.

A diferença de temperatura necessária ao processo de crescimento e o gradiente da concentração do soluto rejeitado na interface levam, na presença da gravidade

terrestre, ao aparecimento de fluxos convectivos que afastam o processo da condição de crescimento em estado estacionário necessária a homogeneidade do cristal. Estas condições de transporte não-estacionárias são também devidas a convecção causada pela variação da tensão superficial do líquido.

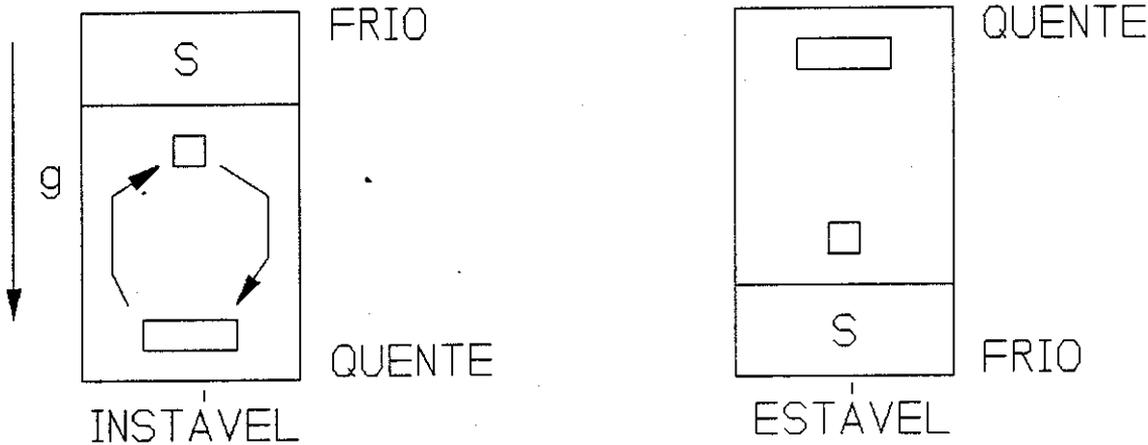
No caso da liga de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ o método de crescimento mais utilizado é o de Bridgman, o qual consiste na lenta passagem do material fundido por uma região com gradiente de temperatura, num ponto da qual, encontra-se a temperatura de solidificação do composto. Normalmente o material é fechado sob vácuo em uma ampola de quartzo com uma das extremidades afiladas para induzir um único ponto de nucleação e o processo desenvolve-se verticalmente, paralelo ao vetor aceleração gravitacional. Como nesta liga, as moléculas de SnTe são rejeitadas do sólido para o nutriente durante o processo de solidificação, tornando o líquido rico em estanho ($k_0 < 1$), o gradiente de concentração de Sn formado a partir da interface para o resto do nutriente, irá modificar a composição do sólido ao longo da direção do crescimento a menos que pudesse ser mantido estacionário em um certo valor na interface, permitindo que processos difusivos no líquido afastassem, da interface para o resto do líquido, a mesma quantidade de soluto que é rejeitado pelo sólido. Mesmo numa configuração termicamente estável como a presente, fluxos convectivos devidos a diferença de densidades do PbTe e SnTe ($\rho_{SnTe} < \rho_{PbTe}$) depletam de soluto a região próxima da interface, mantendo o líquido como uma mistura homogênea. Isto pode ser melhor entendido examinando a Fig. 2.1, onde tipos de convecção térmica (a) e solutal (b) são mostrados com relação ao vetor gravitacional.

Na convecção termicamente estável o gradiente térmico ΔT é antiparalelo ao vetor da aceleração da gravidade g (região quente em cima e região fria embaixo) e um elemento de densidade maior rejeitado na interface tende a permanecer junto desta. Já na configuração termicamente instável, ΔT paralelo a g (região fria em cima e região quente em baixo) o elemento de massa de maior densidade tende a se afastar da interface em direção a região quente. Conforme o elemento vai se aproximando da zona quente seu volume aumenta, diminuindo sua densidade e sofrendo uma força de empuxo maior em direção a zona fria. Isto estabelece uma circulação (convecção) que tende a tornar o líquido homogêneo.

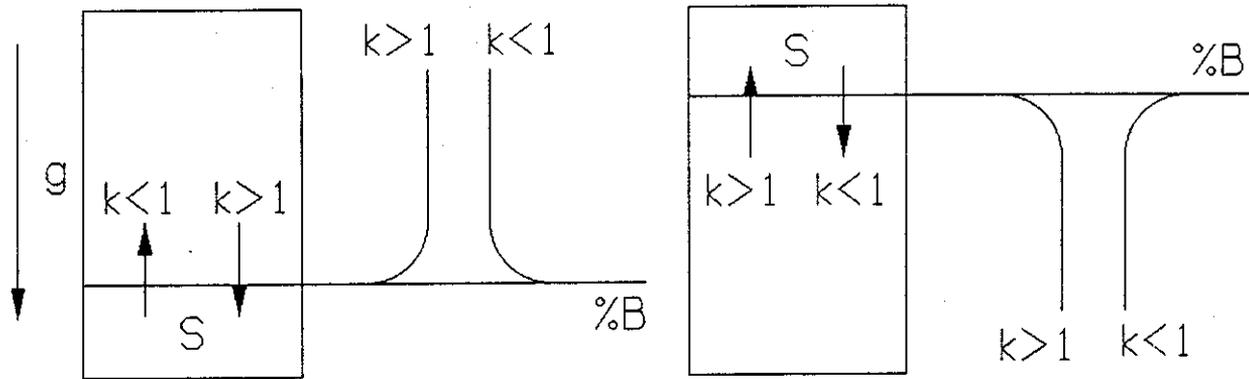
No método Bridgman acima descrito, a configuração é termicamente estável, só existindo processos convectivos devido a gradientes de soluto no nutriente. No caso do PbSnTe, as moléculas de SnTe mais leves tendem a deslocar-se na direção da região mais quente, evitando um acumulo de soluto próximo à interface, o que levaria o sistema a um estado estacionário, isto é, aquele onde a taxa de rejeição do soluto pela fase sólida para a interface, fosse igual a taxa de rejeição do mesmo, por difusão, da interface para a fase líquida. Este processo é conhecido como solidificação normal e pode ser melhor

compreendido considerando-se o diagrama de fase da Fig. 2.2 cujas curvas do diagrama real (Fig. 1.6) foram aproximadas por retas para maior simplicidade, o que é válido para valores baixos de concentração de soluto como no presente caso onde $x \approx 0,20$.

a) CONVECÇÃO TÉRMICA



b) CONVECÇÃO SOLUTAL ($A_{1-x}B_x$)



	$k < 1$	$k > 1$	$k < 1$	$k > 1$
$\rho_A > \rho_B$	I	E	E	I
$\rho_A < \rho_B$	E	I	I	E

Fig. 2.1 - Tipos de convecção: a) térmica e b) solutal. A tabela indica a estabilidade (E) ou instabilidade (I) em função do valor do coeficiente de segregação.

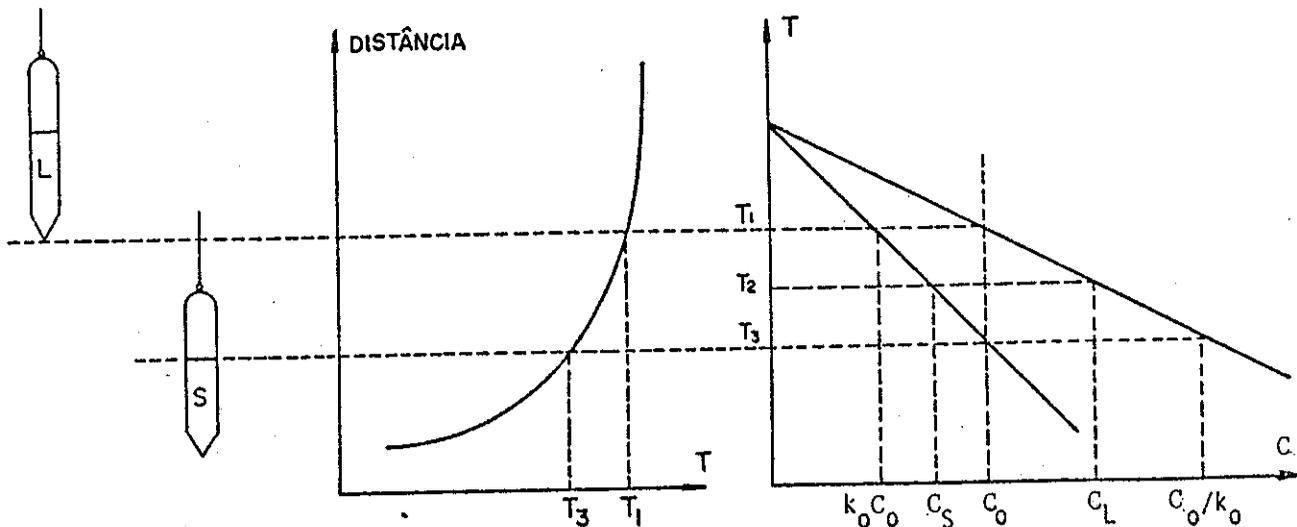


Fig. 2.2 - Diagrama esquemático do crescimento Bridgman. À esquerda é mostrado o perfil de temperatura do forno, e a direita o diagrama de fase.

Inicia-se o processo de solidificação unidirecional da liga ternária de composição inicial C_0 , a uma temperatura acima do ponto de fusão. Em T_1 a liga começará a formação de uma fase sólida de composição $C_S = k_0 C_0$. Apesar de o primeiro sólido formado ter rejeitado soluto para a fase líquida, a concentração nesta fase ainda pode ser considerada como C_0 , visto que a quantidade de sólido inicial formado é praticamente desprezível quando comparado com o resto da liga. Conforme as sucessivas solidificações vão ocorrendo as camadas posteriores tornam-se mais ricas em soluto. Em qualquer instante durante a solidificação as concentrações de Sn da interface sólido-líquido correspondem aos valores dados pelo diagrama de fase e, devido a constante de difusão muito baixa no sólido, este permanecerá com a composição original até o momento em que a uma temperatura T_3 a última porção da fase líquida terá a composição C_0 / k_0 , e o sólido uma composição média C_0 . Todo o soluto acumulado no final do líquido irá produzir um transiente final, resultando um sólido de alta concentração de estanho.

Esta distribuição de composição é descrita pela equação de Scheil [2]:

$$C_S = k_0 C_0 (1 - f)^{k_0 - 1} \quad (2.1)$$

onde f é a fração solidificada do cristal. A Fig. 2.3 mostra, para o mesmo processo descrito para a Fig. 2.2, a evolução da solidificação; observa-se no diagrama final (Fig. 2.3c) que o perfil de composição deste crescimento possui grande inomogeneidade na direção do eixo longitudinal do cristal devido aos fluxos convectivos.

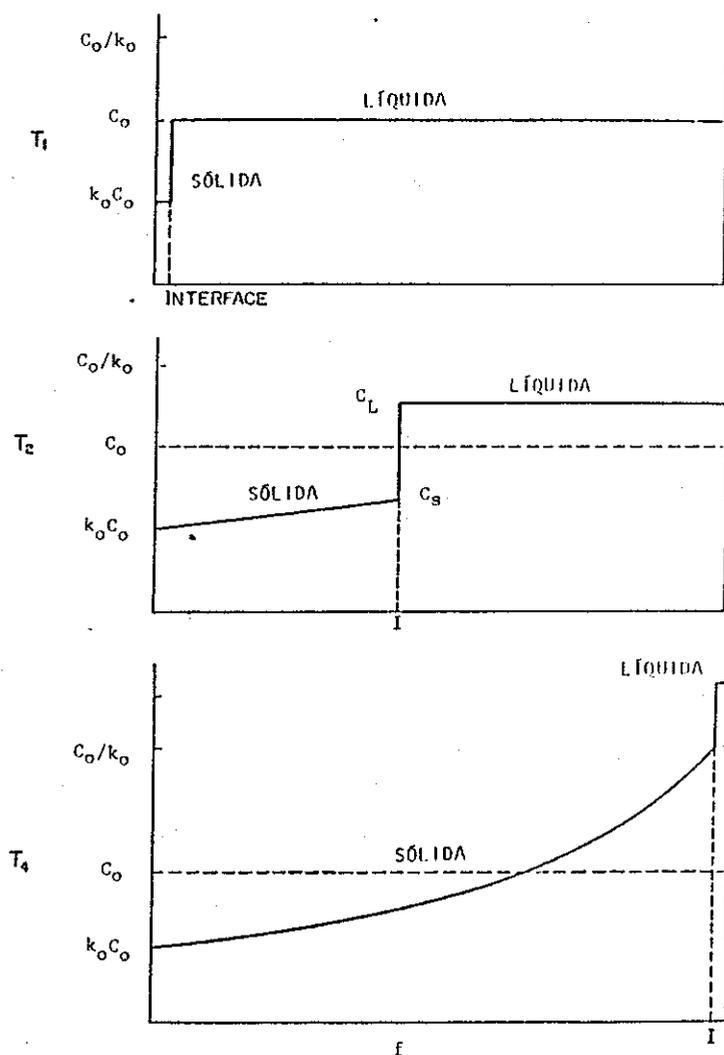


Fig. 2.3 - Perfis de composição versus fração solidificada em vários estágios do crescimento. Ver texto para detalhes.

Uma aproximação que pode ser feita para estudar estes fluxos, isto é, o transporte de massa e calor em um líquido em contato com um sólido é aquela em que o líquido como um todo está perfeitamente misturado mas que, perto da interface sólido-líquido existe uma camada de espessura Δ na qual o transporte é feito apenas por difusão, chamada de camada limítrofe. Uma segunda aproximação, mais próxima da realidade, é a de considerar Δ como sendo a largura da região de nutriente próxima da interface onde ocorrem mudanças significativas na distribuição de concentração, a qual pode variar desde a estreita espessura da camada limítrofe até um comprimento igual ao do cristal inteiro, dependendo dos fluxos convectivos existentes. Ambas aproximações dão os mesmos resultados desde que as inclinações da distribuição de soluto na interface sejam as mesmas (Fig. 2.4).

Pode-se definir, também, um comprimento de difusão característico, $Y = D/V_0$, onde $V_0 = (\rho_S / \rho_L^0)R$ é a velocidade do fluxo interfacial e ρ_S , ρ_L^0 e R são, respectivamente, a densidade do sólido, a densidade do líquido na interface e a velocidade do crescimento. O comprimento de difusão Y caracteriza a distância na qual a difusão pode propagar a perturbação de concentração causada pela segregação na interface em sentido contrário ao fluxo de material nutriente que chega na mesma interface.

A razão Δ/Y ou $\Delta V_0/D$ indica, quando seu valor for grande, que os fluxos envolvidos no processo são, basicamente, difusivos e, quando seu valor for pequeno, o domínio de fluxos convectivos na interface [1].

Como Δ é inversamente proporcional a razão de aspecto h/a (onde h é a altura da coluna líquida e a o diâmetro da ampola de crescimento) [3], no método de Bridgman, onde h é maior do que a (h entre 5 e 10 cm e a entre 1 e 2 cm), o valor de Δ/Y é pequeno, com o predomínio de fluxos convectivos. Isto é verdade para a maioria dos sistemas de crescimento de cristais, sejam eles crescidos por solidificação, solução ou vapor, tornando fundamental a busca de métodos ou condições de crescimento onde os fluxos convectivos sejam eliminados ou minimizados de tal forma que torne possível a obtenção de cristais suficientemente homogêneos para a construção de dispositivos. Uma das maneiras de se conseguir isto, é desenvolver uma técnica onde a razão de aspecto h/a seja pequena e, por conseguinte, onde Δ seja grande.

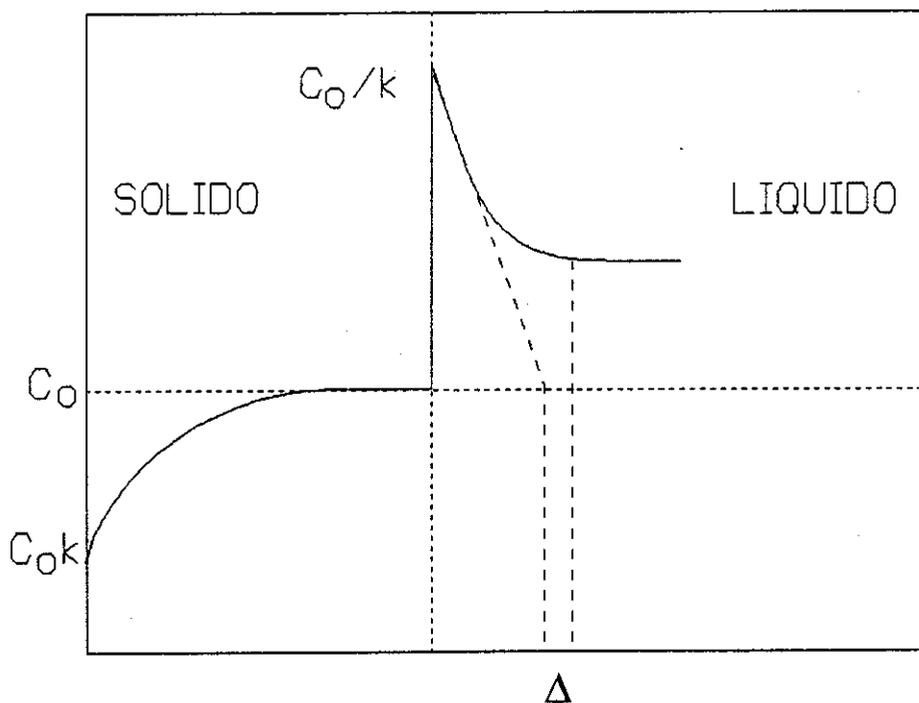


Fig. 2.4 - Segregação na interface sólido-nutriente de um sistema binário: perfis de concentração para $k < 1$, indicando a camada limítrofe Δ .

2.1.2 - O método VMS

Uma técnica bem sucedida para crescer cristais com grande homogeneidade axial é uma denominada Vapor-Melt-Solid (VMS) que foi investigada inicialmente por Kinoshita [4-5]. Eles utilizaram um método horizontal conforme o apresentado na Fig. 2.5, que consiste numa ampola de quartzo provida de um reservatório, afastado da ponta de crescimento, onde o material é liquefeito. O transporte de massa entre este reservatório de líquido e o cristal em crescimento é feito através de transporte por vapor, de tal forma controlado, que uma fina camada líquida (melt) estequiométrica é formada em frente a interface de crescimento. Neste trabalho foi utilizado um método vertical [6] permitindo uma maior estabilização da camada líquida formada junto a interface permitindo maiores velocidades de crescimento. A Fig. 2.6 mostra um esquema do conjunto utilizado onde uma ampola de quartzo externa contém uma segunda ampola, o reservatório de líquido, onde a liga é fundida numa região de aquecimento isotérmica, sob vácuo.

A seqüência característica do crescimento constitui-se da fusão da carga, evaporação do líquido, transferência de massa por vapor para a região de crescimento, condensação, formação da camada líquida e formação e desenvolvimento da fase sólida. O vapor constituído de moléculas de PbTe e SnTe é transportado congruentemente até a ponta da ampola externa, onde, após sua condensação, inicia-se a formação da camada líquida em uma posição correspondente a temperatura de solidificação, T_s , do cristal. Conforme a ampola é abaixada através do gradiente de temperatura, uma contínua condensação de vapor na superfície da camada mantém o cristal em desenvolvimento.

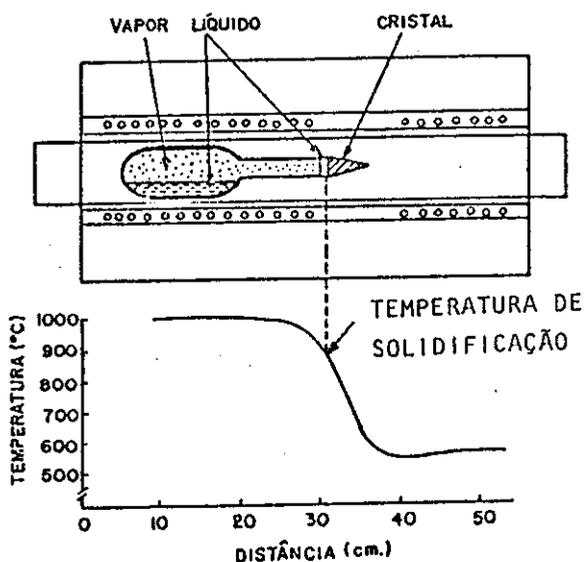


Fig. 2.5 - Diagrama esquemático de um crescimento VMS horizontal [4].

Comparada com o método tradicional de sublimação a técnica VMS permite maiores velocidades de crescimento pois os processos cinéticos de agregação são mais rápidos na interface sólido-líquido devido a menor liberação de calor latente na frente de cristalização. As correntes de convecção são também muito menos críticas no crescimento VMS devido a pequena razão de aspecto (h/a) da camada líquida.

Na Fig. 2.7 é mostrado o perfil de composição longitudinal de um cristal de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ resfriado bruscamente no meio do processo de crescimento [4]. Para uma velocidade de crescimento de 6 mm/dia e um gradiente de temperatura de $35^\circ C/cm$ a espessura medida da camada líquida resfriada é de 3,5 mm, valor que pode ser considerado como típico para esta técnica de crescimento. No caso de crescimento de cristais com um centímetro de diâmetro, a razão de aspecto será de $h/a = 0,35$ permitindo obter um Δ maior que aquele obtido por Bridgman, e por conseguinte, um valor de Δ/Y relacionado principalmente a fluxos difusivos.

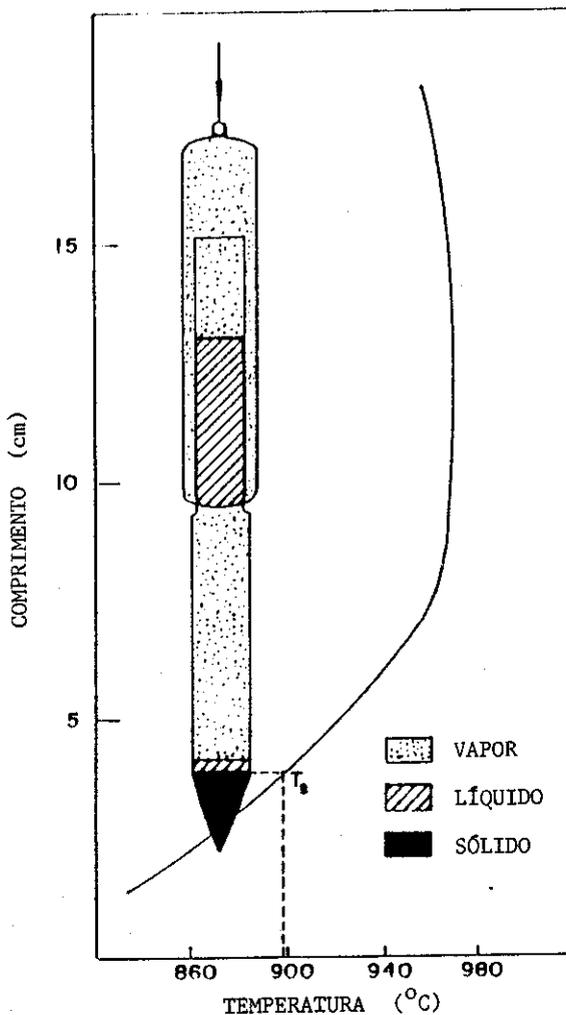


Fig. 2.6 - Diagrama esquemático de um crescimento VMS vertical.

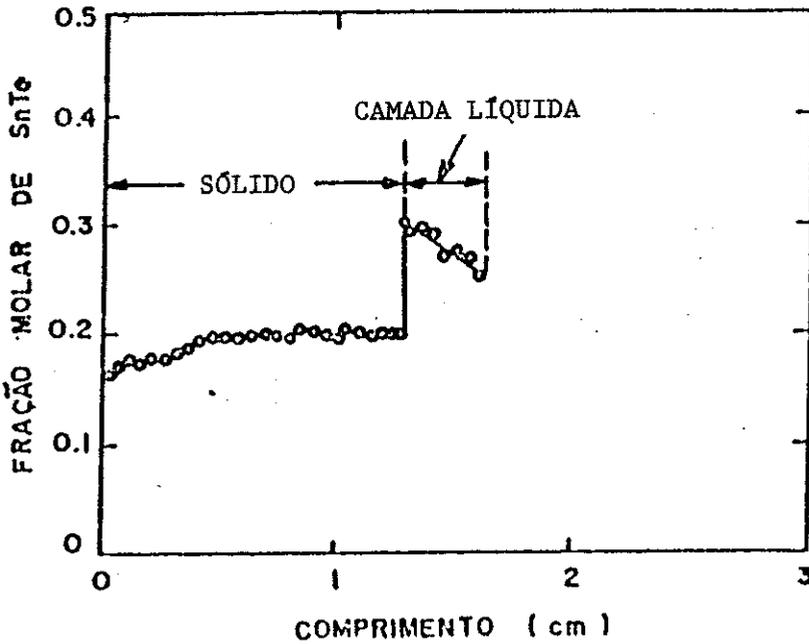


Fig. 2.7 - Perfil de composição de um cristal de PbSnTe resfriado bruscamente durante um crescimento VMS.

O modelo de distribuição do soluto somente por difusão parcial na fase líquida foi desenvolvido por Smith-Tiller-Rutter (STR) [7] que divide o processo de solidificação em duas fases: transiente inicial e transiente final. Quando o mecanismo de transporte do soluto na fase líquida é puramente difusivo, ocorre uma limitação na transferência de massa nesta fase, que provoca a formação de uma camada enriquecida de soluto à frente da interface sólido-líquido, conforme mostrado na Fig. 2.8a. O enriquecimento prossegue até o término do transiente inicial, quando é atingido o estado de equilíbrio e, nesta condição, a taxa de rejeição do soluto pela fase sólida, devido a segregação, é igual a taxa de rejeição do soluto, por difusão, da interface para o resto da fase líquida. No equilíbrio, a fase sólida atinge a composição C_0 e a fase líquida, na interface, a composição C_0 / k_0 (Fig. 2.8b). No caso do crescimento por VMS a condição de equilíbrio se manterá enquanto houver condensação de vapor na superfície da camada líquida. Quando isto começar a deixar de ocorrer, de forma gradativa, a difusão no líquido diminuirá e o predomínio da rejeição do soluto pela fase sólida provocará um aumento de concentração de Sn no transiente final conforme mostra a Fig. 2.8c, e a composição média do cristal atingirá o valor C_0 .

Entre o transiente inicial e o final, um estado estacionário controlado por difusão (diffusion- controlled steady state - DCSS) é obtido.

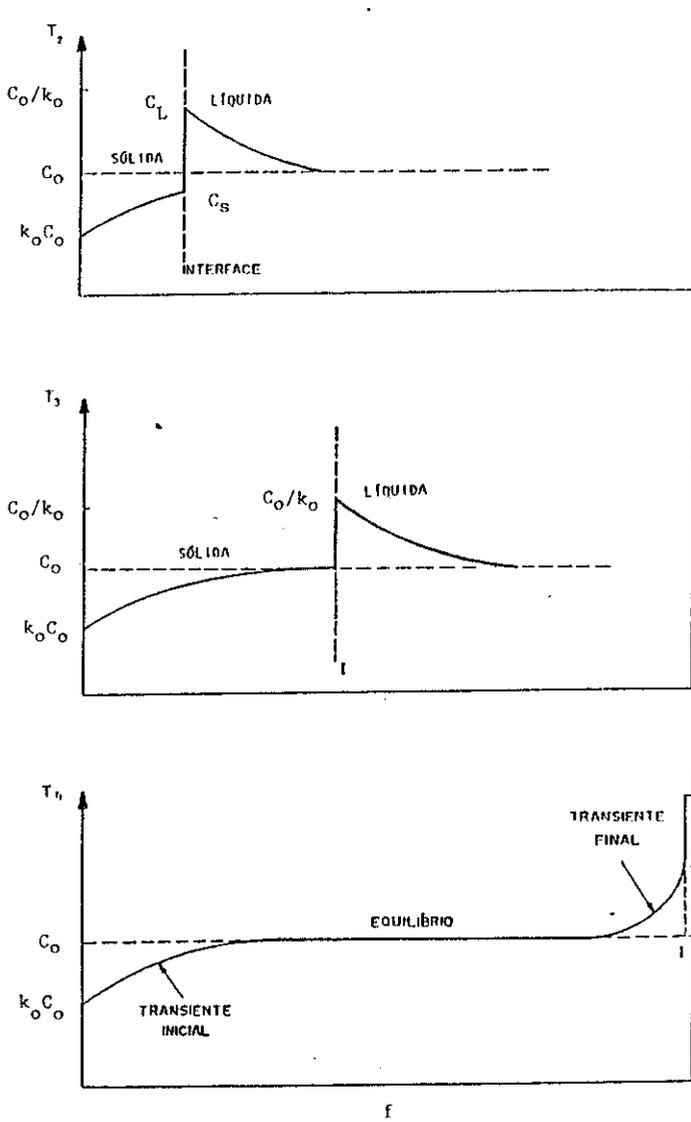


Fig. 2.8 - Perfis de composição para a solidificação governada somente por difusão na fase líquida: crescimento VMS.

A equação de difusão da teoria de STR pode ser escrita como:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + V_0 \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.2)$$

onde $C(x, t)$ é a fração molar de SnTe.

A solução para os transientes inicial e final desta equação, juntamente com a solução da equação de Scheil (Eq. 2.1) são mostrados na Fig. 2.9, juntamente com os pontos experimentais de um crescimento VMS vertical e um crescimento Bridgman vertical obtidos neste trabalho. A ótima concordância entre a curva teórica e os pontos

experimentais mostra que o método VMS alcança rapidamente um estado estacionário, permitindo a obtenção de cristais de PbSnTe bastante homogêneos.

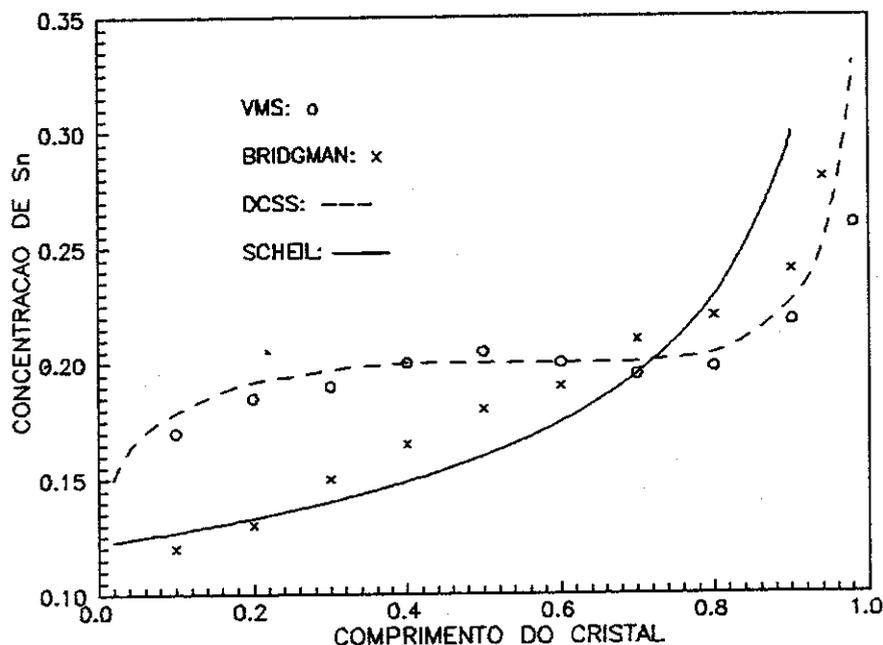


Fig. 2.9 - Distribuição axial de Sn em Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te para crescimentos Bridgman e VMS (Velocidade de crescimento: 1,75 cm/dia; Gradiente de temperatura: 20 °C/cm). As linhas são os resultados teóricos.

É claro que na situação real, o transporte de massa na técnica VMS não é puramente difusivo e que a teoria STR não leva em conta os processos difusivos-convectivos nas outras regiões de uma ampola de crescimento típica de VMS. Foi, então, feito um cálculo [8] para levar em conta os processos de transporte não só na interface sólido-líquido (SL) mas também na interface líquido-vapor (LV) e na interface vapor-reservatório líquido (VR), conforme esquematizado na Fig. 2.10. Para a camada líquida e o reservatório de líquido obtém-se os mesmos resultados da teoria STR, sendo adicionada mais uma equação para a região de vapor:

$$D_v \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \gamma V_0 \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.3)$$

onde D_v é a constante de difusão do vapor e γ é definido como sendo a contração de volume no processo de condensação (ou expansão durante a evaporação) a uma dada pressão e temperatura: $\gamma = (\text{volume molar do vapor}) / (\text{volume molar do líquido})$. A Eq. 2.3 foi resolvida numericamente pelo esquema de diferenças finitas, e soluções típicas

são apresentadas na Fig. 2.11, onde a curva 1 é para um crescimento Bridgman ($D_v = D$ e $\gamma = 1$) e, como esperado, para baixas velocidades de crescimento, todo o fluido é homogeneizado por difusão e é obtido um perfil de solidificação normal (Scheil); na curva 2 foi mantido $D_v = D$ mas usado $\gamma = 200$, para uma espessura de camada líquida de 3,5 mm, e vê-se que o estado estacionário só foi atingido para uma fração solidificada maior do que $f = 0,5$; fazendo $D_v = 100 D (= 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$, um valor que é esperado ser próximo do da constante de difusão no vapor, obtém-se a curva 3, que mostra que a constante de difusão não é a principal influencia para chegar-se ao estado estacionário, bem como um aumento em γ de 200 para 400, também causou uma variação menor do que 5% sobre todo o perfil axial; na curva 4 a espessura da camada líquida foi reduzida para 1 mm, mantendo-se todos os outros parâmetros constantes, e o estado estacionário foi atingido para um $f = 0,2$, um resultado que sugere um crescimento de alta qualidade axial.

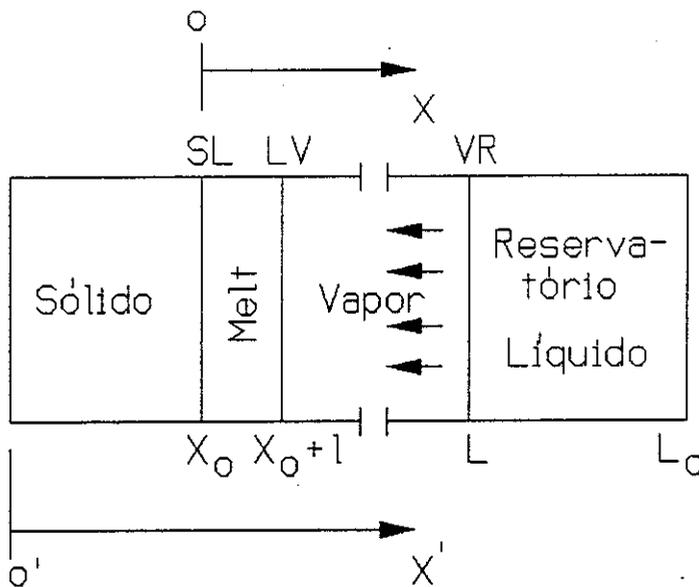


Fig. 2.10 - Esquema para o transporte de massa num crescimento VMS.

Outra importante vantagem da técnica VMS sobre a de Bridgman refere-se a homogeneidade radial da composição da liga que é um fator preponderante na confecção de redes de detetores, pois variações na energia do gap, refletem em diferentes comprimentos de onda de corte de seus múltiplos elementos.

O controle sobre a curvatura da interface é importante não só para a eliminação de contornos de grão como também para a obtenção de uma uniformidade da composição radial. A razão da condutividade térmica do sólido em relação a do líquido ($K = K_s / K_L$) determina a forma da curvatura da interface sólido-líquido: para

semicondutores metálicos (caso do PbSnTe), $K < 1$ e a interface é côncava na direção do líquido e, quanto mais plana for esta interface, menor será a variação da composição radial, estando esta planicidade relacionada com a uniformidade do gradiente de temperatura radial.

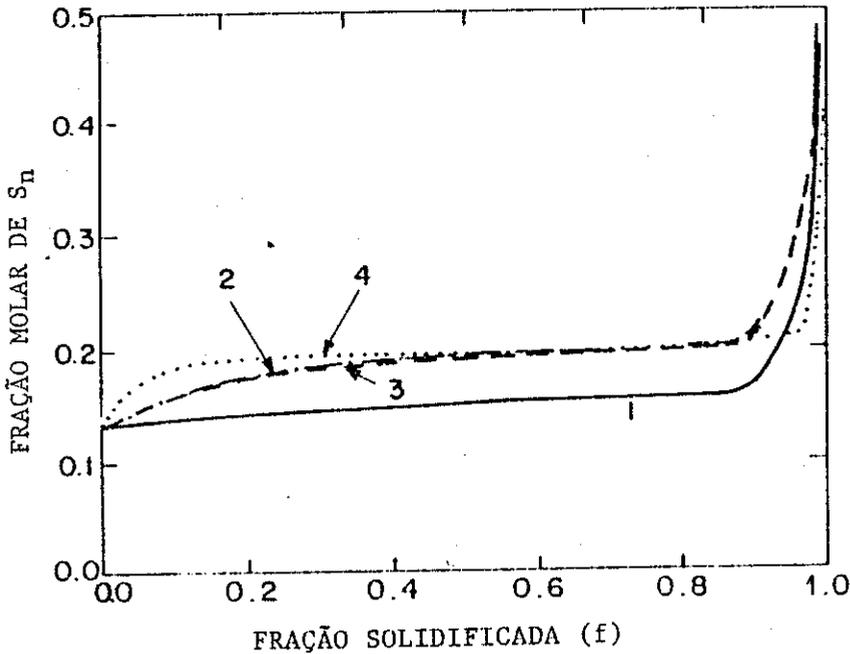


Fig. 2.11 - Perfis de concentração axial calculados sob várias condições de um crescimento VMS. Ver texto para detalhes.

Como o movimento do fluido, causado pela convecção natural, transporta o soluto do centro da interface para as paredes da ampola, deve-se projetar um sistema de crescimento que minimize esta convecção e, no método VMS, esta diminuição é obtida devido a baixa razão de aspecto da camada líquida. Mesmo quando isto é conseguido, restam ainda fluxos convectivos devidos a tensão superficial (convecção de Marangoni) que são independentes da aceleração da gravidade. Os fluxos convectivos aparecem quando a razão da energia potencial liberada pela capilaridade somada a liberada pelo empuxo, excede a razão da energia cinética dissipada pela viscosidade. Assim, mesmo que o empuxo seja suprimido, deve-se levar em conta o termo de convecção devido a tensão superficial. A razão entre o Número de Marangoni [9] para os dois sistemas é dada por $[h^2(\text{Bridgman}) / h^2(\text{VMS})] = 205$, mostrando que os fluxos devido a tensão superficial são muito menores no VMS levando, portanto, também a uma distribuição radial mais uniforme. Esta vantagem do crescimento VMS é muito importante, pois não

é obtida em um crescimento Bridgman mesmo que feito em ambiente de microgravidade [10].

2.1.3 - Crescimento de cristais de PbSnTe

Os crescimentos VMS verticais feitos neste trabalho seguiram a seguinte metodologia:

Os elementos Pb, Sn e Te, com pureza nominal de 99,9999% (Cominco American) são pesados de acordo com a composição desejada através das equações de equilíbrio estequiométrico para a relação $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Te}_y$, onde x é a porcentagem de estanho e y a de telúrio. A massa total de carga utilizada é de aproximadamente 30 a 50g.

Para operar no infravermelho termal foi adotado o valor de $x = 0,20$, que corresponde a uma largura de banda proibida de 0,1 eV, ou seja, a um comprimento de onda de corte de 12 μm a 77 K. Como as ligas com $y = 0,50$ apresentam vacâncias metálicas e/ou interstícios de telúrio, responsáveis por sua alta concentração de portadores ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, tipo-p), adotou-se $y = 0,49$, isto é, uma liga com excesso de metal. A carga é a seguir homogeneizada e destilada, sendo para isto colocada numa ampola de quartzo (G.E. 204), semelhante aquela do crescimento do monocristal, previamente limpa pela utilização de processos típicos de microeletrônica. A ampola é evacuada à uma pressão de 10^{-6} torr, enquanto continuamente aquecida em um forno para liberar os gases absorvidos na carga e nas próprias paredes de quartzo da ampola, sendo a seguir selada. Depois disto é colocada na região isotérmica de um forno a 950° C durante 6 horas para homogeneização da liga, sendo a seguir abaixada a uma velocidade de 1,5-2,0 cm/dia de encontro a uma região não isotérmica, cujo gradiente de temperatura é de aproximadamente 20° C/cm; o propósito é o de destilar a carga, cujo vapor irá condensar na ponta da ampola quando esta atingir a temperatura de 895° C. Depois da destilação a liga é mais uma vez homogeneizada a 950° C e resfriada bruscamente em água para manter a composição uniforme.

Para a obtenção do monocristal a carga é quebrada em pedaços e colocada no recipiente interno da ampola de crescimento, a qual é fechada sob pressão e processos iguais àqueles utilizados para destilação, sendo que o forno e parâmetros para crescimento são também os mesmos utilizados anteriormente.

Os cristais obtidos são orientados na direção (100) por raio-X (Laue) e cortados em fatias de aproximadamente 500 μm , as quais são a seguir caracterizadas por efeito Hall (Van der Pauw) para medidas de concentração e mobilidade de portadores, densimetria ou microsondagem para levantamento do perfil de distribuição do estanho e microscopia óptica para análise de defeitos tais como deslocações e inclusões metálicas.

2.2 - CRESCIMENTO DE CAMADAS EPITAXIAIS POR LPE

2.2.1 - Introdução

Uma das maneiras mais simples de fabricar detetores fotovoltaicos (junção p-n) ou fotocondutores de PbSnTe para o infravermelho termal é através de técnicas de difusão. Como os cristais crescidos por VMS ou Bridgman apresentam alta concentração de portadores ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), e os valores ideais para esta aplicação estão em torno de 10^{17} cm^{-3} , para evitar efeitos de tunelamento, recombinação por transições Auger e perdas de portadores livres por absorção, faz-se necessário a redução de sua concentração. A técnica utilizada é a de recozimento isotérmico da liga em equilíbrio com um vapor proveniente de uma fonte do mesmo material, porém ligeiramente enriquecida de metal ou de telúrio [11-12]. Isto possibilita a redução da concentração de portadores de todo um substrato para a fabricação de detetores fotocondutores ou ainda, a inversão do tipo de portador (usualmente do tipo-p para o tipo-n), até uma profundidade de poucos microns em sua superfície, para a construção de detetores fotovoltaicos.

Quando o vapor utilizado para difusão provém de uma fonte do mesmo material que o cristal, o coeficiente de difusão é pequeno ($D = 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$), e o processo é extremamente lento (cerca de 50 dias para a homogeneização de uma amostra tipo-p de $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ com espessura de 0,3 mm com concentração inicial de $2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e cerca de cerca de 10 dias para a inversão para tipo-n de uma camada de 10 μm de profundidade em sua superfície) [13].

Um método mais rápido de se obter os mesmos resultados é pela difusão de impurezas doadoras, tais como cádmio e/ou índio. O índio comporta-se como uma impureza doadora substitucional no PbSnTe, ocupando as vacâncias de Pb/Sn, e cada átomo incorporado a rede cristalina contribui com um elétron de condução. Já o cádmio, como possui o mesmo número de elétrons disponíveis que o Pb/Sn, seu comportamento doador é devido ao aumento da relação metal / não-metal das amostras difundidas, sendo ainda que apenas alguns íons positivos do Cd que ocupam as vacâncias metálicas são eletricamente ativos, com sua maioria permanecendo neutra nas posições intersticiais [14].

Utilizando uma liga de Cd:In (1:1) como fonte difusora foi possível reduzir o tempo de difusão para a formação de uma junção p-n para cerca de 4 horas, e seu coeficiente de difusão foi calculado como sendo de $D = 1,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [15]. No entanto, como o composto CdTe possui um alto valor para a largura da banda proibida (1,6 eV), a dopagem com Cd tende a aumentar a largura da banda proibida do PbSnTe, não sendo recomendado seu uso para detetores sintonizados acima de 6 μm .

Na Fig. 2.13 é apresentado o resultado calculado para a difusão em $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ do tipo-p com concentração inicial de $2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, com uma fonte do mesmo material rica em metal ($\text{M}_{0,51}\text{Te}_{0,49}$). Os resultados experimentais mostraram-se bastante consistentes com o previsto [13], e a Fig. 2.14 mostra os valores da largura da banda proibida desta liga em função da temperatura para uma difusão com fonte de Cd:In [15].

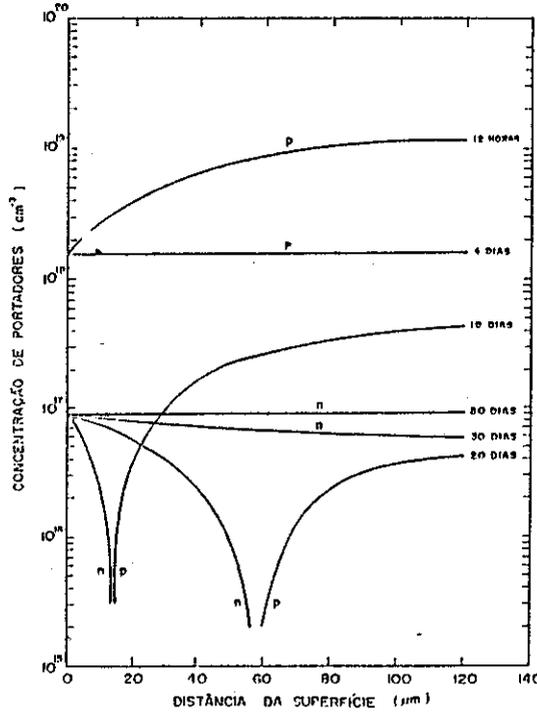


Fig. 2.13 - Resultado teórico da difusão para formação de junções p-n em PbSnTe .

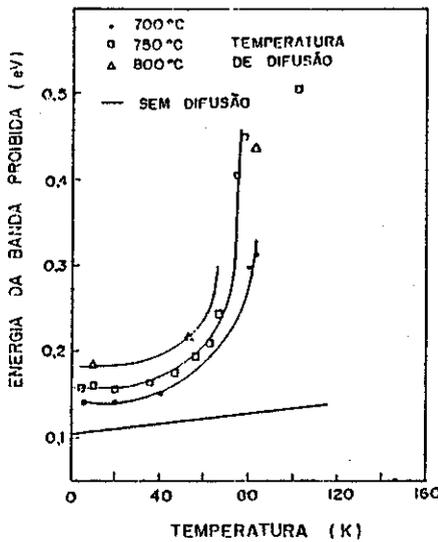


Fig. 2.14 - Variação do gap do PbSnTe difundido com fonte de Cd:In.

Na Tabela 2.II são listadas algumas propriedades dos cristais p-PbSnTe após a difusão com fonte do mesmo material rica em metal (PST) e com fonte de Cd:In (CI) [15].

Tabela 2.II

Amostra	Concentração (cm^{-3}) $\times 10^{16}$	Resistividade ($\Omega.\text{cm}$) $\times 10^{-3}$	Mobilidade ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Espessura (mm)	Tempo de difusão
PST-1	9,9	2,8	22.442	0,16	107 dias
PST-2	6,8	5,2	17.792	0,19	107 dias
PST-3	9,4	3,4	19.468	0,20	107 dias
CI-1	43	2,4	6.300	0,33	39 horas
CI-2	16	6,1	6.594	0,30	192 horas
CI-3	38	1,6	10.323	0,32	192 horas

Todas as amostras foram transformadas para tipo-n e medidas a 77 K.

Os detetores , tanto fotocondutores como fotovoltaicos, fabricados por difusão apresentaram figuras de mérito (Ver Apêndice), bastante abaixo do limite teórico (por exemplo, detetividades da ordem de $D^* = 1 \times 10^{-8} \text{ W}^{-1}\text{cmHz}^{1/2}$), tendo surgido a necessidade de utilizar-se métodos mais eficazes de crescimento para sua fabricação, tal como o de Crescimento Epitaxial de Fase Líquida - LPE.

2.2.2 - O método LPE

A técnica de epitaxia a partir da fase líquida (Liquid Phase Epitaxy - LPE) foi introduzida por Nelson [16], e consiste no crescimento de uma camada epitaxial sobre um substrato monocristalino através da deposição de material contido em uma solução supersaturada. Quando a solução é posta em contato com o substrato e resfriada controladamente, é possível a formação de um filme monocristalino que segue a estrutura do substrato, pois a redução da temperatura diminui a solubilidade do soluto, causando a precipitação e nucleação do material a ser crescido.

O método de LPE consiste, então, em permitir o contato de uma solução líquida com um substrato monocristalino, durante um período de tempo, no qual a temperatura do sistema é diminuída. Existem várias maneiras de se obter este contato, sendo a mais utilizada aquela que emprega um bote de grafite (a Fig. 2.15 mostra o bote e o reator utilizados neste trabalho [17]), composto de uma régua, onde é colocado o substrato, o qual desliza no interior de uma peça fixa provida de um certo número de poços que contêm as soluções de crescimento. O contato é feito pelo deslocamento da régua, de tal

forma que o substrato fique sob o poço que contém a solução sendo, então, a temperatura do sistema abaixada controladamente.

As vantagens do método são a fácil retirada da solução após o crescimento, a uniformidade das camadas epitaxiais obtidas, a possibilidade do crescimento de várias camadas e o baixo custo do sistema.

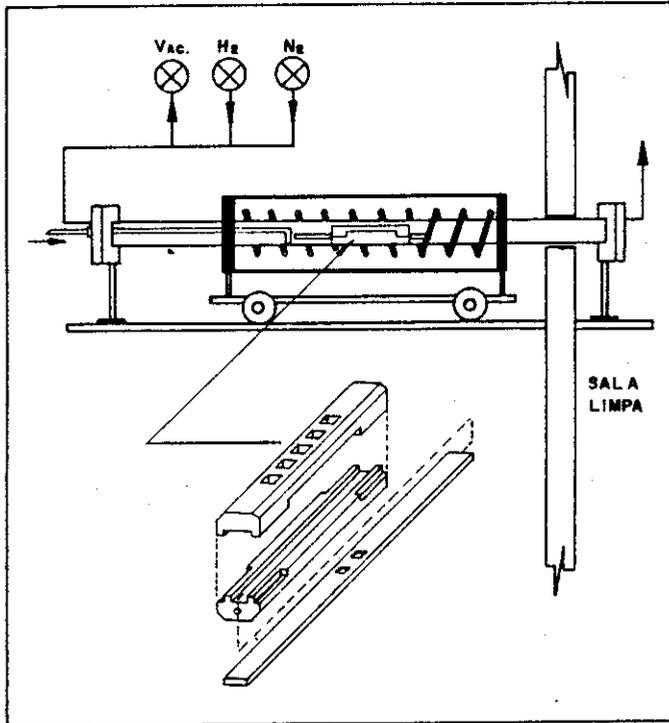


Fig. 2. 15 - Reator epitaxial de LPE, constituído por um forno semitransparente com três zonas de aquecimento, capaz de ser pressurizado com H_2 e N_2 . A extremidade de carregamento do tubo de quartzo fica em uma sala limpa, classe 10.000. Na vista explodida aparece o bote de grafite com cinco poços para soluções e dois poços para substratos.

De acordo com a temperatura em que é feito o contato entre a solução e o substrato são definidos três tipos possíveis de crescimento (Fig. 2.16): a) crescimento no equilíbrio - o contato é feito quando a temperatura do substrato é igual à temperatura de saturação da solução, T_0 , de tal forma que esta e o substrato estão em equilíbrio térmico no momento do contato; b) crescimento subsaturado - o substrato é colocado em contato com a solução antes que esta se torne saturada ocorrendo, portanto, uma dissolução do substrato antes do crescimento da camada epitaxial (a técnica pode ser utilizada, inclusive, para eliminar possíveis defeitos existentes na superfície do substrato); c) crescimento supersaturado - quando a solução admite ficar supersaturada sem cristalização espontânea, o contato é feito abaixo da temperatura de saturação, T_0 ,

porém ainda acima da temperatura de cristalização espontânea, T_1 . Nos crescimentos de PbSnTe realizados neste trabalho, este foi o método que apresentou melhores resultados.

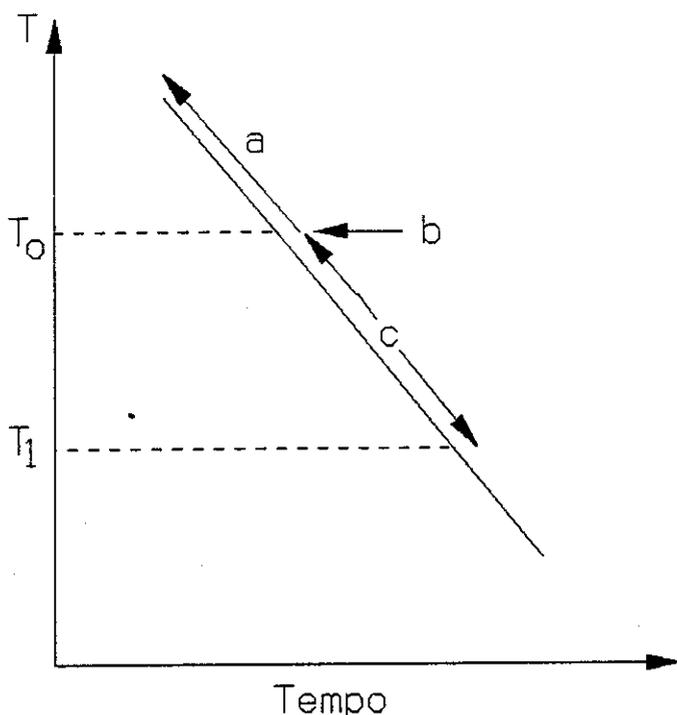


Fig. 2.16 - Três tipos possíveis de crescimento epitaxial por LPE com relação a temperatura de contato: a) subsaturado; b) equilíbrio; c) supersaturado.

As principais limitações da técnica de LPE são os compromissos entre a espessura e a uniformidade da camada crescida (máximo de $30 \mu\text{m}$) e entre a temperatura de crescimento e a velocidade de resfriamento com a posição real da junção p-n, devido à difusão de elementos da camada para o substrato e vice-versa.

2.2.3 - Crescimentos de camadas de PbSnTe por LPE

O esquema do sistema de LPE construído no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) está mostrado na Fig. 2.15. Utiliza-se um forno semitransparente que permite a observação da solução de PbSnTe (tubo de quartzo recoberto com um filme de ouro), com três zonas de aquecimento estabilizadas por um controlador central (Eurotherm) e dois escravos laterais que garantem um perfil de temperatura plano ao longo do bote de grafite e estabilização de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ durante o crescimento. O resfriamento é controlado por um programador (Eurotherm) onde a taxa de resfriamento é escolhida previamente.

O bote de grafite com cinco poços para as soluções e dois para os substratos, aloja-se no interior de um tubo de quartzo com diâmetro de 25 mm , que possui as

extremidades fechadas por tampas de aço inox com passadores que permitem a movimentação da régua dos substratos e a admissão de nitrogênio e hidrogênio ultrapuros, sendo que o H_2 passa por uma filtragem final, num purificador com filtro de platina (Matheson), no momento de sua entrada no sistema. Exceto durante o crescimento, quando o processo fica sob um fluxo de H_2 , o sistema permanece constantemente em atmosfera de N_2 , sendo aberto para a retirada do bote dentro de uma sala limpa classe 10.000, sobre uma bancada de fluxo laminar classe 100.

Os substratos são preparados a partir de monocristais de PbTe ou PbSnTe crescidos pela técnica VMS, orientados na direção (100) e cortados em fatias de 1 mm de espessura com uma serra de fio adiamantado. O polimento mecânico é feito com pó de alumina de 9, 5 e 2 μm , seguido de um polimento químico-mecânico com solução de iodo-metanol, ficando o substrato com uma espessura final de 450 μm . Imediatamente antes de o substrato ser colocado no bote para o crescimento, é feito um ataque eletrolítico (Norr etch) [18] para limpeza e polimento final.

As soluções são preparadas a partir de chumbo, estanho e telureto de chumbo, sendo este último obtido anteriormente num processo semelhante ao do crescimento do monocristal, com purezas de 99,9999% (Cominco). O chumbo e o estanho passam por processo de destilação e tratamentos químicos adicionais, imediatamente anteriores à pesagem, para a eliminação de óxidos superficiais.

A composição da solução de $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ é calculada a partir do diagrama de fase do sistema Pb-Sn-Te da Fig. 1.10, que mostra as relações entre a temperatura de crescimento, T , o valor da solubilidade do telúrio na liga, y , a composição da solução líquida, X_L , e a composição da camada sólida, X_S .

O ciclo térmico é mostrado na Fig. 2.17, onde primeiro é feita uma homogeneização da solução a 50 $^{\circ}C$ acima da temperatura de fusão da liga, sendo depois reduzida de acordo com o programado. Numa primeira fase, a descida de temperatura é feita apenas para observação da temperatura de máximo grau de supersaturação T_1 (Fig. 2.16), que é reconhecida, durante o início da cristalização espontânea, pela mudança da refletividade da superfície da solução. Após a determinação de T_1 , todo ciclo é novamente repetido para a realização do crescimento da camada epitaxial a uma temperatura de contato $T_1 + \Delta T$ (onde ΔT é normalmente escolhido como 1 $^{\circ}C$). Uma vez o substrato colocado debaixo da solução é iniciado o resfriamento para deposição e nucleação do material, a uma taxa de cerca de 0,5 $^{\circ}C/min$, durante 5 a 30 minutos dependendo da espessura requerida para a camada.

Uma vez crescida a primeira camada inicia-se um novo ciclo, colocando o substrato sob outro poço com solução e temperatura adequadas para a formação de outra camada epitaxial com as características necessárias à estrutura pretendida.

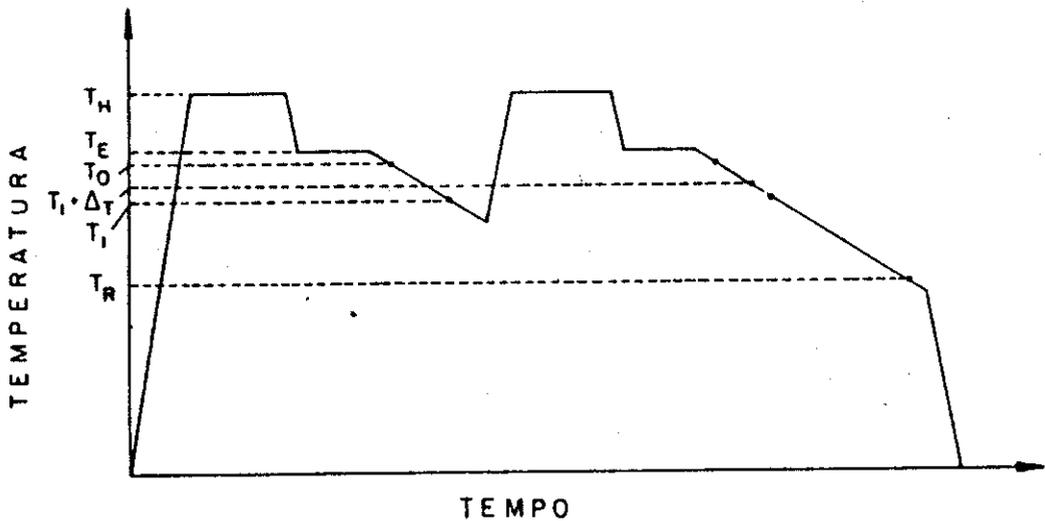


Fig. 2.17 - Ciclo térmico de um crescimento por LPE. O primeiro ciclo é para a determinação de T_1 e o segundo para o crescimento da camada epitaxial.

A caracterização morfológica das camadas assim crescidas revela riscos, ondulações e inclusões metálicas. Os riscos relacionam-se, principalmente, com a preparação da superfície do substrato, e são causados pelos processos de polimento já que o PbTe é um material muito macio. As ondulações estão ligadas com o desvio da superfície do substrato em relação ao plano cristalográfico (100), só sendo eliminadas com orientações melhores que $\pm 0,1^\circ$. As inclusões metálicas, que são defeitos relacionados com a baixa densidade de sítios de nucleação e com o método de crescimento epitaxial utilizado, são devidas a porções da solução que se solidifica entre as ilhas de crescimento inicial, ou por estarem distantes uma das outras e/ou por demorarem a se unir para formar a camada.

A microfotografia da Fig. 2.18 mostra o início do processo de formação de uma camada onde vêm-se ilhas de crescimento esparsas e, em alguns pontos, parte da solução solidificada entre elas, dando origem às inclusões metálicas. O preparo do substrato é portanto crítico, pois uma diminuição na quantidade de sítios de nucleação, aumentará o espaçamento entre as ilhas e, por conseguinte, a probabilidade de formação de inclusões metálicas. Da mesma forma, deve-se utilizar uma velocidade de deposição do material relativamente alta para que as ilhas individuais coalem rapidamente, impedindo a formação de inclusões nos seus interstícios.

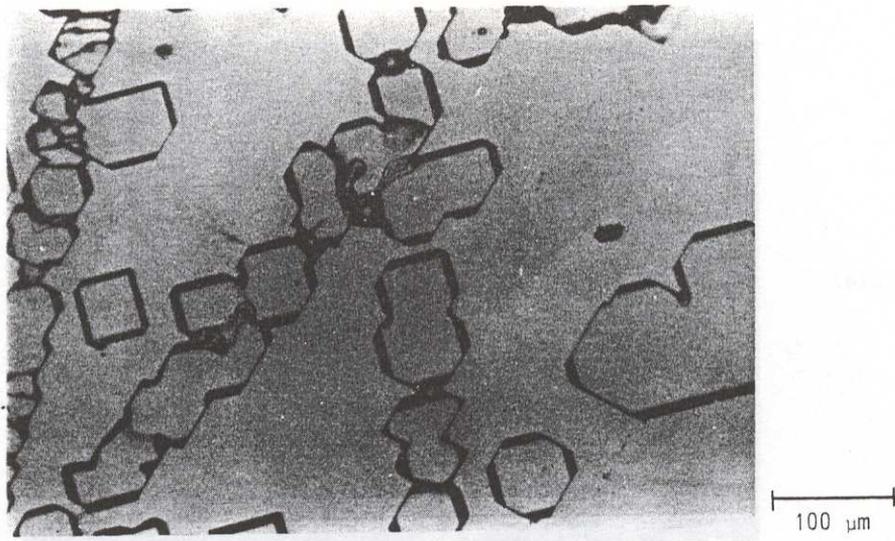


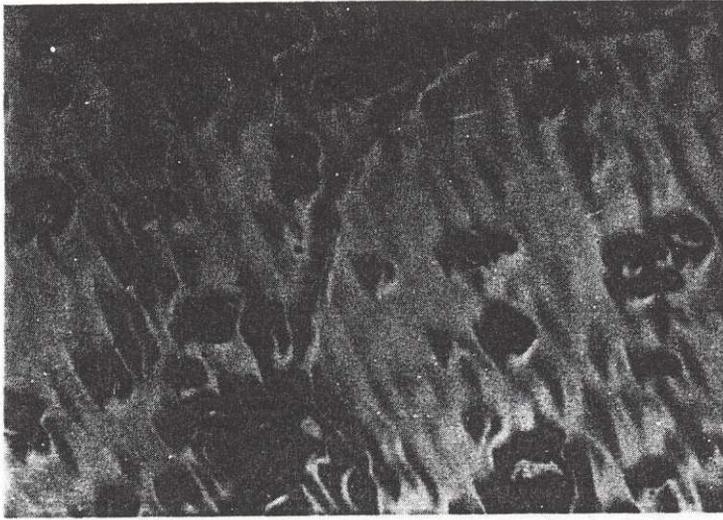
Fig. 2.18 - Início do processo de formação de uma camada epitaxial. As regiões descobertas são devidas à falta de sítios de nucleação e/ou a baixa velocidade de crescimento lateral das ilhas.

A velocidade de deposição depende do método de crescimento empregado, e a Fig. 2.19a-b mostra camadas epitaxiais obtidas por crescimento no equilíbrio e por crescimento supersaturado, respectivamente. No equilíbrio {contato solução/substrato em T_0 da Fig. 2.16}, a taxa de deposição é lenta e observa-se uma alta densidade de inclusões metálicas; sob supersaturação {contato solução/substrato em $(T_1 + \Delta T) < T_0$ } dois fatos acontecem: nucleação espúria devida a precipitação muito rápida do excesso de soluto (PbTe) sobre o substrato, o que aumenta a taxa de nucleação, e o rápido crescimento lateral das ilhas cobrindo áreas do substrato eventualmente desprovidas de sítios de nucleação. Quanto menor for ΔT , isto é, quanto maior for o grau de supersaturação (super-resfriamento), menor será a densidade de inclusões metálicas.

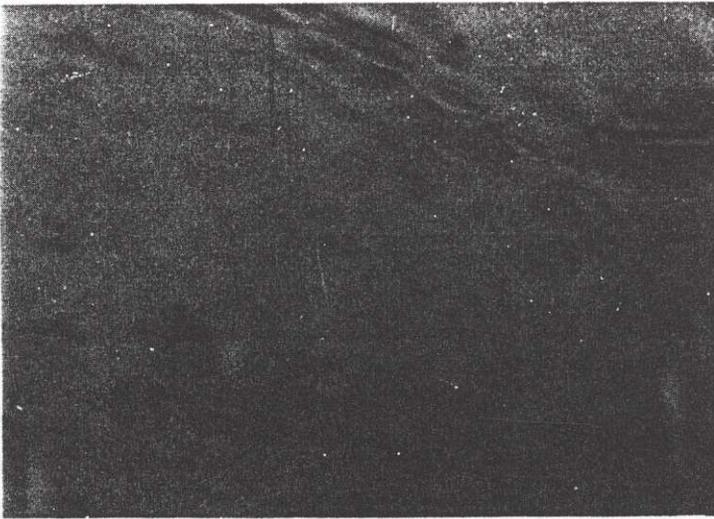
O tempo que a solução fica sobre o substrato e a velocidade de crescimento, dT/dt , são outros fatores importantes que devem ser levados em consideração, devido a problemas com difusão e qualidade da camada epitaxial.

No caso da difusão, um fator fundamental a ser considerado é a temperatura de crescimento. No crescimento de uma heterojunção de PbTe sobre um substrato de PbSnTe, aparecerá um gradiente no gap de energia devido a difusão do estanho do substrato para a solução de PbTe [19].

A Fig. 2 (a) apresenta as dependências do coeficiente de difusão D_{Sn} e da espessura da camada de composição (ρ portanto ρ_{Sn} de energia) variando com a temperatura de crescimento [20].



(a)



(b)

100 μm

Fig. 1. 19 - a) Camada epitaxial obtida por um crescimento em que o contato solução/substrato foi feito na temperatura de equilíbrio. Observa-se uma grande densidade de inclusões metálicas. b) Camada epitaxial crescida no modo supersaturado. A densidade de inclusões metálicas diminuiu sensivelmente.

A Fig. 2.20 apresenta as dependências do coeficiente de difusão do Sn, D_{Sn} , e da espessura da camada de composição (e portanto gap de energia) variável, L , com a temperatura de crescimento [20].

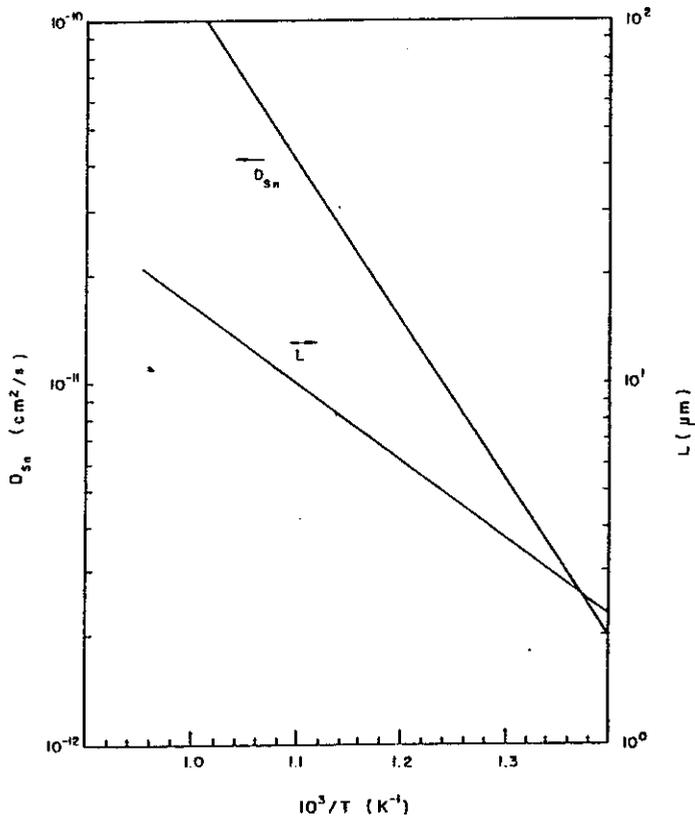


Fig. 2.20 - Dependência com a temperatura do coeficiente de difusão do estanho, D_{Sn} , e da espessura da camada de composição variável, L .

Como foi visto anteriormente, não é possível crescer uma camada epitaxial do tipo-n com $x > 0,17$ apenas utilizando controle sobre desvios da estequiometria; deve-se usar soluções dopadas com, por exemplo, Cd ou In. Já uma camada de $x < 0,14$ crescida com $T > 600 \text{ }^\circ\text{C}$ só será do tipo-p, se a solução for dopada, por exemplo, com tálio. O uso destes dopantes deve também ser cuidadoso, pois é comum acontecer a conversão de uma pequena camada próxima da superfície do substrato devido a sua difusão. Por exemplo, uma fina camada do tipo-n pode ser criada num substrato do tipo-p pela difusão do dopante Cd contido na solução de crescimento. Isto implica que a localização da junção p-n não é a mesma que a da junção metalúrgica.

Por outro lado, se o crescimento deve ser rápido para evitar problemas de difusão, a qualidade cristalográfica da camada epitaxial depende do tempo de crescimento, o qual não pode ser muito curto para evitar problemas de resfriamento constitucional. As exatas causas destes efeitos são discutíveis e, mesmo que venham a ser importantes, são difíceis de evitar.

Acredita-se que o super-resfriamento constitucional possa ser de dois tipos [21]: 1) super-resfriamento constitucional devido à razão Pb/Sn resultante do aumento de estanho na interface sólido-líquido pelas causas explicadas anteriormente; 2) super-resfriamento constitucional devido à razão metal/Te resultante do aumento de metal na interface sólido-líquido, quando a composição do líquido é mais rica em metal do que a composição do material no ponto de fusão máximo.

A Fig. 2.21a mostra, esquematicamente, como esta razão metal/Te varia através da interface entre a solução e o sólido. O aumento da razão no líquido depende da velocidade de crescimento e é nulo para velocidades infinitesimalmente lentas. A Fig. 1.4b indica que conforme a razão metal/Te aumenta a temperatura de solidificação diminui, e esta variação é apresentada na Fig. 2.21b, juntamente com dois possíveis gradientes de temperatura perpendiculares a interface solução/substrato. Para o gradiente menos inclinado, G_1 , existe uma região de instabilidade onde o líquido é super-resfriado localmente, ocasionando nucleações espúrias que levam ao aparecimento de contornos de grão. Além disto o material rapidamente resfriado contém duas fases sólidas a baixas temperaturas que são o PbSnTe e o metal (Pb+Sn). A fase metálica manifesta-se como inclusões metálicas na superfície do cristal.

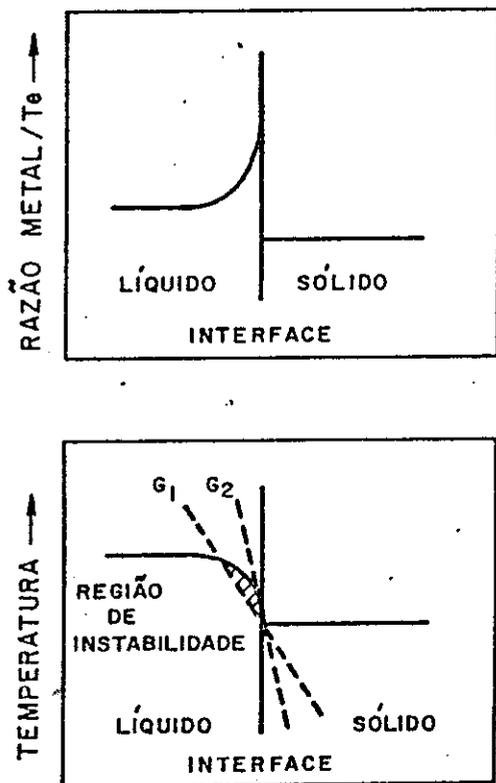


Fig. 2.21 - Super-resfriamento constitucional. A parte hachurada é a região de instabilidade. Ver texto para detalhes.

Se existir um gradiente de temperatura como o representado por G_2 , a região de instabilidade não existe, não ocorrendo, portanto, o super-resfriamento constitucional. No entanto, altos gradientes verticais são de difícil obtenção.

Como foi visto anteriormente, o uso de dopantes, mesmo que deletério em alguns sentidos, é necessário para algumas aplicações. No caso de detectores fotovoltaicos de heteroestruturas ele pode vir a ser muito importante.

A estrutura na parte superior da Fig. 2.22 mostra um dispositivo constituído por um substrato p^+ - PbSnTe ($x = 0,20$ e $p^+ = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) sobre o qual foi crescida uma camada epitaxial p - PbSnTe ($x = 0,20$ e $p = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) seguida de uma segunda camada n - PbTe ($n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). A primeira camada é necessária para que o efeito fotovoltaico ocorra em semicondutores de baixa concentração de portadores. A camada superior de PbTe, com gap de energia maior, servirá de janela sobre a região absorvedora de PbSnTe, reduzindo efeitos de recombinação superficial.

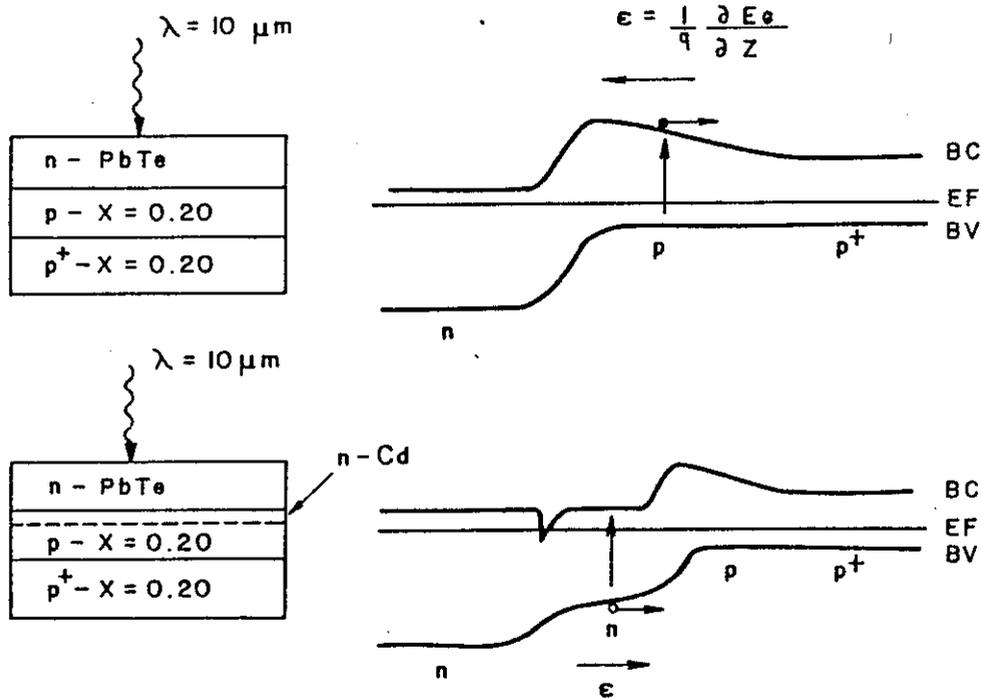


Fig. 2.22 - Duas possíveis configurações para detectores fotovoltaicos, com seus respectivos diagramas de bandas de energia. Na estrutura superior a camada do meio é não-dopada, e na inferior dopada com cádmio.

Como existe uma difusão de estanho da primeira camada para a camada superior de PbTe, aparecerá um gradiente de energia no gap desta última, conforme mostrado no diagrama de bandas de energia na direita da parte superior da Fig. 2.22, que será responsável pelo aparecimento de um campo elétrico $\epsilon = (\partial E_g / \partial z) / q$, onde E_g é a energia do gap, z a distância perpendicular às camadas e q a carga do elétron. A

ao gap do PbSnTe ($X = 0,20$) de 125 meV a 77 K. Entre 6 e 10 μm a camada epitaxial de PbTe atuou também como janela.

Os detectores apresentaram detetividades de pico, D_{λ}^* , variáveis entre 10^{10} e $10^{11} \text{ cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$, com tempos de resposta menores que 500 ns medidos com um laser pulsado de CO_2 (Fig. 2.25).

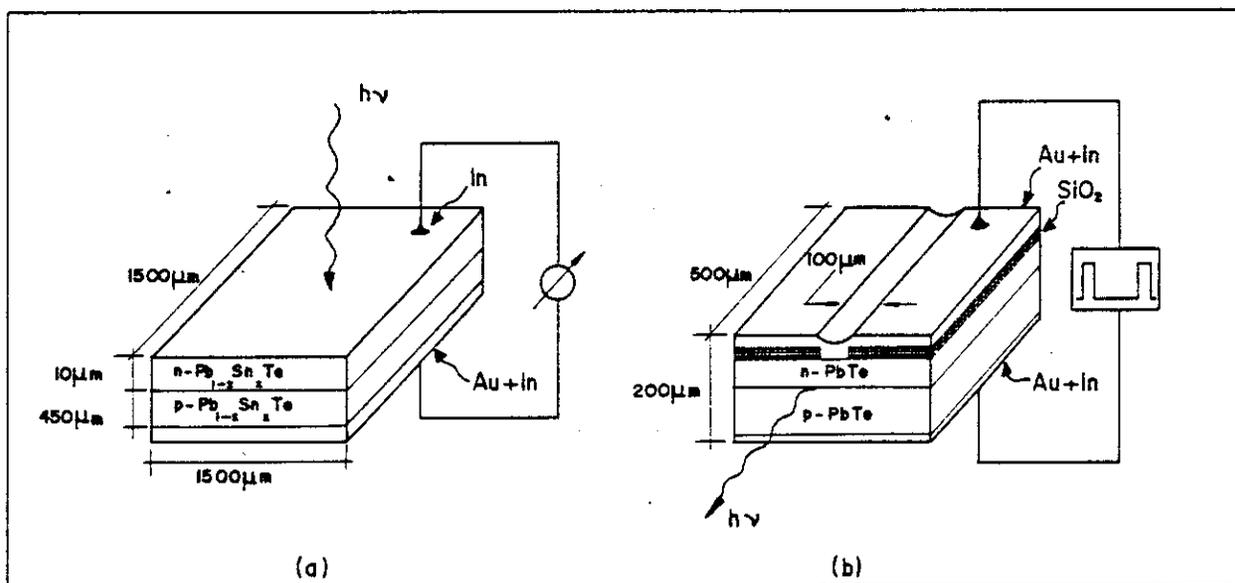


Fig. 2.23 - a) Detetores fotovoltaicos de PbSnTe; b) Laser semiconductor de PbTe.

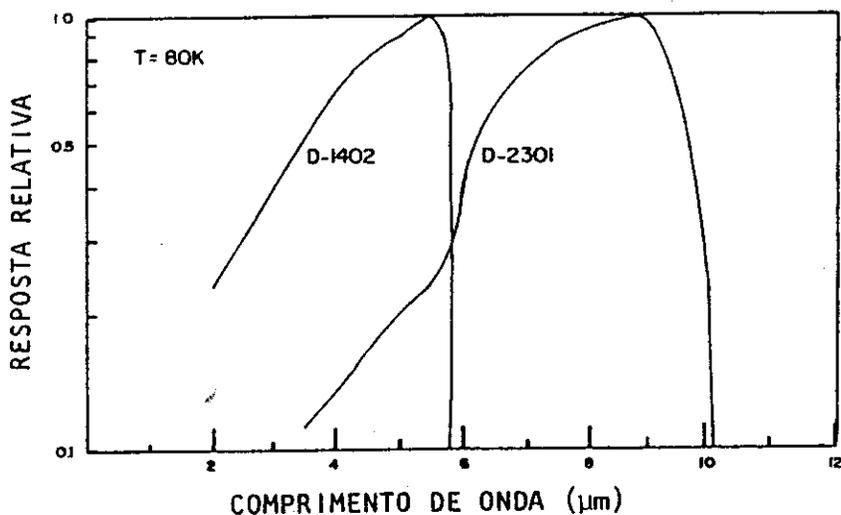


Fig. 2.24 - Respostas espectrais para uma homojunção (D-1402) e para uma heterojunção (D-2301).

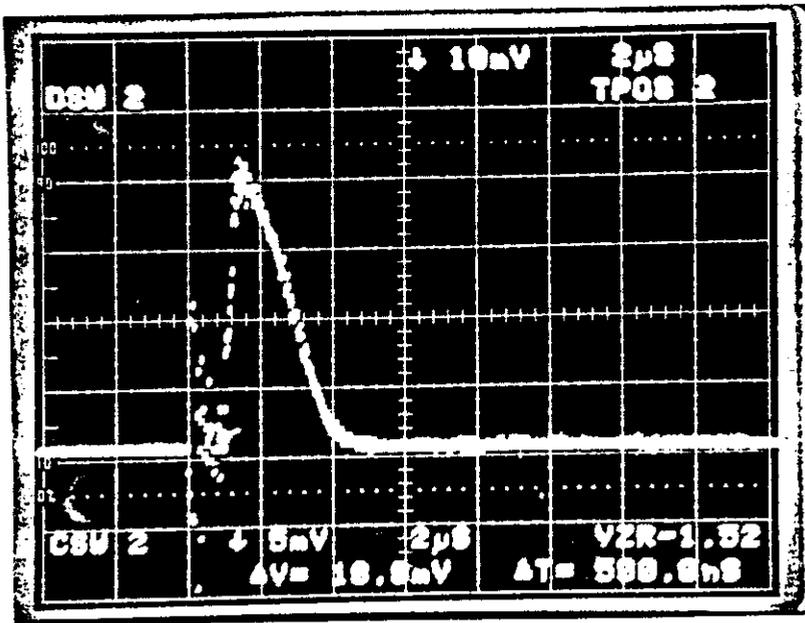


Fig. 2.25 - Tempo de resposta de um detector de PbSnTe, excitado por um laser pulsado de CO₂.

As junções crescidas para os lasers semicondutores diferem daquelas dos detectores apenas quanto a espessura e concentração de portadores.

A Fig. 2.23b apresenta a estrutura típica de um laser de homojunção com geometria de faixa. A faixa, com cerca de 100 µm de largura, foi obtida pela evaporação de SiO₂, através de técnicas padrões de litografia. Os contatos ôhmicos foram feitos por evaporação de ouro seguido de deposição eletrolítica de índio, e as área dos lasers são de cerca de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$.

Como o Pb(Sn)Te é um material quebradiço e de difícil clivagem, os espelhos da cavidade de Fabry-Perot são obtidos por corte e posterior polimento com iodo-metanol.

Os dispositivos assim fabricados foram montados em criostato de nitrogênio líquido, tendo-se o cuidado de garantir o bom acoplamento térmico necessário em virtude dos altos pulsos de corrente aplicados. O lado do substrato é soldado num bloco de cobre metalizado com In e o contato superior é feito com fio de ouro também soldado com índio.

O dispositivo foi caracterizado através da curva de corrente x tensão, distribuição espectral e determinação de corrente limiar, sendo que para as duas últimas medidas, utilizou-se os detectores fabricados no LAS/INPE.

A Fig. 2.26 apresenta a curva de intensidade luminosa x corrente para um laser de homoeestrutura de PbTe operado a 80 K. A curva da esquerda com corrente limiar de

5,8kA/cm² foi obtida na primeira operação, enquanto que a da direita, com corrente limiar igual a 15kA/cm² foi obtida após várias operações, mostrando a degradação do dispositivo com o uso prolongado.

O pico de emissão a 4 K é mostrado na Fig. 2.27, correspondendo ao gap de energia do PbTe a esta temperatura (6,53 μm).

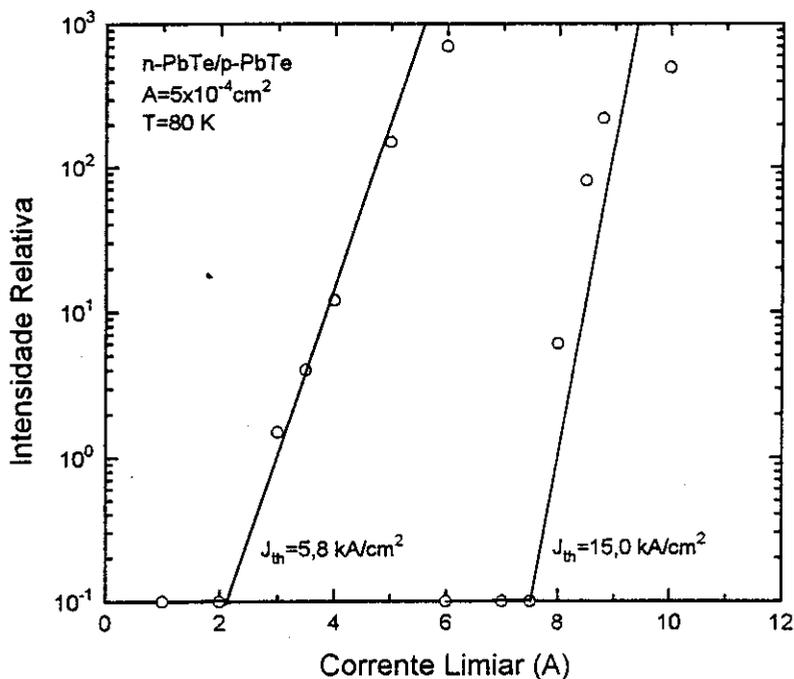


Fig. 2.26 - Medida da corrente limiar de um laser pulsado de PbTe. O pulso de excitação possui frequência de 200 Hz e largura de pulso de 50 μs.

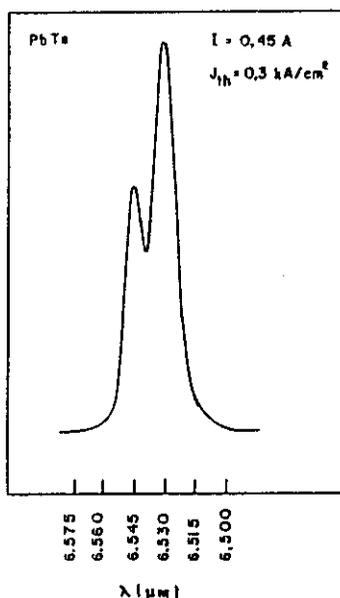


Fig. 2.27 - Distribuição espectral de um laser pulsado de PbTe operado a 4 K.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO II

- 1 - F. Rosenberg, G. Müller, *J. Crystal Growth*, 65, 91 (1983).
- 2 - W. Pfann: *Zone Melting*, J. Wiley & Sons (1966).
- 3 - J. Brice: *The Growth of Crystals from Liquids*, North-Holland (1973).
- 4 - K. Kinoshita, S. Miyazawa, *J. Crystal Growth*, 57, 141 (1982).
- 5 - K. Kinoshita, K. Sugii, *J. Crystal Growth*, 65, 379 (1983).
- 6 - C. An, I. Bandeira, *Rev. Fis. Aplic. e Instr.*, 1, 52 (1985).
- 7 - V. Smith, W. Tiller, J. Rutter, *Can. Journ. of Phys.*, 33, 723 (1955).
- 8 - M. Fabbri, I. Bandeira, L. Miranda, *J. Crystal Growth*, 104, 435 (1990).
- 9 - K. Smith, *J. Fluid Mech.*, 24, 401 (1966).
- 10 - I. Bandeira, *Proc. 7th. Alabama Materials Research Conf.*, Huntsville (1993).
- 11 - A. Calawa, T. Harman, M. Finn, P. Youtz, *Trans. AIME*, 242, 374 (1968).
- 12 - I. Melngailis, T. Harman.: *Single-Crystal Lead-Tin-Chalcogenides (Semiconductors and Semimetals)*, Academic Press (1970).
- 13 - C. Boschetti, I. Bandeira, *Rev. Fis. Aplic. e Instr.*, 1, 134 (1986).
- 14 - K. Linden, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1131 (1973).
- 15 - C. An, *Tese de Mestrado-INPE* (1984).
- 16 - H. Nelson, *RCA Rev.*, 24, 603 (1963).
- 17 - S. Ferreira, E. Abramof, M. Silva, I. Bandeira, *Rev. Fis. Aplic. e Instr.*, 1, 420 (1986).
- 18 - M. Norr, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 433 (1962).
- 19 - D. Eger, M. Oron, A. Bussman, a. Zemel, *Infrared Phys.*, 23, 69 (1982).
- 20 - V. Stafeev, *Sov. Phys. Semiconductors*, 12, 1020 (1978).
- 21 - J. Harris, J. Longo, E. Gertner, J. Clarke, *J. Crystal Growth*, 28, 334 (1974).
- 22 - A. Abramof, S. Ferreira, I. Bandeira, *Proc. Third Brazilian School of Semiconductors*, pg. 186, Campinas (1987).

CAPÍTULO III

CRESCIMENTO DE COMPOSTOS IV-VI POR HWE

3.1 - INTRODUÇÃO

As várias técnicas existentes para crescimento de filmes finos em alto vácuo podem ser divididas em duas categorias principais dependendo de como as moléculas ou elementos são transportadas da fonte para o substrato.

Nas técnicas de transporte físico, os elementos ou moléculas são vaporizados a partir de fontes policristalinas ou amorfas a altas temperaturas, e transportadas através do reator epitaxial, sob vácuo, em direção ao substrato, na forma de correntes de vapor ou como feixes de moléculas, sem sofrer nenhuma transformação química.

Nas técnicas de transporte químico, compostos voláteis que contém os elementos constituintes do filme a ser crescido são inicialmente produzidos dentro ou fora do reator epitaxial, para depois serem transportados na forma de vapor ou feixe de moléculas em direção ao substrato. Os compostos gasosos irão, então, sofrer reações químicas ou dissociar-se termicamente para formar os reagentes que participarão no crescimento do filme na superfície do substrato.

Exemplos típicos das duas técnicas são, respectivamente, o método de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE - Molecular Beam Epitaxy) e o método de Deposição por Vapor Químico (CVD - Chemical Vapor Deposition).

Outra divisão importante entre as técnicas de deposição epitaxial, refere-se a condições de crescimento próximas ou distantes do equilíbrio termodinâmico. Geralmente quando a fonte do material a ser evaporado encontra-se afastada do substrato, o crescimento é governado pela cinética dos processos superficiais que ocorrem quando o feixe de moléculas incidente reage com as camadas atômicas superficiais do substrato, e o crescimento se processa em condições distantes do equilíbrio termodinâmico. Este é, por exemplo, o caso da técnica MBE, que necessita de sofisticados controles de evaporação e monitoramento em tempo real, para garantir a composição e a qualidade do filme epitaxial. Já quando a fonte encontra-se muito perto ou em contato com o substrato, o crescimento é geralmente controlado pelos processos de difusão que ocorrem na camada que esta se cristalizando sobre o substrato, e as condições de epitaxia realizam-se próximas do equilíbrio termodinâmico. Este é o caso da técnica de Epitaxia de Fase Líquida (LPE - Liquid Phase Epitaxy).

O método denominado Epitaxia por Feixe Térmicamente Colimado (HWE - Hot Wall Epitaxy) é uma técnica que envolve transporte físico, e que se realiza em condições próximas do equilíbrio termodinâmico.

A técnica, chamada mais simplesmente, de Epitaxia por Paredes Quentes pode ser definida como um processo de evaporação cuja principal característica é o crescimento de camadas epitaxiais nas condições mais próximas possíveis do equilíbrio termodinâmico com uma perda mínima de material. O processo difere de uma evaporação comum pela utilização de um colimador aquecido (Parede Quente), cuja função é a de confinar e dirigir o vapor da fonte para o substrato, tornando com isso possível: (a) evitar grandes perdas de material; (b) manter altas pressões de vapor; (c) reduzir ao mínimo a diferença de temperatura entre a fonte e o substrato.

Um esquema simplificado de um sistema de HWE é mostrado na Fig. 3.1a, onde o material a ser evaporado (fonte) é colocado no fundo de uma ampola de quartzo, enquanto o substrato é colocado sobre a extremidade aberta, agindo como uma tampa. Três resistências independentes são utilizadas, servindo para aquecer a fonte, a parede do tubo e o substrato, sendo toda a montagem colocada em uma câmara sob vácuo. Nesta configuração o método é chamado de HWE de tubo fechado.

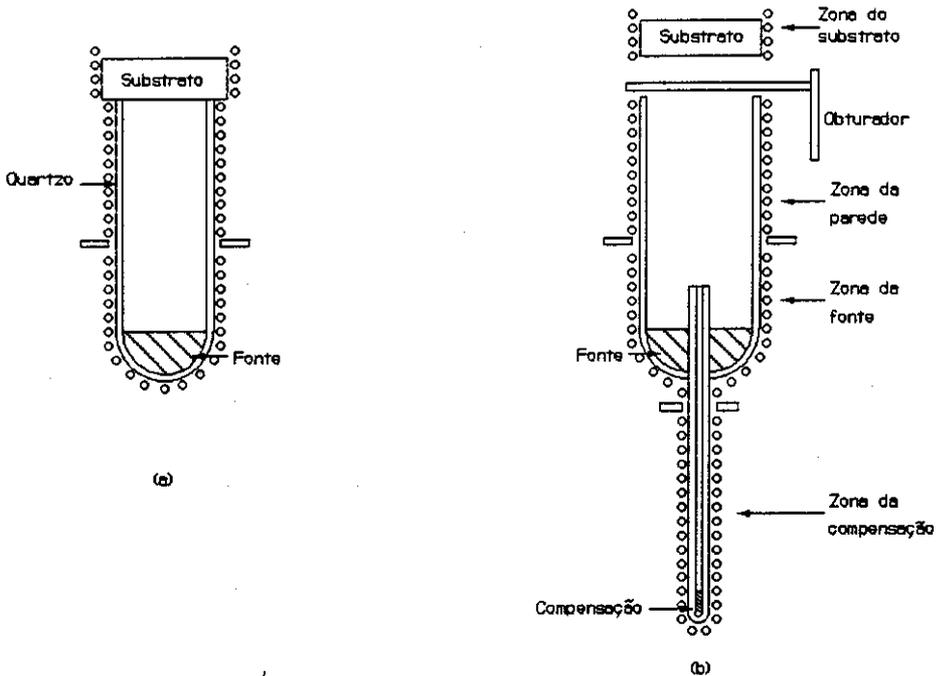


Fig. 3.1 - a) Esquema de HWE de tubo fechado, onde o substrato atua como tampa da ampola de crescimento, b) HWE de tubo aberto, com o substrato colocado a uma certa distância da boca da ampola, e uma zona adicional de compensação.

Uma outra configuração, mais utilizada, é a que mantém o substrato a uma certa distância acima da extremidade aberta do tubo, possibilitando seu deslocamento para o topo de vários reatores, permitindo o crescimento de múltiplas camadas. Nesta condição a principal vantagem do HWE é diminuída, porém não completamente perdida, pois um sistema bem projetado pode produzir um feixe bem colimado, permitindo a obtenção de altas pressões de vapor com uma alta taxa de colisões com a superfície do substrato. Esta configuração é chamada de HWE de tubo aberto ou, se sob alto vácuo, de Epitaxia por Feixe Colimado por Paredes Quentes (HWBE - Hot Wall Beam Epitaxy), e um esquema simplificado é mostrado na Fig. 3.1b, onde aparece também uma quarta região de aquecimento, que é chamada de zona de compensação, e serve para adicionar dopantes ou, pela evaporação adicional de um dos elementos componentes da fonte, controlar a estequiometria da camada crescida.

A técnica de HWE é eficiente se o composto AB(sólido) a ser evaporado, sublima congruentemente, isto é, ou seu vapor é na forma molecular AB(gás) ou seus componentes A(gás) mais B(gás) são igualmente voláteis. Neste último caso é também necessário que os componentes tenham a mesma taxa de adsorção e recombinação no substrato, o que é, geralmente, o caso dos compostos IV-VI e II-VI.

Entre vários outros materiais crescidos com sucesso por este método pode-se citar, do grupo II-VI: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, CdTe; e do grupo IV-VI: PbS, PbSe, PbTe, PbSnTe, PbSSe, tendo sido utilizados vários tipos de substratos: NaCl, KCl, BaF₂, GaAs, Ge, Si.

3.2 - PROCESSOS DE EVAPORAÇÃO E DEPOSIÇÃO

3.2.1 - Condições de vácuo

Uma das principais características das técnicas de evaporação por feixe molecular relaciona-se com a natureza do fluxo de massa em direção ao substrato. Deve-se considerar aqui o máximo valor admissível da pressão total dos gases residuais da câmara do reator, que preserve a condição de feixe molecular à corrente de vapor emanada da fonte.

Dois parâmetros são importantes para a caracterização do vácuo: o livre caminho médio das moléculas de gás que penetram o vácuo, e a concentração destas moléculas.

O livre caminho médio é definido como sendo a distância média que uma molécula viaja entre duas colisões sucessivas. Utilizando a teoria do gás ideal onde, a) as moléculas são consideradas como pontos de massa idênticos, b) as forças de interação

entre as moléculas é desprezível, c) sua distribuição é Maxwelliana, e d) o gás é isotrópico, pode-se escrever para o livre caminho médio (L):

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N d^2} \quad (3.1)$$

onde $N = p / (k_B T)$ é a concentração das moléculas do gás a uma pressão p e temperatura T , d é o diâmetro da molécula e k_B é a constante de Boltzmann. O livre caminho médio das moléculas deve ser maior que a distância entre o orifício de saída dos gases da fonte e o substrato para evitar que colisões com moléculas do gás residual degradem a natureza do feixe. Assumindo que o feixe e o gás residual criam juntos uma mistura de dois gases, pode-se utilizar a seguinte expressão [1] para calcular a concentração máxima de gás residual:

$$L_f = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N_f d_f^2} + \frac{1}{\pi N_g d_{fg}^2 \sqrt{1 + v_g^2 / v_f^2}} \quad \text{com}$$

$$d_{fg} = \frac{d_f + d_g}{2} \quad (3.2)$$

onde os subscritos f e g relacionam-se ao feixe molecular e ao gás residual, e N , d e v são a concentração, o diâmetro e a velocidade média das moléculas, respectivamente. Como a velocidade média das moléculas do gás é muito menor que a do feixe ($v_g < v_f$), o termo que contém a razão das velocidades pode ser omitido, e a Equação 3.2 explicitada para a concentração de moléculas:

$$N_g = \frac{L_f^{-1} - \sqrt{2}\pi N_f d_f^2}{\pi d_{fg}^2} \quad (3.3)$$

na qual, substituindo N_g por sua relação com pressão e temperatura, obtém-se a pressão parcial do gás residual:

$$p_g = k_B T \frac{L_f^{-1} - \sqrt{2}\pi N_f d_f^2}{\pi d_{fg}^2} \quad (3.4)$$

mostrando que quanto maior for a distância entre o orifício de saída do vapor e o substrato, menor deve ser o nível de pressão residual dos gases na câmara. Comparando as técnicas de HWE de tubo aberto e MBE, onde as distâncias aproximadas entre fonte e

substrato são, respectivamente, de 1 cm e 20 cm, fica claro que as exigências de vácuo no HWE são menores.

No caso de camadas epitaxiais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$, obtém-se a partir da Eq. 3.4, para $L_f = 1$ cm, $T = 300K$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$, $d_g (ar) = 3.74 \times 10^{-8}$ cm, $d_f = 6.8 \times 10^{-8}$ cm, e $N_f = 1.8 \times 10^{12} cm^{-3}$, uma pressão residual máxima, para o vapor não perder a natureza de feixe molecular, de $p_g = 9,3 \times 10^{-3}$ torr. Este baixo valor é satisfeito por técnicas normais de alto vácuo (HV), sem necessidade da utilização de ultra-alto vácuo (UHV). É claro que para as baixas velocidades de crescimento (em torno de $1 \mu m/h \approx 1$ monocamada/s), utilizadas tanto em MBE como em HWE, associada à necessidade de baixos níveis de contaminação para a produção de camadas de alta qualidade, a pressão residual do reator deve ser muito menor.

Uma condição que pode ser imposta para garantir a pureza das camadas é de que o tempo de deposição de uma monocamada pelo feixe molecular (t_f), seja muito menor que o tempo de deposição de uma monocamada de contaminantes pelo gás residual (t_g). É sugerido [2] que este tempo seja cem mil vezes maior, isto é, $t_f = 10^{-5} t_g$.

Para o PbTe, aquecido a uma temperatura de $550^\circ C$, o fluxo de moléculas que chega na superfície do substrato é de $W_f \approx 10^{16}$ átomos/cm².s, enquanto que a densidade de átomos em sua superfície é de $n_s \approx 10^{15}$ átomos/cm², indicando que o tempo de formação de uma monocamada ($t_f = n_s / W_f$) é de 0,1 segundos, sendo a condição de tempo cumprida se a formação de uma camada de impurezas não durar mais do que $10^4 s \approx 3$ horas.

Pode-se calcular o número de átomos do gás residual, de uma dada espécie, que chega ao substrato por unidade de área na unidade de tempo:

$$W_g = p_g \sqrt{\frac{N_A}{2\pi k_B m_g T}} \quad (3.5)$$

onde N_A é o número de Avogadro e m_g o peso molecular de um dado componente do gás residual. Considerando o gás residual como composto apenas por nitrogênio ($m_g = 28,02$ g/mol) a 300 K, a Eq. 3.5 fica, $W_g = 5,8 \times 10^{17} p_g$, e o tempo necessário para a formar uma monocamada de nitrogênio é $t_g = n_s / W_g = 10^{15} / (5,8 \times 10^{17} p_g)$, valor este que deve ser maior do que 10^4 segundos. Resolvendo para a pressão, chega-se a $p_g < 1.3 \times 10^{-10}$ torr, o que indica a necessidade de UHV. Na verdade a incorporação de contaminantes no filme, depende do seu coeficiente de adesão ao substrato aquecido, e este valor é, geralmente, baixo, o que possibilita o crescimento de camadas de alta qualidade mesmo em pressões bem maiores do que as calculadas acima. O requerimento de ultra-alto vácuo num sistema de HWBE fica, assim, mais pela

possibilidade da utilização de técnicas de monitoramento em tempo real como, por exemplo, a de RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction).

3.2.2 - Processos de Evaporação

Para o projeto de um sistema eficiente de HWE é importante o estudo da taxa de evaporação da fonte, colimada em direção ao substrato por um tubo aquecido, da taxa de colisão com o substrato, bem como da distribuição de moléculas ou átomos em sua superfície.

A taxa de evaporação de moléculas de uma superfície de área A , durante um tempo dt , é dada pela equação de Hertz-Knudsen-Langmuir [3]:

$$W = \frac{dN}{A dt} = \alpha (p_e - p_h) \sqrt{\frac{N_A}{2 \pi m k_B T}} \quad (3.6)$$

onde p_e é a pressão de equilíbrio do material evaporado a uma temperatura superficial T , p_h é a pressão hidrostática sobre sua superfície, correspondente ao número de moléculas que a ela retornam, e α é um coeficiente de evaporação que depende basicamente das condições da superfície.

No caso de uma célula de efusão ideal (célula de Knudsen), isto é, um envoltório isotérmico com um orifício de saída cuja área seja muito menor do que a superfície do material evaporado, e cujo diâmetro seja, no máximo, um décimo do livre caminho médio das moléculas do gás na pressão de equilíbrio (p_e) interna, este orifício pode ser considerado como a própria superfície de evaporação A . Além disto, se a espessura da parede do furo for considerada muito fina, de tal forma que moléculas que saem do envoltório não sofrem espalhamento, adsorção e desorção, isto é, $\alpha = 1$, da Eq. 3.6 pode-se escrever a taxa de efusão total:

$$E = \frac{dN}{dt} = A p_e \sqrt{\frac{N_A}{2 \pi m k_B T}} \quad (3.7)$$

onde $p_h \approx 0$, é devido ao alto vácuo da câmara do reator.

As moléculas que saem pelo orifício de uma célula de Knudsen, para a câmara de alto vácuo, distribuem-se em todas as direções compreendidas por um hemisfério, cujo centro coincide com o centro do orifício. Após deixarem a célula, continuam se deslocando sobre a mesma linha reta com que saíram, formando um certo ângulo θ com a normal ao centro do orifício. A taxa de efusão angular dE_θ , correspondente as moléculas que saem do orifício nas direções compreendidas entre θ e $\theta+d\theta$, é

proporcional ao ângulo sólido $d\omega$ subtendido por estas direções, em um elemento de área dS sobre o substrato, sendo dado por:

$$dE_{\theta} = \frac{E}{\pi} \cos\theta d\omega \quad (3.8)$$

que é conhecida como a lei dos cosenos para a emissão.

A partir desta equação pode-se encontrar a taxa de colisão, I_{θ} , em um elemento de superfície $dS(\theta)$ em torno de um ponto do substrato:

$$I_{\theta} = \frac{dE_{\theta}}{dS(\theta)} \quad (3.9)$$

Na Fig. 3.2 é mostrada uma célula de Knudsen com um substrato montado co-axialmente a uma distância r do seu orifício, onde a taxa de colisão das moléculas com o substrato é dada, para uma incidência normal ($\theta = 0$), por:

$$I_0 = \frac{E}{\pi r^2} = \frac{Ap_e}{\pi r^2} \sqrt{\frac{N_A}{2\pi m k_B T}} \quad (3.10)$$

onde A é a área do orifício de saída dos gases e p_e sua pressão de equilíbrio interna.

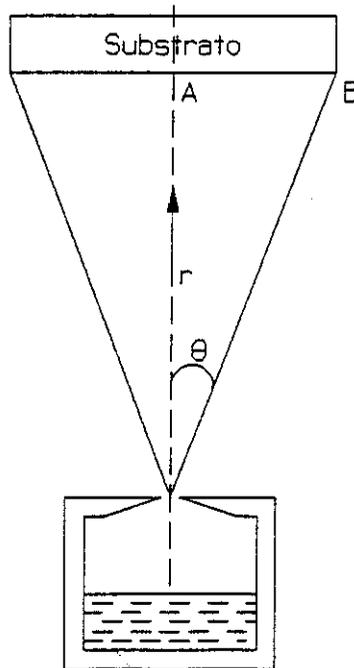


Fig. 3.2 - Fluxo molecular emitido por uma célula de efusão de Knudsen, com o substrato colocado co-axialmente em relação ao orifício de emissão.

As equações para evaporação apresentadas acima possibilita projetar de um reator de HWE eficiente, capaz de produzir filmes epitaxiais de alta qualidade. Para isto porém, é necessário um estudo sobre os processos que ocorrem na formação de uma camada crescida por HWE.

A formação de uma camada epitaxial, sobre um substrato, através da condensação de partículas provenientes da fase de vapor, compõem-se de uma série de processos mostrados na Fig. 3.3.

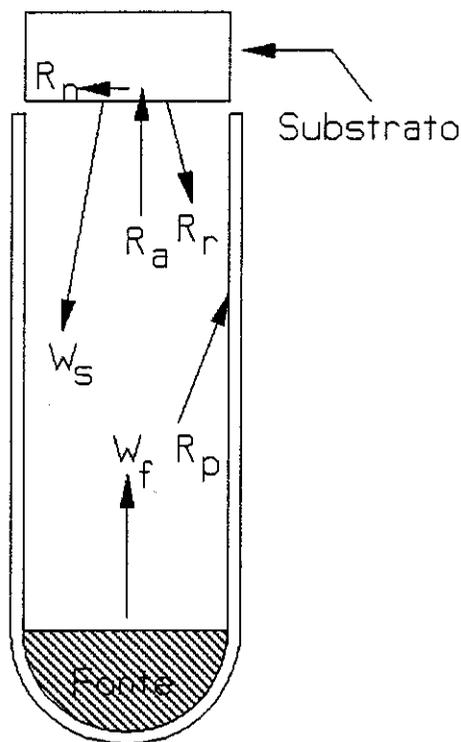


Fig. 3.3 - Processo de formação de uma camada epitaxial por HWE, onde: W_f = taxa de evaporação; R_p = taxa de moléculas perdidas; R_r = taxa de reflexão; R_a = taxa de absorção; W_s = taxa de re-evaporação; R_n = taxa de nucleação.

Uma fração das partículas (átomos ou moléculas) é absorvida na superfície do substrato, onde perdem a maior parte de seu excesso de energia atingindo rapidamente o equilíbrio térmico para, a seguir, difundirem-se através da superfície do substrato. Parte destas partículas são re-evaporadas e se, o vapor e o substrato são de materiais diferentes, a fração remanescente irá interagir umas com as outras para formar um núcleo estável. Este núcleo começará a crescer pela captura de moléculas ou diretamente do vapor ou das que estão se difundindo na superfície do substrato, até sua coalescência e formação de uma camada contínua. Quando o vapor e o substrato são do mesmo material não existe o processo de nucleação, e o crescimento ocorre pela adsorção direta das partículas em sítios de menor energia.

Para um sistema de HWE de tubo fechado como o mostrado na Fig. 3.3, estão identificados os vários processos que ocorrem no sistema, todos dados, no sistema CGS, em moléculas/cm².s: W_f = taxa de evaporação da fonte; R_p = taxa de moléculas perdidas nas paredes; R_r = taxa de moléculas refletidas pelo substrato; R_a = taxa de absorção pelo substrato; W_s = taxa de re-evaporação do substrato; R_n = taxa de moléculas que participam dos processos de nucleação.

Pode-se estimar, então, a taxa de moléculas que efetivamente participam do crescimento da camada epitaxial, como a taxa de moléculas absorvidas na superfície do substrato, menos a taxa de re-evaporação do substrato: $R_n = R_a - W_s$. Deve-se considerar que as moléculas efetivamente absorvidas, são aquelas evaporadas pela fonte, menos as refletidas no substrato e as perdidas por condensação nas paredes do tubo colimador, podendo-se, então, escrever: $R_a = W_f - R_r - R_p$. Se R_r e R_p forem desprezíveis, fica-se:

$$R_n = W_f - W_s \quad (3.11)$$

Substituindo os valores das taxas de evaporação da fonte e do substrato na Eq. 3.11 pela expressão 3.6:

$$R_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi mk_B}} \left(\frac{p_f}{\sqrt{T_f}} - \frac{p_s}{\sqrt{T_s}} \right) \quad (3.12)$$

onde p_f e p_s correspondem as pressões de vapor de equilíbrio do material evaporado da fonte e do substrato nas temperaturas T_f e T_s respectivamente.

Calcula-se a partir desta equação a taxa de crescimento (R_c) em unidade de comprimento por unidade de tempo:

$$R_c = (m/\rho) R_n \quad (3.13)$$

onde ρ é a densidade do material evaporado.

No caso de um HWE de tubo aberto, considera-se para as moléculas que chegam ao substrato (considerando novamente R_r e $R_p \approx 0$), não mais a taxa de evaporação da fonte, mas sim a taxa de colisão com o substrato (I_0), ou seja, $R'_n = I_0 - W_s$, ficando para a taxa de nucleação:

$$R'_n = \sqrt{\frac{N_A}{2\pi mk_B T}} \left(\frac{A p_f}{\pi r^2 \sqrt{T_f}} - \frac{p_s}{\sqrt{T_s}} \right) \quad (3.14)$$

onde A é a área da boca do tubo aquecido, pois como a pressão de vapor interna é alta, a maioria das partículas evaporadas pela fonte, colide com suas paredes quentes e, conseqüentemente, o tubo atua como um elemento equilibrador para o feixe de partículas.

Na Fig. 3.4 são apresentadas as curvas calculadas destas taxas para o composto PbTe, na faixa de temperaturas normalmente utilizadas, enquanto a temperatura do substrato é mantida a 350 °C. Para o cálculo das taxas no sistema de tubo aberto, foi considerada a colocação do substrato a uma distância típica de 1 cm da boca de um tubo de diâmetro igual a 1 cm. As pressões para a liga de estequiométrica de PbTe, foram calculadas pela expressão [4]: $\text{Log } p \text{ (torr)} = -[11.439/T(K)] + 10,612$.

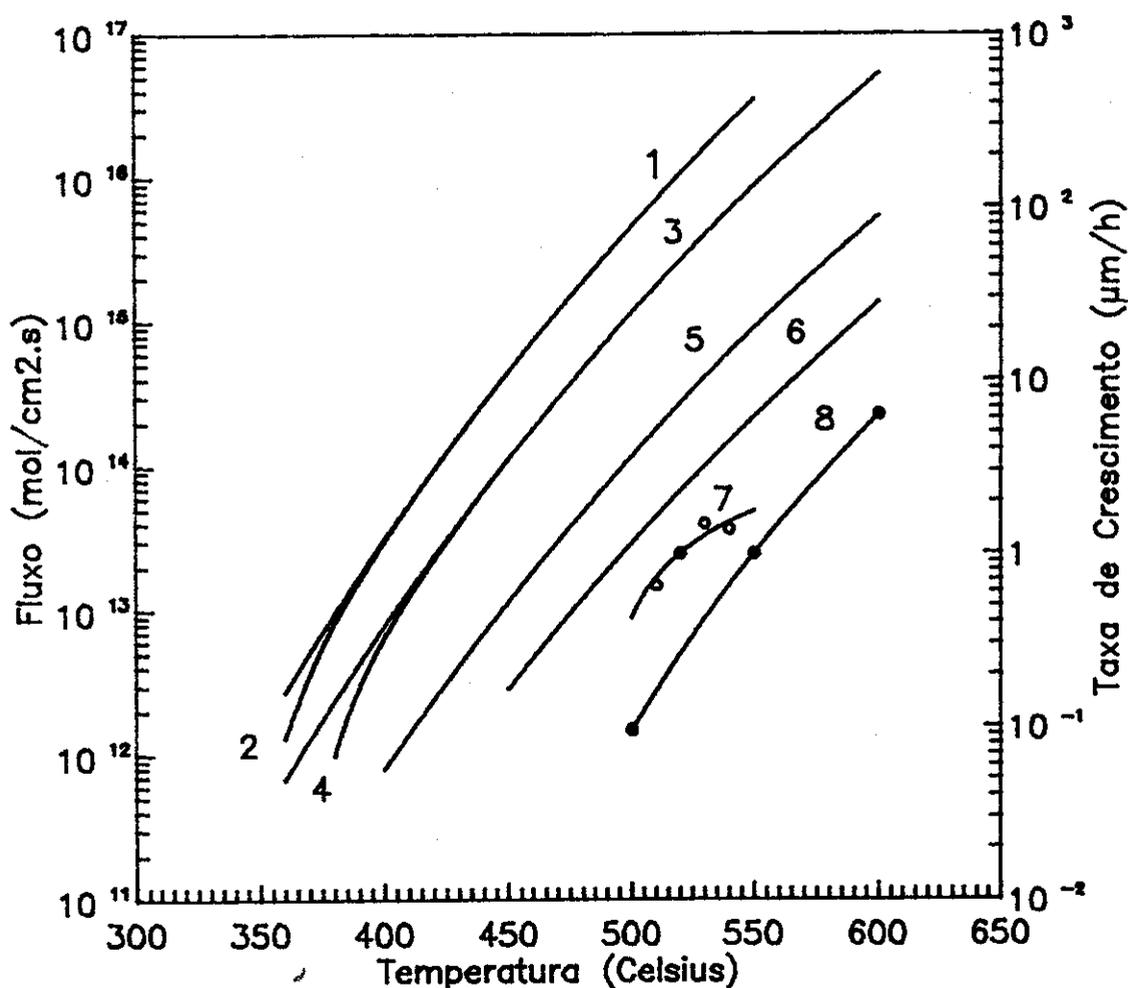


Fig. 3.4 - Fluxo de moléculas de PbTe versus temperatura da fonte, para um substrato a 350 °C. 1) taxa de efusão; 2) taxa de efusão menos taxa de re-evaporação; 3) taxa de colisão; 4) taxa de colisão menos taxa de re-evaporação; 5) taxa de crescimento para HWE de tubo fechado; 6) taxa de crescimento para HWE de tubo aberto; 7) resultado experimental para HWE I; 8) resultado experimental para HWE II.

As curvas (1) e (5) mostram, respectivamente, a taxa de evaporação e a taxa de crescimento para um sistema de HWE fechado, enquanto que as curvas de (3) e (6) apresentam os resultados para as taxas de colisão e crescimento de um sistema de HWE aberto. Foi também calculada, a partir das Eq. 3.11 e 3.14, a taxa de nucleação para os dois casos dados, respectivamente, por $R_n = W_f - W_s$, curva (2) e $R'_n = I_f - W_s$, curva (4). Nota-se que as taxas de nucleação diferem das taxas de evaporação e de colisão somente para temperaturas abaixo de ≈ 420 °C, onde a taxa de re-evaporação, W_s , do substrato a 350 °C, torna-se competitiva em relação a taxa de evaporação da fonte W_f . Na figura é também apresentado dois resultados experimentais para a taxa de crescimento de dois sistemas de HWE abertos construídos no LAS/INPE. Os pontos da curva (7), referem-se a um sistema de dois reatores epitaxiais (HWE I) [5], utilizando substrato de PbTe, cortados e polidos na direção cristalográfica (100), crescidos em nosso grupo pela técnica VMS [6], enquanto a curva (8) é para substratos de silício orientados na direção (111) e usados num sistema mais complexo, composto de dois reatores de HWE e duas células de efusão para o crescimento de fluoretos (HWE II). A diferença entre as taxas de crescimento com relação a previsão teórica é esperada e se deve a fatores, tais como, reflexão no substrato e perdas por condensação nas paredes e boca do tubo aquecido. Pode-se definir um coeficiente efetivo de condensação, γ , que leve em conta estas diferenças o qual é específico para cada sistema. No caso dos sistemas acima, $\gamma = 0,13 R'_c$ para o HWE I e $\gamma = 0,16 R'_c$ para o HWE II. Com a temperatura da fonte próxima a do substrato ($T_s \approx 450$ °C) a taxa de crescimento é de alguns nanômetros por hora, tornando possível o crescimento de camadas epitaxiais para fabricação de poços quânticos e super-redes.

É importante, também, a análise da distribuição das partículas no substrato, principalmente para o caso de um HWE aberto. Foi calculada [7] a distribuição do fluxo por simulação de Monte Carlo para um sistema típico de HWE, cuja geometria e processos que ocorrem durante a evaporação de uma molécula são mostrados na Fig. 3.5.

O cálculo foi feito gerando uma molécula aleatoriamente da fonte (A), que move-se com uma velocidade dada pela teoria cinética dos gases, até chocar-se com um ponto (B) da parede do tubo. A densidade de partículas entre os pontos A e B determina o valor do livre caminho médio, L , do qual depende a probabilidade de ocorrer o choque da molécula com a parede ou com outra molécula durante o trajeto de A até B. No caso de interação com a parede é assumido que a molécula é re-evaporada, não havendo condensação nas paredes e, em qualquer dos casos, o evento e sua localização são anotados, bem como os pontos onde eventualmente as moléculas alcançam o plano de saída do tubo (F). A posição do ponto G, que é a intersecção da trajetória da molécula com um hemisfério de raio $r = 2R$ (sendo R o raio do tubo aquecido), medido a partir do

centro do círculo de saída na boca do tubo, é calculada para determinação da distribuição angular das partículas que nele chegam com um ângulo entre θ e $\theta + \Delta\theta$.

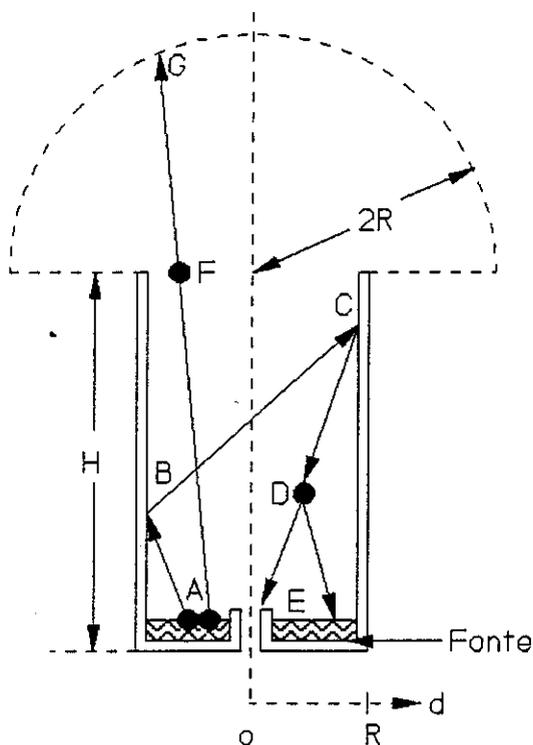


Fig. 3.5 - Geometria de uma ampola de HWE utilizada como modelo para uma simulação de Monte Carlo [7]. Os principais eventos que ocorrem no processo de evaporação estão indicados na figura.

No caso do fundo do tubo possuir uma abertura circular (fonte em formato de anel), que é a geometria utilizada por muitos sistemas de HWE para permitir a passagem de um segundo tubo de menor diâmetro por onde serão evaporados dopantes ou material para compensação, uma molécula que atinja o ponto E será re-evaporada; no caso de um sistema sem esta abertura (fonte com formato de disco), o ponto E estará localizado na superfície da fonte, e a molécula é considerada como recondensada. Em ambos os casos uma nova partícula é gerada pela fonte. O método de cálculo iterativo empregado começa com uma distribuição adequada de moléculas, e termina quando a distribuição não apresenta mais mudanças significativas com novas interações.

A Fig. 3.6 mostra os resultados do cálculo para a taxa de colisões relativa em função da distância normalizada, d/R , a partir do eixo do tubo.

A taxa de colisões relativa foi calculada na boca do tubo ($r = 0$) que é o caso de um tubo fechado e para uma distância, acima da boca do tubo, igual ao diâmetro da

ampola, que é mais ou menos o padrão para HWE de tubo aberto ($r = 2R \approx 1 \text{ cm}$). Ambas as distribuições foram calculadas para várias pressões de vapor e não se notou mudanças significativas em seu formato, indicando uma boa independência com relação a temperatura utilizada no aquecimento da fonte. A distribuição de moléculas para $r = 2R$ foi calculada para um tubo com furo central e com uma relação entre sua altura H e seu raio R , de $H/R = 3$. Esta baixa razão de aspecto resultou no vale em torno de $d/R = 0$ para a distribuição de moléculas. Cálculos feitos para cargas em forma de anel com $H/R > 4$, não apresentou o vale, tanto para altas como para baixas pressões de vapor, indicando o importante efeito estabilizador do tubo aquecido.

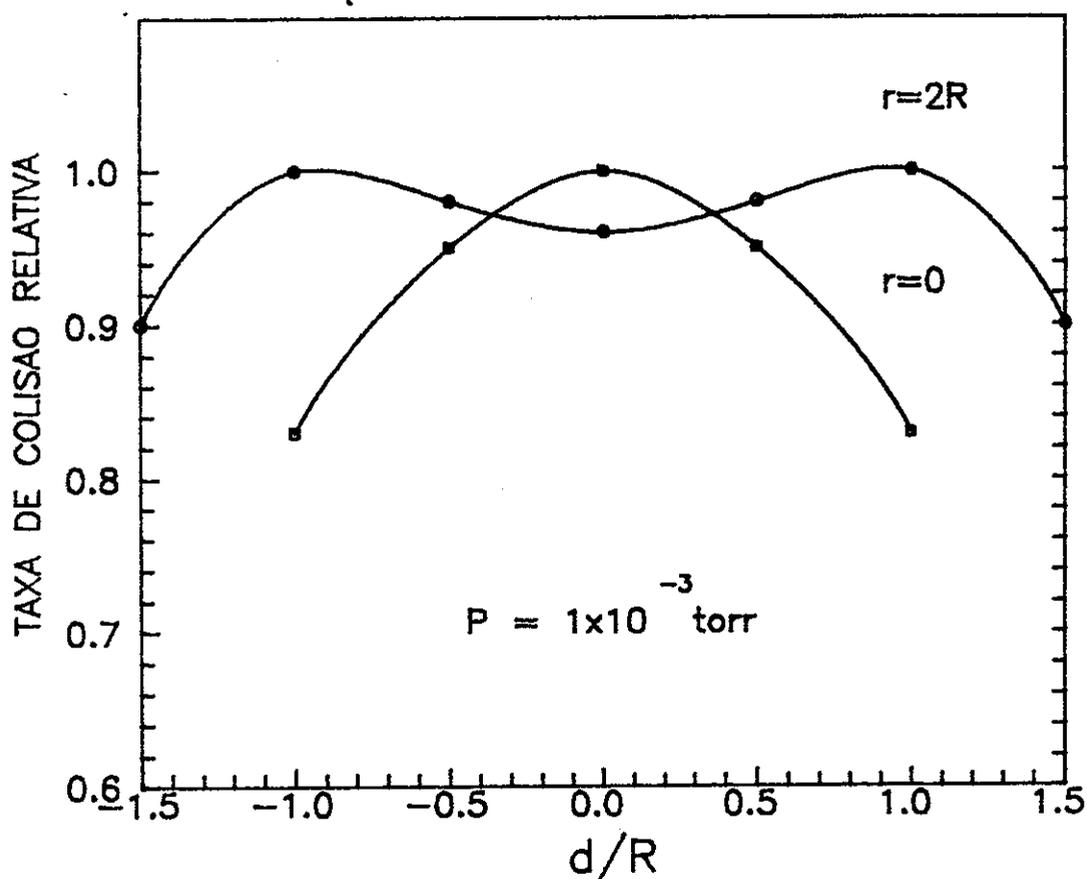


Fig. 3.6 - Resultado da simulação de Monte Carlo [7] para os fluxos incidentes no substrato de um sistema de HWE. a) distribuição de partículas no plano situado na boca do tubo; b) distribuição em um plano situado a uma distância r acima da boca da ampola.

O estudo mostrou que a distribuição de campo-próximo produz taxas de colisão muito mais uniformes do que aquelas da distribuição de campo-distante, típicas de uma célula de efusão de Knudsen, e que não é necessária a rotação do substrato em sistemas

de HWE para obtenção de camadas epitaxiais uniformes, o que permite o crescimento de estruturas delineadas.

3.2.3 - Processos de Deposição e Crescimento

Uma série de processos ocorrem na superfície do substrato durante a deposição e subsequente crescimento da camada epitaxial. Os principais estão indicados na Fig. 3.7: 1) adsorção dos átomos ou moléculas que colidem com a superfície do substrato; 2) migração superficial e dissociação das moléculas adsorvidas; 3) incorporação dos átomos na rede do cristal ou na camada epitaxial em processo de crescimento; 4) desorção térmica das partículas não incorporadas na rede do cristal.

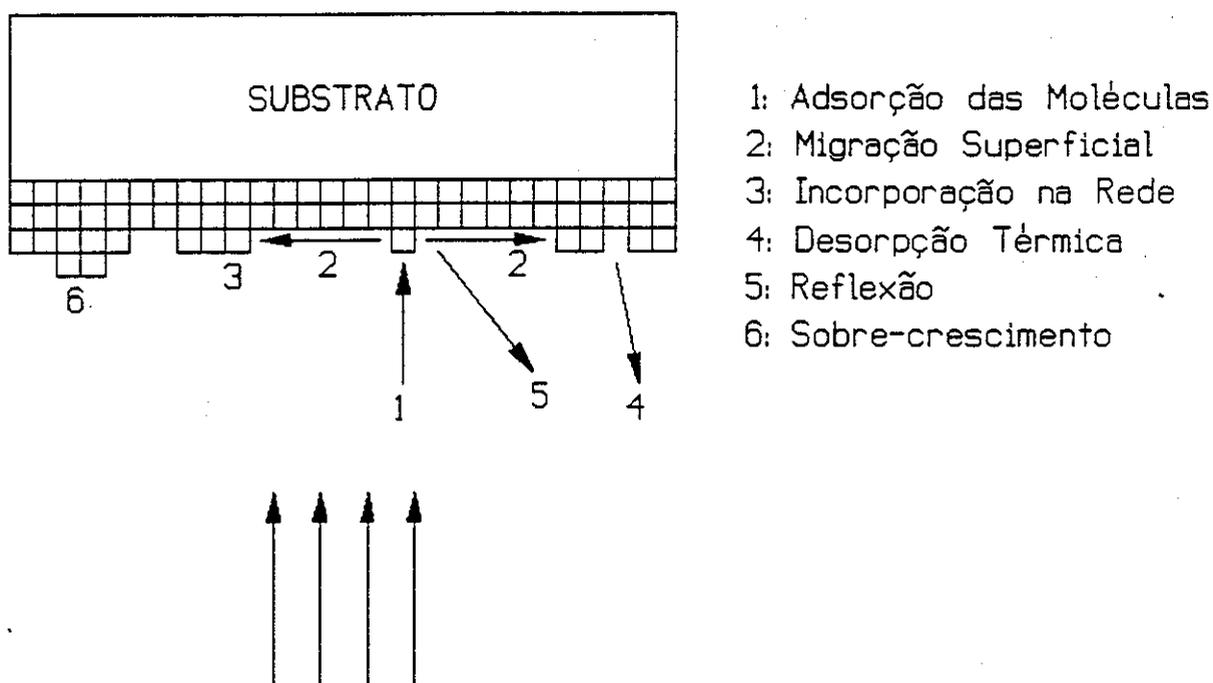


Fig. 3.7 - Principais processos que ocorrem na superfície de um substrato durante a deposição de uma camada epitaxial.

Se o substrato é de material diferente daquele evaporado, os átomos ou moléculas interagem um com os outros formando núcleos estáveis, que crescem através da captura de outras partículas ou diretamente do vapor, ou de partículas que se difundem na superfície do substrato. Quando o vapor e o material são da mesma espécie,

o crescimento ocorre pela adsorção direta das partículas em sítios de baixa energia, tais como ligações soltas, vacâncias, step edges, etc.

Os átomos que chegam ao substrato, que se encontra a uma temperatura T_s , possuem uma energia térmica correspondente a temperatura da fonte de evaporação T_f . Logo após chegar ao substrato, a partícula pode re-evaporar carregando consigo uma energia correspondente a uma nova temperatura T_r , ou trocar energia com os átomos do substrato até chegar no equilíbrio termodinâmico a uma temperatura T_s . Pode-se descrever quantitativamente esse processo através da definição de um coeficiente de acomodação térmica, $a_c = (T_f - T_r) / (T_f - T_s)$. Se $T_r = T_s$, o coeficiente de acomodação é igual a unidade, indicando que todas as partículas que colidem com o substrato alcançaram o equilíbrio térmico, estando aptas a participar dos próximos processos de crescimento. Isto não significa que todas as partículas irão participar destes processos, pois mesmo tendo adquirido o equilíbrio termodinâmico, ainda existe a probabilidade de ganharem energia suficiente para superarem as forças atrativas e deixarem o substrato. É necessário definir, então, um outro parâmetro que meça esta probabilidade, o coeficiente de adesão, $a_d = N_{ad} / N_t$, que mede a relação entre o número de partículas que adere ao substrato com o número total que nele chega. Se não houver condensação, isto é, agregação de ad-átomos, muitos ou todos podem re-evaporar, tornando o coeficiente de adesão quase nulo, mesmo que o coeficiente de acomodação térmica seja igual a unidade, isto é, todos os átomos tinham alcançado o equilíbrio térmico.

O coeficiente de adesão depende do tipo de adsorção que a partícula sofre, a qual pode ser de duas maneiras, geralmente complementares. A primeira é a adsorção física (fisorção) que acontece quando não existe transferência de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, e as forças atrativas são do tipo de van der Waals. A segunda é a adsorção química (quimisorção), onde existe transferência de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente e as forças atrativas são as apropriadas para cada tipo particular de ligação química envolvida. Geralmente as energias de adsorção são menores nos processos de fisorção do que nos de quimisorção.

O coeficiente de adesão relativo ao processo de quimisorção normalmente depende da orientação cristalográfica do substrato e da distribuição espacial dos átomos já adsorvidos na superfície, enquanto que o coeficiente de adesão relativo à fisorção não depende, ou depende muito fracamente, da orientação e da distribuição dos sítios de nucleação na superfície do substrato.

Quando as partículas envolvidas no crescimento são moléculas (caso do PbSnTe), o processo evolui em dois estágios de condensação, no qual as moléculas chegam ao estado de quimisorção via uma fase precursora de fisorção [8], de acordo com o esquema mostrado na Fig. 3.8:

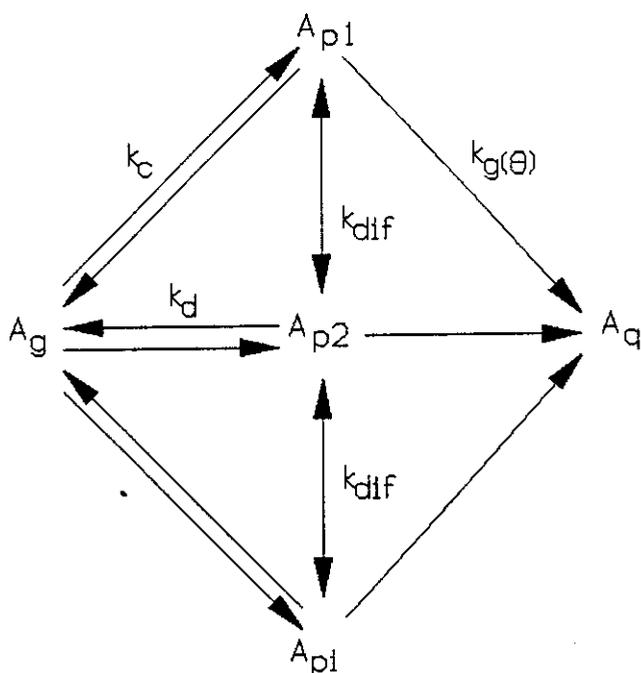


Fig. 3.8 - Diagrama dos processos de condensação ocorridos numa superfície, via um estado precursor.

No diagrama, A_g , A_{p1} e A_q representam o adsorvato no estado gasoso, no estado precursor do sítio i e no estado quimisorvente, respectivamente, e as constantes k_c , k_d , $k_g(\theta)$, e k_{dif} são as taxas de condensação, desorção, conversão e difusão, respectivamente.

O processo consiste numa molécula do vapor, A_g , sendo condensada a uma certa taxa de condensação k_c num estado precursor (sítio cujo processo de adsorção é do tipo físico) A_{p1} . Deste estado ela pode alcançar o estado de quimisorção A_q , onde ficará fortemente ligada e participará da nucleação ou, caso o sítio precursor já contiver uma molécula quimisorvida, irá difundir-se pela superfície do substrato, a uma taxa de difusão k_{dif} , a procura de um outro sítio precursor vago, A_{p2} , a partir do qual poderá atingir o estado de quimisorção ou re-evaporar para o gás a uma taxa de desorção k_d . A taxa de conversão, $k_g(\theta)$, do estado precursor para o estado quimisorvente, é proporcional a distribuição de probabilidade $g(\theta)$ de existir um sítio livre no estado quimisorvente, onde θ é a cobertura superficial medida em monocamadas.

A Fig. 3.9 mostra, esquematicamente, os potenciais de interação de estados precursores e quimisorventes da superfície, sentidos por uma molécula do vapor que incide perpendicularmente a esta [9].

Do diagrama vê-se que a molécula adsorvida no estado precursor supera uma barreira de energia menor para ser quimisorvida do que para ser re-evaporada para o

vácuo, isto é, $E_{pq} < E_{pv}$. Este é um exemplo de possível potencial de interação para um processo típico de HWE ou MBE, podendo existir uma série de outras configurações.

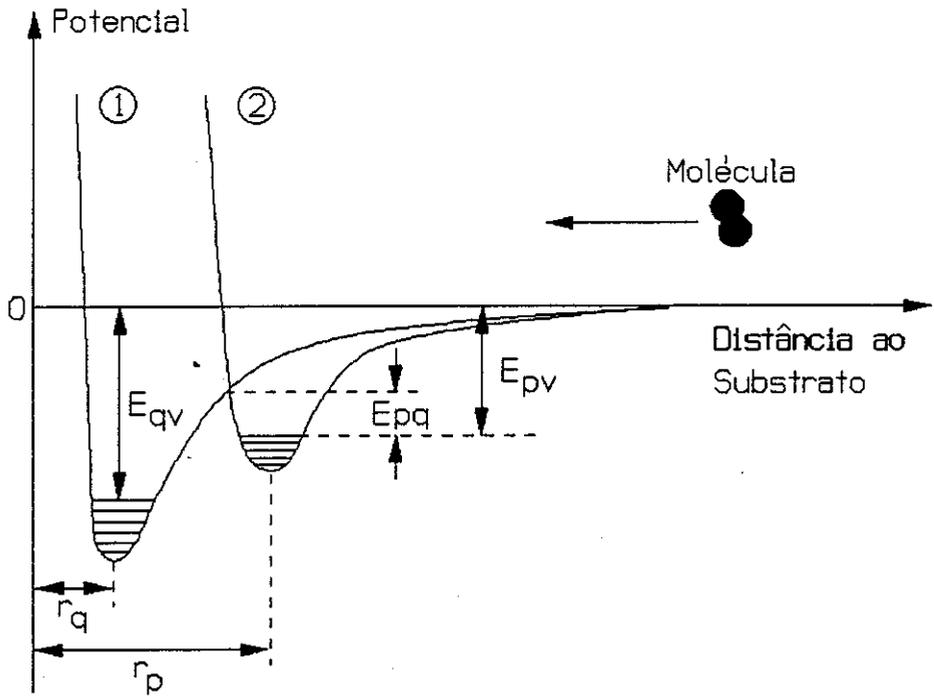


Fig. 3.9 - Potenciais de interação entre uma superfície e uma molécula incidente, para um estado quimisorvente (curva 1) e para um estado precursor (curva 2).

Existem três possíveis modos de crescimento de uma camada epitaxial sobre uma superfície, conforme mostra a Fig. 3.10.

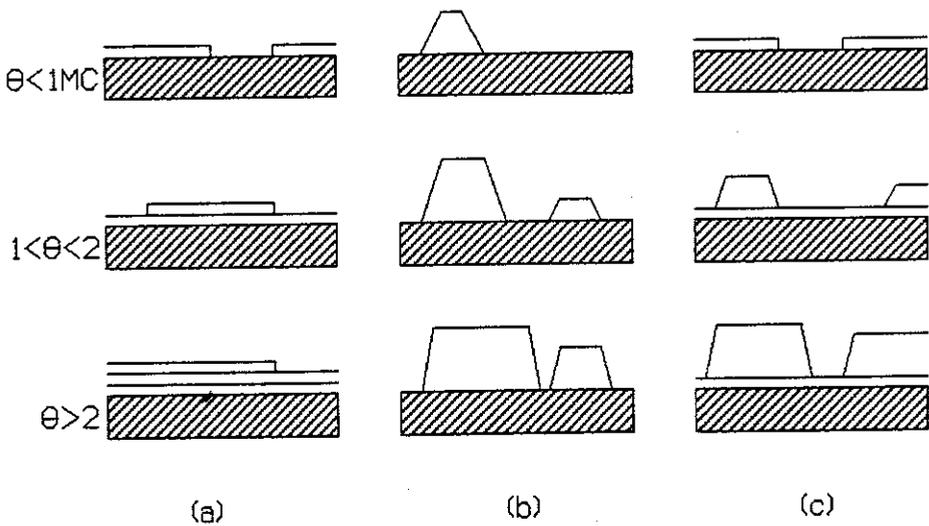


Fig. 3.10 - Esquema dos três modelos de crescimento de camadas epitaxiais. a) camada-por-camada ou Frank-van der Merwe; b) por ilha ou Volmer-Weber; c) camada mais ilha ou Stranski-Krastanov. θ representa a cobertura em monocamadas.

O primeiro deles é o chamado de camada-por-camada ou modelo de Frank-van der Merwe, que considera o caso em que as partículas (átomos ou moléculas) possuem ligações mais fortes com o substrato do que entre si, e as primeiras partículas a se condensarem na superfície formam uma monocamada completa, que é a seguir coberta por uma segunda camada com energia de ligação um pouco mais fraca. Se o decréscimo da energia de ligação for monotônico em direção ao valor volumétrico característico da espécie que está sendo crescida, obtém-se um modo de crescimento de camada por camada (Fig. 3.10a). Este modo é observado no crescimento de sistemas metal-metal e semiconductor-semiconductor

O segundo modo, chamado de por ilha ou modelo de Volmer-Weber, considera o caso em que as partículas são mais fortemente ligadas entre si do que com o substrato. A tendência é delas se unirem, formando pequenos aglomerados que irão, posteriormente, nuclear-se diretamente na superfície do substrato, expandindo-se em ilhas, que irão eventualmente coalescer (Fig. 3.10b). É um modo tipicamente observado no crescimento de sistemas do tipo metal-isolante.

Finalmente o terceiro modo, conhecido como camada mais ilha ou modelo de Stranski-Krastanov, refere-se a situação intermediária entre os dois primeiros. Após a formação de uma ou poucas monocamadas, o crescimento epitaxial torna-se desfavorável, e inicia-se a formação de ilhas no topo das camadas iniciais (Fig. 3.10c). Este modo pode acontecer para qualquer sistema de Frank-van der Merwe que sofra perturbações no decréscimo monotônico de sua energia de ligação.

Além dos processos físico-químicos envolvidos num crescimento epitaxial, deve-se considerar, também, a superfície do substrato como outro importante fator a ser estudado. A superfície influencia diretamente o arranjo dos átomos do filme epitaxial através de interações entre a camada atômica superficial do substrato e os átomos adsorvidos do feixe de vapor incidente. Três fatores são fundamentais: a) o casamento da constante de rede dos materiais envolvidos; b) a orientação cristalográfica do substrato; e c) a geometria da superfície ou reconstrução superficial.

O casamento (ou descasamento) das constantes de rede, é mais sensível no caso de heteroepitaxia, isto é, o crescimento de uma camada epitaxial de um material B sobre um substrato A, de composição e até parâmetros estruturais diferentes. Quando o descasamento de rede ocorre, ele geralmente é acomodado por defeitos estruturais na camada ou pelo surgimento de tensões. Este chamado desacordo (misfit) relaciona-se a desacomodação dos arranjos dos átomos interfaciais em equilíbrio do substrato com os da camada crescida, e deve-se as diferenças nos espaçamentos atômicos ou simetrias da rede, características dos dois materiais.

A Fig. 3.11 apresenta alguns tipos de desacordo entre os filmes epitaxiais e o substrato, para dois diferentes tipos de simetria cristalográfica [10].

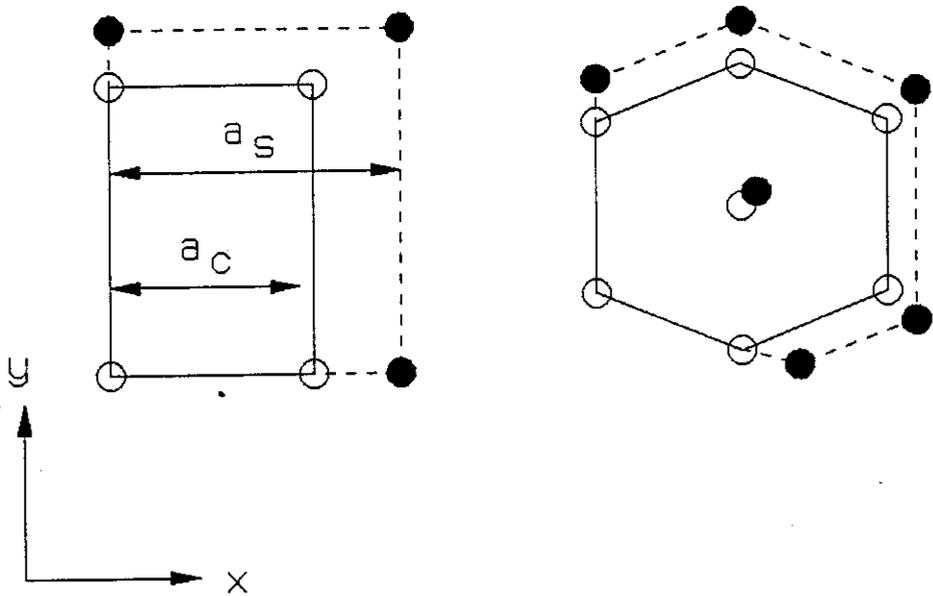


Fig. 3.11 - Exemplos de arranjos atômicos interfaciais para diferentes estruturas cristalográficas de um sistema camada-substrato. Pontos pretos representam os átomos do substrato e os brancos os da camada epitaxial.

A estrutura da esquerda possui simetria retangular e, se a camada epitaxial for muito fina em comparação com a espessura do substrato, o desacordo pode se definido como:

$$f_i = (a_{si} - a_{ci}) / a_{ci} \quad , \quad i = x,y \quad (3.15)$$

onde a é a constante de rede e os índices referem-se ao substrato s e a camada epitaxial c , respectivamente.

Sempre que f_i for diferente de zero, o desacordo deve ser acomodado através de imperfeições na camada. Se, na interface, as constantes de rede do filme e do substrato se ajustam, o filme ficará tensionado e/ou aparecerão deslocamentos, e o desacordo fica:

$$f_i = e_i + d_i \quad , \quad i = x,y \quad (3.16)$$

onde e_i é o desacordo devido a tensões de acomodação e d_i o desacordo devido a acomodações através do aparecimento de deslocamentos tanto no filme como no substrato, as quais criam, inclusive, planos atômicos extras na camada epitaxial se o valor de f_i for positivo, isto é, $a_{si} > a_{ci}$ (deslocamentos positivos de Taylor [11]), que são mostradas esquematicamente na Fig. 3.12.

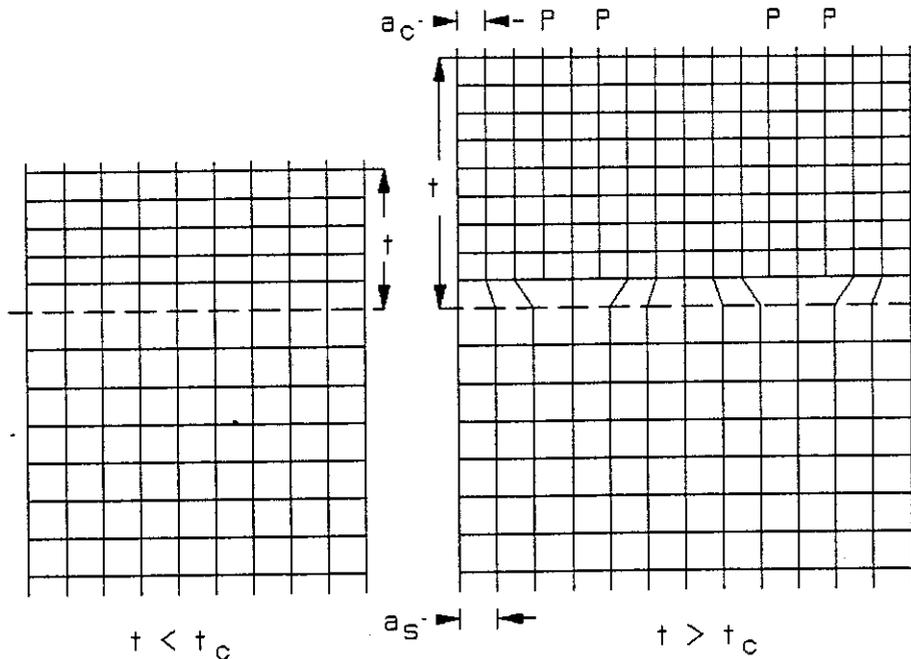


Fig. 3.12 - Descasamento de rede entre uma camada epitaxial e um substrato, com parâmetros de rede a_c e a_s , respectivamente. a) Camada tensionada ($t < t_c$); b) Deslocações causadas pelo aumento da espessura da camada ($t > t_c$). Planos atômicos extras (P) na camada epitaxial, são indicados.

Quando o desacordo entre o filme e o substrato é pequeno, as primeiras camadas atômicas depositadas irão se tensionar para ajustarem-se ao parâmetro de rede do substrato e haverá a formação de uma camada epitaxial coerente. Conforme, porém, a camada for aumentando de espessura, a energia de tensão também vai crescendo até que, acima de uma certa espessura crítica (t_c), torna-se energeticamente favorável o aparecimento de deslocações que irão reduzir o tensionamento da camada. Isto indica que toda a camada epitaxial possui uma espessura crítica a partir da qual, serão introduzidas deslocações no filme.

O segundo fator que influencia o crescimento epitaxial é a orientação cristalográfica do substrato. No caso de fabricação de dispositivos, a escolha da orientação do substrato é importante até independentemente do processo de crescimento epitaxial, pois está diretamente ligada com as propriedades ópticas e elétricas necessárias a performance do dispositivo.

Não existe uma teoria definida quanto a melhor orientação do substrato e cada material deve ser estudado individualmente para cada aplicação em particular. Existem casos, inclusive, em que a melhor escolha é a de deslocar o plano cristalográfico de

pequenos ângulos como, por exemplo, no caso do GaAs em que houve grande melhora nas propriedades ópticas e elétricas [12] quando o substrato foi desorientado de 2° em relação ao plano (100).

Finalmente o terceiro fator a ser considerado na relação camada-substrato, é a reconstrução superficial. Sabe-se que os átomos próximos ou na superfície, não apresentam o mesmo arranjo que o encontrado no interior do cristal, sendo o processo de rearranjo mais simples o de relaxação superficial, onde as camadas externas mantêm a mesma simetria do cristal, porém, mudando as distâncias atômicas perpendiculares a superfície. Novamente, o estudo deste caso depende de cada par específico de materiais, e só existem resultados relativamente confiáveis para o GaAs [13].

3.3 - HWE DE COMPOSTOS IV-VI

3.3.1 - A técnica de crescimento epitaxial por HWE

Semicondutores de bandas de energia proibidas estreitas dos grupos IV-VI e II-VI são materiais importantes em optoeletrônica, principalmente por sua utilização como detectores e lasers semicondutores para operação no infravermelho termal. Sua capacidade de detecção e de emissão estimulada em comprimentos de onda até $30 \mu\text{m}$, torna-os necessários para aplicações tais como espectroscopia de gases, controle de poluição, sensoriamento remoto, termografia, etc.

A liga $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ é uma das mais utilizadas por possuir uma banda de energia proibida direta, cujo valor depende da composição x , de tal maneira que os detectores e lasers podem ser sintonizados para um dado comprimento de onda desejado durante o processo de fabricação.

Várias técnicas de crescimento epitaxial foram utilizadas nos últimos anos visando a obtenção de camadas epitaxiais de alta qualidade para fabricação de dispositivos infravermelhos a partir destas ligas, entre elas, a de Epitaxia por Feixe Térmicamente Colimado - HWE (Hot Wall Epitaxy).

O método surgiu da necessidade de produzir filmes epitaxiais espessos de PbS, PbSe e PbTe sobre substratos de haletos alcalinos (NaCl, KCl, etc.) com qualidade elétrica e óptica igual ou superior a existente nos monocristais. R. F. Bis e colaboradores [14] desenvolveram uma técnica de evaporação que operava próxima do equilíbrio térmico visando, com isto, evitar problemas típicos dos métodos anteriores: a) crescimento sob condições extremas de não-equilíbrio térmico; b) grandes diferenças de

temperatura entre a fonte e o substrato e c) feixes moleculares altamente divergentes, com apenas uma pequena fração das moléculas evaporadas atingindo o substrato.

Para contornar estas dificuldades, foi introduzido no sistema um tubo de quartzo conectando a fonte ao substrato. O tubo era aquecido por um forno, em toda a sua extensão, tendo a função de conter e direcionar o feixe molecular. Isto aumentou muito a quantidade de material que atingia o substrato para uma dada temperatura da fonte, permitindo que a diferença de temperatura entre ambos fosse grandemente reduzida. Além disto, como o tubo era mantido a uma temperatura igual ou muito próxima a da fonte, as moléculas confinadas, forçadas a colidir com as paredes do tubo, equilibravam-se térmicamente antes de atingir o substrato. Com isto desenvolveu-se um método de crescimento epitaxial por fase vapor, envolvendo transporte físico, em condições de quasi-equilíbrio termodinâmico. Vários pesquisadores [15,16,17,18] aperfeiçoaram este método, hoje conhecido como HWE (Hot Wall Epitaxy) ou HWBE (Hot Wall Beam Epitaxy).

Com esta técnica, consegue-se filmes de compostos IV-VI eletroópticos e luminescentes de alta qualidade, sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores. O uso de fontes de compensação, permite a obtenção de filmes de PbTe com concentrações de portadores de até 10^{15} cm^{-3} , valor algumas ordens de magnitude menor do que os obtidos em monocristais, e mobilidades de até $10^6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [19].

Como a técnica de HWE consiste, geralmente, da evaporação de um composto a partir de uma única fonte, a sua eficiência na utilização para compostos binários (ex.: PbTe) e ternários (ex.: PbSnTe), está diretamente ligada a maneira pela qual o material evapora. Quando a fase vapor em equilíbrio com o composto AB, é majoritariamente composta de moléculas AB, o processo de deposição é muito similar àquele de um único elemento. Entretanto, muitos dos compostos se dissociam durante a evaporação e a fase vapor consiste dos dois componentes separados A e B. No caso dos dois elementos possuírem pressões de vapor similares, o problema ainda não é grave, pois sua interação na superfície do substrato pode levar, sob condições favoráveis, à formação de moléculas AB e, por conseguinte, ao crescimento da camada epitaxial. Nos dois casos acima os compostos são chamados de congruentes. Quando, entretanto, a pressão de vapor de um dos elementos é muito diferente da do outro, a condensação do composto estequiométrico fica muito difícil e deve-se utilizar fontes separadas para cada um deles, o que diminuí muito as vantagens do método de HWE.

Como diferentes semicondutores reagem diferentemente a sua evaporação em vácuo, deve-se estudar cada caso para decidir se seu crescimento em HWE é viável.

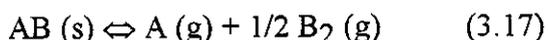
O estado físico-químico e as relações de fase de um composto binário $A_{1-x}B_x$ são completamente especificados por um diagrama tridimensional que relacione P (pressão), T (temperatura) e X (composição), onde B é o elemento não-metálico.

Geralmente fica mais simples a apresentação de projeções bidimensionais através dos diagramas de P-X, T-X e P-T, os quais auxiliam na determinação das condições necessárias para a preparação e o crescimento de um dado cristal com as pretendidas características estoquiométricas. Um dos resultados mais importantes que pode ser obtido através de um diagrama de fase é que o composto pode existir como uma única fase estável sob uma certa faixa de composições, sendo que frequentemente, este desvio estequiométrico determina completamente as propriedades elétricas da liga.

É interessante analisar o comportamento de três ligas semicondutoras típicas, frente ao exposto acima: a) CdTe do grupo II-VI, b) GaAs do grupo III-V e c) PbTe do grupo IV-VI.

a) CdTe:

Neste caso a evaporação realiza-se com a completa dissociação da molécula em seus elementos [20], do tipo:



onde os símbolos s e g significam sólido e gás, respectivamente.

O diagrama P-T para o CdTe [21] é mostrado na Fig. 3.13, onde a curva superior mostra a pressão parcial do cadmio em equilíbrio com o CdTe sólido em função da temperatura. A curva inferior é o equivalente para a pressão de Te₂ em equilíbrio com o CdTe sólido. Estas curvas são chamadas de linhas-de-três-fases pois o sólido, o líquido e o vapor coexistem ao longo delas. Para pontos do lado de dentro das curvas apenas sólido e vapor coexistem e para pontos do lado de fora coexistem apenas líquido e vapor. As duas linhas tracejadas indicam os limites superior e inferior para as pressões parciais do cadmio em equilíbrio com o CdTe sólido. Retas similares podem ser desenhadas na curva inferior para as pressões limite do Te₂ em equilíbrio com o CdTe sólido.

Evidências experimentais [20] indicam que não existem moléculas de CdTe na forma de vapor e que o composto se dissocia nos seus elementos constituintes quando aquecido, de acordo com a Eq. (3.17). O diagrama da Fig. 3.13 mostra que para uma grande faixa de temperaturas, as curvas que representam as pressões parciais do Cd e do Te₂ se sobrepõem, o que é uma característica de compostos que sublimam congruentemente. Isto, junto com o fato de que ambos os componentes possuem pressões de vapor relativamente altas, sugere o composto como bom candidato à técnica de HWE. Na verdade, no caso de dissociação dos elementos, é ainda necessário que, ao chegar no substrato, todos os constituintes sejam absorvidos e recombinados na

proporção certa para formar o composto desejado. Diferenças, por exemplo, no coeficiente de adesão, podem levar a precipitações e a compostos inomogêneos.

Do exposto acima concluí-se que o CdTe, bem como vários outros compostos do grupo II-VI, apesar de dissociar-se nos seus elementos constituintes quando aquecido, possui uma larga faixa de temperaturas onde mostra características de congruência e altas pressões de vapor.

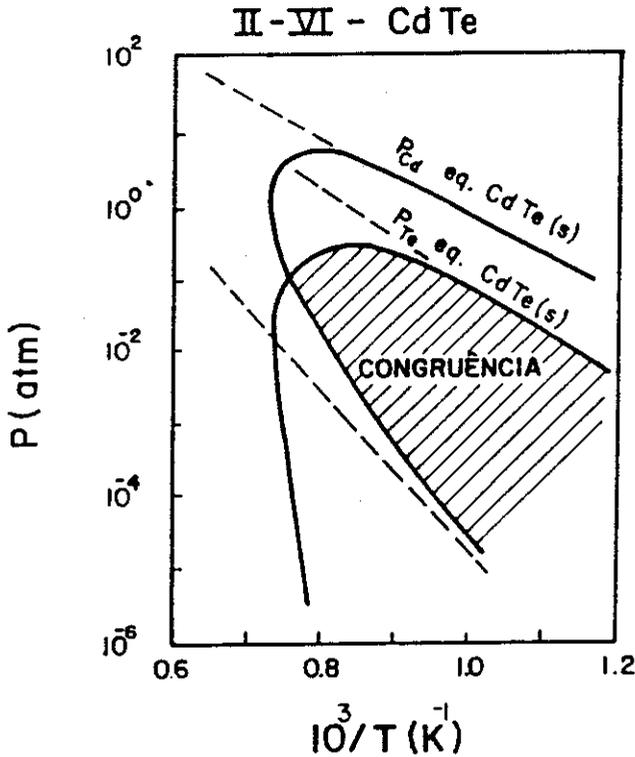
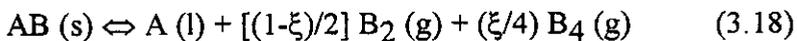


Fig. 3.13 - Diagrama de fase P - T para a liga CdTe. A parte hachuriada indica a região de congruência.

b) GaAs:

O representante mais conhecido do grupo III-V, vaporiza-se de acordo com:



onde ξ é fração de dissociação das espécies tetraméricas [22].

O diagrama de fase P-T é mostrado na Fig. 3.14, indicando que a evaporação congruente (sobreposição das curvas das pressões parciais do gálio e do arsênico em equilíbrio com o GaAs sólido) ocorre apenas em temperaturas muito baixas (< 640 °C) e sem interesse prático, pois as pressões de vapor envolvidas são muito pequenas nesta faixa de temperatura. Quando aquecido em temperaturas razoáveis o arsênico, com pressão de vapor muito superior ao gálio, evapora preferencialmente, deixando a fonte

rica em gálio. Nestas condições a camada epitaxial depositada não será estequiométrica, produzindo um filme altamente inhomogêneo. Um método para evitar este problema é o de evaporar cada elemento separadamente, os quais irão reagir ao chegar no substrato. A homogeneidade do material assim formado dependerá do coeficiente de adesão e da taxa de colisão, que deverão ser ajustados a partir das temperaturas das fontes e do substrato. Esta é a técnica típica de MBE.

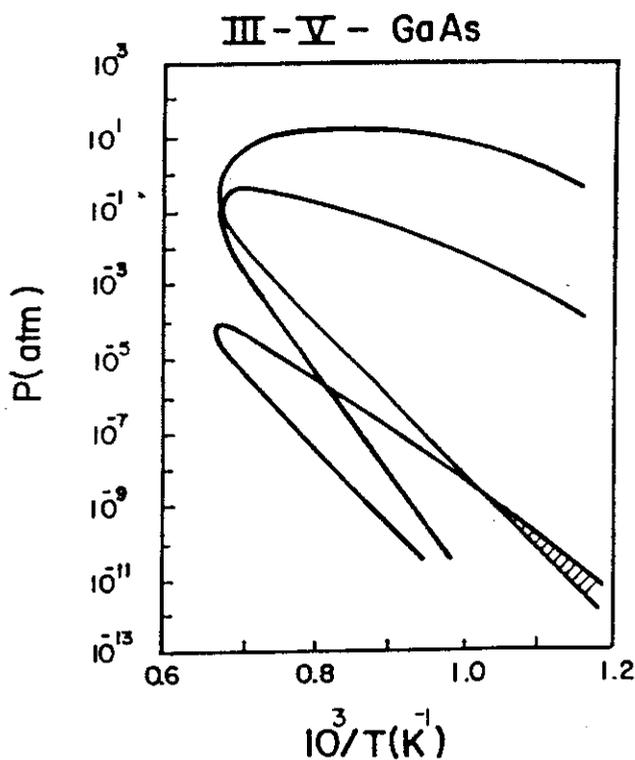
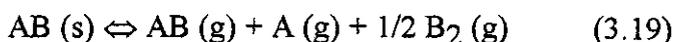


Fig. 3.14 - Diagrama P - T do GaAs. A região de congruência (hachuriada) localiza-se numa região de temperaturas muito baixas para aproveitamento prático.

Assim o GaAs, bem como a maioria dos compostos do grupo III-V, apresenta dissociação de sua molécula nos elementos constituintes quando evaporado, além de possuir apenas uma pequena região congruente, localizada numa faixa de baixas temperaturas. Seus componentes possuem pressões de vapor parcial muito diferentes entre si, e seria extremamente difícil cresce-lo usando o método de HWE. Quando crescido por fase vapor, o método utilizado tem sido o MBE, CVD ou MOCVD.

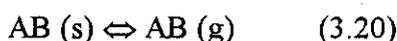
c) PbTe:

Os compostos IV-VI foram e são muito estudados por sua importância na área de sensores infravermelhos. Dentre eles o mais conhecido é o PbTe, que evapora da forma:



isto é, a forma molecular AB esta presente no vapor em maior ou menor grau, dependendo do composto e da temperatura de sublimação. No caso do PbTe, dados experimentais [23] mostram que a evaporação é essencialmente na forma molecular; o mesmo se aplica ao PbSe e, em grau um pouco mais reduzido, ao PbS. Já no SnTe a vaporização é incongruente, apesar do predomínio de moléculas no vapor com um aumento da fração de Te₂ a altas temperaturas.

No PbTe a vaporização é então, praticamente, do tipo:



Para vapores estequiométricos, a contribuição molecular chega a cerca de 98% (2% é de Te₂), chegando a ser maior para vapores não estequiométricos.

As Fig. 3.15 e 3.16 apresentam os diagramas de fase T - X e P - T, do PbTe, enquanto que a Fig. 3.17 é uma ampliação da região de sólido em torno dos 50% de porcentagem atômica de telúrio, em função da concentração de portadores.

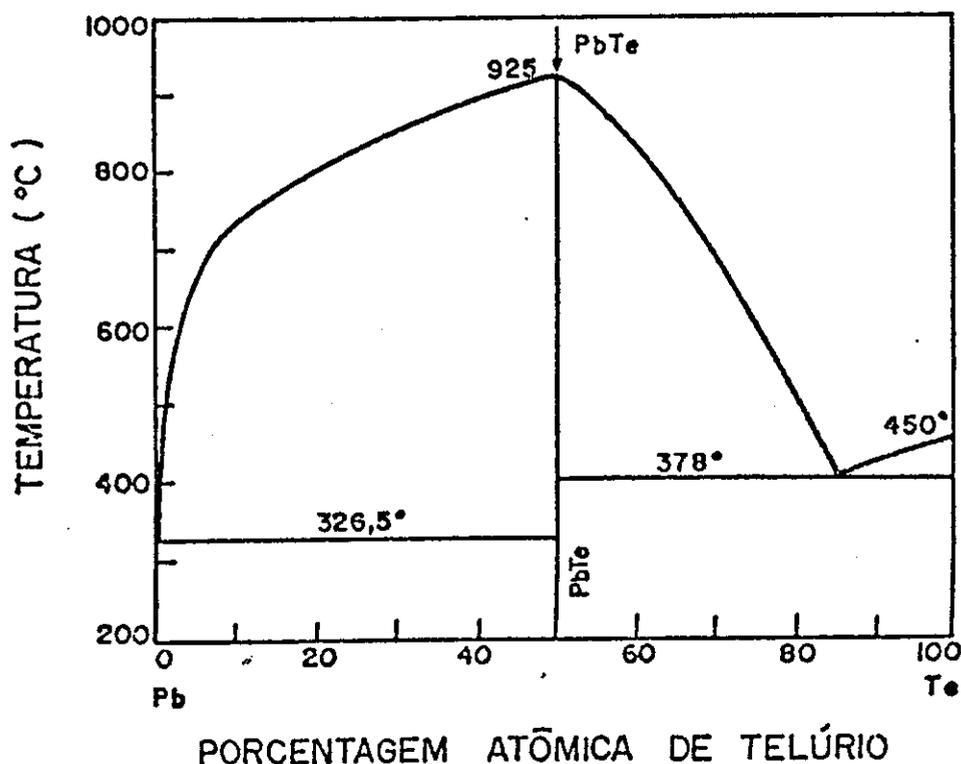


Fig. 3.15 - Diagrama de fase de temperatura versus porcentagem atômica de telúrio. O composto estequiométrico forma-se segundo uma linha na região de 50% de átomos de Te.

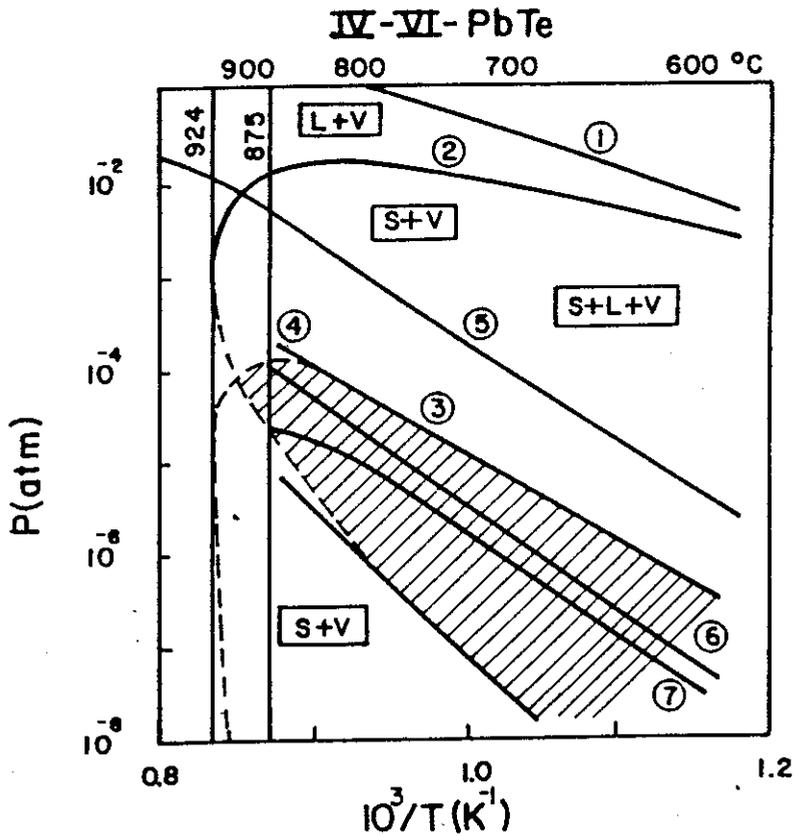


Fig. 3.16 - Diagrama de fase de pressão versus temperatura do PbTe. A região hachuriada indica a área de congruência.

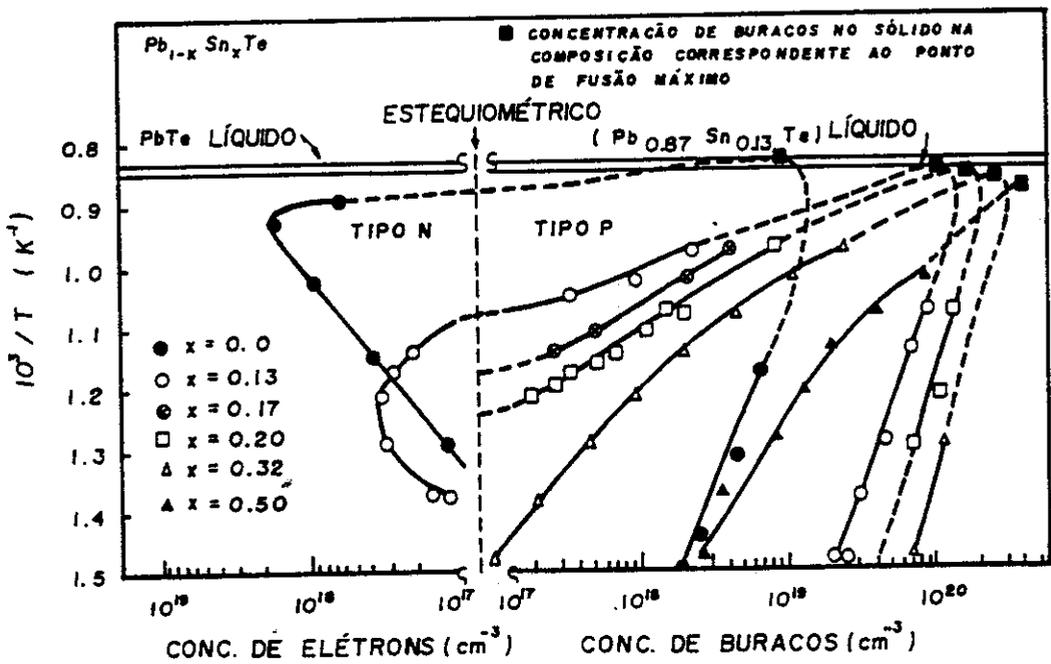


Fig. 3.17 - Diagrama de temperatura versus concentração de portadores do PbTe, mostrando a região em torno da linha de 50% da fração atômica de Te.

O diagrama de fase da Fig. 3.15, mostra que a solidificação do composto binário PbTe ocorre sobre uma linha centrada no ponto de 50% da fração atômica de telúrio. Na verdade a região de sólido do telureto de chumbo é relativamente larga, e a Fig. 3.17 mostra a ampliação desta região em função da concentração de portadores. A região sólida estende-se em ambos os lados da linha estequiométrica para o PbTe, sendo que no $Pb_{1-x}Sn_xTe$, localiza-se apenas do lado rico em telúrio para $x > 0.13$ [24]. Este desvio da estequiometria determina as propriedades elétricas da liga semicondutora, sendo favoravelmente utilizado no crescimento por HWE para a escolha do tipo e concentração dos portadores.

A Fig. 3.16 apresenta o diagrama de fase de pressão versus temperatura do PbTe [25], notando-se que ele é semelhante ao do CdTe no sentido de que as curvas para as pressões parciais do chumbo e do telúrio se sobrepõem numa grande faixa de temperaturas, indicando a existência de uma extensa região de sublimação congruente. A diferença entre os dois compostos binários é que o CdTe dissocia-se ao evaporar, enquanto que o PbTe sublima molecularmente.

Assim, o PbTe, o PbSnTe, e a maioria dos compostos do grupo IV-VI, são materiais indicados para o crescimento por HWE.

3.3.2 - Fontes de compensação em sistemas de HWE

No início do uso da técnica de HWE em compostos IV-VI (PbS, PbSe e PbTe), baseada na configuração de Bis [14], constatou-se a presença de precipitações (droplets) na superfície das camadas crescidas. Uma análise mostrou que elas continham ambos os elementos do binário, mas com uma quantidade de chumbo muito maior do que a correspondente a um composto estequiométrico. Mais tarde foi estabelecido que isto era devido a perda preferencial do componente calcogênico (telúrio, no caso do PbTe). Lopez-Otero e colaboradores [26] adicionaram, então, uma fonte extra de calcogênio puro para compensar esta perda, conforme mostrado na Fig. 3.1b.

Estudos com esta nova configuração para o PbS, demonstraram que sem a fonte extra de enxofre puro, chamada de fonte de compensação, aparecia uma profusão de precipitações metálicas na superfície do substrato, principalmente quando a taxa de crescimento era elevada. Quando a fonte de enxofre era ligada (aquecida) durante o processo de crescimento, ocorria uma diminuição no número de precipitações devido a eliminação das gotas líquidas saturadas de chumbo. Se uma pressão de enxofre fosse mantida durante todo o crescimento, a superfície se apresentava sem estes defeitos.

Logo tornou-se claro que com o auxílio da fonte de compensação a estrutura superficial dos filmes ficava muito mais perfeita e que, adicionalmente, a

estequiometria das camadas podia ser ajustada através da variação da temperatura do reservatório de calcogênio.

Lopez-Otero e Haas mostraram [27] que podiam mudar o tipo de portador em filmes de PbTe depositados em substratos de NaCl de n para p pelo aumento da pressão de vapor de Te₂ do reservatório. Mantendo esta mesma sobrepressão de telúrio, um aumento na temperatura do substrato, retornava o material ao tipo n, e era necessário mais um aumento na pressão do telúrio para voltar a obter uma camada do tipo p, nesta temperatura mais alta do substrato.

As monocamadas de PbTe ou Pb_{1-x}Sn_xTe crescidas por HWE a partir de fontes estequiométricas são naturalmente semicondutores do tipo n devido a vacâncias de telúrio (excesso de metal que contribui com elétrons livres para os mecanismos de condução, conforme pode ser visto na Fig. 3.17), as quais podem ser preenchidas pela adição de telúrio extra, até um ponto em que o semiconductor se torne intrínseco. Depois disto, uma próxima adição de Te₂ irá mudar a concentração de portadores do semiconductor para do tipo p (vacâncias de metal ou telúrio intersticial, cujo excesso contribui com buracos para a condução elétrica).

A Fig. 3.18 apresenta a concentração de elétrons e buracos versus pressão (temperatura) da fonte de compensação de telúrio, para crescimentos de PbTe variando a temperatura dos substratos de NaCl e BaF₂ [28].

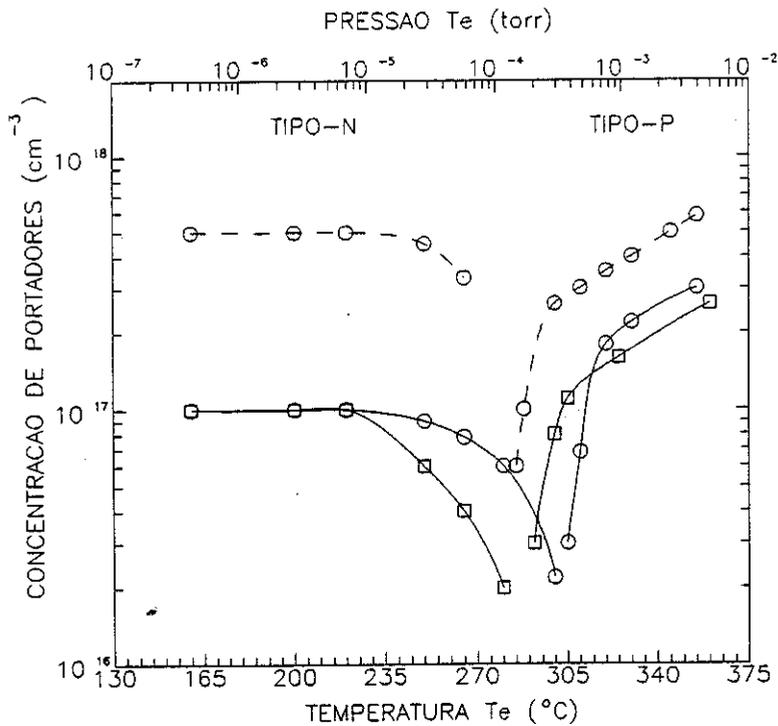


Fig. 3.18 - Concentração de portadores de um filme de PbTe em função da pressão (temperatura) da fonte de compensação de Te₂. Substratos de BaF₂ (---) e NaCl (—) mantidos a ○ 400 °C e □ 380 °C [28].

Do gráfico nota-se que existe uma temperatura (pressão) bem definida da fonte de compensação onde há uma mudança no tipo de portador de n para p. Esta temperatura depende da temperatura do substrato, sendo mais alta quanto maior for a temperatura do substrato, sendo porém praticamente independente com relação ao material do mesmo. A condução do tipo n (esquerda do gráfico) resulta de baixas pressões de vapor na fonte de compensação, tomando um valor constante para a concentração de elétrons a partir de um dado valor mínimo de pressão ($< 5 \times 10^{-6}$ torr ≈ 240 °C). O material do substrato, no entanto, influencia este valor, sendo a concentração de elétrons aproximadamente cinco vezes maior no BaF₂ do que no NaCl. Para altas pressões da fonte de compensação o semiconductor torna-se do tipo p (direita do gráfico); com concentração de buracos crescente que dependem tanto do material do substrato como, em menor grau, de sua temperatura. Novamente o substrato de BaF₂ apresenta maiores valores de concentração de portadores do que o NaCl. Nota-se também que o aumento na concentração (p) de buracos com a pressão P, segue a relação $p \propto P_{Te_2}^{1/4}$ que indica que os defeitos no PbTe são basicamente vacâncias de chumbo e/ou telúrio, duplamente ionizadas em todas as temperaturas [29].

A introdução da fonte de compensação na técnica de HWE, levou a obtenção de camadas epitaxiais de alta qualidade cristalográfica, óptica e elétrica, bem como adicionou ao sistema a possibilidade de controle bastante acurado da estequiometria dos compostos crescidos, com a vantagem de, nos compostos IV-VI, poder produzir semicondutores do tipo p e n, determinando o valor da concentração de portadores simplesmente através da escolha adequada da temperatura da fonte de compensação de calcogênio, sem necessidade do uso de dopantes.

3.3.3 - Construção dos sistemas de HWE

Neste trabalho são descritos dois sistemas de HWE projetados e construídos no Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE.

- HWE I:

O primeiro reator, chamado de HWE I, é um sistema relativamente simples, para crescimento de PbTe e PbSnTe sobre substratos de NaCl, KCl, BaF₂ ou monocristais do mesmo material que os filmes crescidos [5].

O sistema foi montado sobre uma base de aço inoxidável, provida de passadores para alto vácuo, e adaptada a uma unidade de bombeamento Varian 3307 com bomba de difusão de 5 centímetros e armadilha de nitrogênio líquido. Sobre a base foram montados dois reatores epitaxiais, cada um com duas zonas independentes de aquecimento: 1) zona de compensação do calcogênio e 2) zona da fonte/parede, sendo que esta zona foi

projetada para manter um perfil de temperatura constante ao longo da região da fonte e da região da parede que a liga com o substrato. Cada zona possui uma resistência de molibidênio enrolada sobre tubo cerâmico de alta densidade, e cada conjunto é montado no interior de tubos de aço inox, fechados com tampas do mesmo material.

O forno para o substrato é feito de maneira semelhante, e fixado a um passador rotativo capaz de deslocá-lo da boca de um reator para a do outro, sem quebra de vácuo. As zonas do substrato e da compensação tem o mesmo comprimento de 60 mm com resistências de 1Ω a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que a zona da fonte/parede possui 115 mm de comprimento com uma resistência de 3Ω a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Um obturador mecânico rotatório é inserido entre as zonas fonte/parede e substrato para evitar a deposição de material antes do sistema chegar ao equilíbrio termodinâmico (Fig. 3.19).

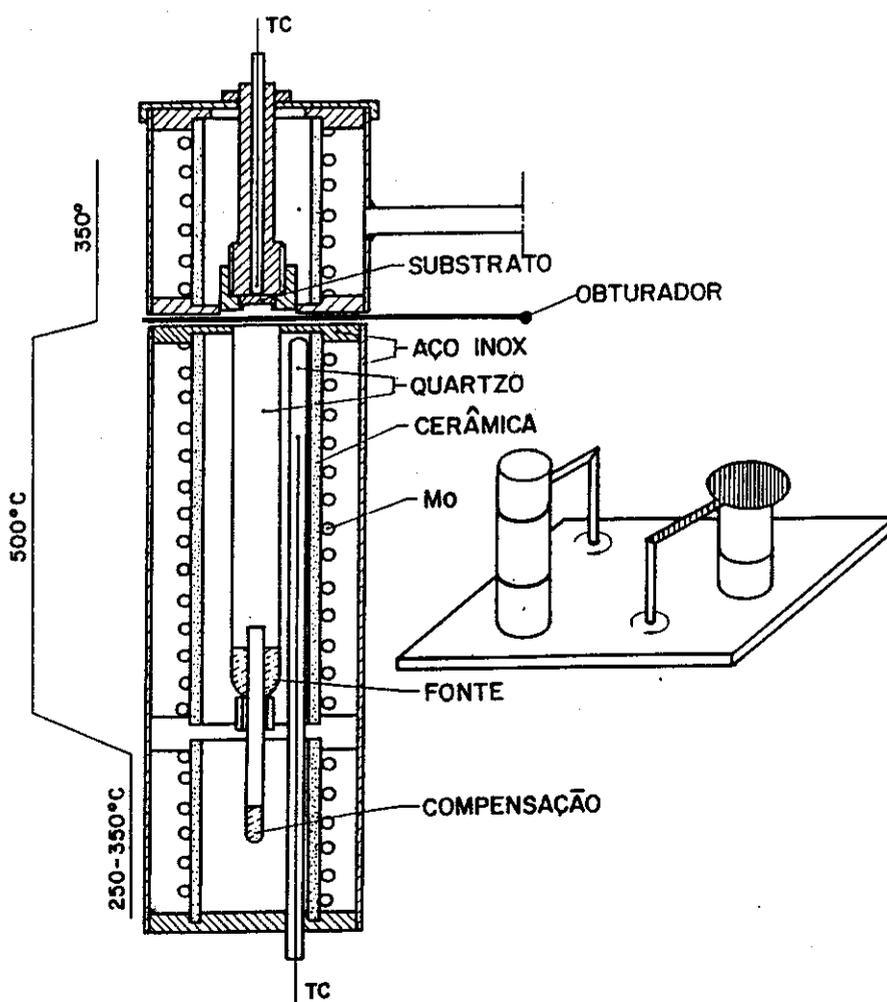


Fig. 3.19 - Reator epitaxial do sistema HWE I, mostrando um perfil típico de temperatura. A direita o diagrama dos dois reatores com o forno móvel do substrato e o obturador.

As temperaturas são monitoradas com termopares do tipo K e as zonas são aquecidas por controladores de PID (Eurotherm) com precisão de ± 1 °C. Todo o sistema é coberto por uma campânula de vidro e mantido a uma pressão de 10^{-6} torr.

Cada reator possui ainda um termopar móvel, montado axialmente ao longo das zonas, capaz de deslocar-se por todo o reator para determinação do perfil de temperatura.

A ampola onde é depositada a fonte e o material de compensação é feita de quartzo de grau eletrônico, conforme esquematizado na Fig. 3.19, com a parte superior (fonte e parede) com 100 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro e a parte inferior (compensação) com 60 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro. A proporção 10:1 do comprimento/diâmetro da parte superior é o ideal para a produção de feixes moleculares bem colimados na saída da ampola.

Um dos reatores é carregado com uma fonte PbTe ($E_g \approx 300$ meV a 77 K) e o outro com uma de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ ($E_g \approx 100$ meV a 77 K), o que possibilita a fabricação de heteroestruturas, enquanto as ampolas de compensação são carregadas com telúrio puro, o que permite o controle do tipo e da concentração dos portadores.

As fontes são preparadas num forno separado a partir de materiais de grau eletrônico com 99,9999% de pureza (Cominco), misturados numa ampola de quartzo evacuada. A carga é, seqüencialmente, fundida, destilada, refundida e resfriada rapidamente em água para manter a homogeneidade, sendo o processo igual ao utilizado para a preparação da carga nos crescimentos Bridgman e VMS. A seguir é quebrada em pedaços de mais ou menos 0,5 mm e carregada nas ampolas de crescimento.

Para garantir uma concentração de portadores inicial alta do tipo n, a qual será modificada durante o crescimento pelo acionamento da fonte de compensação, a liga é preparada com característica ligeiramente metálica, isto é, $(Pb_{1-x}Sn_xTe)_{1-y}Te_y$, com $y = 0,49$. Já para a fonte de compensação o telúrio é utilizado como recebido e apenas quebrado em partículas com cerca de 0,5 mm de tamanho.

Na primeira fase de testes do sistema HWE I, foram crescidas camadas de PbTe e PbSnTe em substratos de NaCl, KCl, BaF₂ e PbTe, para determinar os ciclos de temperatura e tempo necessários ao crescimento de camadas monocristalinas de boa qualidade. Análises morfológicas e de raio-X (Laue de retroreflexão) mostraram que boas camadas epitaxiais eram obtidas para temperaturas entre 500 e 540 °C para a fonte/parede e entre 300 e 350 °C para o substrato.

A concentração de portadores para camadas crescidas com a compensação desligada variou, dependendo do material e temperatura utilizados para o substrato, entre 10^{16} e 10^{18} cm⁻³ do tipo n, medidos por efeito Hall a 77 K, enquanto que quando a fonte de compensação de Te era aquecida, por exemplo, a 280 °C, a concentração de portadores mudava para tipo p com $N_A \approx 10^{16}$ cm⁻³.

A espessura das camadas, medidas por interferometria, variou de 2 a 16 μm , indicando taxas de crescimento de 0,5 a 2 μm por hora, dependendo das temperaturas utilizadas no processo.

O sistema HWE I foi utilizado para o crescimento de monocamadas de PbTe e PbSnTe sobre vários tipos de substratos, com os quais foram desenvolvidos detectores fotovoltaicos para o infravermelho, redes de detectores de até oito elementos e uma série de estudos sobre métodos de crescimento epitaxial por HWE.

- HWE II:

O segundo sistema, chamado de HWE II, incorporou a experiência adquirida no projeto e fabricação do primeiro, e destina-se ao crescimento de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ sobre substratos de silício, onde torna-se necessário o crescimento de camadas intermediárias de fluoretos para o casamento dos parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica entre os dois materiais.

Sua montagem baseou-se na utilização de partes de um sistema de evaporação Varian VI-360, provido de uma câmara cilíndrica de aço inox com 50 cm de altura por 50 cm de diâmetro, acoplada a uma bomba iônica VacIon de 500 l/s. O vácuo primário é obtido com uma bomba mecânica ligada a uma armadilha molecular para redução do fluxo de óleo. A câmara é provida de 12 passantes com selos de cobre e uma tampa de aço inox com visor e com capacidade de suspensão por mecanismo elétrico.

No seu interior foram instalados dois reatores de HWE para os compostos IV-VI, duas células de efusão para os fluoretos e dois fornos para aquecimento dos substratos de silício, estes colocados sobre um disco rotatório, de tal forma que possam ser posicionados sobre qualquer uma das unidades de evaporação, sem quebra de vácuo.

Numa das extremidades da tampa, na direção do eixo que contém o centro do forno do substrato sobre o disco rotatório, foi instalada uma câmara de carregamento com uma válvula acionada eletricamente, que abre ou fecha sua comunicação com a câmara principal. A câmara de carregamento é provida de um passante com deslocamento axial e rotatório, capaz de transportar o substrato até o interior de seu forno de aquecimento. Com isto é possível carregar-se os substratos para a câmara principal, onde se encontram os reatores de HWE e as células de efusão, sem que esta tenha que ser aberta, evitando a contaminação das cargas. A câmara principal fica, assim, constantemente sob vácuo de cerca de 10^{-8} torr, sem que a bomba iônica necessite ser desligada. Um corte esquematizado do sistema é mostrado na Fig. 3.20 e uma fotografia do seu exterior na Fig. 3.21.

Os reatores de HWE do sistema são semelhantes aos descritos no HWE I, apenas um pouco maiores: o comprimento do forno da fonte/parede é de 150 mm, com duas zonas de aquecimento independentes, e o comprimento do forno da compensação é também de 150 mm, permitindo um maior distanciamento entre a carga de IV-VI e o

calcogênio e, por conseguinte, um melhor controle da temperatura deste. Os fornos do substrato tem um comprimento de 60 mm e são apoiados sobre pratos, que por sua vez estão encaixados sobre um dos oito orifícios disponíveis do disco rotatório.

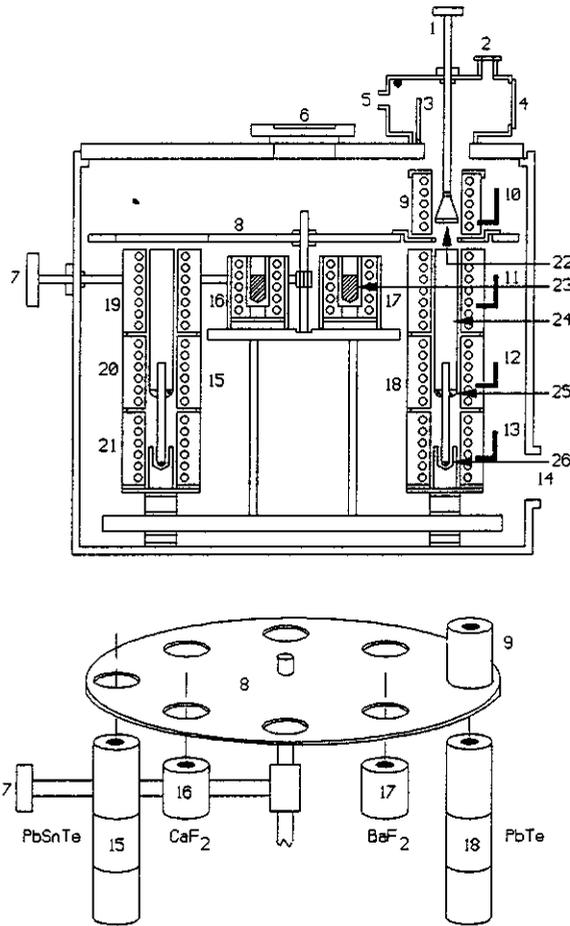


Fig. 3.20 - Corte esquematizado da câmara de vácuo do sistema HWE II, mostrando os dois reatores epitaxiais, as duas células de efusão, um forno do substrato e a câmara de carregamento. Abaixo uma vista em perspectiva do disco rotatório. Legenda: 1-Insertor; 2-Visor; 3- Válvula; 4- Porta; 5- Vácuo; 6- Janela; 7- Rotor do disco; 8- Disco rotatório; 9- Forno do Substrato; 10- Termopar do Substrato; 11- Termopar da parede; 12- Termopar da fonte; 13- Termopar da compensação; 14- Iônica; 15- Forno PbTe; 16- Forno CaF₂; 17- Forno BaF₂; 18- Forno PbSnTe; 19- Zona da parede; 20- Zona da fonte; 21- Zona da compensação; 22- Substrato de Si; 23- Fluoretos; 24- Ampola de quartzo; 25- Carga IV-VI; 26- Telúrio.

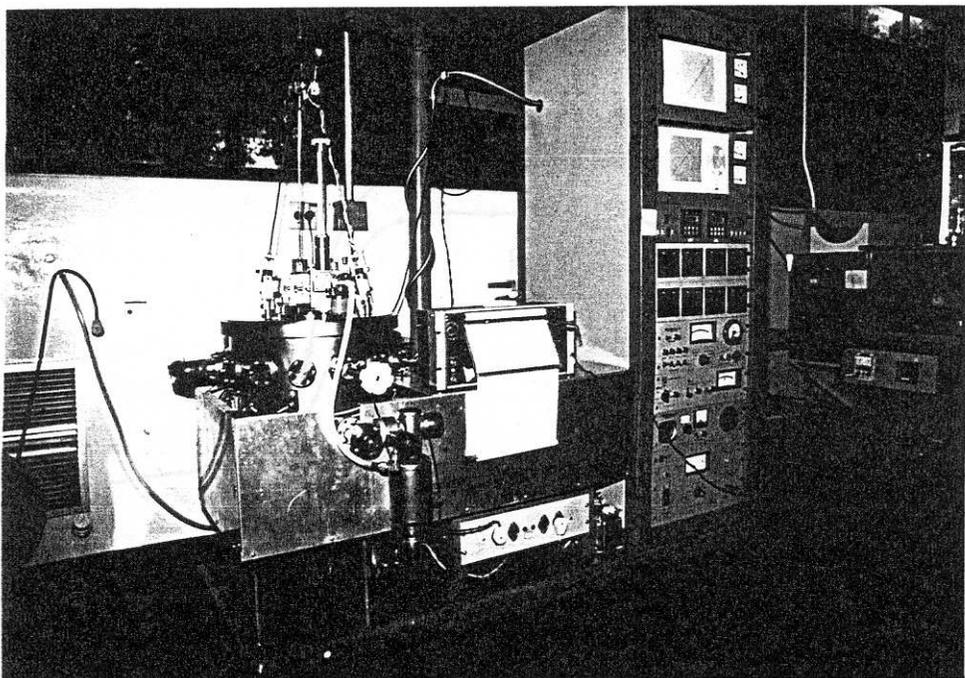


Fig. 3.21 - Fotografia do HWE II, mostrando a câmara de vácuo e o painel de controle.

As resistências dos fornos são todas de molibidênio e cada reator de HWE é acionado por um controlador de PID de quatro canais programável ECI-CP4L com precisão de $\pm 0,5$ °C. Tanto os termopares de controle das zonas como de medição são do tipo K, sendo que um deles pode deslocar-se axialmente ao longo dos fornos para medidas de perfil térmico. No interior dos fornos de HWE é colocada uma ampola de quartzo semelhante a do HWE I, com compartimento para a fonte dos IV-VI e para a compensação de Te, enquanto as células de efusão possuem cadinhos de grafite onde são colocados os fluoretos.

Os orifícios do disco rotatório não ocupados pelos fornos dos substratos são cobertos por placas de aço inoxidável, que funcionam como obturadores para o sistema.

As temperaturas típicas de operação são, para a fonte de compensação de temperatura ambiente até 350 °C, para as fontes de PbTe e PbSnTe de 400 a 550 °C, para o substrato de Si de 300 a 700 °C para crescimento e de 1000 °C para desoxidação, e para as fontes de CaF₂ e BaF₂ de 1050 a 1200 °C.

Na Fig. 3.22 é mostrado o perfil de temperatura dos reatores de HWE para um determinado conjunto de temperaturas de operação, e na Fig. 3.23 o perfil das células de efusão dos fluoretos.

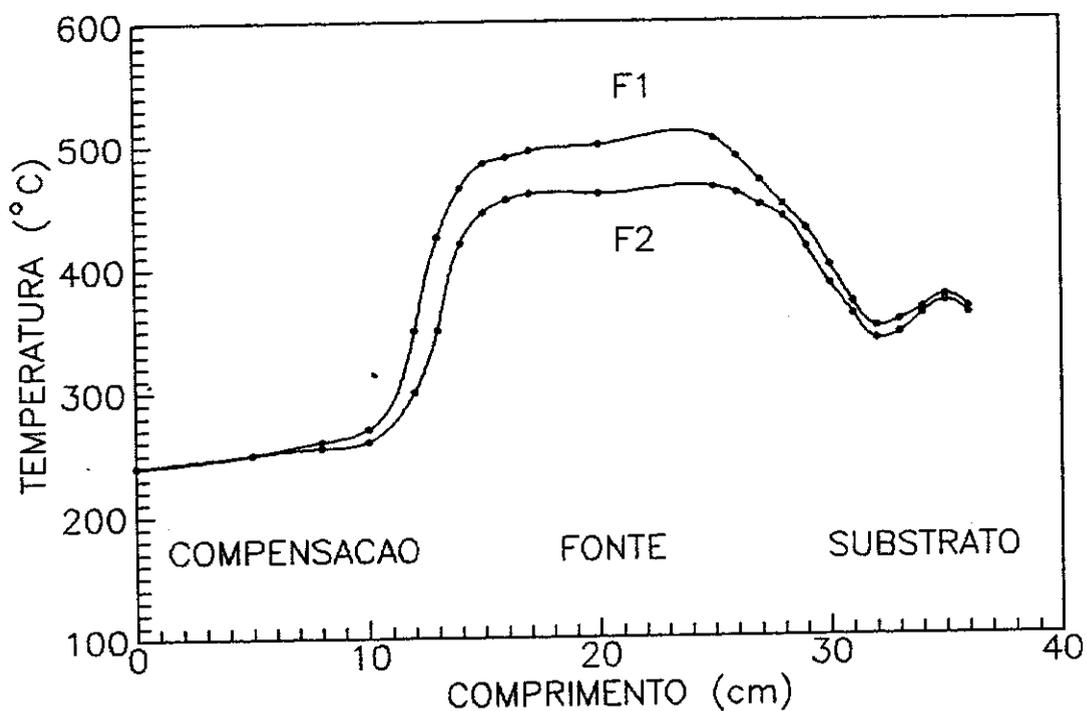


Fig. 3.22 - Perfil de temperatura para os fornos de IV-VI do HWE II.

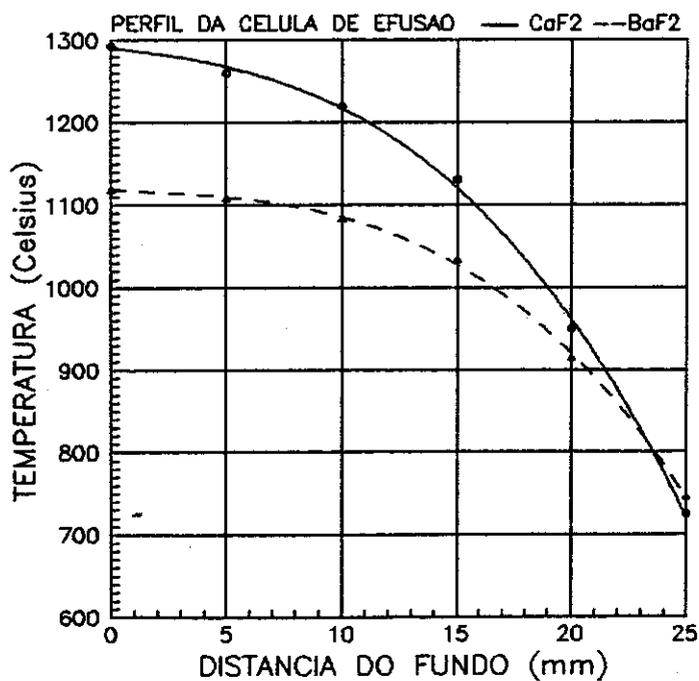


Fig. 3.23 - Perfil de temperatura das células de efusão dos fluoretos do HWE II. O topo das cargas dos fluoretos fica a 10 mm do fundo do cadinho de grafite.

3.3.4 - Crescimentos em substratos de PbTe e isolantes

A principal utilização do sistema HWE I foi para o crescimento de junções p-n para construção de detetores fotovoltaicos e redes de sensores para operação no infravermelho termal [5], e para o estudo de propriedades ópticas e elétricas de camadas epitaxiais em diferentes tipos de substratos.

Um dos substratos mais interessantes para compostos IV-VI é o isolante KCl, utilizado na fabricação de lasers semicondutores de PbSnTe, devido a possibilidade de crescimento de camadas espessas, com sua posterior remoção (dissolvido em água) do dispositivo. Entretanto, as características morfológicas dos filmes crescidos em sua superfície não são bem conhecidas.

O sistema HWE I foi então utilizada para um completo estudo das propriedades elétricas e morfológicas do $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ crescido na superfície de KCl, em função da temperatura da compensação do telúrio e da do substrato, com a intenção de se obter boas camadas epitaxiais, principalmente do tipo n [30].

A concentração Hall e a mobilidade dos portadores foram medidos usando o método de Van Der Pauw, e as análises morfológicas usando um microscópio de interferência Nomarski. As camadas estudadas, crescidas sobre KCl clivado na direção (100), são monocristalinas, mesmo para as mais baixas temperaturas de substrato utilizadas, como evidenciado por difratometria de raio-X (Fig. 3.24).

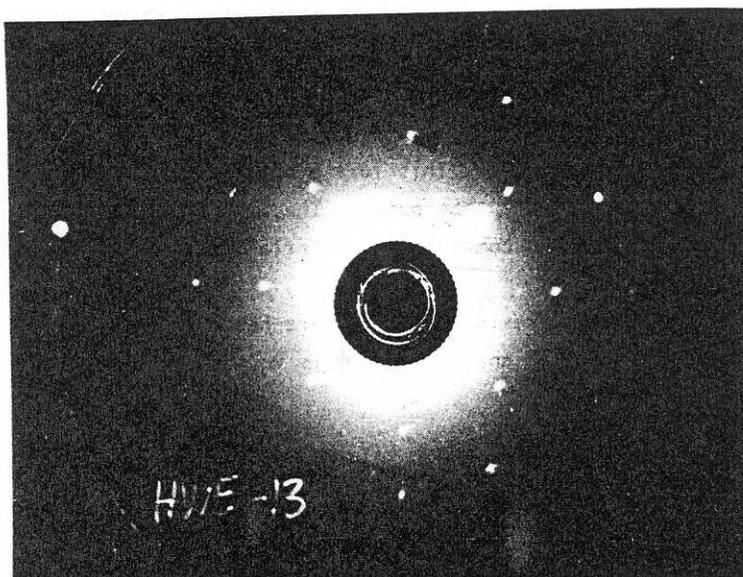


Fig. 3.24 - Retroreflexão de Laue de uma camada de $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ crescida sobre um substrato de KCl orientado na direção (100).

Notou-se que a taxa de crescimento dependia principalmente da temperatura da fonte, sendo praticamente independente da temperatura do substrato até um determinado valor crítico. Para $T_{\text{subs}} > 450$ °C, havia um decréscimo na taxa de crescimento devido a uma alta taxa de re-evaporação. A taxa de crescimento do $\text{Pb}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{Te}$ em substratos de KCl, em função da temperatura da fonte é mostrada na Fig. 3.25 para $T_{\text{subs}} = 340$ °C, e a Fig. 3.26 mostra a taxa de crescimento versus a temperatura do substrato para $T_{\text{fonte}} = 550$ °C.

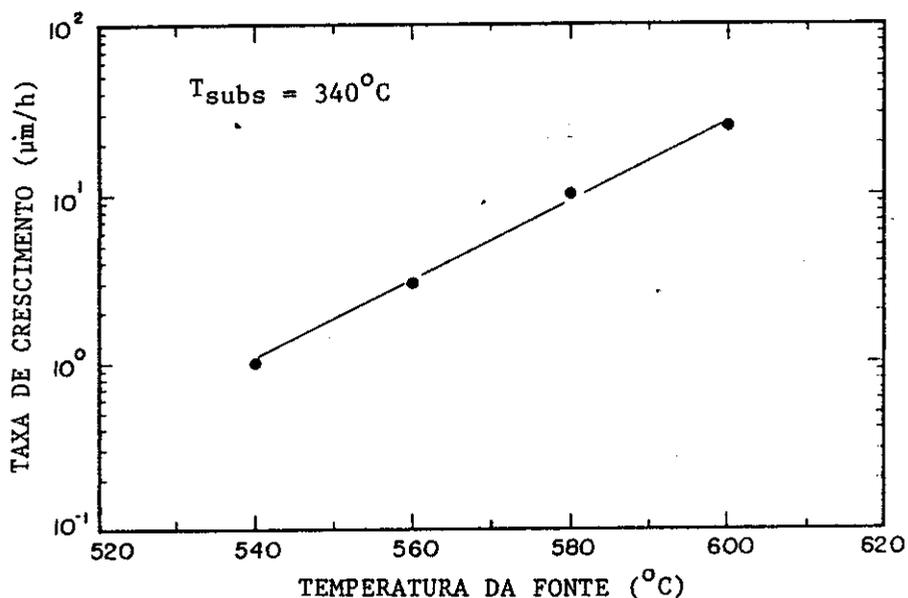


Fig. 3.25 - Taxa de crescimento de PbSnTe sobre KCl, versus a temperatura da fonte para uma temperatura de substrato de 340 °C.

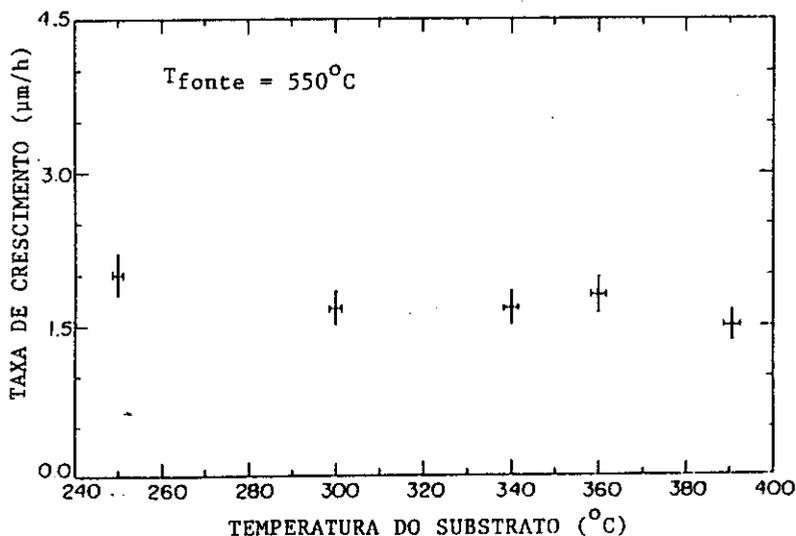


Fig. 3.26 - Dependência da taxa de crescimento com a temperatura do substrato de KCl para uma temperatura de fonte de 550 °C.

A temperatura da fonte de compensação, que determina o tipo e a concentração dos portadores, foi variada dentro da faixa de interesse, mantendo a temperatura da fonte fixa em 560 °C e a do substrato em 380 °C (Fig. 3.27). O ponto de transição entre portadores do tipo n para tipo p, depende da composição da fonte e, para a liga utilizada de $(\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20})_{0,51}\text{Te}_{0,49}$, está localizado entre as temperaturas de 260 e 270 °C.

A Tabela 3.I mostra a concentração de Hall e a mobilidade a 300 e 77 K para filmes típicos crescidos. Quando as mobilidades destas camadas de PbSnTe em KCl são comparadas com outras crescidas sobre substratos de BaF_2 [31], nota-se que são de 2 a 3 vezes menores. Isto é explicado pelo maior descasamento no coeficiente de expansão térmica com o $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ pois $\alpha(\text{PbSnTe}) \approx 20 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$; $\alpha(\text{BaF}_2) = 19,8 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$; $\alpha(\text{KCl}) = 17 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$.

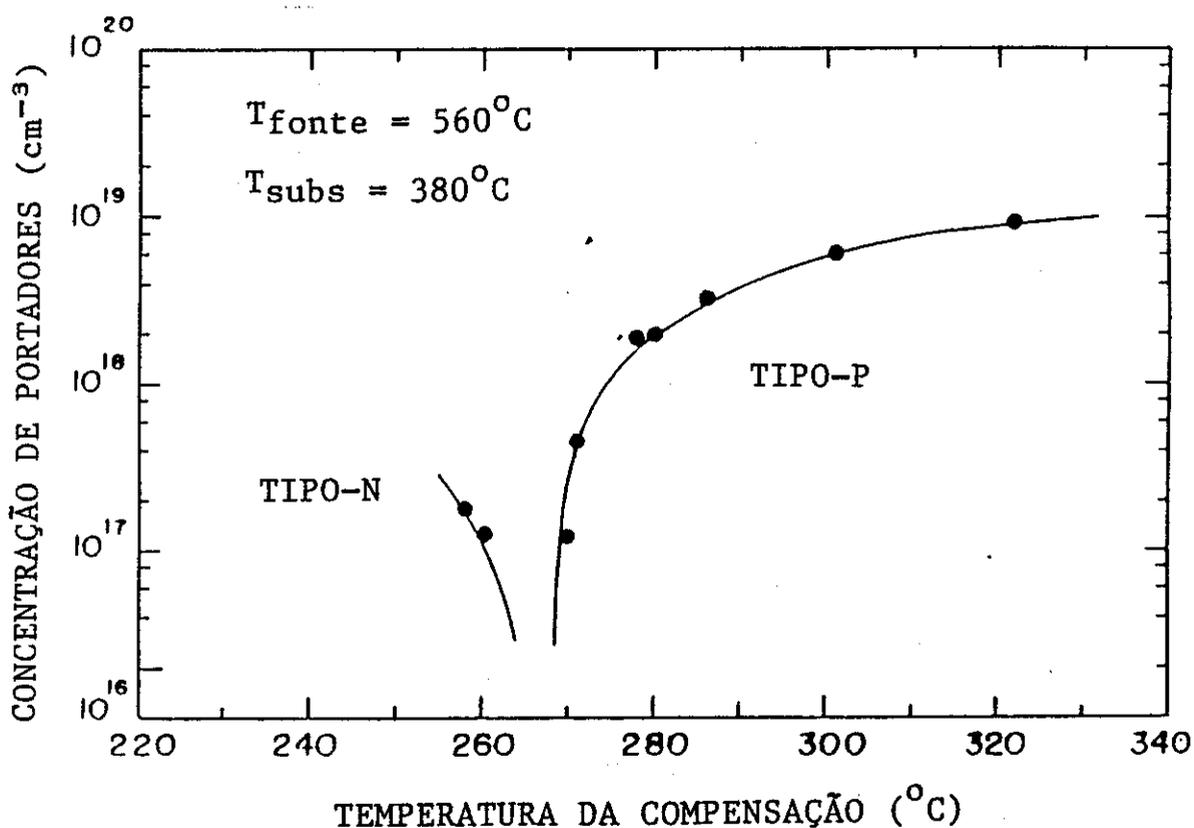


Fig. 3.27 - Concentração de portadores de PbSnTe ($x = 0,20$) a 77 K, versus a temperatura de compensação do Te.

Em todos os crescimentos o obturador era aberto alguns minutos antes da colocação do substrato na posição de crescimento, para degasar o reator. Este processo mostrou-se fundamental para a boa coalescência das camadas, o que pode ser visto nas micro fotografias apresentadas na Fig. 3.28a e b, de duas camadas crescidas exatamente nas mesmas condições, exceto que na 3.28a o obturador só foi aberto após a colocação do substrato sobre o reator e a camada não coalesceu, enquanto que na 3.28b, o reator

foi degasado por 15 minutos antes do início do crescimento, e a camada mostrou boa coalescência.

Tabela 3.I

Amostra	T _{comp} (°C)	T _{subs} (°C)	Concentração de Portadores (cm ⁻³)		Mobilidade (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	
			300 K	77 K	300 K	77 K
HWE 108	320	380	p-6,5x10 ¹⁸	p-9,2x10 ¹⁸	640	3800
HWE 164	300	360	p-4,6x10 ¹⁸	p-6,0x10 ¹⁸	530	4000
HWE 167	300	250	p-3,8x10 ¹⁸	p-6,0x10 ¹⁸	620	3700
HWE 169	280	380	p-1,5x10 ¹⁸	p-1,9x10 ¹⁸	530	6400
HWE 132	270	380	n-1,0x10 ¹⁸	p-1,2x10 ¹⁷	170	5500
HWE 136	260	380	n-2,9x10 ¹⁷	n-1,2x10 ¹⁷	420	4100

Temperatura da fonte = 560 °C.

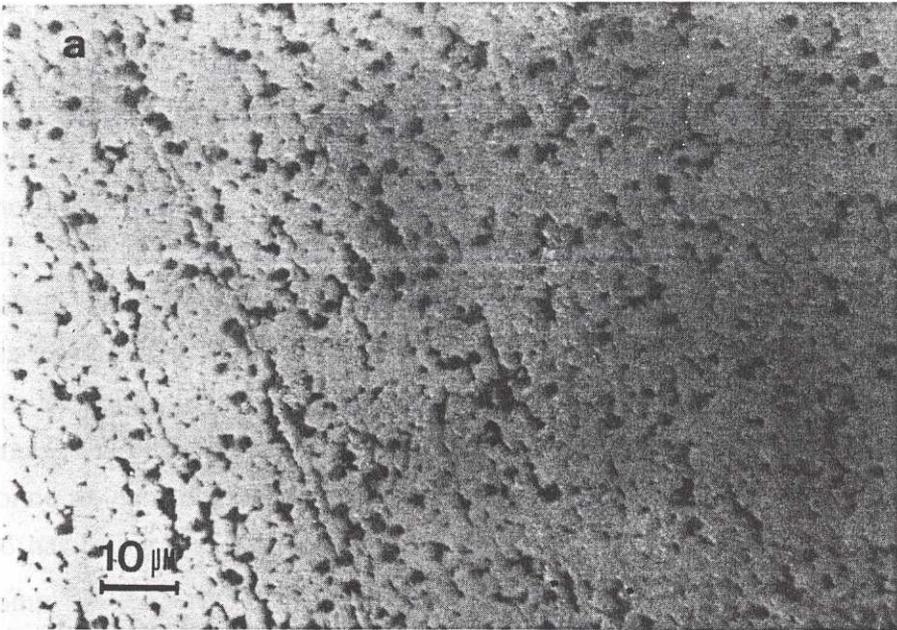


Fig. 3.28a - Camada de PbSnTe sem coalescência devido a não degaseificação do reator.

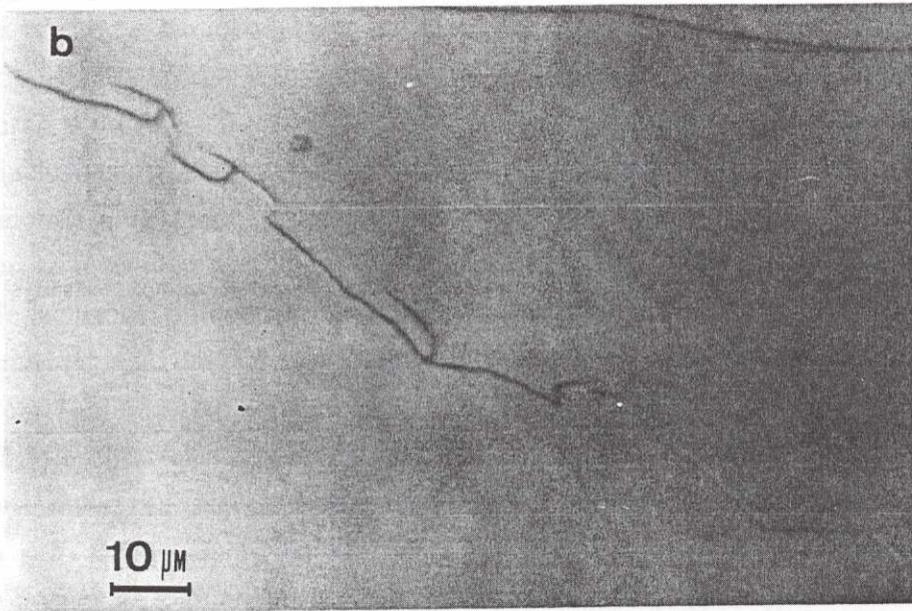


Fig. 3.28b - Camada de PbSnTe coalescida. Reator degaseificado por 15 minutos.

A influência da temperatura do substrato na morfologia das camadas muda de acordo com a temperatura usada para a compensação, e foi feito um estudo sobre isto nas três partes mais importantes da curva da Fig. 3.27: região de semicondutores do tipo n, região de transição, e região de semicondutores do tipo p.

Para a temperatura da compensação igual a 300 °C (alta pressão de vapor de telúrio), onde as camadas são do tipo p tanto a 300 como a 77 K (Tabela 3.1), a temperatura do substrato foi variada de 250 a 400 °C. Em toda esta faixa houve boa coalescência e a camada apresentou uma superfície espelhada, não aparecendo nenhum tipo de defeito além dos degraus de clivagem originários do substrato, conforme mostrado na fotografia da Fig. 3.29.

Perto do ponto de transição, $T_{\text{comp}} \approx 270$ °C (baixa pressão de vapor de Te), onde as camadas são do tipo p a 77 K e do tipo n a 300 K, a faixa de temperaturas do substrato onde as camadas apresentaram boa morfologia foi muito menor, conforme apresentado nas fotografias da Fig. 3.30a-b, onde duas camadas foram crescidas com a mesma $T_{\text{comp}} = 270$ °C, porém com temperaturas diferentes de substrato: a) 300 °C e b) 380°C, respectivamente. Para a temperatura mais baixa, apareceu um grande número de sítios de nucleação levando a uma coalescência desordenada [31], que resultou numa camada com muitos defeitos (Fig. 3.30a). Para temperaturas de substrato mais altas, o número de sítios começou a decrescer de tal forma, que cada núcleo pode coalescer

individualmente resultando num gradativo desaparecimento dos defeitos e, finalmente, para $T_{\text{subs}} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$, obteve-se uma camada com superfície espelhada (Fig. 3.30b).

Na região de semicondutores do tipo n ($T_{\text{comp}} < 260 \text{ }^\circ\text{C}$), a necessidade de um controle rigoroso na temperatura do substrato, mostrou-se ainda mais importante. Nestas temperaturas a pressão de vapor do Te já é baixa o suficiente para que comecem a aparecer inclusões metálicas como as mostradas na fotografia da Fig. 3.31a. Para evitar que isto aconteça, diminuiu-se a taxa de crescimento para $1,5 \text{ } \mu\text{m/hora}$ ao mesmo tempo que elevou-se a temperatura do substrato, o que resultou numa grande diminuição do número de inclusões, obtendo-se uma boa camada do tipo n. A fotografia da Fig. 3.31b mostra uma camada de boa morfologia do tipo n com concentração de elétrons de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, obtida com $T_{\text{subs}} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{fonte}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Não foi possível o crescimento de $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ do tipo n com concentração de elétrons mais alta sem o aparecimento de inclusões metálicas, o que pode ser explicado pelo deslocamento da liga $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ para o lado p do diagrama de fase conforme o valor de x aumenta (Fig. 3.17). No caso de $x = 0$ (PbTe), camadas do tipo n com boa morfologia e concentração de elétrons variando entre 10^{16} e 10^{18} cm^{-3} , são rotineiramente crescidas por HWE.

Deste estudo [30] concluí-se que, para o KCl, as camadas do tipo p podem ser crescidas em uma faixa de temperaturas maior que as do tipo n, tendo sido obtida uma concentração de buracos variando de 10^{17} a 10^{19} cm^{-3} para uma escolha de temperaturas de compensação entre 270 e $320 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

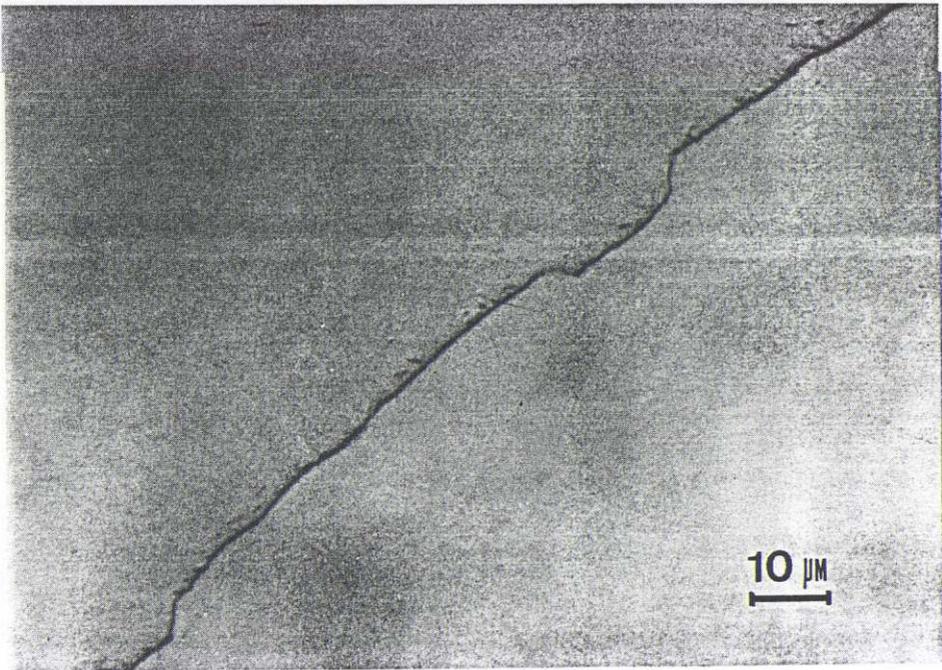


Fig. 3.29 - Camada do tipo p de PbSnTe para $T_{\text{comp}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, cuja superfície apresenta aparência de espelho. Um degrau de clivagem é também mostrado.

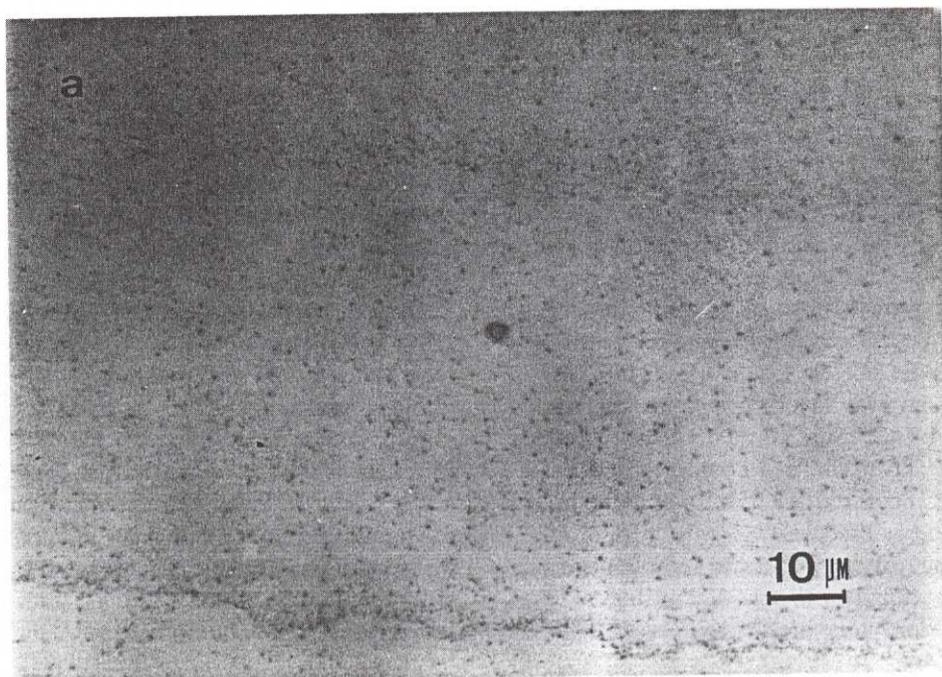


Fig. 3.30a - Camada de PbSnTe crescida perto do ponto de transição (270 °C) para uma temperatura de substrato igual a 300 °C.

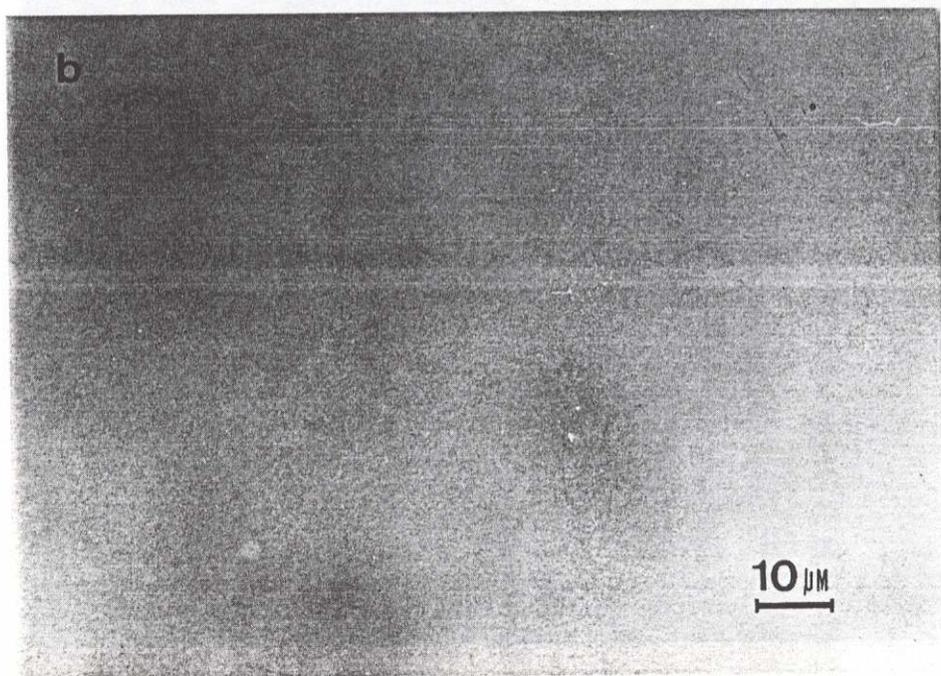


Fig. 3.30b - Mesmo crescimento que o da Fig. 3.30a, com a temperatura do substrato modificada para 380 °C.

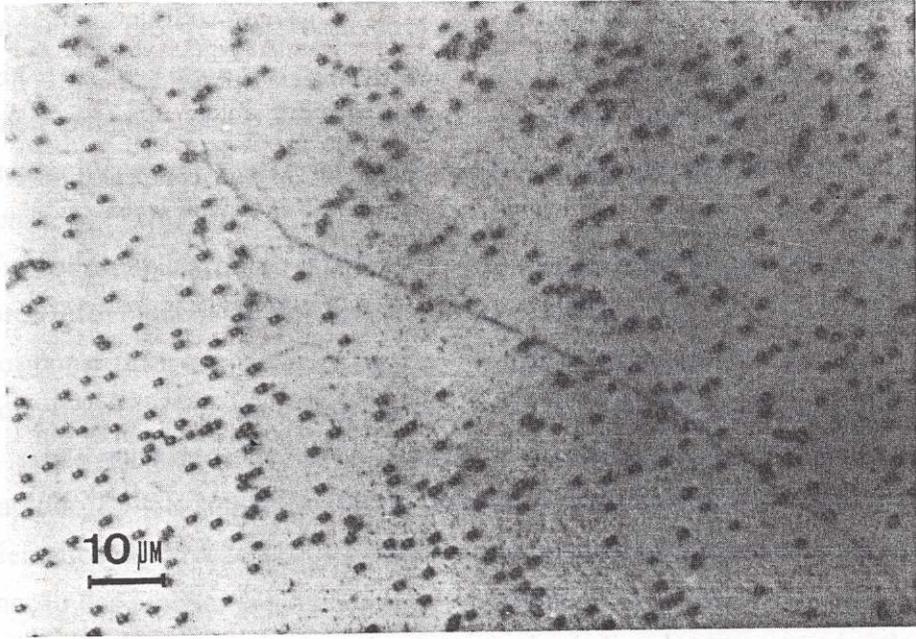


Fig. 3.31a - Camada de $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ do tipo n crescida a $T_{\text{comp}} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{fonte}} = 555\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{subs}} = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nota-se a presença de inclusões metálicas.

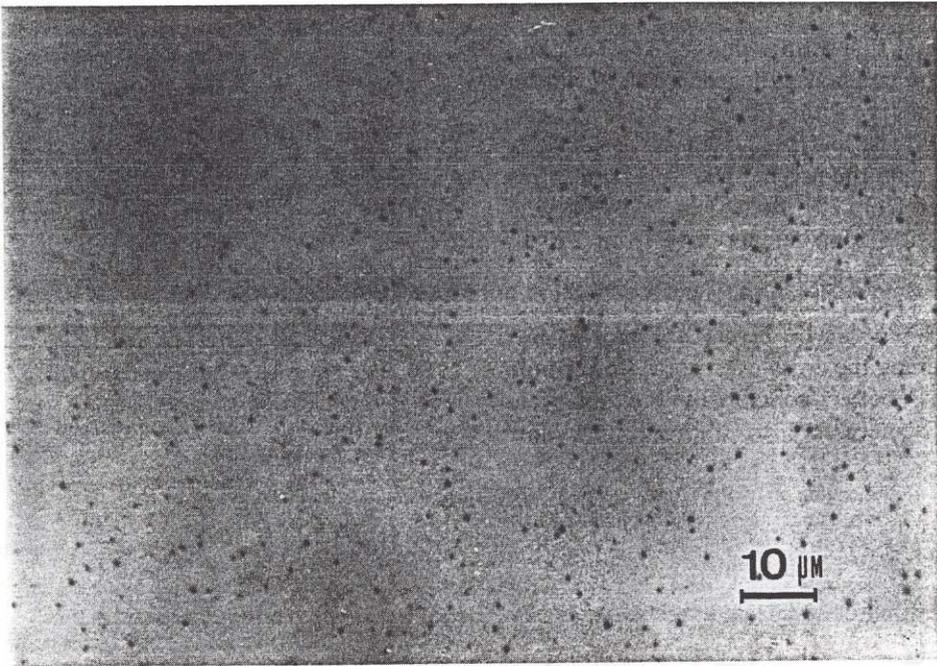


Fig. 3.31b - Camada do tipo n, cuja boa morfologia foi obtida pelo ajuste das temperaturas anteriores para: $T_{\text{comp}} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{fonte}} = 550^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{subs}} = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Já as camadas do tipo n são mais difíceis de serem crescidas, necessitando de um ajuste cuidadoso das temperaturas da fonte e do substrato para apresentarem boa morfologia e, a maior concentração de elétrons, possível de se obter estequiometricamente, sem o aparecimento de inclusões metálicas, é de $\approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Para aumentar a concentração é necessário o uso de dopantes tais como Bi e Cd na fonte de compensação [32,33].

Uma outra aplicação do HWE I foi o seu uso para fabricação de detetores e redes de detetores fotovoltaicos de PbTe para o infravermelho.

Foi construída uma rede de oito elementos sensores de PbTe para operação na faixa de comprimentos de onda entre 3 e 5,5 μm a 77 K. As camadas epitaxiais foram crescidas sobre substratos de PbTe e PbSnTe crescidos no LAS/INPE pelo método VMS (Capítulo II). Os substratos foram obtidos a partir de lingotes monocristalinos do tipo p orientados na direção (100) e polidos opticamente. Cada camada epitaxial tipo n, para formação das junções p-n individuais, foi crescida por HWE, utilizando-se máscaras de aço com buracos quadrados de 1 mm de lado abertos através de técnicas fotolitográficas. A fotografia de uma rede (array) com 8 elementos de PbTe, é apresentada na Fig. 3.32, montada sobre um dissipador térmico de cobre. Os contatos foram feitos com de fios de ouro soldados com índio sobre evaporações de ouro.

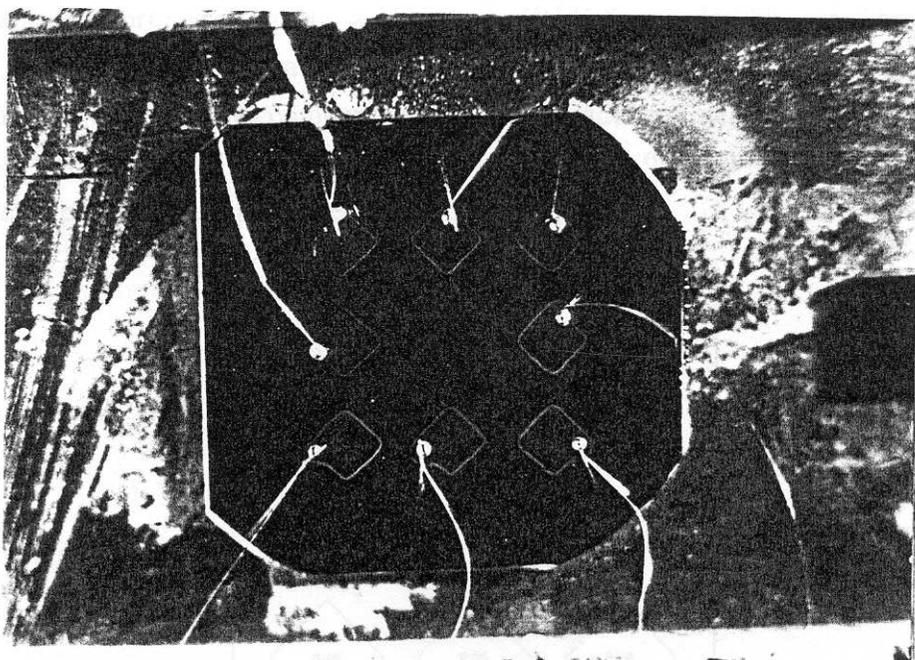


Fig. 3.32 - Rede de 8 elementos sensores de n-PbTe/p-PbTe.

A caracterização foi toda feita a 77 K, tendo-se obtido detetividades de pico na faixa de $D_{\lambda}^*(500K, 900Hz, 1Hz) = 1,5 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ e respostas espectrais conforme mostrado na Fig. 3.33.

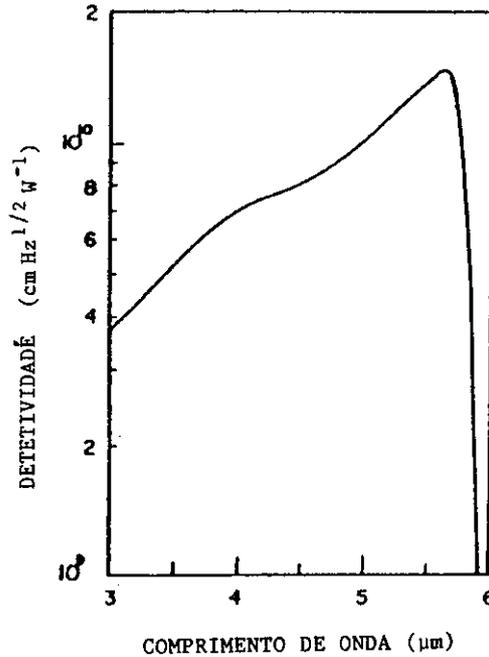


Fig. 3.33 - Resposta espectral de um dos elementos da rede de detetores de PbTe. A detetividade de pico, D_{λ}^* , possui seu máximo em 5,5 μm .

Esta foi a primeira vez que a técnica de HWE foi usada [5] para fabricação de redes de detetores para o infravermelho termal. A qualidade dos sensores mostrou-se muita boa, com detetividades comparáveis aos encontrados no mercado internacional.

A Fig. 3.34, apresenta um mapeamento das detetividades de pico, D_{λ}^* , normalizadas para cada elemento sensor, para $\lambda = 5,5\mu\text{m}$.

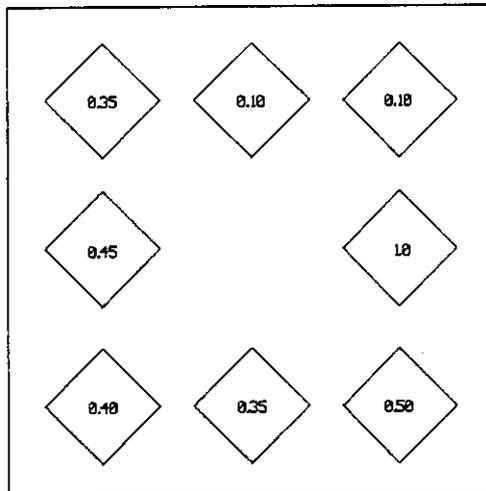


Fig. 3.34 - Mapeamento da rede de 8 elementos de p-PbTe/n-PbTe. O número em cada elemento é a detetividade de pico normalizada.

A variação da detetividade de pico (entre $1,5 \times 10^{10}$ e $0,15 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$) não é anormal para redes operantes no infravermelho termal e, neste caso, deve-se a inhomogeneidades do substrato e a diferenças nas resistências dos contatos ôhmicos.

Para melhorar as figuras de mérito dos detetores, foi feito um estudo sobre o comportamento da resposta espectral e características $I \times V$ (corrente versus tensão) para heterojunções de PbTe/PbSnTe crescidas sobre substratos de fluoreto de bário por HWE [34].

A utilização de heterojunções (HJ) de PbTe/PbSnTe para detetores de radiação é importante pois permite a fabricação de sensores chamados de duas cores: a camada de PbTe absorve radiação até $\approx 5,5 \mu\text{m}$ e, daí em diante, sendo transparente à comprimentos de onda maiores, atua como uma janela reduzindo a velocidade de recombinação superficial na camada de PbSnTe, que irá absorver radiação até $\approx 12 \mu\text{m}$ ($x = 0,20$). O estudo das propriedades destes dispositivos esta relacionado com as barreiras de energia formadas entre os dois semicondutores de bandas de energia proibidas (E_g) diferentes [$E_g(\text{PbTe}) = 300 \text{ meV}$ e $E_g(\text{PbSnTe}) = 100 \text{ meV}$].

Para uma heterojunção abrupta, o modelo de Anderson [35] prediz uma barreira na forma de uma saliência pontiaguda na banda de condução, que irá inibir o fluxo de portadores minoritários do lado p da junção (E_g menor) para o lado n da junção (E_g maior), e assim reduzir a eficiência quântica do diodo (Fig. 3.35).

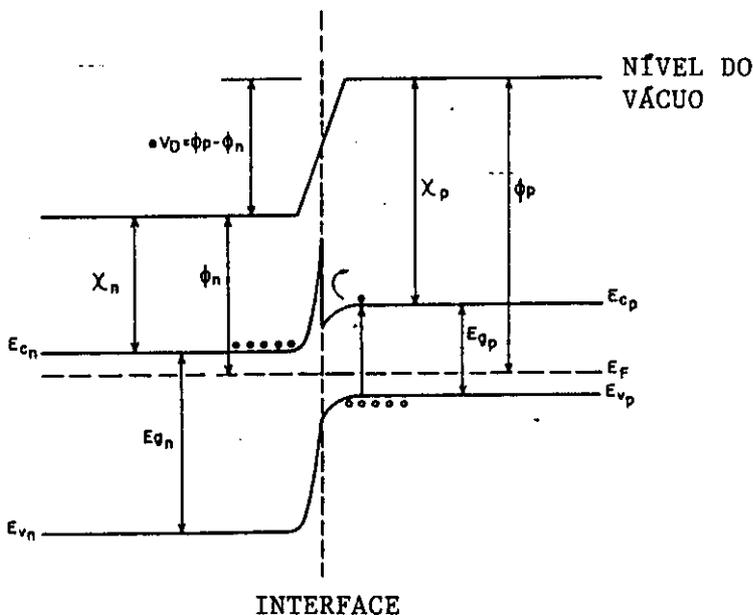


Fig. 3.35 - Barreira do tipo de Anderson formada numa heterojunção abrupta, na qual $E_{g_n} > E_{g_p}$, e χ , ϕ e V_D são a afinidade eletrônica, a função trabalho e o potencial de contato, respectivamente.

A posição e altura da barreira podem ser modificados se existir uma região onde as composições variam gradativamente do PbTe para o PbSnTe na interface. Foi mostrado por Bratt [36] que para o HgCdTe, dependendo da concentração dos portadores, energias proibidas dos lados p e n, posição da junção e largura da região gradativa, a barreira de potencial poderia até desaparecer. Este trabalho mostrou que assumindo todos os fatores constantes, quando a região de E_g gradativa aumenta a barreira começa a diminuir até desaparecer completamente sob certas condições e que, um próximo aumento na largura da região gradativa, fará com que a barreira apareça novamente. conforme mostrado na Fig. 3.36.

No sistema PbSnTe, espera-se que a HJ seja uma estrutura gradativa, devido a interdifusão de átomos de Pb e Sn durante o crescimento epitaxial. A largura da região gradativa (W_H), irá depender da constante de difusão e dos tempos e temperaturas utilizados na epitaxia, de tal forma que ela pode variar de praticamente abrupta ($< 0,05 \mu\text{m}$), até vários microns.

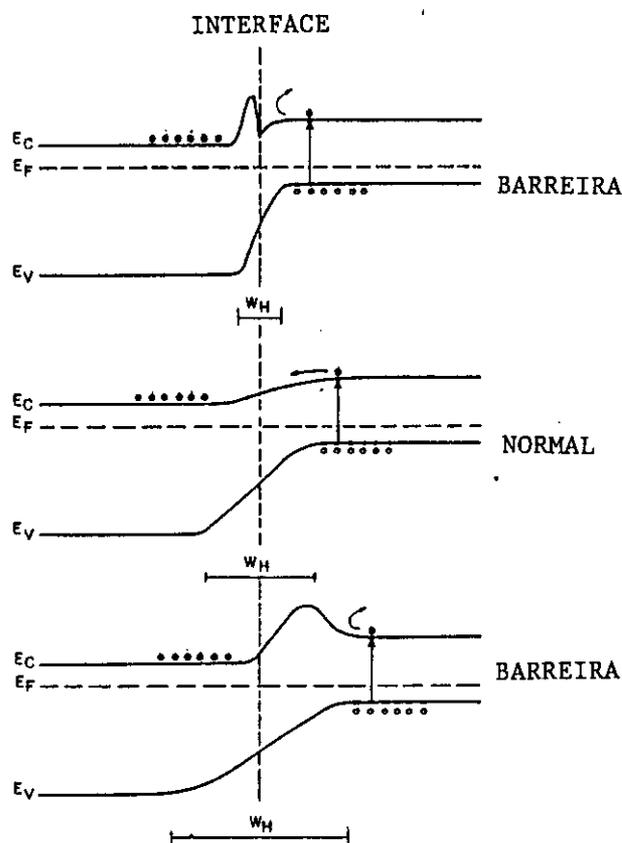


Fig. 3.36 - Dependência da barreira de potencial com a largura da região gradativa, W_H , de acordo com o modelo proposto por Bratt [36].

Foi sugerido por Eger [37] que a migração da junção numa HJ abrupta pode explicar respostas espectrais anômalas em HJ de PbTe/PbSnTe feitas por Epitaxia de Fase Líquida (LPE). O modelo realmente produz uma barreira devida a interdifusão de defeitos nativos durante o crescimento (Fig. 3.37), porém as condições de crescimento inerentes da técnica de LPE, deveriam produzir, para a região gradativa, uma largura de pelo menos 0,3 μm , considerando-se o valor comumente aceito de $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para a constante de difusão do Sn no $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ [38]. Como o método de LPE para compostos IV-VI, não permite a utilização de taxas de crescimento suficientemente baixas para produzir junções abruptas, ficam duvidas com relação aos reais fatores que influenciam a performance dos detetores infravermelhos de PbTe/PbSnTe.

O sistema HWE I foi então utilizada para crescer heterojunções com a estrutura n-PbTe/p- $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ sobre substratos de BaF_2 . Neste caso a técnica de HWE tem várias vantagens sobre a de LPE porque, além de permitir o uso de substratos isolantes de fluoreto de bário que eliminam a difusão entre a camada e o substrato de mesmo material, possibilita grande controle sobre uma larga faixa de temperaturas de crescimento e sobre o valor da concentração de portadores. Pode-se assim estudar a influencia da largura da região gradativa na resposta espectral e as propriedades das heterojunções de fotodiodos em função da concentração de portadores.

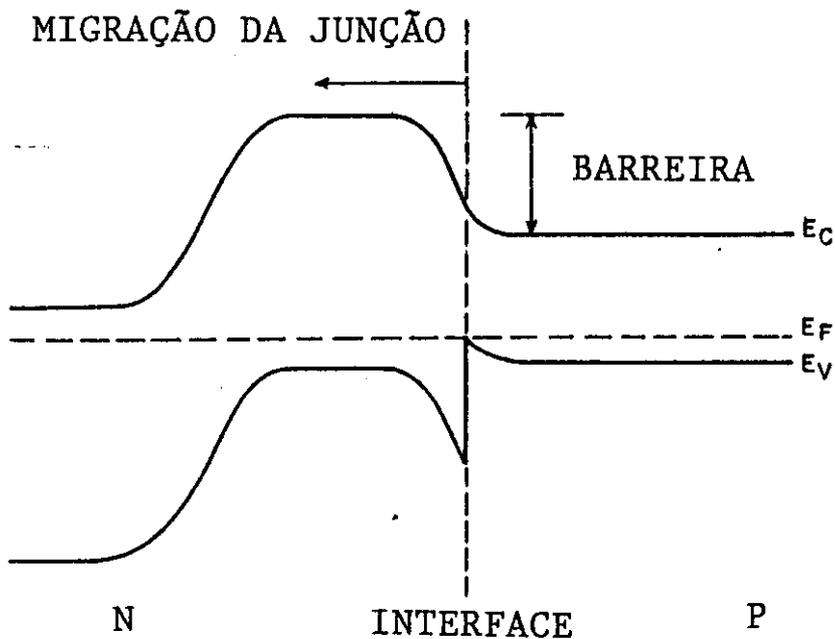


Fig. 3.37 - Barreira de potencial devida a migração da junção em direção ao material de maior banda de energias proibidas, segundo o modelo de Eger [37].

Para a fabricação dos diodos, os substratos de BaF_2 foram clivados no plano (111) imediatamente antes do crescimento, e utilizou-se uma fonte rica em metal ($y = 0,49$) para o p-PbSnTe ($x = 0,20$), com uma compensação de Te puro. As temperaturas da fonte e substrato utilizadas foram de 560 e 400 °C respectivamente, enquanto a temperatura da compensação foi de 260 °C, produzindo uma concentração de buracos de $2\text{-}5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ com mobilidades da ordem de $10^4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. As espessuras das camadas foram mantidas entre 15 e 20 μm (10 horas de crescimento - ver Fig. 3.4), e estes parâmetros foram usados para todas as amostras.

Para as camadas n-PbTe foram utilizadas duas fontes: Tipo I - estequiometrica, onde a compensação de telúrio permaneceu desligada, produzindo concentrações de elétrons de $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; Tipo II - rica em metal ($\text{Pb}_{0,51}\text{Te}_{0,49}$), para produzir uma alta concentração de elétrons, $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, também com a compensação desligada. A temperatura da fonte foi mantida constante em 560 °C e o tempo de crescimento foi de 8 horas, produzindo filmes com espessuras de 8 μm (ver Fig. 3.4) para todos os diodos fabricados. A Tabela 3.II sumariza as condições de crescimento e as propriedades elétricas dos dois tipos de camadas n-PbTe.

Tabela 3.II

Tipo	Fonte	T_{fonte}	e^-/cm^3	Mobilidade	Morfologia
I	PbTe	560 °C	8×10^{16}	20.000	Espelhada
II	$\text{Pb}_{0,51}\text{Te}_{0,49}$	560 °C	2×10^{18}	8.000	Inclusões

Propriedades das camadas n-PbTe a 77 K.

Os detetores foram fabricados na estrutura do tipo mesa (Fig. 3.38) através de máscaras de aço inox, delineadas com uma área circular de $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, e o substrato de BaF_2 foi colado sobre um dissipador de cobre dentro de um criostato. Os contatos elétricos foram feitos com fios de ouro soldados com In diretamente sobre as camadas.

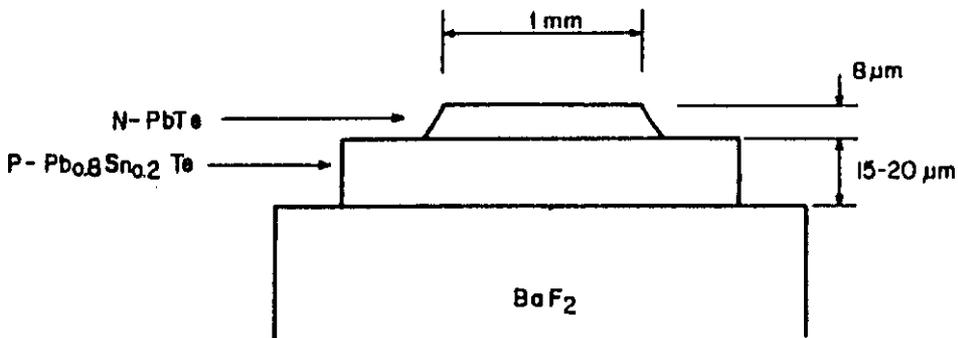


Fig. 3.38 - Diodo com estrutura tipo mesa de n-PbTe/p-PbSnTe, sobre substrato de fluoreto de bário.

As respostas espectrais e as propriedades elétricas das junções mostraram forte dependência com a temperatura do substrato, T , a qual pode ser relacionada com a largura da região gradativa (W_H) da HJ. Assumindo que a difusão de estanho do PbSnTe para o PbTe acontece na fase sólida com composição constante, tal que o perfil de composição ao longo da interface é expresso por uma função erro, pode-se aproximar:

$$W_H \approx (Dt)^{1/2} \quad (3.21)$$

onde t é o tempo de crescimento e D a constante de difusão, dada por [38]:

$$D = 3,5 \times 10^{-6} \exp(-1,08 \times 10^4/T) \quad (3.22)$$

onde T é a temperatura do substrato, isto é, de crescimento do PbTe, dada em Kelvin.

A influência de W_H sobre a resposta espectral foi determinada para os dois tipos de sensores. A Figura 3.39 mostra os espectros para diodos do Tipo I ($n < p$), sendo que o da curva (a) possui $W_H < 0,8 \mu\text{m}$ ($T < 420 \text{ }^\circ\text{C}$) apresentando uma resposta de um detector de PbTe puro com comprimento de onda de corte em $5,6 \mu\text{m}$. As curvas (b) e (c) apresentam respostas espectrais de detectores cuja W_H encontra-se entre $0,9$ e $1,3 \mu\text{m}$ ($430 < T < 460 \text{ }^\circ\text{C}$), possuindo uma fotoresposta acima de $6 \mu\text{m}$, mas com corte entre 7 e $9 \mu\text{m}$. Para sensores com $W_H > 1,4 \mu\text{m}$ ($T > 460 \text{ }^\circ\text{C}$) aparece novamente a resposta espectral típica do PbTe puro.

Este comportamento indica que a barreira de potencial aparece neste tipo de HJ, e que o aumento da largura da região gradativa diminui a altura da barreira, aumentando a eficiência quântica para comprimentos de onda maiores que $6 \mu\text{m}$.

A Figura 3.40 mostra a resposta espectral para um detector do Tipo II ($n > p$). A fotoresposta aumenta até os $6 \mu\text{m}$, apresentando um segundo pico em aproximadamente $11 \mu\text{m}$. Nestas amostras a largura da região gradativa variou de abrupta ($W_H = 0,06 \mu\text{m}$) até $W_H = 0,8 \mu\text{m}$ ($250 < T < 420 \text{ }^\circ\text{C}$), e a resposta espectral foi sempre a mesma, e aquela esperada para HJ de PbTe/Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te, indicando a ausência da barreira de potencial.

Para confirmar a presença da barreira, as propriedades das junções de todos os diodos foram medidas quanto a corrente de curto circuito (I_{SC}), tensão de circuito aberto (V_{OC}) e o produto resistência-área (R_0A), obtidos da curva tensão versus corrente ($I \times V$), cujos resultados são mostrados na Tabela 3.III.

A amostra HJ 257 é um diodo do Tipo II com fotoresposta normal, cuja fotocorrente é dada por:

$$I_{SC} = \eta q Q_B A \quad (3.23)$$

onde η é a eficiência quântica, q a carga eletrônica, Q_B o fluxo de fundo de fótons, e A a área do detector.

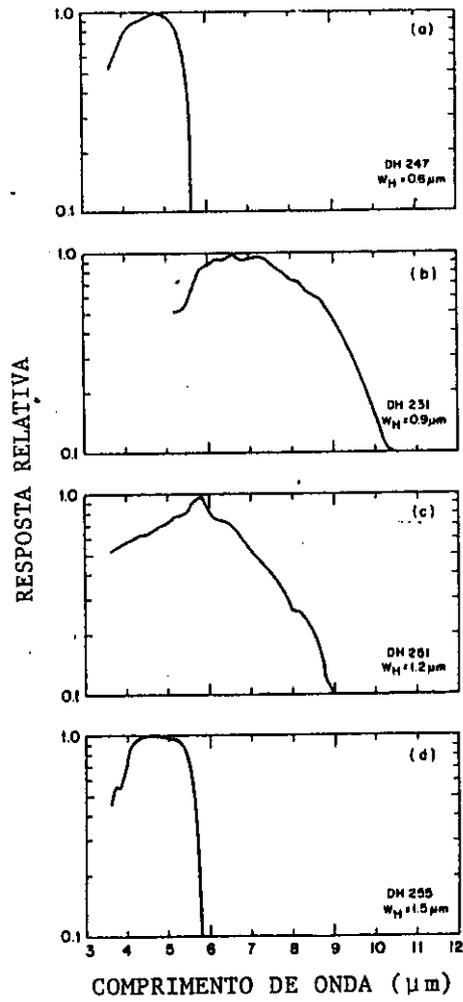


Fig. 3.39 - Resposta espectral relativa para quatro representantes de sensores do Tipo I ($n < p$), com diferentes larguras de região gradativa.

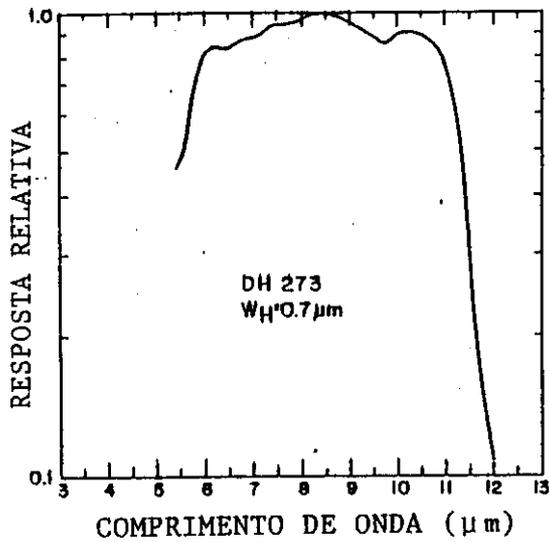


Fig. 3. 40 - Resposta espectral típica para detectores do Tipo II ($n > p$).

Tabela 3.III

Tipo	Amostra	λ_c	I_{sc} (μA)	V_{oc} (mV)	R_{oA} (Ωcm^2)
II	HJ 257	11,7	190	3,2	0,12
I	HJ 234	9,0	14	0,6	1,3
I	HJ 247	5,9	0,2	1,0	225

Propriedades de heterojunções representativas. O comprimento de onda de corte (λ_c) também é indicado.

Assumindo para a Eq. 3.23 valores típicos de $\eta = 0,3$, $Q_b = 5,8 \times 10^{17}$ fótons/cm².s (temperatura de fundo de 300 K) e $A = 7 \times 10^{-3}$ cm² encontra-se para $I_{sc} = 195 \mu A$, o que mostra boa concordância com o valor medido da Tabela 3.III. Para as amostras HJ 234 e HJ 247 (Tipo I), que mostraram respostas espectrais anormais, as correntes de curto circuito apresentam valores com ordens de magnitude menor, o que indica uma baixa eficiência quântica, devida a pequena taxa de coleção de portadores minoritários fotogerados na HJ. Também os valores de V_{oc} e R_{oA} mostram a presença da barreira pois o primeiro é mais baixo e o segundo mais alto que os valores normais. A barreira na interface aumenta o valor de R_{oA} sem o esperado aumento na fotoresposta. As detetividades e responsividades dos detetores do Tipo II foram as esperadas para dispositivos de alta performance [D_λ^* (10 μm) = 2×10^{10} cmHz^{1/2}W⁻¹ e $R_\lambda = 100$ V/W], enquanto os diodos com barreira (Tipo I) apresentaram valores 10 vezes menores.

Este estudo mostrou [34] que o comportamento da resposta espectral e das propriedades elétricas das heterojunções de PbTe/PbSnTe confirmam a existência de uma barreira de potencial afilada na banda de condução cuja aparição depende da largura da região de composição gradativa e da relação entre a concentração de elétrons e buracos.

O modelo de migração proposto por Eger prediz a aparição da barreira para altas temperaturas ($T > 480$ °C) mas não explica sua aparição para temperaturas abaixo de 420 °C ($W_H = 0.8 \mu m$) como obteve-se neste trabalho. Para estas baixas temperaturas de crescimento seu modelo prediz uma fotoresposta normal, pois a interdifusão é muito pequena e a junção p-n deveria estar muito próxima da interface. Estas considerações levam a confirmação do modelo proposto para o aparecimento e desaparecimento da barreira em função da largura da região gradativa.

Com estes resultados foram determinados os parâmetros otimizados para o crescimento por HWE de heterojunções para fabricação de dispositivos de alta eficiência.

Ainda dentro do contexto de procura de parâmetros otimizados para a construção de detetores de alta qualidade, foi feito um estudo comparativo entre os dispositivos obtidos por HWE e os fabricados por LPE (Capítulo II).

As camadas epitaxiais foram crescidas no reator de LPE e no sistema HWE I, sobre substratos monocristalinos de PbTe e $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$, crescidos pelas técnicas de Bridgman e VMS, respectivamente, ambos do tipo p com concentração de buracos da ordem de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para o PbTe e $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para o PbSnTe. Tanto homo como heterojunções foram confeccionadas, conforme mostrado na Fig. 3.41, utilizando os dois sistemas de crescimento epitaxial [39].

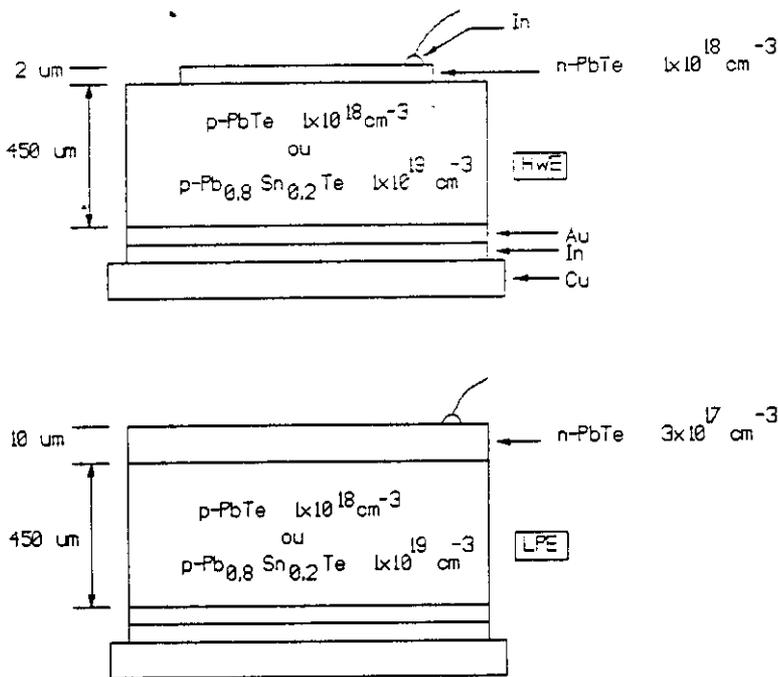


Fig. 3.41 - Estruturas crescidas por LPE e HWE, para o estudo comparativo entre as duas técnicas.

Os detetores foram montados num criostato de He e testados para temperaturas entre 20 e 120 K, quanto as características de corrente versus tensão (curva I x V), resposta espectral e relação sinal-ruído (S / N).

Para a curva I x V, apresentada na Fig. 3.42, e para a relação sinal-ruído, não foi notada nenhuma diferença significativa entre os dois métodos de crescimento epitaxial.

Já a resposta espectral mostrou um comportamento fortemente dependente do tipo de crescimento utilizado para a fabricação da junção p-n. A Fig. 3.43 mostra que um detetor fabricado por HWE (curva b), possui uma resposta espectral muito semelhante a de um detetor ideal (curva a), exceto pelo deslocamento de seu pico na direção de comprimentos de onda menores, o que é explicado pelo efeito de Burstein-Moss [40],

para camadas com alta concentração de portadores, como é o caso das camadas tipo n deste estudo.

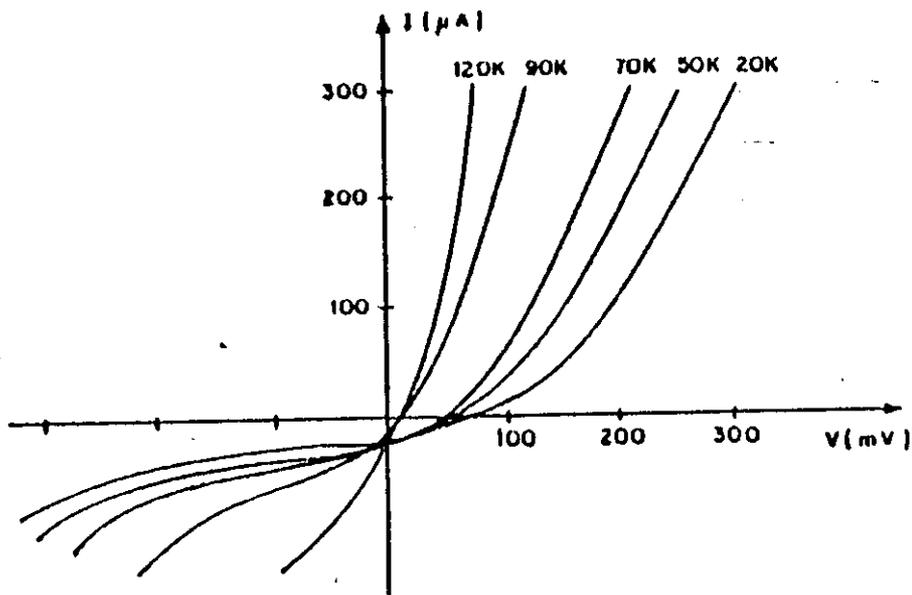


Fig. 3.42 - Curvas de $I \times V$ para um detector de PbTe/PbSnTe crescido por HWE, para várias temperaturas de operação.

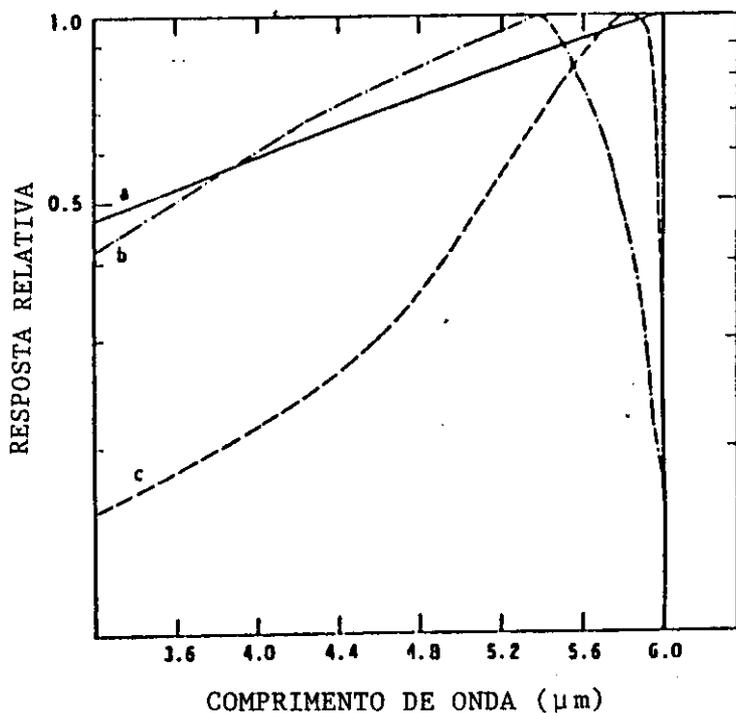


Fig. 3.43 - Resposta espectral: a) teórica para um detector fotovoltaico ideal; b) para um detector n-PbTe/p-PbTe crescido por HWE; c) para um detector n-PbTe/p-PbTe crescido por LPE.

Este efeito não é observado no caso do detector crescido por LPE, pois sua camada do tipo n possui uma concentração menor de elétrons (curva c). No entanto, existe um grande decréscimo no valor de sua resposta espectral para comprimentos de onda menores devido a alta taxa de recombinação superficial e a maior espessura de sua camada superior. Notou-se que as camadas crescidas por LPE possuem um número muito maior de defeitos de superfície do que as crescidas por HWE e que o controle de sua espessura (principalmente no caso de compostos IV-VI) é muito menos eficaz do que o obtido por HWE. No caso de um detector ideal para estes comprimentos de onda, a profundidade da junção deve ser de aproximadamente 2 μm , que é um valor de fácil controle pelo método de HWE.

Dos comprimentos de onda de corte obtidos das respostas espectrais, tanto dos detectores fabricados por LPE como por HWE, foi calculada a dependência da banda de energia proibida, com a temperatura de operação, resultando nas seguintes equações:

$$E_g \text{ (meV)} = 176,4 + 0,526 T; \text{ para } T > 45 \text{ K} \quad \text{e}$$

$$E_g \text{ (meV)} = 186,2 + 0,275 T; \text{ para } T < 45 \text{ K} \quad (3.24)$$

obtidas por regressão linear e mostradas na Fig. 3.44, juntamente com os pontos experimentais e uma segunda equação de dependência tirada da literatura [41].

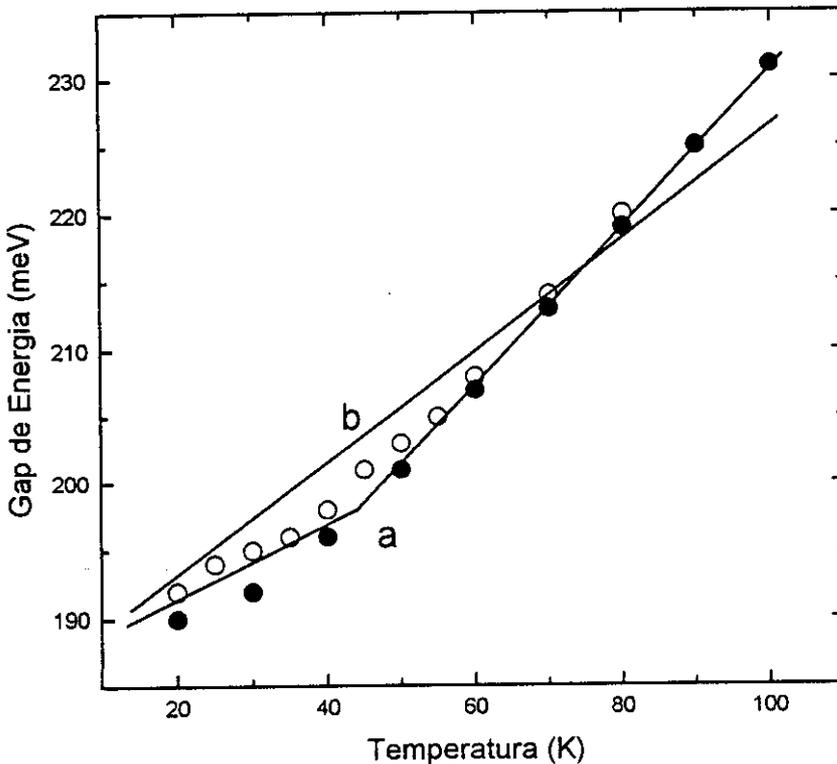


Fig. 3.44 - Dependência do gap de energia com a temperatura, para detectores de PbTe. ● - LPE; ○ - HWE; curva (a) - este trabalho; curva (b) - referência [11].

Os vários tipos de caracterização feitos neste estudo, levam a conclusão que a resposta espectral é a principal diferença entre os dois tipos de crescimento. Quando a espessura da camada crescida por LPE foi reduzida, a resposta espectral aproximou-se daquela de um detetor ideal porém, devido a maior quantidade de defeitos superficiais, inerente a técnica, não se obteve um comportamento semelhante ao dos detetores crescidos por HWE. Estudos sistemáticos mostraram que o método de HWE ou seja, a evaporação controlada processada perto do equilíbrio termodinâmico, é mais indicado para a obtenção de dispositivos de alta qualidade, desde que a concentração de portadores seja otimizada.

3.4 - HWE DE COMPOSTOS IV-VI SOBRE SILÍCIO

3.4.1 - Vantagens do substrato de silício

Os semicondutores de bandas de energia proibidas estreitas são os materiais mais recomendados para utilização em redes de detetores para o infravermelho termal, devido a sua alta eficiência quântica, baixos níveis de ruído, tempos de resposta rápidos e a facilidade de sintonização num dado comprimento de onda, pela escolha adequada da composição da liga durante o processo de crescimento.

Entretanto, o armazenamento, a amplificação e a multiplexação necessárias ao processamento do sinal de cada elemento da rede, são muito difíceis de serem realizados monoliticamente com a eletrônica associada no mesmo substrato desses materiais. Normalmente é utilizada uma arquitetura híbrida, conectando a rede com o substrato de silício que contém os circuitos de processamento de sinal, por meio de contatos de índio.

O dispositivo ideal seria um monolítico, onde a rede de detetores infravermelhos fosse crescida diretamente sobre o substrato de silício. No entanto, devido a grande diferença entre os parâmetros de rede e os coeficientes de expansão térmica dos dois materiais, nenhum crescimento epitaxial de qualidade razoável foi reportado até o momento.

Uma técnica, utilizando camadas intermediárias de fluoretos II-a entre o material IV-VI e o silício, foi proposta por Asano [42] e Zogg [43] para solucionar este problema.

Para a fabricação de dispositivos infravermelhos termais sobre Si, os semicondutores do grupo IV-VI foram os escolhidos por cobrirem toda a faixa de comprimentos de onda de interesse, isto é, de 3 a 16 μm . Entre estes compostos, o telureto de chumbo com estanho ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) e o seleneto de chumbo com estanho

($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$) são os candidatos mais promissores devido a facilidade com que são sintonizados no comprimento de onda escolhido. No caso do PbSnTe é possível cobrir o espectro de 5 a 12 μm a 77 K variando x de 0 a 0,20. Nestes semicondutores o produto resistência-área (R_0A) é bastante alto, produzindo dispositivos com altas detetividades. Na Fig. 3.45 é mostrado um cálculo teórico [43] para detetores fotovoltaicos, do produto R_0A versus concentração de portadores. Os cálculos foram feitos para as ligas PbSnTe ($x = 0,22$) e HgCdTe ($x = 0,797$), sendo a composição escolhida para fornecer, a ambos, uma banda de energia proibida igual a 0,1 eV a 77 K.

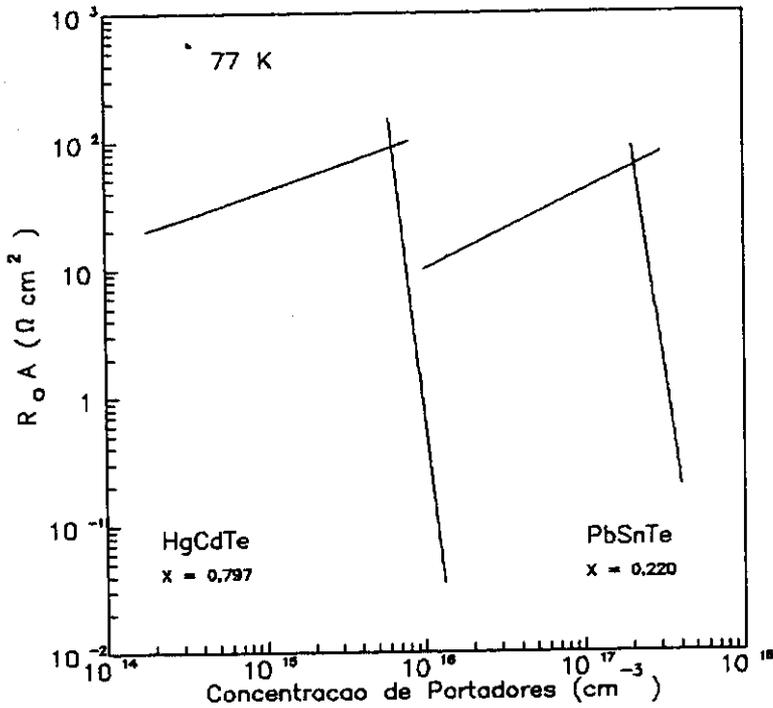


Fig. 3.45 - Produto R_0A versus concentração de portadores, calculado para detetores fotovoltaicos com gap de 100 meV a 77 K.

Os valores máximos de R_0A obtidos são comparáveis e são limitados por recombinação Auger nos dois materiais. Nota-se que a concentração de portadores máxima, a partir da qual inicia-se o processo de tunelamento, é uma ordem de magnitude maior nos compostos do grupo IV-VI do que no do grupo II-VI. Isto deve-se a maior valor da constante dielétrica ϵ dos materiais IV-VI, pois a contribuição para o tunelamento do produto R_0A é proporcional a $\exp(k \epsilon / N)$, onde k é uma constante e N a concentração de portadores, e um maior ϵ permite um maior N . Da Fig. 3.45 vê-se que a concentração máxima permitida para o HgCdTe é de $\approx 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, enquanto que para o PbSnTe é de $\approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a qual é facilmente obtida em técnicas do tipo MBE e HWE.

Cabe aqui citar algumas vantagens sobre o uso de IV-VI [44] para redes de detectores em relação ao $Cd_{1-x}Hg_xTe$, que ainda é o material mais utilizado para este fim.

Tanto os materiais II-VI como os IV-VI foram igualmente desenvolvidos até o final da década de 70, quando começou um maior interesse pelo HgCdTe e apenas poucos grupos no ocidente continuaram a pesquisar monocristais volumétricos de IV-VI com o objetivo de utiliza-los como sensores infravermelhos. Isto deveu-se basicamente as seguintes causas: a) valores elevados da constante dielétrica dos IV-VI tornava-os lentos para aplicações em sistemas imageadores de um único elemento sensor; b) havia uma preferência por detectores fotocondutivos, e a alta concentração de portadores dos monocristais volumétricos de IV-VI tornava-os utilizáveis apenas como detectores fotovoltaicos; c) os monocristais volumétricos destes compostos são macios e quebradiços, difíceis de serem manuseados e, d) possuem um alto coeficiente de expansão térmica. Hoje em dia estas razões perderam sua importância pois, o crescimento de camadas epitaxiais em substratos de materiais diferentes e a fabricação de redes de vários elementos fotovoltaicos são preferidos ao antigo sensor fotocondutor individual construído com monocristal volumétrico. Além disto, o tempo de resposta de um detector fotovoltaico é mais do que suficiente para redes de vários elementos, pois sua frequência de corte está acima de 100 MHz, e o fato de ser macio e quebradiço perde a relevância quando se utiliza camadas epitaxiais crescidas sobre um substrato como o silício. Pode-se também citar uma série de vantagens dos IV-VI sobre o HgCdTe: a) a tecnologia de crescimento é muito mais simples e reatores de MBE e HWE são bastante utilizados para a fabricação de lasers semicondutores. Não existem problemas relacionados com a alta pressão e toxicidade do mercúrio, e a estabilidade do material e a interdifusão não apresentam dificuldades, resultando em cristais com uniformidade composicional muito mais alta, o que é fundamental para redes de detectores. No caso da uniformidade composicional, o material IV-VI é até cinco vezes menos sensível que o HgCdTe, devido a seu gap para $x = 0$ já ser muito estreito (entre 170 e 300 meV), enquanto que o gap do CdTe é de 1,6 eV. Além disto não há necessidade de níveis de impurezas residuais muito baixos nos detectores fotovoltaicos pois, como foi visto, a concentração ótima de portadores é da ordem de 10^{17} cm^{-3} ; b) os altos valores da constante dielétrica atuam como blindagem de campos elétricos criados por defeitos ionizados, tornando os compostos IV-VI mais tolerantes a falhas; c) os coeficientes de absorção óptica são maiores que no HgCdTe. Camadas epitaxiais de espessuras de 1 a 2 μm já são suficientes para obtenção de eficiências quânticas limitadas apenas por perdas por reflexão.

Nem o PbSnTe nem o HgCdTe podem ser crescidos diretamente sobre um substrato de silício devido as diferenças de parâmetros de rede e de coeficientes de expansão térmica, conforme mostrado na Tabela 3.IV. Para contornar este problema,

deve-se crescer uma série de camadas intermediárias gradativas, que permitam a acomodação destas diferenças entre os dois materiais.

Tabela 3.IV

Material	Constante de rede (Å)	Descasamento com o Si (%)	Coefficiente de expansão térmica ($10^{-6}/K$)	Gap de energia a 77K (eV)	Comprimento de onda de corte (μm)	Constante dielétrica estática
Si	5,43		2,6	1,1	1,1	
CaF ₂	5,46	0,5	19,2	>> 1		
SrF ₂	5,80	7	18	>> 1		
BaF ₂	6,20	14	19,8	>> 1		
PbTe	6,46	19	19,8	0,22	5,6	428
Pb _{1-x} Sn _x Te (0 ≤ x ≤ 0,4)	6,46-6,40	19-18	≈ 20	0,22-0	5,6-∞	
Pb _{1-x} Sn _x Se (0 ≤ x ≤ 0,2)	6,12-6,06	13-12	≈ 20	0,17-0	7-∞	≈ 428
Cd _{1-x} Hg _x Te (0 ≤ x ≤ 0,8)	6,48-6,46	19	5	1,6-0	0,8-∞	18

Propriedades de alguns materiais usados em redes de detectores sobre substratos de Si.

Camadas de fluoretos II-a (CaF₂, BaF₂, SrF₂) foram crescidas anteriormente sobre vários materiais, entre os quais o silício, o germânio, o arseneto de gálio e o telureto de cadmio. Suas principais vantagens são as de sublimarem na forma molecular, não sendo difícil cresce-los estequiometricamente através de técnicas de evaporação, e de possuírem uma estrutura cúbica (estrutura do tipo CaF₂), relacionada com a do diamante, zinblend e NaCl, típicas dos principais semicondutores usados como substratos.

Geralmente os dispositivos semicondutores do grupo IV-VI são baseados em filmes epitaxiais crescidos sobre substratos de BaF₂ clivados na direção (111), devido ao bom casamento dos parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica dos dois materiais. Desse modo, o uso de BaF₂ como última camada intermediária para o crescimento de PbSnTe sobre o silício é uma escolha satisfatória porém, devido ao grande descasamento de sua constante de rede com o Si (14%), faz-se necessária a existência de uma ou mais camadas de outros materiais entre eles para acomodar gradativamente esta diferença. Uma boa escolha é o CaF₂ que possui uma constante de rede próxima da do Si e um coeficiente de expansão térmica quase igual ao do BaF₂ e ao

do PbTe. Apesar deste coeficiente de expansão térmica ser quase sete vezes maior que o do Si, devido a deformações plásticas do fluoreto junto a interface com o silício, a tensão mecânica causada pelo descasamento térmico é aliviada [45], e os dispositivos conseguem suportar os múltiplos ciclos de resfriamento necessários à operação de detectores infravermelhos termais.

Alguns autores [46] utilizam ainda uma terceira camada de SrF_2 entre os fluoretos de cálcio e bário, mas neste trabalho [47], isto foi julgado desnecessário.

Como os fluoretos possuem um modo de crescimento preferencial na direção (111), esta foi a escolhida para os substratos de silício.

3.4.2 - Procedimentos de crescimento das camadas epitaxiais

Para o crescimento de camadas epitaxiais de PbTe e PbSnTe sobre silício foi utilizado o sistema HWE II, composto de dois reatores epitaxiais de HWE abertos para os IV-VI e de duas células de efusão para os fluoretos, descrito anteriormente.

Antes do crescimento os substratos de silício (111) sofrem uma série de processos de limpeza para a remoção do SiO_2 nativo. Após uma limpeza padrão para processos litográficos, um procedimento para remoção do óxido nativo e formação de um óxido protetor volátil é utilizado [48]. Ele consiste de várias imersões dos substratos em soluções de HF e HNO_3 para desoxidação, seguida de uma imersão final em uma solução, mantida a 90°C , de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (3:1:1) para o crescimento do óxido de proteção. Com este processo os substratos podem ser armazenados por vários dias antes de serem carregados no reator. Instantes antes do crescimento os substratos são aquecidos, na própria câmara de vácuo, a 1000°C durante 3 minutos para evaporar o óxido protetor.

O processo seguinte constitui-se da deposição das camadas intermediárias de fluoreto de cálcio e de bário sobre o silício, respectivamente, através de técnicas do tipo MBE, e dos compostos IV-VI sobre a última camada de BaF_2 por técnicas de HWE.

A taxa de deposição do PbTe foi calculada e medida anteriormente para o HWE II (Fig. 3.4, curvas 6 e 8), enquanto que a dos fluoretos é também calculada a partir das Eq. 3.13 e 3.14, utilizando as pressões de vapor, massas das moléculas e densidades características de cada um dos fluoretos carregados nas células de efusão. Estas células são cadinhos cilíndricos de grafite com diâmetro interno de 6 mm ($A = 0,283 \text{ cm}^2$) e posicionadas axialmente sob o substrato a uma distância $r = 8 \text{ cm}$. O resultado para a taxa de crescimento calculada com estes parâmetros e para a taxa de crescimento real medida no sistema HWE II para o CaF_2 e o BaF_2 são mostradas na Fig. 3.46.

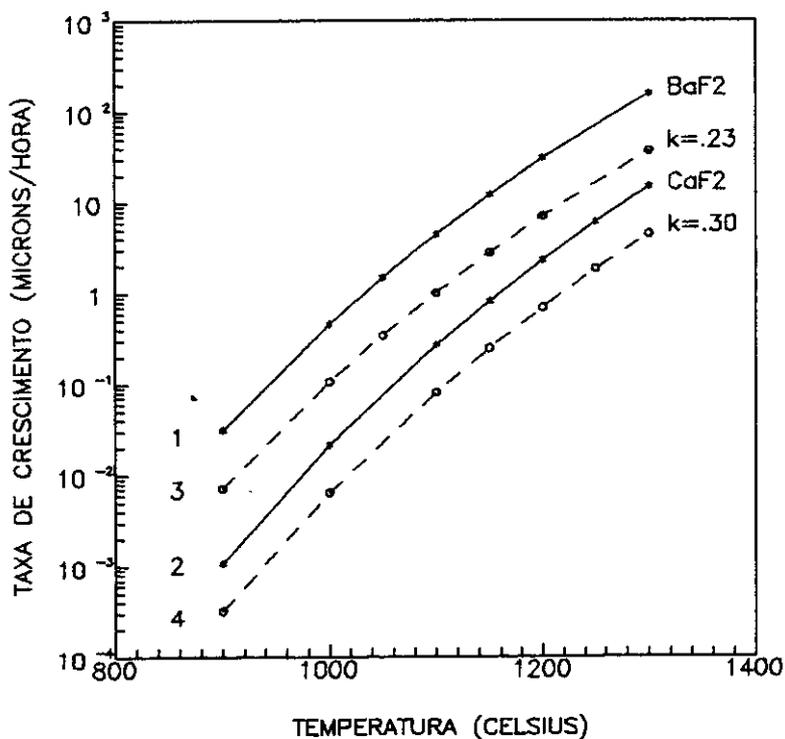


Fig. 3.46 - Curvas 1 e 2: taxa de crescimento calculada para o BaF₂ e o CaF₂, respectivamente, versus temperatura, para uma célula de efusão montada axialmente sob o substrato. Curvas 3 e 4: resultado experimental obtido para o sistema HWE II, mostrando uma redução da taxa de 23% e 30% para o BaF₂ e CaF₂, respectivamente.

Após a desoxidação do Si, a temperatura é diminuída para 700 °C e o forno do substrato colocado sobre a célula de efusão do CaF₂ já equilibrada a uma temperatura de ≈ 1200 °C, sendo crescida uma camada de 10 nm, num tempo de 2 minutos. Esta espessura foi considerada a ideal para o acoplamento térmico do CaF₂ com o silício; espessuras maiores tendem a diminuir a deformação plástica necessária, e o CaF₂ torna-se quebradiço quando submetido a ciclos de resfriamento térmico. Imediatamente após o crescimento é feito um recozimento térmico rápido (rapid thermal annealing - RTA) a 900 °C, para eliminar possíveis grãos desorientados da camada. O substrato é então resfriado para 550 °C e colocado sobre a célula de BaF₂, mantida a uma temperatura de ≈ 1050 °C, para o crescimento de uma camada com cerca de 250 nm de espessura, durante 15 minutos. Novamente é feito um RTA a 900 °C, e a temperatura do substrato é baixada para cerca de 400 °C, apropriada para o crescimento do PbTe ou PbSnTe por

HWE. A Fig. 3.47 mostra um ciclo térmico típico do substrato para este processo de crescimento.

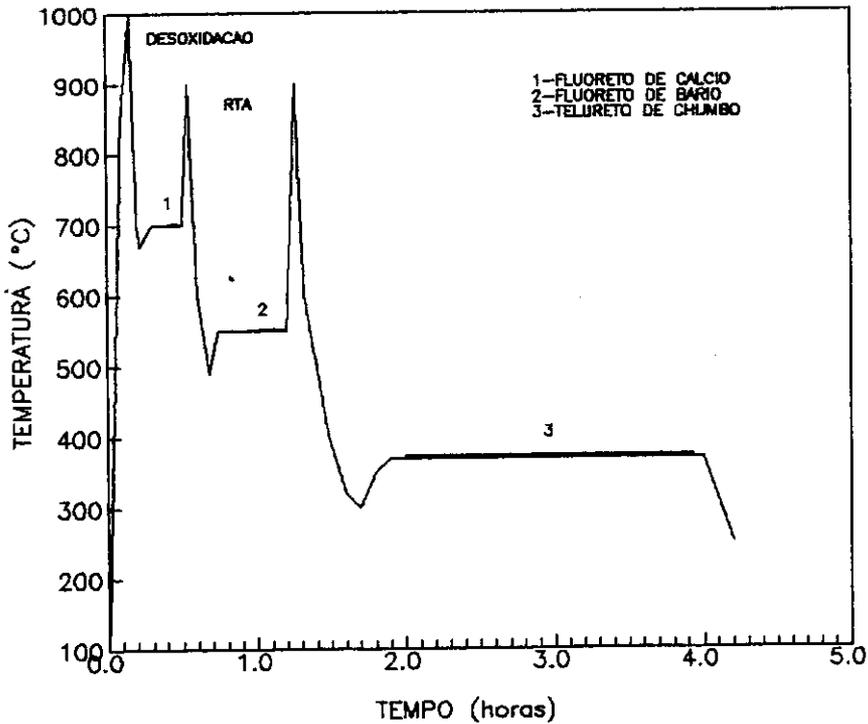


Fig. 3.47 - Ciclo térmico utilizado durante o crescimento sobre Si. Os tempos de crescimento típicos são de 2 min, 15 min e 2 horas para o CaF_2 , BaF_2 e PbTe , respectivamente.

As fontes de PbTe e de PbSnTe são mantidas a cerca de 550°C , e foi feita uma calibração das compensações de telúrio para a produção de camadas epitaxiais do tipo n e do tipo p. Para isto foi utilizado um substrato de fluoreto de bário clivado na direção (111), e a concentração de portadores foi medida por efeito Hall a 77 K . Este resultado é apresentado na Fig. 3.48, e foi tomado como referência para os crescimentos posteriores sobre o silício.

Os tempos de crescimento para os IV-VI variam de acordo com a espessura desejada para a camada, e são da ordem de $1\ \mu\text{m}/\text{hora}$, sendo a espessura ideal para detectores fotovoltaicos de PbTe cerca de $2\ \mu\text{m}$.

Resultados típicos de mobilidade e concentração de portadores são mostrados na Fig. 3.49, enquanto que medidas de raio-X de "rocking curves" para a estrutura de PbTe/BaF_2 e para a estrutura $\text{PbTe}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ são apresentadas nas Fig. 3.50 e 3.51, respectivamente. A largura das rocking curves no seu ponto médio (FWHM) são de 57

arcseg para uma camada crescida diretamente sobre um monocristal de BaF_2 clivado na direção (111) imediatamente antes do crescimento, e de 210 arcseg para uma camada epitaxial crescida sobre o silício (111) com suas respectivas camadas intermediárias.

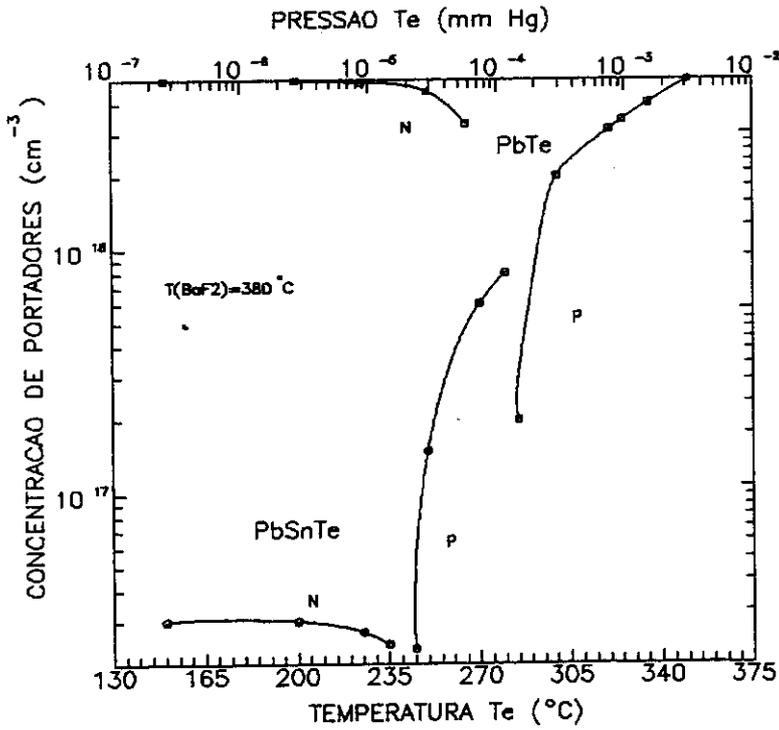


Fig. 3.48 - Concentração de portadores versus temperatura da compensação de telúrio para o PbTe e PbSnTe ($x = 0,20$) no sistema HWE II. O substrato é um monocristal de BaF_2 clivado na direção (111) e mantido a uma temperatura de 380 °C.

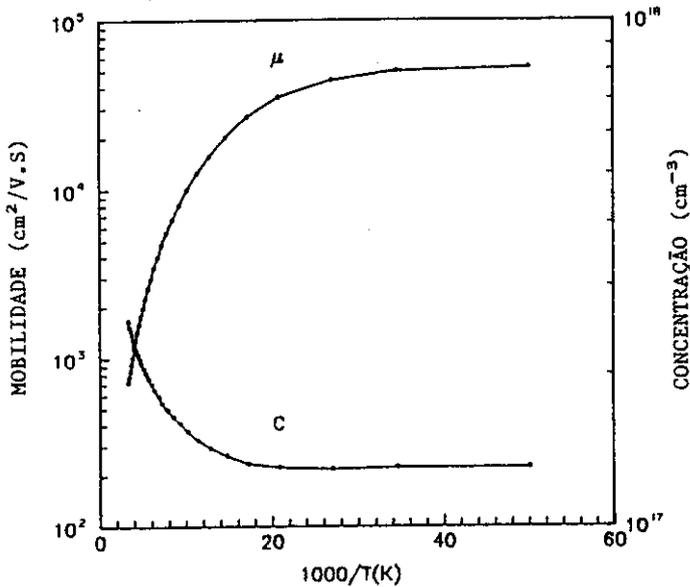


Fig. 3.49 - Mobilidade e concentração de portadores versus temperatura para uma camada epitaxial de n-PbTe crescida sobre $BaF_2/CaF_2/Si$.

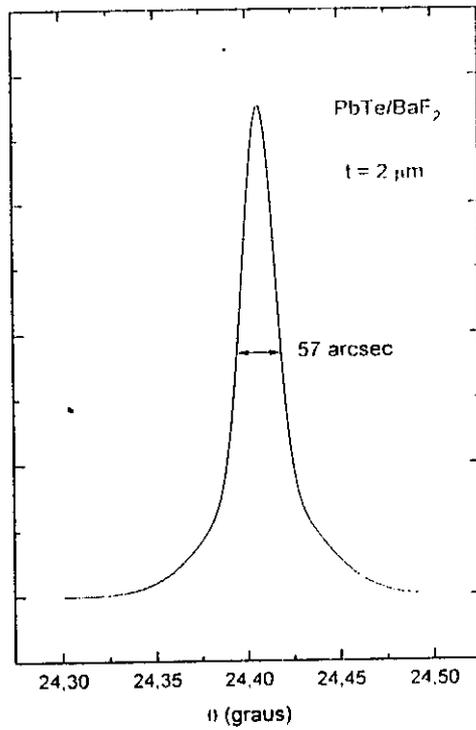


Fig. 3.50 - Medida de "rocking curve" para uma camada p-PbTe com 2 μm de espessura crescida sobre um monocristal de BaF₂. FWHM = 57 arcseg.

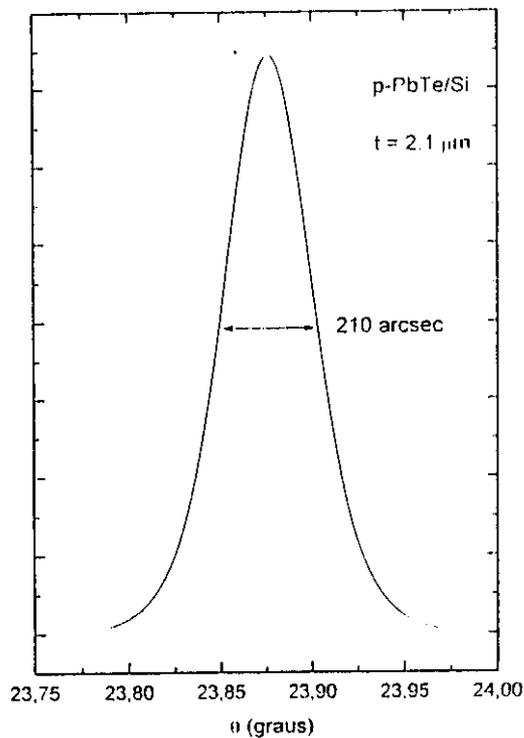


Fig. 3.51 - Medida de "rocking curve" para uma camada epitaxial de p-PbTe com 2,1 μm de espessura crescida sobre Si. FWHM = 210 arcseg.

São também apresentadas nas Fig. 3.52 e 3.53 um retroespalhamento de Laue para o PbTe crescido sobre Si e uma difratometria da estrutura, ambas indicando uma camada de alta cristalinidade.

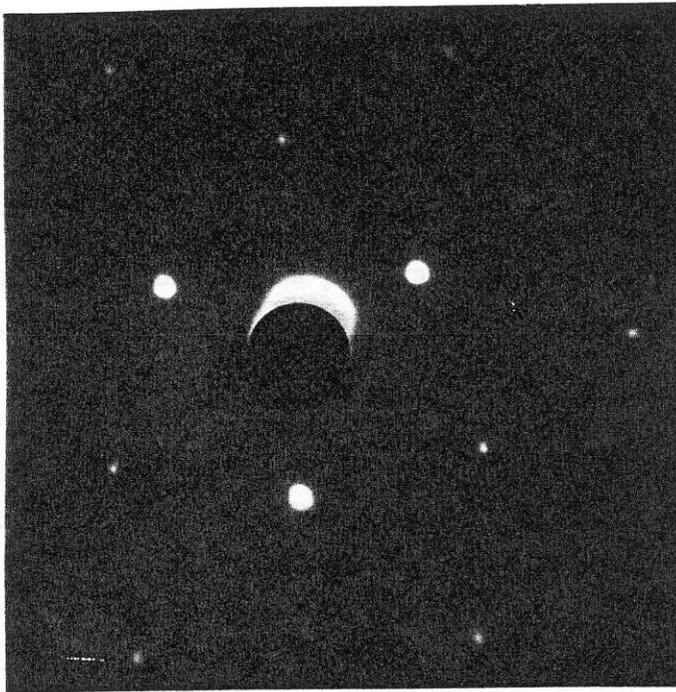


Fig. 3.52 - Retroespalhamento de raio-X de uma camada de PbTe crescida sobre silício (111).

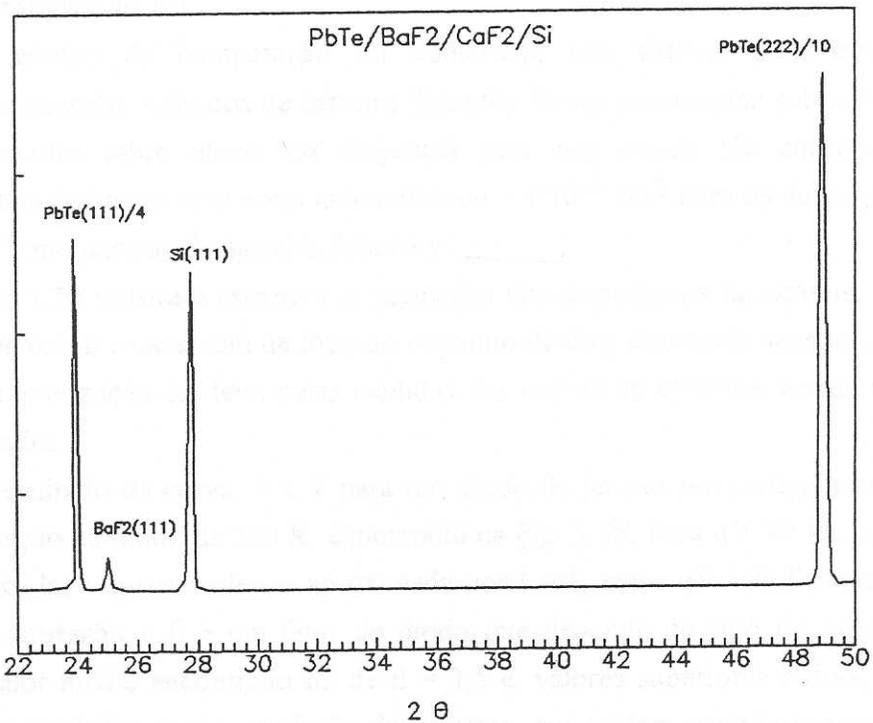


Fig. 3.53 - Difratometria da estrutura PbTe/CaF₂/BaF₂/Si (111).

3.4.3 - Fabricação de sensores infravermelhos sobre silício

Os trabalhos encontrados na literatura até agora, sobre detetores e redes de detetores de compostos IV-VI em substratos de silício, limitaram-se a fabricação de dispositivos fotovoltaicos baseados em diodos de barreira Schottky, onde um contato bloqueador de chumbo, depositado sobre uma camada epitaxial do tipo p de IV-VI, inverte a região superficial do material, criando uma junção p-n, e o dispositivo é iluminado pela parte traseira através do substrato de silício. Com este método não se conseguiu ainda atingir os limites teóricos de detetividade, devido aos altos ruídos de corrente [49, 50].

Este trabalho [47] apresenta pela primeira vez resultados para diodos com homojunção p-n, com detetividades de pico apenas 5 vezes menores do que as previstas no limite teórico.

A junção p-n foi fabricada no sistema HWE II a partir das camadas epitaxiais constituídas de estruturas p ou n-PbTe/BaF₂/CaF₂/Si (111), descritas anteriormente. Primeiramente é crescida uma camada de PbTe do tipo p, sendo a seguir interposta uma máscara de aço inoxidável de 20 µm de espessura para delinear a estrutura dos diodos, entre a camada p-PbTe e o feixe de vapor do HWE para crescimento de uma camada n-PbTe, obtida apenas pela mudança na temperatura da fonte de compensação de telúrio. Os contatos elétricos foram feitos por evaporação de ouro que apresenta contato ohmico tanto do lado p como do n do PbTe. Para isolação dos contatos da camada superior com a inferior, foi evaporado um filme de BaF₂ utilizando-se uma outra máscara de aço, antes da evaporação do Au.

Para efeitos de comparação foi construído um sistema para evaporação controlada de chumbo, e diodos de barreira Schottky foram construídos sobre estruturas idênticas crescidas sobre silício. Os conjuntos para este estudo são constituídos de arranjos de dois detetores com áreas individuais de $9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ para os de junção p-n e de $5,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ para os de barreira Schottky

A Fig. 3.54 mostra a estrutura esquemática dos dispositivos fabricados, segundo um corte transversal e uma vista de topo do conjunto de dois elementos sensores.

A caracterização foi feita pelas medidas das curvas de corrente versus tensão e das detetividades.

Um resultado da curva $I \times V$ para um diodo de junção p-n refrigerado a 80 K sob uma radiação de fundo de 300 K, é mostrado na Fig. 3.55. Para $qV \gg kT$, onde V é a tensão aplicada, a curva pode ser aproximada por $I = I_s \exp (qV / \beta kT)$ onde I_s é a corrente de saturação e β é um fator de diodo que depende do tipo de processo de injeção. O valor médio encontrado foi de $\beta = 3,5$ e, valores superiores a dois, indicam mecanismos complexos para a condução da corrente, que podem contribuir para o ruído de tal forma que os detetores não são limitados apenas por ruído Johnson (térmico).

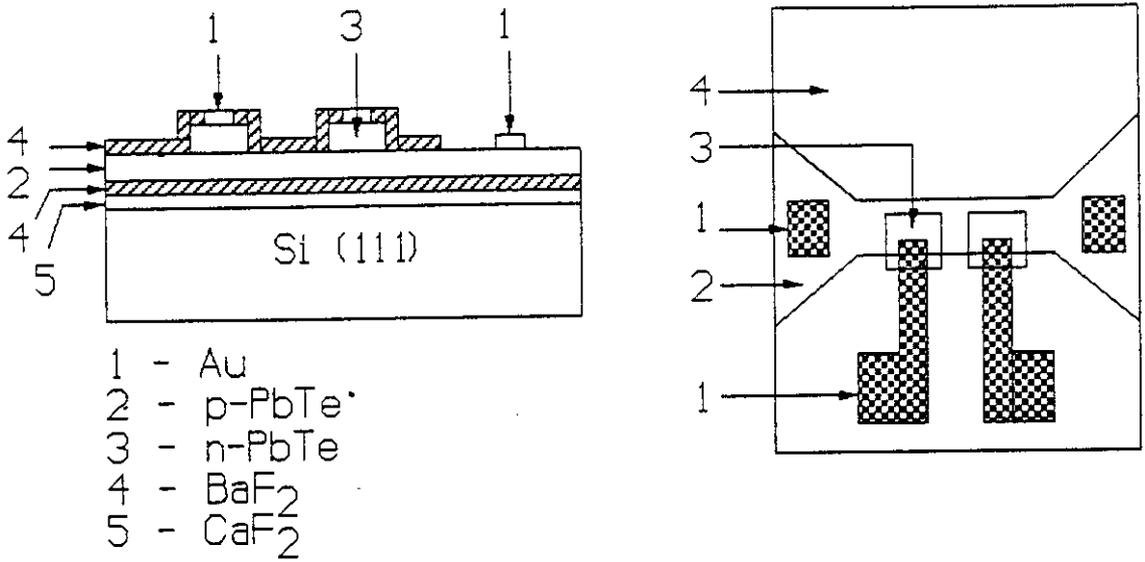


Fig. 3.54 - Esquema da estrutura dos detectores fotovoltaicos de homojunção e de barreira Schottky.

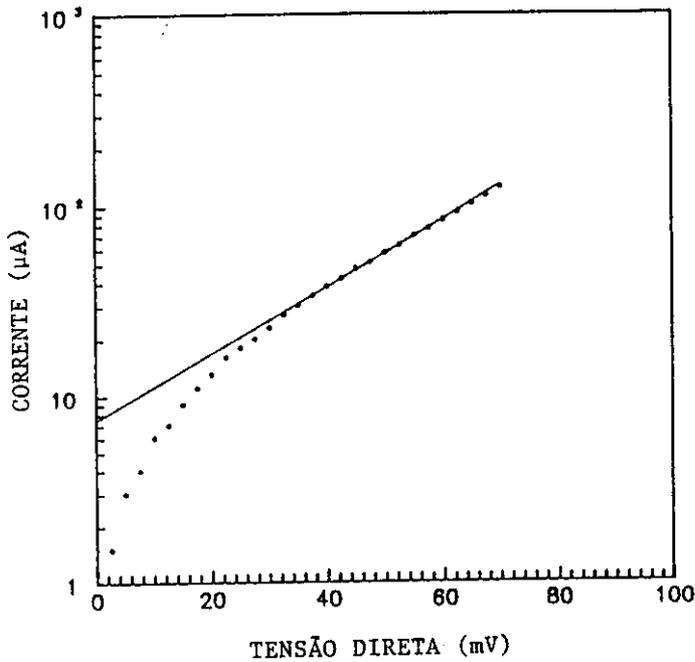


Fig. 3.55 - Medida da curva de corrente versus tensão direta para uma junção p-n crescida sobre Si. $I_s = 7,8 \mu\text{A}$, $\beta = 3,7$, $R_o = 3270 \Omega$, $R_o A = 29,4 \Omega\text{cm}^2$. Temperatura do detector = 80 K e radiação de fundo = 300 K.

Para as medidas de responsividade e detetividade foi utilizada uma fonte calibrada do tipo corpo negro, um amplificador síncrono (Lock-in) PAR 124A e a iluminação dos diodos foi feita pela parte traseira, através da estrutura de Si/CaF₂/BaF₂ transparente ao infravermelho. As medidas foram realizadas sob um FOV de 90°, com os detetores colocados no interior de um criostato a 80 K provido de uma janela de KRS-5.

A Tabela 3.V lista o resultado destas medidas para várias junções p-n e barreiras Schottky sob as seguintes condições: Temperatura de corpo negro, T_B = 500 K; Densidade de potência incidente, H = 8 μW/cm²; Frequência de chopper, f = 900 Hz e Largura de banda do amplificador, Δf = 14 Hz.

Tabela 3.V

Dispositivo	R ₀ A (Ωcm ²)	Eficiência quântica η	R _λ (VW ⁻¹)	D _λ [*] (x10 ¹⁰) (cmHz ^{1/2} W ⁻¹) medida	D _λ [*] (x10 ¹⁰) (cmHz ^{1/2} W ⁻¹) teoria
13-PN	3,7	0,43	775	1,10	4,89
16-PN	29,4	0,37	5417	1,20	7,88
18-PN	5,1	0,53	1333	1,69	6,59
07-S	15,9	0,27	3538	0,41	5,44
14-S	16,4	0,76	10470	1,79	11,60

PN = junção p-n; S = barreira Schottky

Para comparar a performance dos detetores com as previsões teóricas, foi assumido que o ruído inclui contribuições não apenas do ruído térmico (Johnson), devido a resistência R₀ da junção, mas também das flutuações da taxa de chegada dos fótons produzidos pela radiação de fundo. Neste caso, a detetividade de pico é dada por:

$$D_{\lambda}^* = (\eta q R_0 / E_{\lambda}) \left(\frac{A \Delta f}{V_J^2 + V_B^2} \right)^{1/2} \quad (3.25)$$

onde η é a eficiência quântica do detetor, E_λ a energia do fóton, V_J = (4kTR₀Δf)^{1/2} é o ruído térmico, V_B = qR₀sin(φ/2).(2ηQ_BΔfA)^{1/2} é o ruído de fundo onde T é a temperatura de operação do sensor, φ o ângulo do campo de visada e Q_B o fluxo de fótons produzido pela radiação de fundo a 300 K.

As eficiências quânticas (η), são calculadas através da responsividade de pico (R_λ = V / AH) onde V é a fototensão do detetor, A sua área e H a densidade de potência incidente em seu plano, pela equação:

$$\eta = R_{\lambda} E_{\lambda} / qR_{\text{O}} \quad (3.26)$$

É apresentada na Fig. 3.56, a resposta espectral de uma junção p-n de PbTe operando a 80 K, com comprimento de onda de corte em 5,5 μm .

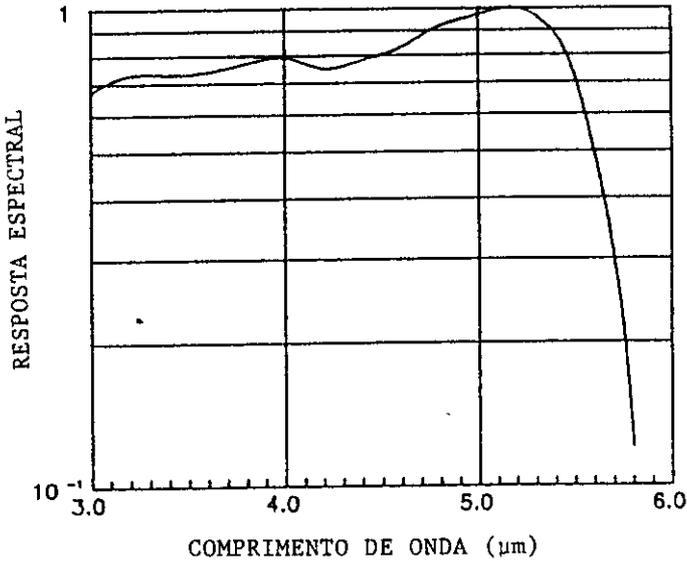


Fig. 3.56 - Resposta espectral relativa de um detector de junção p-n de PbTe crescido sobre silício.

Pela primeira vez foi demonstrado que sensores de junções p-n de compostos IV-VI são passíveis de fabricação sobre substratos de silício. Sua performance foi no mínimo comparável as de barreira Schottky sob condições de iluminação através do substrato de Si. Como elas podem, diferentemente das barreiras com contatos de chumbo, ser iluminadas frontalmente, acredita-se que com o uso de camadas antirefletoras sua eficiência pode ser muito maior. Isto abre a possibilidade de construir-se redes de vários detectores fotovoltaicos de junção p-n com alta eficiência e com sua eletrônica associada incluída de forma monolítica no substrato de silício.

O sistema de HWE construído no LAS/INPE mostrou-se bastante eficiente para o crescimento de camadas epitaxiais de PbTe e PbSnTe sobre os diversos tipos de materiais empregados como substratos. As camadas foram caracterizadas por diferentes técnicas, apresentando qualidade semelhante àquelas encontradas na literatura, crescidas por métodos mais sofisticados como o MBE.

Os detectores fotovoltaicos e as redes de detectores fabricados com estas camadas também apresentaram figuras de mérito de boa qualidade, demonstrando que a técnica de HWE, além de promissora, é uma das de menor custo/benefício para o crescimento de camadas epitaxiais de compostos congruentes do grupo IV-VI.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO III

- 1 - S. Duskman: Scientific Foundations of Vacuum Technique, J. Wiley (1962).
- 2 - M. Herman, H. Sitter: Molecular Beam Epitaxy, Springer-Verlag (1989).
- 3 - I. Langmuir, Phys. Z., 14, 1273 (1913).
- 4 - J. Zautendz, W. Akutagawa, J. Crystal Growth, 56, 245 (1982).
- 5 - C. Boschetti, E. Abramof, S. Ferreira, I. Bandeira, Rev. Fis. Aplic. e Instr., 2, 207 (1987):
- 6 - M. Fabbri, I. Bandeira, L. Miranda, J. Crystal Growth, 104, 435 (1990).
- 7 - J. Humenberg, H. Sitter, Proc. 7th. Int. Conf. Thin Films, New Delhi (1987).
- 8 - K. Ploog: Molecular Beam Epitaxy of III-V Compounds, Springer (1980).
- 9 - M. Herman: Semiconductor Superlattices, Academic-Verlag (1986).
- 10 - J. van der Merwe, CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 7, 209 (1978).
- 11 - F. Nabarro: Theory of Crystal Dislocations, Claredon (1967).
- 12 - L. Vina, W. Wang, Appl. Phys. Letters, 41, 947 (1982).
- 13 - S. Ogale, M. Thonsen, A. Madkukar, Appl. Phys. Letters, 52, 568 (1988).
- 14 - R. Bis, J. Dixon, G. Lowney, J. Vacuum Sci. Technol., 9, 226 (1972).
- 15 - L. Koller, H. Coghill, J. Electrochem. Soc., 107, 973 (1960).
- 16 - J. Genthe, R. Aldrich, Thin Solid Films, 8, 149 (1971).
- 17 - M. Behrndt, S. Moreno, J. Vacuum Sci. Technol., 8, 494 (1971).
- 18 - R. Zulegg, E. Senkovits, J. Electrochem. Soc., 110, 110 (1963).
- 19 - A. Lopez-Otero, Thin Solid Films, 49, 3 (1978).
- 20 - P. Goldfinger, M. Jeunehomme, Trans. Faraday Soc. 59, 2851 (1963).
- 21 - A. Jordan, R. Zupp, J. Electrochem. Soc., 116, 1285 (1969).
- 22 - L. Chang, R. Lubeke: Epitaxial Growth, Academic Press (1975).
- 23 - D. Northrop, J. Phys. Chem., 75, 118 (1971).
- 24 - T. Harmon, J. Nonmetals, 1, 183 (1973).
- 25 - R. Brebrik, A. Strauss, J. Chem. Phys., 40, 3230 (1964).
- 26 - A. Lopez-Otero, K. Duh, J. Zemel, Mater. Sci. Eng., 17, 63 (1975).
- 27 - A. Lopez-Otero, L. Hass, Thin Solid Films, 23,1 (1974).
- 28 - A. Lopez-Otero, Appl. Phys. Letters, 26, 470 (1975).
- 29 - N. Parada, G. Pratt, Phys. Rev. Letters, 22, 180 (1969).
- 30 - E. Abramof, S. Ferreira, C. Boschetti, I. Bandeira, J. Crystal Growth, 96, 637 (1989).
- 31 - L. Kasai, J. Hormung, J. Baars, J. Electron. Mater., 4, 299 (1975).

- 32 - H. Clemens, *J. Crystal Growth*, 88, 236 (1988).
- 33 - D. Partin, *J. Electron. Mater.*, 10, 313 (1981).
- 34 - E. Abramof, S. Ferreira, C. Boschetti, I. Bandeira, *Infrared Phys.*, 30, 85 (1990).
- 35 - R. Anderson, *Solid State Electron.*, 5, 341 (1962).
- 36 - P. Bratt, T. Casselman, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 3, 238 (1985).
- 37 - D. Eger, A. Zemel, S. Rotter, N. Tamani, M. Oron, A. Zussman, *J. Appl. Phys.*, 52, 490 (1981).
- 38 - V. Stafeev, *Sov. Phys. Semiconductors*, 2, 1020 (1978).
- 39 - S. Ferreira, E. Abramof, I. Bandeira, *Proc. Third Brazilian School of Semiconductor Physics*, pg. 255, Campinas (1987).
- 40 - B. Eliis, *Infrared Phys.*, 17, 365 (1977).
- 41 - H. Preier, *J. Appl. Phys.*, 20, 189 (1979).
- 42 - T. Asano, H. Ishiwara, N. Kaifu, *Japan J. Appl. Phys.*, 22, 1474 (1983).
- 43 - A. Rogalski, *Infrared Phys.*, 28, 139 (1988).
- 44 - H. Zogg, C. Maissen, J. Masek, T. Hoshiro, S. Blunier, A. Tiawri, *Semicond. Sci. Technol.*, 6, 36 (1991).
- 45 - H. Zogg, *J. Appl. Phys. Letters*, 49, 933 (1986).
- 46 - H. Zogg, S. Blunier, T. Hoshiro, C. Maissen, J. Masek, A. Tiawri, *IEEE Trans. Electron. Devices*, 38, 1110 (1991).
- 47 - C. Boschetti, P. Rappal, A. Ueta, I. Bandeira, *Infrared Phys.*, 34, 281 (1993).
- 48 - A. Ishizaka, K. Nakagama, Y. Shiraky, *Proc. 2nd. Intl. Symp. on MBE*, Tokyo (1982).
- 49 - J. Masek, C. Maissen, H. Zogg, W. Platz, H. Riedel, M. Koniger, A. Lambrecht, M. Tacke, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 288, 104 (1990).
- 50 - T. Hoshiro, C. Maissen, H. Zogg, J. Masek, S. Blunier, A. Tiawri, S. Teodoropol, W. Boren, *Infrared Phys.*, 32, 169 (1991).

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi o de fabricar dispositivos sensores para a faixa espectral do infravermelho termal ($5 \mu\text{m} < \lambda < 14 \mu\text{m}$), utilizando materiais semicondutores do grupo IV-VI.

Iniciou-se esta pesquisa crescendo lingotes de telureto de chumbo (PbTe) e de telureto de chumbo com estanho (PbSnTe) pelo método de Bridgman, para obtenção de lâminas monocristalinas orientadas na direção (100), de tal forma que pudessem ser utilizadas para a fabricação de detetores fotovoltaicos por difusão. Neste processo, foram encontradas dificuldades tanto quanto aos baixos valores das detetividades alcançadas ($D^* \leq 10^9 \text{ W}^{-1} \text{ cm Hz}^{1/2}$), como quanto a falta de homogeneidade dos cristais de PbSnTe, devido a segregação do estanho da fase sólida para a líquida durante o crescimento Bridgman.

Foi então construído um sistema de LPE para o crescimento de camadas epitaxiais, ao mesmo tempo que desenvolveu-se um método original para o crescimento de ligas ternárias que evitasse o afastamento, por processos convectivos, do estanho rejeitado na interface de crescimento. O novo método de crescimento de lingotes monocristalinos, denominado VMS vertical, foi bem sucedido e produziu cristais de PbSnTe com alta homogeneidade axial, que foram utilizados como substratos no sistema de LPE.

Com estas técnicas foi possível a produção de detetores fotovoltaicos de homo e heterojunção com boas detetividades ($D^* \geq 10^{10} \text{ W}^{-1} \text{ cm Hz}^{1/2}$) e lasers semicondutores de PbTe.

Visando a fabricação de redes com vários elementos sensores e a possibilidade de utilizar substratos de diferentes materiais, foram construídos dois sistemas de Hot Wall Epitaxy: HWE I, composto de dois reatores e pressão $\geq 10^{-6}$ torr, e HWE II, com dois reatores cada um provido de quatro zonas independentes de temperatura, duas células de efusão com capacidade de evaporar fluoretos até $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ e capaz de atingir uma pressão $\leq 10^{-8}$ torr.

Foram efetuados estudos sobre as propriedades das camadas epitaxiais crescidas por HWE em vários tipos de substratos, tais como KCl, BaF_2 , PbTe, PbSnTe e Si, que levaram a sistematização e melhor compreensão dos processos ocorridos na evaporação e crescimento de materiais congruentes do grupo IV-VI.

No que se refere ao comportamento dos dispositivos foi pesquisada a influência da largura da região gradativa do gap de heteroestruturas de PbTe/PbSnTe, visando o estudo da resposta espectral dos detetores. Foi confirmado que a barreira de potencial

existente na interface da heterojunção depende da largura de sua região gradativa, bem como da relação entre as concentrações de elétrons e buracos.

Com a utilização de substratos convencionais (PbTe, PbSnTe, KCl e BaF₂) foram crescidas camadas epitaxiais de boa qualidade com mobilidades da ordem de 50.000 cm²/V.s e FWHM com cerca de 60 arcsec. Foram fabricados detectores fotovoltaicos de homo e heteroestruturas com detetividades melhores do que os crescidos por LPE, bem como a técnica de HWE possibilitou a construção de redes com oito elementos sensores crescidos epitaxialmente sobre um mesmo substrato de PbTe.

A existência simultânea dos reatores de LPE e HWE permitiu também o estudo comparativo entre as duas técnicas, principalmente no que se refere a influência da temperatura do substrato na qualidade das camadas epitaxiais.

O sistema HWE II foi utilizado, principalmente, para o crescimento de camadas epitaxiais de PbTe e PbSnTe sobre substratos de silício (111), visando a fabricação de redes de detectores no infravermelho termal, integradas monoliticamente ao mesmo substrato que contenha a eletrônica associada necessária a seu funcionamento. Devido as grandes diferenças nas constantes de rede e coeficientes térmicos entre os dois materiais, é necessário a introdução de camadas intermediárias de fluoretos (CaF₂ e BaF₂) entre o Si e os IV-VI para a formação de uma estrutura gradativa que acomode estas diferenças. As camadas epitaxiais assim crescidas apresentaram mobilidades iguais as obtidas diretamente sobre PbTe ou BaF₂ e FWHM de cerca de 200 arcsec.

Com este método foram fabricadas, pela primeira vez, redes de detectores fotovoltaicos de PbTe baseados em junções p-n sobre o silício, os quais apresentaram detetividades apenas cinco vezes inferiores ao seu limite teórico.

APÊNDICE

FIGURAS DE MÉRITO DE DETETORES

Os detetores de radiação são, geralmente, caracterizados por três parâmetros básicos que são a potência mínima detectável, o intervalo espectral no qual o detetor responde e a sua velocidade de resposta.

A medida da potência mínima de radiação a que um detetor é sensível, também denominada de potência equivalente de ruído (noise equivalent power - NEP), envolve a medida do sinal do detetor quando exposto à radiação modulada de uma fonte de radiação calibrada e a medida do seu sinal de ruído, quando a fonte é bloqueada. As condições em que estas medidas são efetuadas levam em conta a temperatura da fonte de radiação, a frequência de modulação e a largura da faixa de frequência do sistema eletrônico de amplificação do sinal.

A temperatura da fonte é padronizada de acordo com o intervalo espectral em que o sensor deve responder. Para detetores sensíveis a comprimentos de onda maiores do que $2 \mu\text{m}$ é utilizado um corpo negro estabilizado numa temperatura de 500 K, cujo pico de radiância situa-se em torno de $5,8 \mu\text{m}$.

Como tanto o sinal como o ruído dependem da frequência, é necessário especificar a frequência de modulação e a largura de faixa passante do sistema de amplificação utilizados para a medida do NEP (W), o qual é dado por:

$$\text{NEP}(T, f, \Delta f) = \frac{HA}{V_S / V_N}$$

onde as quantidades T (K), f (Hz) e Δf (Hz) referem-se, respectivamente, a temperatura do corpo negro, a frequência de modulação do feixe de radiação e a largura da faixa do amplificador sintonizável utilizado na medida; H (W/cm^2) é a densidade de potência da radiação de corpo negro incidente no plano do detetor de área A (cm^2), e V_S e V_N (V) são as tensões de sinal e ruído, respectivamente.

Os mecanismos de ruído de um detetor quântico são, basicamente, quatro:

1) ruído de fundo, devido a flutuação estatísticas da taxa de fótons que chegam ao sensor, dado por:

$$V_{NB} = qR_0 \sin(\phi / 2) \cdot (2\tau Q_B \Delta f A)^{1/2}$$

onde R_0 é a resistência da junção, ϕ o ângulo de visada, η a eficiência quântica e Q_B o fluxo de fótons devido a radiação de fundo.

2) ruído Johnson ou térmico, causado pelo movimento aleatório dos portadores de carga existentes em todo o material resistivo:

$$V_{NJ} = (4k_B TR_0 \Delta f)^{1/2}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura de operação.

3) ruído de geração-recombinação, devido à flutuação na taxa em que os portadores são gerados e recombinados em materiais semicondutores, é proporcional às concentrações de elétrons e buracos e ao tempo de vida dos portadores.

4) ruído $1/f$, devido a barreiras de potencial existentes nos contatos elétricos pode, em alguns casos, ser proporcional a $1/f^{\beta}$.

Por conveniência, em vez de utilizar o NEP, que é tanto menor quanto mais eficiente for o detetor, usa-se o seu recíproco, denominado detetividade (W^{-1}):

$$D = \frac{1}{NEP} = \frac{V_S / V_N}{HA}$$

Para possibilitar a comparação entre os detetores de mesmo tipo, porém com diferentes áreas e diferentes amplificadores de medida, a detetividade D é normalizada para uma área de 1 cm^2 e para uma largura de faixa Δf de 1 Hz , resultando na detetividade normalizada D^* ($W^{-1} \text{ cmHz}^{1/2}$):

$$D^*(500K, 900Hz, 1Hz) = (A\Delta f)^{1/2} D = \left(\frac{\Delta f}{A} \right) \frac{V_S / V_N}{H}$$

onde, no caso de detetores para a região do infravermelho termal, utiliza-se o corpo negro a 500 K e a frequência de modulação em 900 Hz .

Outra figura de mérito utilizada para a caracterização de detetores é a responsividade, R (V/W), definida como a tensão do sinal dividida pela potência incidente, P , sobre o detetor:

$$R = V_S / P = V_S / HA$$

Até aqui, tanto os valores da detetividade, D^* , como da responsividade, R , foram definidos para toda a região espectral coberta pelo corpo negro. É muito útil o conhecimento destas grandezas para cada comprimento de onda particular e,

principalmente, para o comprimento de onda de pico, λ_p , do detetor, isto é, aquele onde sua resposta é máxima. A detetividade de pico, $D_{\lambda_p}^*$, é definida como:

$$D_{\lambda_p}^* (T, f, \Delta f) = C^{-1} D^* (T, f, \Delta f)$$

onde C é a razão entre a potência utilizada pelo detetor em λ_p e a potência total da radiação do corpo negro:

$$C = \int_0^{\infty} \frac{R_{\lambda}}{R_{\lambda_p}} \frac{H_{\lambda}}{H} d\lambda$$

onde $R_{\lambda} / R_{\lambda_p}$ representa a razão entre a resposta relativa em λ e a resposta relativa em λ_p , e H_{λ} e H são a densidade de potência espectral e a densidade de potência do corpo negro, respectivamente. Os valores calculados de C^{-1} são, para uma temperatura de corpo negro de 500 K e para os comprimentos de onda de pico do PbTe ($\lambda = 5.5 \mu\text{m}$) e do $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ ($\lambda = 11 \mu\text{m}$), de aproximadamente 5 e 2 respectivamente.

A resposta de um detetor quântico para radiação monocromática é proporcional a taxa de fótons absorvidos a qual, por sua vez, é diretamente proporcional ao comprimento de onda [$Q = (\lambda/hc)H$]. Devido a isto, sua resposta espectral ideal aumenta linearmente com λ até um certo valor λ_c , chamado de comprimento de onda de corte, que corresponde a energia do gap, E_g , do material semiconductor [$\lambda_c = hc/E_g$], além do qual o sinal cai abruptamente a zero. Sob condições reais esta queda brusca não ocorre (por exemplo, resolução limitada do monocromador, densidade de estados localizados muito próximos das bandas de valência ou condução), e adota-se para λ_c o valor do comprimento de onda onde o sinal cai a 50% do seu valor de pico.

As respostas espectrais em função do comprimento de onda, podem ser dadas com referência a detetividade normalizada, a responsividade ou ainda, relativamente ao sinal de um detetor padrão de resposta espectral conhecida.

O tempo de resposta dos detetores fotovoltaicos está relacionado com o tempo de vida dos portadores minoritários. Os dois principais métodos para sua medida são a determinação de seu tempo de subida quando excitado por um laser, ou através de medidas de responsividade a altas frequências de modulação. A relação entre a responsividade e a frequência de modulação da radiação incidente é dada por:

$$F = \frac{S_o}{(1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2)^{1/2}}$$

principalmente, para o comprimento de onda de pico, λ_p , do detector, isto é, aquele onde sua resposta é máxima. A detetividade de pico, $D_{\lambda_p}^*$, é definida como:

$$D_{\lambda_p}^* (T, f, \Delta f) = C^{-1} D^* (T, f, \Delta f)$$

onde C é a razão entre a potência utilizada pelo detector em λ_p e a potência total da radiação do corpo negro:

$$C = \int_0^{\infty} \frac{R_{\lambda}}{R_{\lambda_p}} \frac{H_{\lambda}}{H} d\lambda$$

onde $R_{\lambda} / R_{\lambda_p}$ representa a razão entre a resposta relativa em λ e a resposta relativa em λ_p , e H_{λ} e H são a densidade de potência espectral e a densidade de potência do corpo negro, respectivamente. Os valores calculados de C^{-1} são, para uma temperatura de corpo negro de 500 K e para os comprimentos de onda de pico do PbTe ($\lambda = 5.5 \mu\text{m}$) e do $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ ($\lambda = 11 \mu\text{m}$), de aproximadamente 5 e 2 respectivamente.

A resposta de um detector quântico para radiação monocromática é proporcional a taxa de fótons absorvidos a qual, por sua vez, é diretamente proporcional ao comprimento de onda [$Q = (\lambda/hc)H$]. Devido a isto, sua resposta espectral ideal aumenta linearmente com λ até um certo valor λ_c , chamado de comprimento de onda de corte, que corresponde a energia do gap, E_g , do material semiconductor [$\lambda_c = hc/E_g$], além do qual o sinal cai abruptamente a zero. Sob condições reais esta queda brusca não ocorre (por exemplo, resolução limitada do monocromador, densidade de estados localizados muito próximos das bandas de valência ou condução), e adota-se para λ_c o valor do comprimento de onda onde o sinal cai a 50% do seu valor de pico.

As respostas espectrais em função do comprimento de onda, podem ser dadas com referência a detetividade normalizada, a responsividade ou ainda, relativamente ao sinal de um detector padrão de resposta espectral conhecida.

O tempo de resposta dos detectores fotovoltaicos está relacionado com o tempo de vida dos portadores minoritários. Os dois principais métodos para sua medida são a determinação de seu tempo de subida quando excitado por um laser, ou através de medidas de responsividade a altas frequências de modulação. A relação entre a responsividade e a frequência de modulação da radiação incidente é dada por:

$$F = \frac{S_o}{(1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2)^{1/2}}$$

onde S_0 é a responsividade para a frequência zero, f é a frequência de modulação e τ o tempo de resposta do detetor.

Para baixas frequências, $f \ll 1/2\pi\tau$, a responsividade é independente de f , enquanto que para altas frequências, $f \gg 1/2\pi\tau$, a responsividade é inversamente proporcional a f . O tempo de resposta do detetor é obtido pela relação $f = 1/2\pi\tau$, onde $S = 0,71S_0$.