

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DE COMPOSTOS III-V  
POR EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO**

**Mônica Alonso Cotta**

**ORIENTADOR**

**Mauro Monteiro Garcia de Carvalho†**

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

BC 9111006

Campinas, SP

Setembro, 1991

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Mônica A. Cotta e aprovada pela comissão examinadora.

Campinas, 29/9/91

*Mauro M. G. de Carvalho*

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

A Douglas, pela presença constante;  
à minha mãe, .....  
e à memória de meu pai.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aqui a todos os que, direta ou indiretamente, ajudaram na realização deste trabalho. Em especial, ao Mauro, pela orientação (e idéias "brilhantes") e pela amizade; à Kimie, pela extrema competência e responsabilidade em seu trabalho; ao Alexandre (Xexé), pelo companheirismo dentro e fora do laboratório; ao Ayrton, não só pelos incontáveis espectros de fotoluminescência, mas pelo apoio e incentivo de todas as horas; ao Márcio, pelas discussões (não só de trabalho); ao Clóvis, pelos constantes quebra-galhos eletro-eletrônicos; ao Lino, pelo apoio técnico de última hora; ao Prof. Carlos Ribeiro pelas análises por microscopia eletrônica; a todos os colegas (funcionários e alunos) ligados ao LPD; ao Prof. Richard Landers pelas medidas Auger e ao Prof. Lisandro Cardoso e Silvano pelas medidas de raios-X; ao pessoal da CPG (Maria Ignez, Cidinha e Armando); às secretárias do DFA; ao pessoal da vidraria e da oficina de vácuo do IFGW; ao CNPq, pelo suporte financeiro, e à Telebrás, pelo suporte operacional, meu muito obrigada. Também meu agradecimento especial ao Douglas e a Célia, minha mãe, pelo amor e carinho, e *last but not the least*, a todos meus amigos (Angélica, Sônia, Gisele, Carlos, Chico, Doni, Bernardo, Miriam, Lygia, Sócrates,...) que aguentaram todas as crises (mau humor, desespero, etc.) de uma doutoranda (quase) sem reclamar.

## RESUMO

Apresentamos aqui um estudo do crescimento de alguns compostos semicondutores III-V por epitaxia química em vácuo (do inglês *Vacuum Chemical Epitaxy*, VCE). O sistema VCE foi projetado em 1981 pelo Dr. L. M. Fraas na Chevron mas poucos trabalhos foram realizados sobre as características do VCE, e em que diferem dos métodos de crescimentos tradicionais. Mostramos aqui que o VCE pode ser utilizado para heteroepitaxias de GaAs em substratos de Si, mesmo sem a possibilidade de análises *in situ* dada por outros sistemas. Mostramos também que, no VCE, a dopagem residual de carbono depende da fonte de organometálico com que se realiza o crescimento. Esta característica foi utilizada para a obtenção de camadas altamente dopadas de GaAlAs, adequadas para a obtenção de contatos ôhmicos. Realizamos também um estudo através de simulação Monte Carlo das condições de fluxo no VCE, e verificamos que o crescimento é geralmente realizado longe das condições ideais do sistema, que implicariam no regime molecular de escoamento. Mostramos também que os resultados da simulação podem explicar a dependência da taxa de crescimento com a pressão de trabalho no sistema.

## ABSTRACT

We present here a study on the growth of some III-V semiconductor compounds using Vacuum Chemical Epitaxy (VCE). The VCE system was designed by Dr. L. M. Fraas in 1981, while working in Chevron. Up to now, some few works have been published on VCE features, and on how they differ from traditional growth methods. We show here that VCE can be used for heteroepitaxy of GaAs on Si substrates, even without allowing *in situ* analysis, as other systems do. We also show that the residual carbon doping in VCE depends on the organometallic source chosen for the growth. This feature was utilized to obtain heavily doped GaAlAs layers, suitable for ohmic contacts fabrication. We have also performed a study, using Monte Carlo simulation, on VCE flow conditions; we have verified that the growth is usually carried out far from the ideal conditions, which should imply molecular flow. We also show here that the simulation results can explain the dependence of the growth rate on the system working pressure.

## ÍNDICE

### Capítulo 1 - Introdução

1.1 - O sistema VCE	1
---------------------	---

### Capítulo 2 - Crescimento e caracterização de GaAs/Si por VCE

2.1 - Introdução	7
2.2 - Crescimento	8
2.3 - Resultados e discussão	15
2.4 - Conclusões e comentários	32

### Capítulo 3 - Crescimento e caracterização de GaAlAs:C por VCE

3.1 - Introdução	33
3.2 - Crescimento	35
3.3 - Resultados e discussão	36
3.4 - Conclusões e comentários	51

### Capítulo 4 - Análise das condições de fluxo do sistema VCE

4.1 - Introdução	53
4.2 - Método	55
4.3 - Resultados ds simulação	63
4.4 - Resultados Experimentais	74
4.5 - Discussão	86
4.6 - Conclusões e comentários	93

<b>Capítulo 5 - Conclusões</b>	<b>94</b>
<b>Apêndice A:</b>	
<b>Método Monte Carlo de simulação de variáveis</b>	<b>97</b>
<b>Referências</b>	<b>101</b>

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

### 1.1 - O SISTEMA VCE

O processo de epitaxia química em vácuo (do inglês *Vacuum Chemical Epitaxy*, VCE) foi criado em 1981 por L.M.Fraas (Fraas, 1981), na tentativa de combinar vantagens e eliminar desvantagens dos dois métodos de crescimento por fase vapor mais utilizados naquela época: a epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) e a epitaxia por deposição química de vapores de organometálicos (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, MOCVD).

A idéia básica do sistema VCE é utilizar uma câmara de reação (CR) com paredes quentes, onde o substrato entra em contato com moléculas precursoras de elementos do grupo III (organometálicos, OM) e do grupo V (hidretos), numa atmosfera de alto vácuo. A fig.1.1 mostra um esquema do reator VCE existente no LPD-DFA-UNICAMP (Barreto *et al.*, 1987). A câmara de vácuo (CV), feita em aço inox, é bombeada por uma bomba turbomolecular, tipicamente até pressões da ordem de  $1-2 \cdot 10^{-7}$  Torr. Em seu interior, encontra-se a câmara de reação, feita em grafite, onde são injetados os hidretos e vapores de OM. O substrato é preso, utilizando cola com In ou pinças de W, a um porta-amostra de Mo que é encaixado no topo da CR. O substrato, face polida para baixo, é aquecido por radiação

através de uma resistência de grafite colocada pouco acima do porta-amostra. Dois termopares são utilizados para o controle da temperatura; o uso de um controlador proporcional-integral-diferencial garante uma variação de  $\pm 1^\circ\text{C}$  durante o crescimento. A atmosfera da câmara de vácuo pode ser monitorada antes e depois do crescimento através do analisador de gases residuais (RGA).

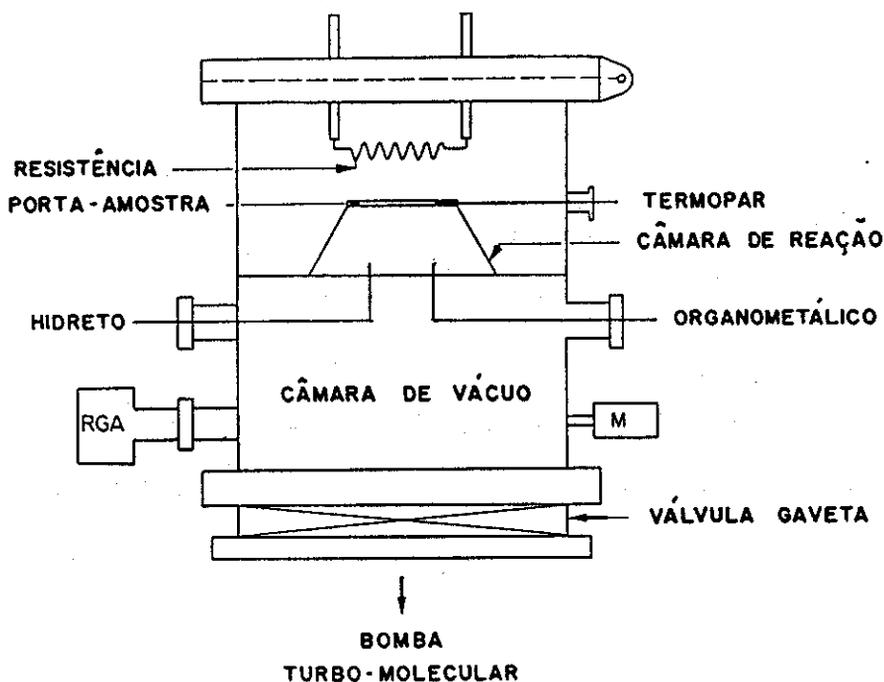


Fig. 1.1 - Esquema do reator VCE existente no LPD-DFA-UNICAMP (M = manômetro; RGA = analisador de gases residuais).

Hidretos e OM's são injetados na CR por orifícios no plano de entrada, e podem sair para a atmosfera da câmara de vácuo por outro orifício situado neste mesmo plano. O fluxo dos hidretos puros (sem mistura com  $\text{H}_2$ ) é controlado por

fluxômetros de massa. O fluxo de OM é estabelecido por diferença de pressão (não utilizamos gás de arraste na maioria dos casos), e o controle é feito mantendo-se constante a pressão diferencial ( $P_d$ ) entre os dois lados de uma constricção na linha de OM. Foi obtida experimentalmente uma relação linear entre a  $P_d$  e o fluxo de  $N_2$  associado a ela, ou seja, a condutância associada à constricção. Assumimos que o fluxo de OM é proporcional ao fluxo de  $N_2$ , a constante de proporcionalidade dependendo de constantes físicas do OM utilizado.

A pressão da ordem de  $10^{-9}$  Torr durante o crescimento por VCE garantiria um maior aproveitamento na utilização de moléculas de OM em relação ao MOCVD. O livre caminho médio a estas pressões permitiria que a maior parte destas moléculas passasse do plano de injeção dos gases ao porta-amostra. Por outro lado, as paredes quentes da CR facilitariam a pirólise dos hidretos, aumentando também a sua eficiência de utilização em relação ao MOCVD. A segurança proporcionada pelo alto vácuo e pela construção da câmara em aço inox também seriam vantagens do VCE sobre o MOCVD.

Em relação ao MBE, além do mais baixo custo, o VCE também apresentaria algumas vantagens. O controle do fluxo molecular de fontes líquidas ou sólidas é mais difícil do que o de fontes gasosas, pois a pressão de vapor do sólido ou líquido varia exponencialmente com a temperatura. Compostos contendo P não são, em geral, crescidos por MBE, devido à alta

pressão de vapor das várias espécies químicas de P. Além disso, o uso de fontes gasosas permite a mistura dos diferentes gases, resultando numa melhor uniformidade na composição dos compostos crescidos.

Todos estes fatores, bem como o relativamente baixo custo do sistema VCE (que foi utilizado inicialmente para o crescimento de células solares), tornam-no atrativo para o crescimento de dispositivos à base de compostos III-V. Contudo, poucos estudos foram realizados até hoje sobre as características do VCE, e em que diferem de outros métodos mais tradicionais. O Dr. Fraas (Fraas, 1981; Fraas *et al.*, 1984) mostrou bons resultados no crescimento epitaxial de GaAs, GaAsP, GaInAs e GaAsSb por VCE, porém não realizou um estudo sistemático do crescimento de nenhum dos compostos com que trabalhou (com sua saída da Chevron, o sistema foi desativado). Assim, mostramos aqui alguns dos resultados, por nós obtidos, referentes ao crescimento de diversos materiais semicondutores do grupo III-V utilizando o sistema VCE (de Carvalho *et al.*, 1989, 1990 e 1991; Cotta *et al.*, 1990; Cotta & de Carvalho, 1991; Pudensi *et al.*, 1991; Camilo Jr. *et al.*, 1991; Morelhão *et al.*, 1990). No capítulo 2, apresentamos o estudo da heteroepitaxia de camadas de GaAs em substratos de Si. As dificuldades envolvidas neste tipo de crescimento permitem uma avaliação da capacidade do VCE em trabalhar com sistemas mais complexos. Por outro lado, no capítulo 3, mostramos uma característica dos crescimentos por VCE, que é a

dependência da dopagem residual de carbono com a fonte OM utilizada, verificada no crescimento de camadas de  $Ga_{1-x}Al_xAs$ . Esta característica foi também observada em outros sistemas de epitaxia, e pode ser usada com vantagem para a obtenção de camadas altamente dopadas, apropriadas para a formação de contatos ôhmicos, entre outras aplicações. Os resultados mostrados nestes dois capítulos foram obtidos analisando os dados obtidos através de diversos métodos de caracterização elétrica, ótica e estrutural, tais como: medidas de efeito Hall e capacitância vs. voltagem (CxV), fotoluminescência (PL), espectroscopias Auger e por análise de íons secundários (*Secondary Ion Mass Spectrometry*, SIMS), e difração de raios-X. Estas técnicas de caracterização são, em geral, muito utilizadas e estão amplamente descritas na literatura (Barreto, 1991; Camilo Jr., 1990; Bernussi *et al.*, 1988; M.Razeghi, 1985).

Apesar dos bons resultados obtidos com o VCE, e mesmo com o aparecimento de sistemas semelhantes (Ozasa *et al.*, 1988), existem atualmente apenas três sistemas VCE em operação. Além do nosso, existe um no Centro de Alta Tecnologia da Boeing, do Dr.Fraas (Fraas *et al.*, 1990), e outro na Universidade de Lund (Suécia) (Jönsson *et al.*, 1990). Acreditamos que um dos motivos para este número reduzido de sistemas VCE em operação tenha sido o surgimento e a grande aceitação de sistemas mais similares ao MBE, porém incorporando o uso de fontes gasosas como no MOCVD. Estes

processos envolvem a substituição das fontes sólidas do MBE convencional por hidretos (*Gas Source Molecular Beam Epitaxy*, GSMBE) (Panish & Temkin, 1989), ou por compostos OM (*Metalorganic Molecular Beam Epitaxy*, MOMBE) (Kobayashi et al., 1987b; Ritter, 1990) ou por ambos (*Chemical Beam Epitaxy*, CBE) (Tsang, 1984). Todos estes métodos utilizam feixes moleculares, ou seja, as espécies gasosas se movem da fonte ao substrato sob o regime de escoamento molecular. Já no caso do VCE, a pressão de trabalho da ordem de  $10^{-9}$  Torr e as dimensões da câmara de reação colocam o escoamento, muito provavelmente, no regime intermediário (entre molecular e viscoso). Assim, dependendo dos fluxos utilizados para o crescimento, podemos nos aproximar ou distanciar do regime molecular, considerado por Fraas na concepção do sistema (Fraas, 1981; L.M.Fraas et al., 1986). Este aspecto do comportamento do VCE é analisado no capítulo 4, através da simulação das condições de fluxo neste sistema utilizando método Monte Carlo. O capítulo 5 mostra nossas conclusões e comentários sobre a utilização e viabilidade deste sistema, baseados na experiência adquirida ao longo de quatro anos de trabalho.

## CAPÍTULO 2: CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE GaAs/Si POR VCE

### 2.1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve um crescente interesse pela epitaxia de GaAs em substratos de Si. Este tipo de heteroepitaxia permite a combinação de circuitos de GaAs com circuitos de Si, de maior densidade de integração. Existem também outras vantagens no uso de substratos de Si: *wafers* de maior diâmetro, de menor custo e mecanicamente mais resistentes que os de GaAs. Além disso, o Si possui maior condutividade térmica que o GaAs (um fator de 4 no intervalo de temperatura de interesse para a maioria dos dispositivos), o que permite trabalhar com uma maior dissipação de potência. Finalmente, outros compostos semicondutores podem ser crescidos em substratos de Si, usando a camada de GaAs como *buffer*.

Apesar destas vantagens, o crescimento de GaAs/Si apresenta sérios problemas:

- a diferença nos parâmetros de rede de GaAs e Si ( $\approx 4\%$ ), o que implica em altas densidades de deslocamentos;
- a diferença nos coeficientes de expansão térmica, que é muito importante quando se considera que o crescimento é realizado a altas temperaturas (500-700°C);
- envolve o crescimento de um semicondutor polar sobre um

não-polar, o que pode dar origem a domínios de antifase (APD). Semicondutores não-polares, como é o caso do Si, se constituem de um só átomo, ocupando as duas sub-redes da estrutura diamante. Semicondutores polares, como no caso do GaAs, consistem em dois (ou mais) átomos, ocupando sub-redes diferentes. Os domínios de antifase são defeitos estruturais onde os átomos constituintes do cristal ocupam sub-redes erradas. No caso da epitaxia de GaAs/Si (100), os átomos de Ga e As não "distinguem" os sítios do plano (100) - não há sítios de nucleação preferencial para o Ga e o As, como no caso homoepitaxial. Além disso, o Si se liga igualmente bem a Ga e As.

Com o sistema VCE que operava na Chevron, foram realizados poucos trabalhos visando estudar as características deste sistema. Em particular, com relação a heteroepitaxia em substratos de Si, Fraas e seus colaboradores não obtiveram sucesso (Fraas, 1986). Assim, resolvemos estudar o crescimento de GaAs em substratos de Si não só devido às vantagens descritas acima, mas ao fato do GaAs/Si ter sido estudado por várias técnicas epitaxiais nos últimos anos. Isto nos permitiu comparar estes resultados com os obtidos com o VCE e, assim, avaliar a *performance* do VCE trabalhando com sistemas mais complexos.

## 2.2 - CRESCIMENTO

Na literatura existente na época em que foram realizados os crescimentos por VCE (1989), vários métodos foram empregados na tentativa de reduzir o aparecimento de domínios de antifase. Alguns autores (Aspnes & Ihm, 1986 e 1987) estudaram o efeito da existência de degraus na superfície do Si. Em substratos cortados ligeiramente desorientados, existem degraus de altura igual a uma ou duas monocamadas atômicas. Os degraus com altura de uma monocamada não são muito estáveis, e podem ser induzidos a se rearranjar como degraus de duas monocamadas através de tratamento térmico (Pukite & Cohen, 1987). Existem evidências de que a ausência de degraus com uma monocamada de altura está relacionada com a ausência de domínios de antifase (Fischer *et al.*, 1986; Alerhand *et al.*, 1989). Foram também usadas pré-camadas, crescidas de forma a favorecer a ligação preferencial de um tipo de átomo com a superfície do Si (saturando as ligações superficiais com o átomo escolhido), para depois começar o crescimento propriamente dito (Masselink *et al.*, 1984; Bringans *et al.*, 1988).

Deste modo, optamos por utilizar substratos de Si:B (100) cortados com desorientação de  $4^\circ$  na direção [011], com baixo nível de dopagem ( $p \approx 10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), produzidos pela Heliodinâmica. Outro ponto que merece grande atenção é a limpeza da superfície do substrato, que pode afetar o crescimento epitaxial tanto pela interferência com o processo de nucleação inicial do substrato quanto pela contaminação da

camada propriamente dita.

A superfície do Si oxida facilmente, mas o óxido pode ser removido por meio de tratamento térmico a altas temperaturas ( $\approx 800-1000^{\circ}\text{C}$ ). No entanto, o carbono residual forma SiC na superfície do Si, com energia de ligação alta o suficiente para tornar muito difícil sua remoção por tratamento térmico. Assim, o procedimento de limpeza consiste basicamente em formar uma camada de óxido na superfície do Si, de tal forma que carbono e outros elementos fiquem "enterrados" nesse óxido, que é então removido. Para proteger a superfície limpa do Si de outras contaminações, uma camada fina de óxido é formada, por exemplo, por exposição à água DI 18 M $\Omega$ .

Vários procedimentos de limpeza são descritos na literatura (Ishizaka & Shiraki, 1986; Uppal & Kroemer, 1985; Woolf *et al.*, 1990). No nosso caso, o processo que permitiu a obtenção de camadas de GaAs com boa morfologia (espelhadas) é descrito a seguir:

- tricloroetileno quente (5 min)
- tricloroetileno quente (5 min)
- acetona quente (5 min)
- acetona quente (5 min)
- isopropanol
- água DI 18 M $\Omega$  (corrente) - 1 min
- secagem - N<sub>2</sub>

- $H_2SO_4$  :  $H_2O$  (2:1) - 110-120°C - 5 min
  - $H_2SO_4$  :  $H_2O$  - 5 min
  - água DI 18 MΩ (corrente) - 5 min
  - HF :  $H_2O$  (1:1) - 2 min + remoção do óxido
  - água DI 18 MΩ (corrente) - 5 min
  - água DI 18 MΩ - 100°C - 1 min
  - água DI 18 MΩ (corrente) - 5 min
- } oxidação
- } formação de camada fina de óxido para proteção da superf.

Este procedimento nos foi sugerido pelo Prof. Saito do LSI-USP. Algumas camadas de GaAs/Si com boa cristalinidade já tinham sido obtidas com essa limpeza no nosso sistema VCE, em algumas tentativas preliminares. O motivo deste ser o único procedimento de limpeza que permitiu a obtenção de boas camadas epitaxiais será discutido mais adiante.

Depois de submetido ao processo de limpeza, o cristal era montado no porta-amostra de Mo, preso por pinças, e imediatamente carregado no reator VCE. Este era então bombeado até que a pressão na câmara de vácuo atingisse  $1-2 \cdot 10^{-7}$  Torr, pressão inicial para o crescimento. O primeiro passo consistia no tratamento térmico do substrato de Si (900°C, por 40 min, em atmosfera de  $AsH_3$ ). Este tratamento tinha dupla função: além de remover a camada de óxido intencionalmente formada na superfície do cristal, também favorecia a formação de degraus com altura de duas monocamadas na superfície do Si, importantes para evitar os domínios de antifase.

O método de crescimento utilizado é chamado de "dois estágios" (Akiyama *et al.*, 1984): uma fina camada *buffer* de GaAs é crescida a baixa temperatura ( $\approx 400-450^\circ\text{C}$ ) no substrato de Si; a seguir, então, realiza-se a homoepitaxia de GaAs na camada *buffer* de GaAs, nas condições usualmente utilizadas para este tipo de crescimento. As baixas temperaturas usadas para o crescimento da camada *buffer* favorecem a ligação As-Si, e, conseqüentemente, diminuem a probabilidade da formação de APD's (Fang *et al.*, 1990).

A tabela 2.I mostra as condições de crescimento de algumas amostras de GaAs/Si. Arsina ( $\text{AsH}_3$ ) e tri-etil-gálio (TEG -  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ ) foram utilizados como fonte de As e Ga, respectivamente. Na tabela 2.I estão identificados também os tratamentos térmicos da superfície do Si e os utilizados nas camadas de GaAs/GaAs *buffer*. As condições de crescimento da camada *buffer* são as mesmas em todas as amostras (fluxo de  $\text{AsH}_3 = 8$  sccm,  $P_d(\text{TEG}) = 0.3$  Torr e  $T_g = 450^\circ\text{C}$ , com *annealing* subsequente a  $700^\circ\text{C}$ , sob fluxo de  $\text{AsH}_3$ ). Todas as amostras foram limpas com reagentes grau eletrônico, exceto a #47.

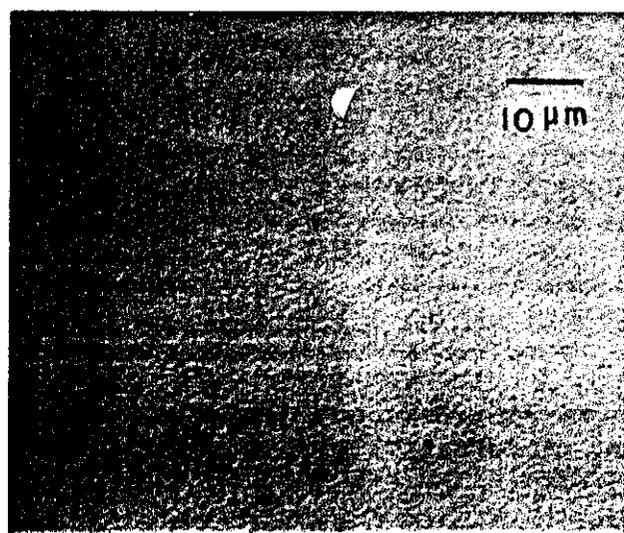
A fig.2.1 mostra a morfologia típica das camadas crescidas por VCE. Apesar da ligeira rugosidade superficial, poucas estruturas são observáveis por microscopia ótica Nomarski, principalmente na camada *buffer*.

TABELA 2.I - Condições de crescimento das camadas de GaAs crescidas sobre a camada *buffer* descrita acima. A amostra #59 consiste somente na camada *buffer*, sem o *annealing* subsequente.

AMOSTRA #	TRATAMENTO A 900 °C	GaAs/GaAs buffer				Annealing		
		Fl. AsH <sub>3</sub> (sccm) <sup>a</sup>	P <sub>d</sub> (TEG) (Torr)	T <sub>g</sub> (°C)	h (μm)	T (°C)	Δt (min)	Fl. AsH <sub>3</sub> (sccm) <sup>a</sup>
47	X	15	0.4	680	1.2	-	-	-
57	X	15	0.4	680	1.2	-	-	-
59	X	-	-	-	0.05	-	-	-
61	X	15	0.4	680	1.2	800	5	20
64	X	15	0.4	680	1.2	700	5	15
65	X	15	0.4	680	0.6	700	5	15
					0.6	700	5	15
66	X	15	0.4	680	2.8	-	-	-
68	-	15	0.4	680	1.2	-	-	-
71	X	15	0.3	700	0.6	-	-	-
72	X	15	0.3	700	1.2	-	-	-
73	X	15	0.3	700	1.8	-	-	-



(a)



(b)

Fig. 2.1 - Fotografia Nomarski da superfície do GaAs/Si: (a) camada *buffer*; (b) camada com 1.2 μm de espessura.

Os crescimentos foram realizados simultaneamente em substratos de Si e GaAs, sendo que a camada crescida neste último sofreu ataque químico para revelação da junção e medida da espessura. Esta medida também foi feita diretamente em algumas amostras de GaAs/Si através da abertura de canais (*stripes*) por ataque químico. A solução utilizada ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ , 8:1:1) ataca rapidamente o GaAs, e não produz efeito visível no substrato de Si. A medida da altura do degrau assim formado foi feita por microscopia de interferência. Os valores obtidos foram comparados com os resultados das camadas homoepitaxiais e estão em boa concordância: a diferença é menor que  $0.1 \mu\text{m}$ , que é o erro estimado para as medidas feitas com o microscópio ótico. Isto era esperado, pois, uma vez formada a camada *buffer* e coberta toda a superfície do substrato de Si, temos uma homoepitaxia de GaAs/GaAs.

A espessura da camada *buffer* foi medida através de microscopia de interferência na amostra #59; o valor obtido foi de  $500 \pm 30 \text{ \AA}$ . Assim, a diferença que poderia surgir entre as espessuras das camadas crescidas em substratos de Si e de GaAs (devido à possível diferença na taxa de crescimento da camada *buffer* nestes dois casos), estaria dentro do erro para a medida no microscópio ótico. As espessuras das camadas de GaAs/Si mostradas na tabela 2.I foram obtidas por estes métodos.

## 2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Propriedades Estruturais

Camadas epitaxiais crescidas num substrato com parâmetro de rede e/ou coeficiente de expansão térmica diferentes do da camada podem estar sob tensão mecânica. Se a energia acumulada exceder um certo valor crítico, a tensão é relaxada sob a forma de deslocações geradas na camada epitaxial. No caso do GaAs/Si, o estágio inicial do crescimento consiste na formação de ilhas (crescimento tri-dimensional) de GaAs na superfície de Si, cuja coalescência depende principalmente da temperatura utilizada (Biegelsen *et al.*, 1987). As deslocações são geradas perto das bordas destas ilhas e podem se propagar para o *bulk* de GaAs durante o crescimento subsequente após a coalescência das ilhas (Tsai & Matyi, 1989).

Assim, torna-se necessário em primeiro lugar analisar o grau de cristalinidade e a densidade de defeitos das amostras de GaAs/Si crescidas por VCE. Para isso, utilizamos ataques químicos e medidas de difração de Raios-X por duplo cristal.

O método de ataque químico utilizado para analisar as camadas a nível estrutural foi o de KOH fundido, que é o mais utilizado para camadas de GaAs/Si. A estimativa da densidade de deslocações em amostras de GaAs/Si por ataque

químico é muito controversa (Stirland, 1988), mas para efeito de comparação com outras técnicas, escolhemos o método mais utilizado na literatura. Contudo, é necessário ter em mente que ataques químicos deste tipo fornecem um limite inferior para o número de deslocações presentes no cristal, em relação ao número obtido através de microscopia eletrônica de transmissão (Shimizu *et al.*, 1988)

O ataque das camadas de GaAs/Si foi realizado com KOH a 300°C, por 2 min. (Nishioka *et al.*, 1987). A fig.2.2 mostra a superfície atacada da amostra #57, onde podem ser observadas estruturas bem definidas. O resultado mais importante desta medida é que os *pits* estão alinhados na mesma direção, o que indica a ausência de APD's de grandes dimensões (Mizuguchi *et al.*, 1986). A densidade de deslocações das amostras (EPD - *Etch Pit Density*) atacadas, considerando-se também os *pits* pequenos que aparecem ao lado de estruturas mais bem definidas, está no intervalo  $7 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . As amostras mais espessas apresentam menores valores de EPD, indicando uma melhor qualidade cristalina nesses casos. Os valores de EPD de nossas amostras estão dentro do intervalo reportado na literatura, para amostras de GaAs/Si crescidas pelo método de dois estágios (Tachikawa & Mori, 1990; Stirland, 1988).

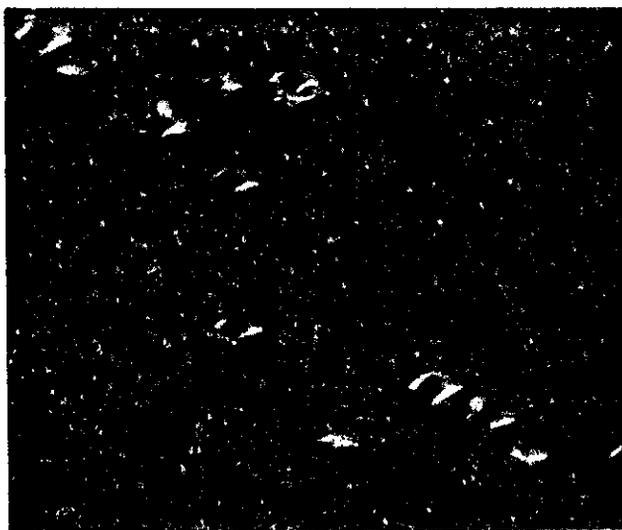


Fig. 2.2 - Fotografia Nomarski da superfície da mesma amostra mostrada na fig. 1b, após ataque com KOH fundido (300°C, 2 min.)

As tensões e deslocações presentes nas amostras de GaAs/Si causam desvios da perfeita cristalinidade e, conseqüentemente, provocam alargamento no padrão de difração de Raios-X. Foram feitas medidas da largura a meia altura ( $\delta$ ) das reflexões (400) do GaAs, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha_1$ . A tabela 2.II mostra os valores da largura a meia altura  $\delta$  e da densidade de deslocações  $N_d$  para as amostras da tabela 2.I. A densidade de deslocações foi calculada utilizando-se a expressão (2.1) a seguir (Gay *et al.*, 1953):

$$N_d = \frac{\delta^2}{9b^2} \quad (2.1)$$

onde  $N_d$  é a densidade de deslocações,  $\delta$  a largura a meia

altura do pico de difração de raios-X (radianos), e  $b$  é o comprimento do vetor de Burgers das deslocações. Consideramos o vetor de Burgers para deslocações do tipo  $60^\circ$  - a mais frequente em semicondutores III-V,  $b = \sqrt{2}a_0$ , onde  $a_0$  é o parâmetro de rede do GaAs (Chand *et al.*, 1987). Esta expressão dá um limite superior para a densidade de deslocações presente no material; os valores de  $N_d$  dados na tabela 2.II são cerca de dez vezes maiores que os valores de EPD obtidos por ataque químico com KOH fundido. As amostras de GaAs/Si possuem, então, valores de  $N_d$  entre os limites dados por estas duas medidas.

TABELA 2.II - Espessura, largura a meia altura  $\delta$  do padrão de difração de raios-X, e densidade de deslocações  $N_d$  calculada para as amostras da Tabela 2.I.

AMOSTRA #	espessura ( $\mu\text{m}$ )	$\delta$ (seg. arco)	$N_d$ ( $10^9 \text{ cm}^{-2}$ )
47	1.2	715	2.1
57	1.2	600	1.4
61	1.2	580	1.3
64	1.2	580	1.3
65	1.2	470	0.91
66	2.8	460	0.87
68	1.2	805	2.6
71	0.6	600	1.4
72	1.2	470	0.91
73	1.8	415	0.71

Podemos observar que a principal variação no valor de  $\delta$  das amostras ocorre com a variação da espessura das camadas. Este tipo de comportamento foi observado por vários

autores (Stolz *et al.*, 1988; Pearton *et al.*, 1988), apesar do valor exato de  $\delta$  para uma dada espessura depender das condições de crescimento empregadas para cada conjunto de amostras (como observado nas amostras #57 e 72). A razão para a diminuição do valor de  $\delta$  com o aumento da espessura das camadas é que a densidade de deslocamentos é máxima na heterointerface, diminuindo com o aumento da espessura. Isto provoca a redução de  $\delta$ . Os valores de  $\delta$  das nossas camadas *as-grown* (ou seja, sem tratamentos térmicos subsequentes) mais espessas concordam com os da literatura (Woolf *et al.*, 1990; Chand *et al.*, 1987).

Um outro ponto que chama a atenção é a influência da limpeza do substrato na qualidade cristalina das camadas. As amostras #47 e 57 foram crescidas exatamente nas mesmas condições. A única diferença foi nos reagentes utilizados para a limpeza dos dois substratos: enquanto a #47 foi limpa com produtos p.a., para a #57 foram utilizados produtos grau eletrônico. Esta última apresenta  $\delta \approx 20\%$  menor que a amostra #47, uma indicação da menor contaminação da superfície quando produtos de limpeza mais puros são usados.

Um outro fator que, como este, poderia causar diferenças entre as qualidades de duas camadas crescidas nas mesmas condições é a pressão parcial de  $H_2O$  na câmara de crescimento. Freundlich e seus colaboradores (Freundlich *et al.*, 1987) mostraram que a epitaxia de GaAs/Si por MOCVD é extremamente sensível ao conteúdo residual de vapor de água na

atmosfera do reator. Neste trabalho, camadas de GaAs/Si de alta qualidade só foram conseguidas para níveis higrométricos no reator menores que 0.5 ppm. No caso do sistema VCE, a pressão parcial de  $H_2O$  no reator pode ser monitorada antes do crescimento através do espectrômetro de massa colocado na câmara de vácuo. A variação na pressão parcial do vapor de água de um crescimento para o outro, que chegou a diferenças de 50%, não pode ser correlacionada com a variação de  $\delta$ , indicando que a influência da contaminação resultante da limpeza inadequada do substrato era mais importante neste caso. Para avaliar a influência do óxido de Si na interface GaAs-Si nos valores de  $\delta$ , notamos que a amostra #68 da tabela 2.II teve limpeza e crescimentos realizados nas mesmas condições da amostra #57, porém sem o tratamento térmico inicial a  $900^\circ C$ . O valor de  $\delta$  para esta amostra foi  $\approx 30\%$  superior que a de #57, e apenas 12% superior a de #47, cuja limpeza foi feita com produtos p.a.. Estas diferenças não são muito grandes; isto indica que a eficácia do tratamento a  $900^\circ C$  depende muito da qualidade da limpeza do substrato.

Uma evidência da existência do óxido superficial pode ser dada pela análise Auger de uma camada *buffer* de GaAs/Si (espessura  $\approx 500 \text{ \AA}$ ), onde se pode observar o sinal do oxigênio na região da heterointerface (fig. 2.3). Isto indica, sem nenhuma dúvida, que a qualidade de nossas amostras está limitada pela limpeza do substrato de Si.

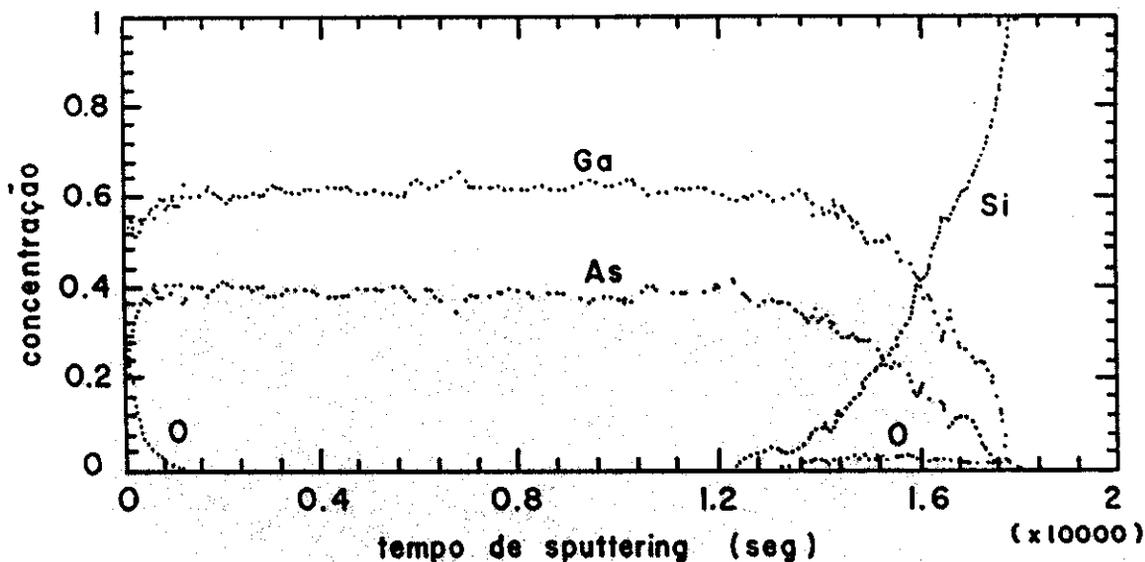


Fig. 2.3 - Espectro Auger da amostra #59 (camada *buffer*) de GaAs/Si.

Observamos também que as superfícies das últimas amostras crescidas vinham apresentando um aspecto mais leitoso, embora a superfície continuasse aproximadamente homogênea como um todo. Isto nos levou a pensar na hipótese de degradação do HF: com o passar do tempo, o HF perderia gradativamente a capacidade de remoção do óxido superficial. Para avaliar este efeito, realizamos o crescimento #72 com dois substratos de Si, limpos simultaneamente de acordo com o processo descrito anteriormente, porém um deles limpo com HF p.a. recém-aberto e o outro com o HF grau eletrônico que vínhamos utilizando há cerca de um mês e meio. A superfície da camada crescida neste último substrato ficou opaca e manchada, enquanto a superfície da camada crescida no substrato limpo com HF p.a. ficou espelhada, como pode ser visto na fig. 2.4.

O resultado apresentado na tabela 2.II corresponde a amostra cujo substrato foi limpo com o HF p.a.. Posteriormente, observamos o mesmo problema na limpeza de substratos de GaSb, aqui no LPD.

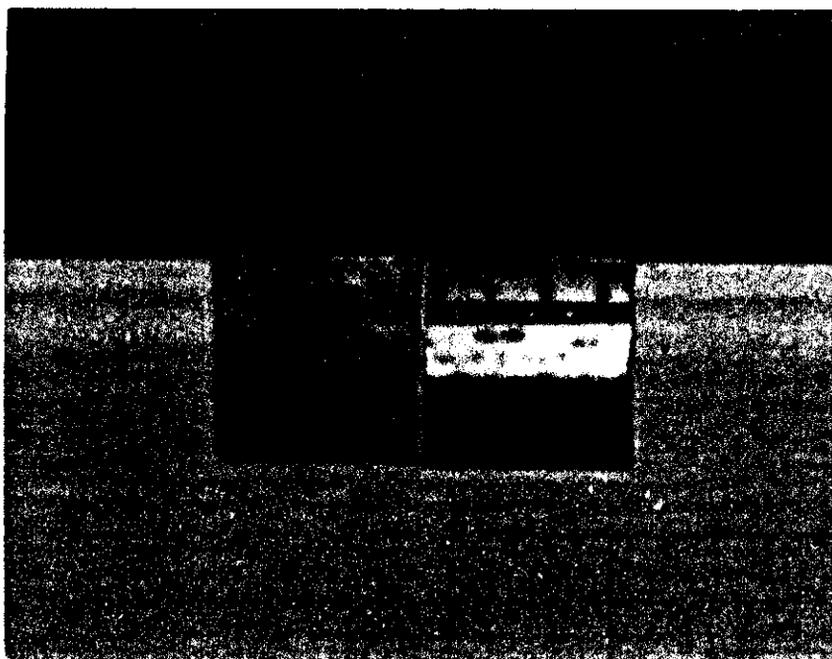


Fig. 2.4 - Morfologia de camadas de GaAs crescidas simultaneamente em substratos de Si limpos com HF grau eletrônico em uso há  $\approx$  um mês e meio (esquerda) e HF p.a. recém-aberto (direita).

Acreditamos que a qualidade e tempo de uso do HF pode ter influenciado nossas tentativas iniciais de testar outros processos de limpeza. Por exemplo, o método de Ishizaka (Ishizaka & Shiraki, 1986), que é muito utilizado na literatura, não apresentou bons resultados no nosso caso. Este método consiste num procedimento mais demorado, com as etapas de oxidação/desoxidação sendo repetidas várias vezes, mas utilizando uma solução de HF : H<sub>2</sub>O mais diluída que no nosso

caso, e com o ataque sendo realizado por um tempo mais curto.

Voltando às tabelas 2.I e 2.II, podemos ainda observar o efeito do *annealing in situ* nos valores de  $\delta$ . Apesar de não haver diferença mensurável entre os valores de  $\delta$  para as amostras tratadas a 700°C (#64) e 800°C (#61), vemos uma redução apreciável de  $\delta$  para a amostra tratada por duas vezes a 700°C (#65). Mesmo a esta temperatura baixa, a redução é significativa, e a camada de 1.2  $\mu\text{m}$  da amostra #65 apresenta aproximadamente o mesmo valor de  $\delta$  que a #66, que tem espessura maior (2.8  $\mu\text{m}$ ). Isto é de certa forma esperado, pois o tratamento térmico na metade do crescimento melhora a qualidade da camada para o crescimento subsequente (Tachikawa & Mori, 1990).

Esses resultados podem ser explicados através de um modelo simples, considerando a aniquilação e coalescência das deslocamentos, causadas pelo seu movimento sob tensão térmica durante o *annealing* (Yamaguchi et al., 1988). A importância do *annealing* a altas temperaturas na melhoria da qualidade cristalina de amostras de GaAs/Si fica evidente com resultados como os de Chand (Chand et al., 1990). Estes autores conseguiram um dos menores valores de  $\delta$  (135 segundos de arco) já publicados utilizando conjuntamente o *annealing in situ* e o pós-crescimento, a temperatura mais alta.

### Propriedades Elétrica e Ótica

As camadas de GaAs/Si crescidas por VCE foram

caracterizadas por medidas de CxV eletroquímico (Polaron), efeito Hall e fotoluminescência (PL) a 2K.

Todas as amostras apresentaram condução por buracos (tipo p), assim como as amostras homoepitaxiais crescidas simultaneamente. Contudo, apesar da boa qualidade elétrica destas últimas, verificada por efeito Hall ( $p \approx 3.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu \approx 250-370 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  para medidas a 300K), as amostras de GaAs/Si mostraram-se muito resistivas. Não conseguimos obter bons contatos ôhmicos para a medida Hall. Contudo, o perfil de portadores pode ser medido através do Polaron. A fig. 2.5a mostra o perfil típico das amostras de GaAs/Si. Podemos observar que a concentração de portadores é mais baixa na região mais próxima à superfície, aumentando gradativamente em direção à heterointerface. Em amostras cujo substrato foi limpo com produtos p.a., observamos uma região de  $0.3 \mu\text{m}$  altamente dopada, próxima à heterointerface (fig. 2.5b).

A concentração de portadores p das amostras de GaAs/Si obtida pelo Polaron é da mesma ordem das amostras homoepitaxiais crescidas simultaneamente. A alta resistividade poderia então ser explicada por mecanismos de compensação (difusão de Si a partir do substrato, entrando como doador), ou pela alta densidade de defeitos nestas camadas. As deslocações tipo  $60^\circ$  implicam na existência de ligações não-saturadas (*dangling bonds*) nas camadas, que podem ter papel eletricamente ativo (Rhodes, 1964). Além disso, a existência de micro-domínios de antifase nas nossas amostras

não está descartada. Estes defeitos também são eletricamente ativos, pois nas suas fronteiras existem ligações Ga-Ga ou As-As com distribuição de carga diferente do resto da rede.

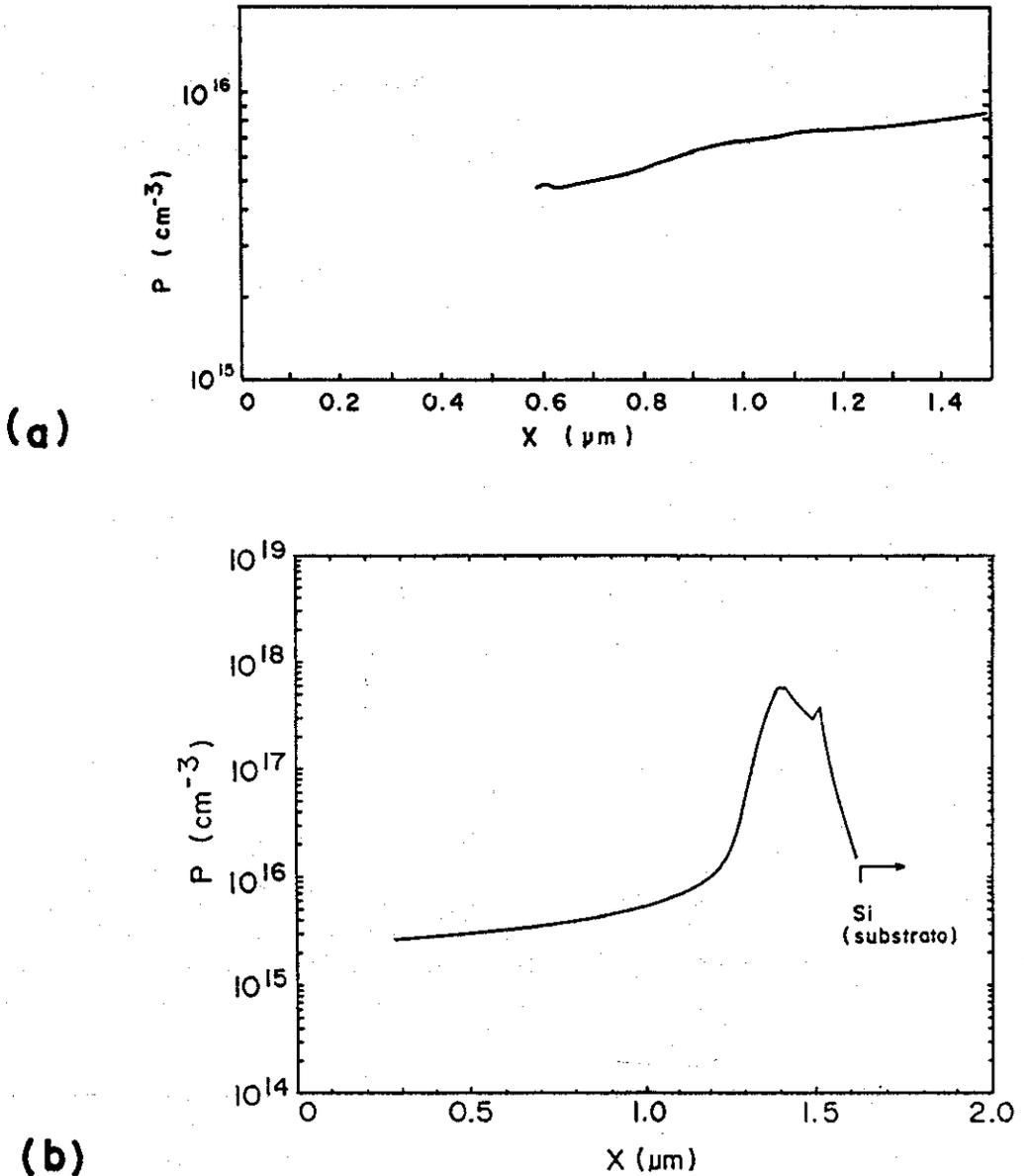


Fig. 2.5 - Perfil da concentração de portadores  $p$  em função da profundidade  $X$  em camadas de GaAs/Si crescidas em substratos limpos com produtos grau eletrônico (a) e p.a. (b).

A difusão de Si do substrato para a camada, como dopante n, não deveria ter efeitos significativos, a julgar pelo perfil de portadores da fig.5a, onde a concentração sobe lentamente à medida em que nos aproximamos da heterointerface. A análise por espectrometria de massa por íons secundários (SIMS) da amostra #71 mostra que a concentração do Si difundido é alta ( $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) na região de  $0.3 \mu\text{m}$  mais próxima à interface, caindo rapidamente depois disso abaixo do limite de detecção desta técnica ( $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  no GaAs). Contudo, como a medida foi feita usando íons primários de oxigênio, não pudemos verificar a concentração de carbono e de oxigênio, que também devem ser altas na região mais próxima a interface, devido aos problemas com a limpeza. Assim, a difusão de Si ocorre numa região com maior concentração de dopantes e maior densidade de deslocações. É provável então que, por causa disto, não possamos observar um comportamento elétrico proporcional à [Si] medida por SIMS. Além disso, aparentemente, o Si não entra como aceitador, pois não observamos sinal de PL em 1.460 eV, como discutido mais adiante.

Realizamos, também, difusão de S em camadas de GaAs/Si por processamento térmico rápido (RTP - *Rapid Thermal Processing*). Esta técnica permite obter altas concentrações do dopante ( $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) em regiões de, no máximo,  $0.5 \mu\text{m}$  a partir da superfície. A concentração e mobilidade dos elétrons nessa

região, medida por efeito Hall, são basicamente as mesmas que as de substratos de GaAs processados simultaneamente com as amostras de GaAs/Si. Convém ressaltar, porém, que o tratamento térmico por RTP que proporciona a difusão (860 °C, por 90 seg.) também provocou uma melhora significativa da qualidade cristalina das amostras processadas. No caso da amostra #66, a largura a meia altura  $\delta$  foi reduzida de 460 para 250 segundos de arco. Estes resultados nos levam a crer que a limitação da qualidade elétrica nas nossas camadas tipo p é dada principalmente pelas altas densidades de deslocções presentes. Os defeitos afetam mais intensamente a qualidade elétrica de camadas tipo p, devido à baixa mobilidade dos buracos.

A fig. 2.6 mostra o espectro PL típico de amostras de GaAs/Si, com quatro picos, e também o da amostra homoepitaxial de GaAs/GaAs crescida simultaneamente. O pico A corresponde a uma transição envolvendo um elétron da banda de condução e um buraco pesado, possivelmente um exciton ligado a uma impureza rasa. O ombro de mais alta energia, relacionado com a transição envolvendo o buraco leve, não é observado em nenhuma de nossas amostras, tanto devido à baixa eficiência de recombinação radiativa, quanto à baixa densidade de excitação utilizada, da ordem de alguns  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Stolz e seus colaboradores (Stolz et al., 1988), que realizaram uma análise detalhada da PL de amostras de GaAs/Si, só observaram esta transição para densidades de excitação da ordem de  $7.5 \text{ W}/\text{cm}^2$ .

Também, como observado por estes autores em amostras crescidas por MBE, as intensidades de PL das nossas amostras de GaAs/Si são menores ( $\leq 100$  vezes) que as das homoepitaxiais, provavelmente devido à existência de centros profundos criados pelos defeitos.

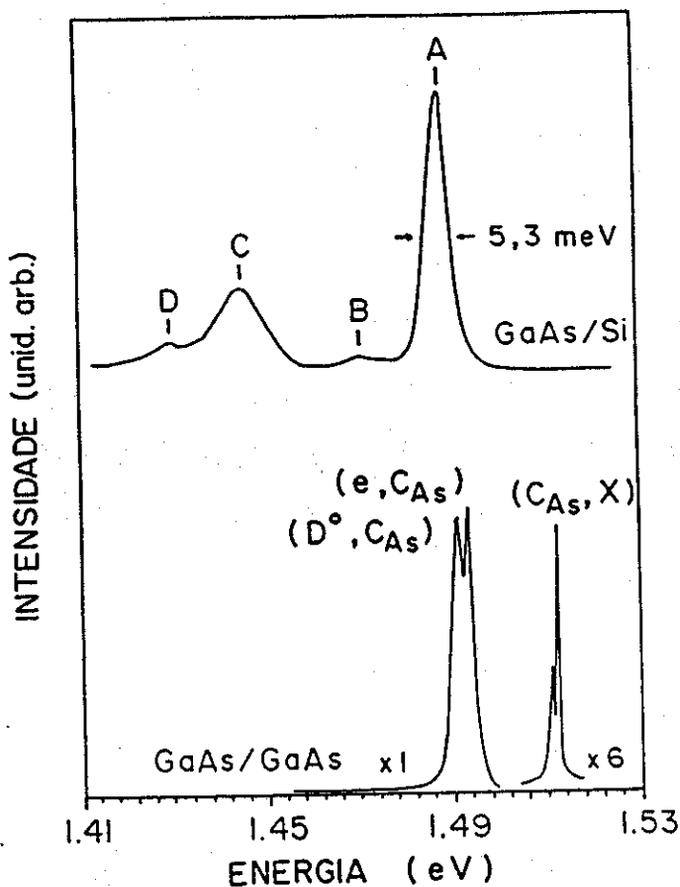


Fig. 2.6 - Espectro de PL a 2K de camadas de GaAs crescidas simultaneamente em substratos de Si e GaAs.

A tensão biaxial que traciona a camada de GaAs é causada pela diferença nos coeficientes de expansão térmica de GaAs e Si. Como o coeficiente do Si é menor do que o do GaAs,

este último tende a seguir a contração térmica do Si, o que causa a deformação (tração) da rede nas direções perpendiculares à do crescimento da camada. A deformação devido a esta diferença nos coeficientes de expansão térmica não é grande o bastante para causar deslocamentos, e leva à distorção tetragonal da rede do GaAs (Neumann *et al.*, 1987). O efeito da tensão biaxial pode ser dividido numa componente hidrostática, que resulta na redução do *gap* do material, e numa componente uniaxial, que levanta a degenerescência da banda de valência (Kuo *et al.*, 1985). Assim, a tensão biaxial pode ser estimada a partir da diferença entre as energias da transição excitônica elétron-buraco pesado no GaAs/Si ( $E^{hh}$ ) e o *gap* do GaAs *bulk* ( $E^0$ ), através da expressão (Pollack & Cardona, 1968; Gavini & Cardona, 1970):

$$E^{hh} = E^0 + [2a(S_{11} + 2S_{12}) + b(S_{11} - S_{12})]X \quad (2.2)$$

onde  $a, b$  são os potenciais de deformação (hidrostático e uniaxial, respectivamente),  $X$  é a tensão biaxial e  $S_{11}$  e  $S_{12}$  são constantes elásticas (Landa *et al.*, 1989):

$$a = -8.93 \text{ eV}$$

$$b = -1.76 \text{ eV}$$

$$S_{11} = 1.16 \cdot 10^{-9} \text{ kbar}^{-1}$$

$$S_{12} = -0.367 \cdot 10^{-9} \text{ kbar}^{-1}$$

Usando os valores acima, obtemos  $X = 2.8$  kbar para a amostra da fig. 2.6. Este valor concorda bastante bem com os obtidos para as amostras crescidas por MBE e MOCVD (Landa *et al.*, 1989; Chen *et al.*, 1989).

Do espectro da camada homoepitaxial da fig. 2.6, podemos identificar que a principal impureza na camada de GaAs é o carbono. A linha B no espectro de GaAs/Si em 1.470 eV está associada a transições envolvendo o carbono como aceitador, considerando-se o efeito da tensão biaxial. Em amostras crescidas em substratos limpos com produtos p.a., essa linha é bem mais intensa, indicando uma maior contaminação dessa impureza, o que está de acordo com o resultado do Polaron (fig. 2.5b). A linha D em 1.429 eV deve estar relacionada a uma transição envolvendo um defeito: sua intensidade cai em amostras mais espessas (como a da figura), ou que sofreram *annealing*. No espectro da amostra #68, por exemplo, crescida sem o tratamento térmico inicial a 900°C, e onde a densidade de deslocções é a mais alta de todas as amostras (tabela 2.II), essa transição é dominante, sendo mais intensa que o pico A. A origem do pico C em 1.445 eV não é conhecida, mas possivelmente se trata da mesma transição observada por Stolz (Stolz *et al.*, 1988) em 1.449 eV, também envolvendo um defeito. Não é observada nenhuma transição em 1.460 eV, que envolveria um átomo de Si aceitador (Freundlich *et al.*, 1990).

Um resultado mais interessante, do ponto de vista do crescimento, é que conseguimos observar emissão PL da camada *buffer* de 500Å (fig. 2.7). Somente o pico A é observado, com largura cerca de duas vezes maior que no espectro da fig. 2.6, de uma camada com 2.8 µm de espessura. Apesar da intensidade do sinal ser muito fraca, esta medida

demonstra que, apesar da contaminação por oxigênio na interface (o espectro de PL é da mesma amostra cujo espectro Auger é mostrado na fig. 2.3), a camada *buffer* tem boa qualidade cristalina, essencial para o crescimento subsequente. A qualidade da camada *buffer* pode se relacionar à baixa eficiência de craqueamento de hidretos do VCE (de Carvalho *et al.*, 1989). Alguns autores (Chand *et al.*, 1989; Palmer *et al.*, 1989) mostraram que, diminuindo a sobrepressão de As durante o crescimento da camada *buffer* por MBE, havia uma melhora substancial na morfologia e densidade de defeitos do GaAs/Si. Como a camada *buffer* é crescida, no caso do VCE, a baixa temperatura (450°C), com razão V/III relativamente baixa, a quantidade efetiva de As disponível para o crescimento deve estar próxima da mínima necessária.

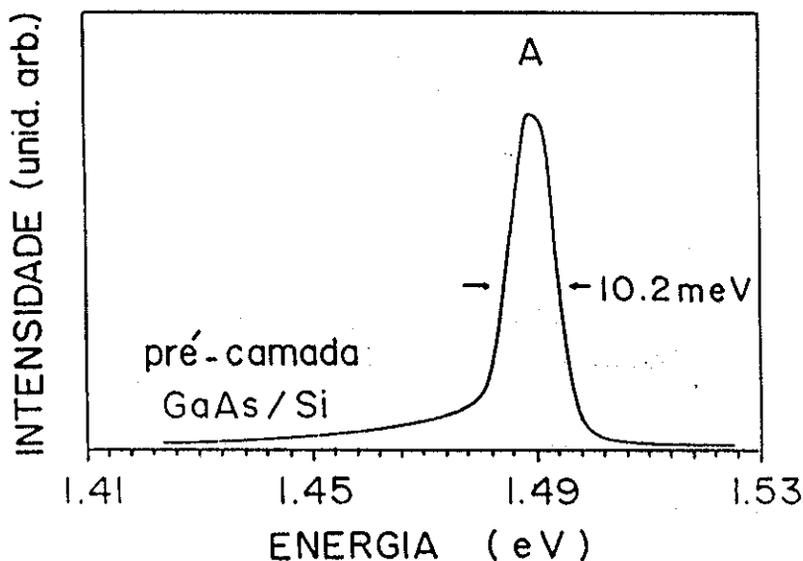


Fig. 2.7 - Espectro de PL a 2K de camada *buffer* de GaAs/Si, com 500 Å de espessura.

## 2.4 - CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Mostramos aqui que o VCE pode ser usado para a epitaxia de GaAs em substratos de Si, mesmo sem a possibilidade de uma análise *in situ* da superfície do substrato antes ou durante o crescimento, como no MBE, e da observação visual do cristal, como em alguns sistemas MOCVD. Isso nos obriga a um cuidado redobrado na preparação dos substratos, a fim de evitar a perda de todo o processo de crescimento. Uma possível solução para este problema foi apontada num trabalho recente. Jönsson e seus colaboradores (Jönsson *et al.*, 1990) mostraram ser possível a análise *in situ* por diferença de refletância da superfície do substrato no reator VCE modificado, existente na Universidade de Lund (Suécia).

Também a introdução de uma câmara de carregamento de amostras no sistema VCE básico, como o nosso, deve melhorar a qualidade das amostras crescidas, através da redução da pressão parcial de  $H_2O$  no reator. Contudo, apesar destas limitações, as camadas de GaAs/Si crescidas até aqui mostraram-se de qualidade razoável para a fabricação de dispositivos eletrônicos, como transistores de efeito de campo, por exemplo.

## CAPÍTULO 3: CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE GaAlAs:C POR VCE

### 3.1 - INTRODUÇÃO

GaAs e  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  dopados com C são materiais interessantes para a aplicação em dispositivos. O átomo de carbono incorporado num sítio de As cria um nível aceitador raso, com baixa energia de ionização (26 meV no GaAs e  $\approx 40$  meV no GaAlAs), e baixo coeficiente de difusão ( $\leq 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  no GaAs a  $950^\circ\text{C}$  (Abernathy et al., 1989)). Além disso, é possível obter altos níveis de dopagem ( $N_A - N_D \geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ); as camadas crescidas com essa alta dopagem (semicondutores degenerados) proporcionam ótimos contatos ôhmicos.

Alguns autores demonstraram ser possível obter camadas de GaAs:C, de modo reprodutível, usando compostos tipo trimetil-metal como fonte do grupo III (trimetilgálio, TMG) (Abernathy et al., 1989; Ito et al., 1989) e/ou do grupo V (trimetilarsênio, TMA) (Kuech et al., 1988) por uma grande variedade de técnicas epitaxiais. Os átomos de C incorporados provêm principalmente da quebra incompleta da ligação metal-C da molécula de OM, o que resulta na incorporação preferencial de C no sítio de As. Em particular, o trimetilalumínio (TMA) foi usado para a dopagem planar de C no GaAs, apresentando maior eficiência de incorporação que o TMG (Kobayashi et al., 1987a). O TMA também foi utilizado para a dopagem-p de camadas de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  em lasers de poços quânticos de GaAs crescidos

por MOCVD. Neste trabalho, relativamente altas concentrações de portadores ( $\approx 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) foram obtidas somente para alta composição de Al na liga ( $x_{\text{Al}} \approx 0.75$ ) (Guido *et al.*, 1988).

Trabalhos anteriores mostraram que o carbono é o principal dopante residual nas amostras de GaAs crescidas por VCE, e que sua concentração depende da fonte OM utilizada para o crescimento (Fraas *et al.*, 1986a e 1986b; Bernussi *et al.*, 1988). O uso do trimetil-metal aumenta a concentração residual de portadores tipo p também no VCE. Enquanto filmes de GaAs crescidos com TEG apresentavam concentrações de portadores p  $\approx 2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , os filmes crescidos com TMG alcançavam p  $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (Fraas *et al.*, 1986a). A associação desta alta dopagem residual tipo p com a incorporação de C foi obtida através da análise SIMS de filmes de GaAs crescidos com TMAs e TEG (Fraas *et al.*, 1987). Neste trabalho, a concentração de buracos ( $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) era bem próxima à concentração de C ( $1.5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), medida por SIMS. Além disso, a concentração de C e de buracos diminuía quando a eficiência do craqueador de TMAs era aumentada.

Apresentamos aqui os resultados obtidos com o crescimento de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  por VCE, utilizando TMA, TEG e  $\text{AsH}_3$  como fontes precursoras. As camadas apresentaram alta dopagem tipo p, com concentração de portadores da ordem de  $5.10^{19}$ - $2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , e mobilidades  $\approx 30$ - $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Essa dopagem, proveniente da alta incorporação de C, está intimamente relacionada com a fonte de Al utilizada.

### 3.2 - CRESCIMENTO

Para o crescimento de amostras de GaAlAs altamente dopadas com C, usamos trietilgálio (TEG), trimetilalumínio (TMA) e arsina ( $AsH_3$ ) como materiais-fonte de Ga, Al, e As, respectivamente. Os substratos de GaAs semi-isolante (SI) não dopados, limpos com solvente e atacados quimicamente, foram presos ao porta-amostra através de pinças de tungstênio e carregados no reator VCE. O crescimento era iniciado quando a pressão na câmara de vácuo atingia  $1-2 \cdot 10^{-7}$  Torr. Uma camada *buffer* de GaAs era crescida antes da camada de  $Ga_{1-x}Al_xAs$ .

A concentração residual de portadores, mobilidade e resistividade das amostras foram obtidas por medidas de efeito Hall a temperatura ambiente, usando o método de van der Pauw. A concentração de Al na liga  $x_{Al}$  foi medida por micro-sonda eletrônica, em cinco pontos na amostra (um em cada borda e um no centro): a variação absoluta na medida de um ponto para outro não ultrapassou 1%, abaixo, portanto, da resolução da técnica ( $\pm 6\%$  do valor medido). Análise por SIMS foi realizada numa das amostras para verificar se o carbono era realmente o responsável pelo alto nível de dopagem nestas amostras. Medidas do descasamento do parâmetro de rede entre camada-substrato e de emissão de fotoluminescência (PL) foram utilizadas para a análise das amostras. O descasamento foi medido através do desvio  $\Delta\theta$  do pico da reflexão (400) ( $Cuka_1$ )

entre substrato e camada, utilizando a técnica de difração de raios-X por duplo cristal. As medidas de PL foram tomadas a 300 e 77K, utilizando a linha 5145 Å do laser de argônio.

### 3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 3.I mostra as condições de crescimento de algumas amostras. Na figura 3.1 temos uma morfologia típica destas amostras: a superfície é espelhada, em todas as amostras crescidas com razão V/III  $\geq 10$ , com baixa concentração de defeitos. Não foi observada nenhuma dependência da morfologia com a razão V/III, nas amostras com superfície espelhada, como no caso das amostras de GaAs:C crescidas por MOCVD (Kushibe *et al.*, 1990).

TABELA 3.I - Condições de crescimento - temperatura de crescimento ( $T_g$ ), fluxo de  $AsH_3$ , razões V/III e Ga:Al, e concentração de Al ( $x_{Al}$ ) - das camadas de  $Ga_{1-x}Al_xAs$  crescidas por VCE.

AMOSTRA #	$T_g$ (°C)	$AsH_3$ (sccm)	razão V/III	Ga:Al	$x_{Al}$ (%)
160	700	12	9	9:4	18
161	730	12	9	9:4	25
162	730	15	10	9:5	41
163	730	20	13	9:5	45
164	750	15	10	9:5	42
165	750	20	13	9:5	49
166	730	15	11	9:4	35

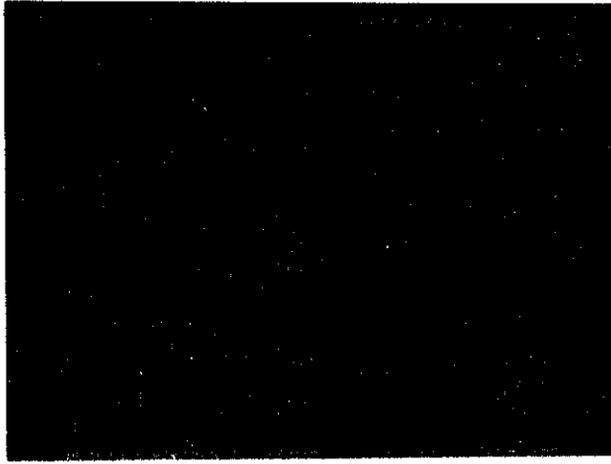


Fig. 3.1 - Fotografia Nomarski da superfície de GaAlAs:C/GaAs (#162).

A tabela 3.II apresenta as propriedades elétricas das amostras da tabela 3.I. Todas as amostras de GaAlAs crescidas por VCE são tipo p, com concentração residual de portadores p da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mesmo em amostras com baixa concentração de alumínio. Estas concentrações podem ser obtidas mesmo a temperaturas altas de crescimento ( $T_g \approx 750^\circ\text{C}$ ), contrariamente ao crescimento de GaAs:C por MOMBE e MOCVD, onde p cai drasticamente com o aumento da temperatura (Kobayashi & Inone, 1990; Kuech *et al.*, 1988). No nosso caso, p pode ser reduzido pelo aumento do fluxo de  $\text{AsH}_3$ , como observado também por outros autores (Kushibe *et al.*, 1990; Abernathy *et al.*, 1990; Hanna *et al.*, 1991). Os valores da

mobilidade  $\mu$  sugerem que a maior parte dos átomos de carbono é eletricamente ativo. Contudo, a pouca variação de  $\mu$  com a diminuição de  $p$  sugere também que, nas amostras crescidas com fluxos mais altos de  $AsH_3$ , algum mecanismo de compensação é introduzido.

**TABELA 3.II - Propriedades elétricas - concentração residual de portadores  $p$ , mobilidade  $\mu$  and resistividade  $\rho$  - a 300K das camadas de  $Ga_{1-x}Al_xAs$  crescidas por VCE.**

AMOSTRA #	$p$ ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$\rho$ ( $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ )
160	1.8	33	1.7
161	1.2	32	1.6
162	2.0	32	1.0
163	0.47	40	3.3
164	1.2	33	1.5
165	0.47	31	4.2
166	2.1	31	0.7

Para verificar se a alta dopagem não pode ser proveniente de alguma contaminação na garrafa de TMA que estávamos utilizando, utilizamos em um crescimento um cilindro diferente de TMA, novo, de outro fabricante: os resultados reproduziram os que vinham sendo obtidos. A atmosfera da câmara de crescimento também foi descartada como fonte de incorporação de carbono. Os espectros de massa obtidos antes e depois do crescimento indicavam concentrações de elementos de mesma ordem que no caso de crescimento de GaAs de boa qualidade.

A relação entre a concentração de dopante e a fonte de Al pode ser verificada com a utilização de TIBAl no lugar de TMA. As amostras crescidas com essa fonte apresentaram concentrações residual de portadores (buracos) da ordem de  $5 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , dependendo da concentração de Al, e mobilidades da ordem de  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Sendo o carbono a impureza responsável pela alta dopagem, estes resultados concordariam bem com a idéia de que, no OM, a energia de ligação metal-C diminui com o aumento do tamanho do radical carbônico (Coates *et al.*, 1967). Contudo, para os crescimentos com TIBAl, fomos obrigados a utilizar  $\text{H}_2$  como gás de arraste, devido à baixa pressão de vapor deste OM. Para verificar a influência do  $\text{H}_2$  na qualidade elétrica das camadas de GaAlAs, realizamos crescimentos de GaAlAs com TMA introduzindo  $\text{H}_2$  na câmara de reação durante o crescimento. Os valores de fluxo de  $\text{H}_2$  utilizados foram de 2 a 4 vezes maiores que os usados no caso do TIBAl. Pudemos observar uma pequena redução em  $p$  ( $p \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), mas bem inferior às concentrações de portadores obtidas com o uso do TIBAl. O resultado obtido com o  $\text{H}_2$  poderia em princípio ser obtido também com o aumento do fluxo de  $\text{AsH}_3$ , mas isto acarreta uma diminuição da taxa de crescimento (de Carvalho *et al.*, 1989), que dificulta o crescimento de camadas grossas para análise posterior. Uma possível melhora na qualidade elétrica nas amostras poderia ser conseguida nestes casos devido a maior pressão de  $\text{H}^+$  na câmara de reação durante o crescimento. O  $\text{H}^+$  auxiliaria na

remoção de radicais carbônicos da superfície do cristal em crescimento (Tokumitsu *et al.*, 1985). Neste caso, o uso de fluxos mais altos de  $AsH_3$  seria mais eficiente do que o  $H_2$ , pois a energia da ligação As-H (65 kcal/mol) é muito menor que a da ligação H-H (104 kcal/mol) (Fraas *et al.*, 1984).

A análise SIMS de uma de nossas amostras (fig. 3.2) mostra que o carbono realmente é o responsável pelo alto nível de dopagem residual. Podemos observar na figura 3.2 que o perfil de C é bem homogêneo ao longo da camada de GaAlAs (não são detetados agregados ou *clusters*), e que a alta dopagem está associada a fonte de Al: os sinais de C e Al caem juntos e, na camada *buffer* de GaAs, a concentração de C cai abaixo do limite de detecção do SIMS. A estimativa de concentração dada na fig. 3.2 foi calculada usando-se fatores de sensibilidade para o GaAs, devido à falta de dados para várias concentrações de Al. Como o SIMS apresenta o chamado "efeito matriz" (a relação # íons produzidos / # átomos no material varia de acordo com a composição do composto analisado), esta estimativa pode acarretar um erro de  $\pm 50\%$ . Assim, este resultado mostra que o carbono é o principal dopante em nossas amostras, mas a relação exata entre concentração de portadores e a concentração de átomos de carbono não pode ser obtida.

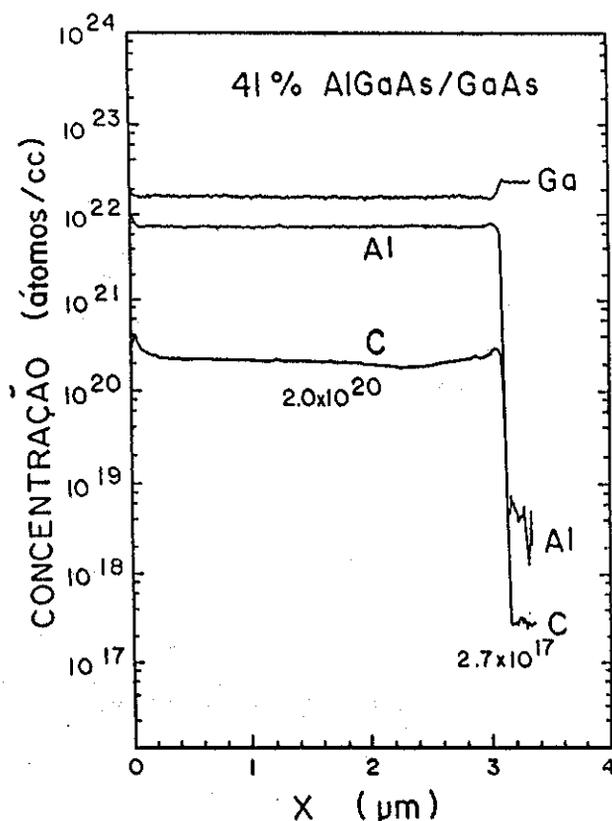


Fig. 3.2 - Espectro SIMS da amostra #162 da Tabela 3.I; a [C] é calculada usando os fatores de sensibilidade para o GaAs.

Um mecanismo possível de redução da concentração de portadores em amostras de GaAs e GaAlAs altamente dopadas por carbono é a passivação por hidrogênio. Pan e seus colaboradores (Pan *et al.*, 1987) obtiveram resultados de PL que demonstram a passivação de átomos aceitadores de C em camadas de GaAs expostas a plasma de H<sub>2</sub>. Clerjaud e seus colaboradores (Clerjaud *et al.*, 1990) observaram recentemente uma banda de absorção no IR em 2635 cm<sup>-1</sup>, que foi atribuída ao complexo <sup>12</sup>C<sub>As</sub>-H, em amostras de GaAs tipo p crescidas pela técnica Czochralski com encapsulamento líquido. Esta mesma

banda é observada em amostras de GaAs:C ( $p \approx 1.10^{19} - 3.10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ) crescidas por MOMBE (Kozuch *et al.*, 1990; Stavola, 1991), e a concentração de H é estimada em  $\leq 5\%$  do total de C eletricamente ativo. Comparando crescimentos feitos com  $\text{TMGa}/\text{AsH}_3$  com outros feitos usando  $\text{TMGa}/\text{As}_4$  de fonte sólida, Kozuch e seus colaboradores (Kozuch *et al.*, 1990) mostraram que o H pode ser introduzido nas camadas epitaxiais pelo precursor  $\text{TMGa}$ . As baixas temperaturas nos crescimentos por MOMBE possibilitam a permanência do H no filme epitaxial.

No caso das nossas amostras, não acreditamos que a passivação do C por H ocorra de forma significativa, devido às altas temperaturas de crescimento ( $T_g \approx 700-750^\circ\text{C}$ ). Contudo, como a redução na concentração residual foi observada com o aumento do fluxo de  $\text{AsH}_3$ , a passivação poderia ser um mecanismo viável de compensação do C aceitador. Para verificar esta hipótese, submetemos a amostra #165 a tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$ , por cinco minutos, com atmosfera de  $\text{As}_2$  proporcionada pelo aquecimento simultâneo de GaAs policristalino. Isto evitou a degradação da superfície da camada sem a introdução do hidrogênio durante o tratamento. Não observamos variação de  $p$ ,  $\mu$  e  $\rho$  antes e depois do tratamento térmico, dentro do erro da medida Hall (considerado como  $\pm 10\%$ ). Em geral, com temperaturas de  $\approx 400^\circ\text{C}$ , consegue-se observar reversão da passivação em semicondutores III-V (Chevallier & Aucouturier, 1988).

Estes resultados nos levam a pensar que, se existe

passivação do C em nossas amostras, ela não deve ser mais intensa do que no caso do GaAs:C crescido por MOMBE. Em geral, o VCE utiliza fluxos de OM próximos a esta técnica: assim, se o H é introduzido pelo OM com radical metil, sua concentração deve ser menor do que no caso do MOMBE, devido às mais altas temperaturas de crescimento utilizadas. Em relação aos fluxos de hidreto, o VCE utiliza valores mais altos; porém, devido à baixa eficiência de craqueamento, a concentração de H presente durante o crescimento não deve ser superior a do MOMBE, que utiliza  $AsH_3$  previamente craqueada a  $950^\circ C$  (Stavola, 1991). Com efeito, através de um espectro de massa tomado durante a medida SIMS da amostra #162, pode-se estimar que a concentração de H na camada de GaAlAs é da mesma ordem de grandeza que a de um substrato de GaAs utilizado como referência, e próxima ao *background* da máquina onde a medida foi realizada ( $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

Outro mecanismo de compensação que pode ocorrer no caso de alta dopagem é a incorporação de C em sítios que não o do As. No nosso caso, o C poderia ser incorporado em sítios do elemento do grupo III (Ga, Al), intersticialmente ou formando precipitados. Quanto a estes, a análise SIMS não detetou sua formação. Outros autores, analisando amostras de GaAs:C também verificaram a não-existência de precipitados (de Lyon *et al.*, 1990). Quanto ao carbono intersticial, ainda não foi estabelecido que seja doador. Já o  $C_{Ga}$  é um doador profundo no GaAs (Scolfaro *et al.*, 1986). Contudo, defeitos pontuais com

caráter doador (como o anti-sítio de As no GaAs) também poderiam estar atuando como mecanismos de compensação nas nossas amostras.

Uma maneira de avaliar o processo que ocorre no nosso caso seria uma correlação entre medidas da concentração de carbono [C], feitas por SIMS, e da concentração de portadores. Contudo, conforme comentado anteriormente, a medida de concentração feita por SIMS não é muito precisa em amostras de GaAlAs devido a fatores de sensibilidade que variam com a concentração de Al, e não são bem conhecidos. No caso do GaAs:C crescido por outras técnicas, foi observado que, quando  $p \geq 1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , a eficiência da dopagem por carbono (avaliada pela relação  $p/[C]$ ) começa a tornar-se menor que um (de Lyon et al., 1990). Para concentrações  $p$  mais altas ( $\approx 3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) a densidade de portadores é apenas 40% da [C] total. Isto também é observado em amostras de GaAlAs crescidas por CBE (Lee et al., 1990), usando TEG e trietil-alumínio (TEAL). Nestas amostras, através de medidas calibradas de SIMS, verificou-se que a [C] é  $\approx 5$  vezes maior que a concentração de portadores (tipicamente da ordem de  $10^{17}-10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

Para avaliar então se isto ocorre nas camadas de GaAlAs:C crescidas por VPE, recorreremos à difração de Raios-X. A variação do descasamento entre camada/substrato com a dopagem residual nos permite verificar se a relação  $p/[C]$  varia. O raio covalente do C (0.77 Å) é substancialmente menor

que os de Ga, Al e As (1.26, 1.18 e 1.20 Å, respectivamente). A substituição de um destes átomos por C implica, para altas [C], na contração da rede devido à diferenças nos raios covalentes. No caso do GaAs:C, a contração da rede observada por alguns autores (de Lyon *et al.*, 1990; Hoke *et al.*, 1991) é bem descrita pela lei de Vegard, assumindo uma variação linear da constante de rede com a [C] substitucional, ou seja, uma mistura de GaC e GaAs.

A fig. 3.3 mostra o valor de  $(\Delta a/a)_{\perp}$  relaxado para algumas camadas de GaAlAs crescidas por VGE, em função da composição de Al na liga,  $x_{Al}$ . Nos casos das amostras com alta dopagem, a largura a meia altura do pico de difração da camada torna difícil a medida do descasamento em amostras com baixo  $x_{Al}$ . A reta traçada na figura 3.3 indica o valor esperado para o descasamento devido à introdução do Al na liga GaAs, calculada pela lei de Vegard (ou seja, assumindo que o parâmetro de rede da liga  $Ga_{1-x}Al_xAs$  varia linearmente entre o parâmetro de rede do GaAs ( $x_{Al}=0$ ) e AlAs ( $x_{Al}=1$ )). Podemos notar que, para uma amostra crescida com TIBAl ( $p \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), com  $x_{Al} = 0.33$ , apesar do valor da medida ser ligeiramente superior ao esperado, está de acordo com as medidas feitas em camadas crescidas por LPE (Ishida *et al.*, 1975). Já no caso das amostras crescidas com TMA, o valor de  $(\Delta a/a)_{\perp}$  é menor que o esperado. Uma análise do comportamento de  $(\Delta a/a)_{\perp}$  com a dopagem não foi considerada, não só devido à dificuldade de análise neste caso (teríamos uma liga

quaternária), mas também ao fato de que a contração do parâmetro de rede no GaAlAs tende a aproximá-lo cada vez mais do valor do substrato. Isto significa que ocorre a convolução dos picos de difração de Raios-X, mesmo para valores de  $x_{Al} \approx 0.4$ , o que impede uma medida precisa.

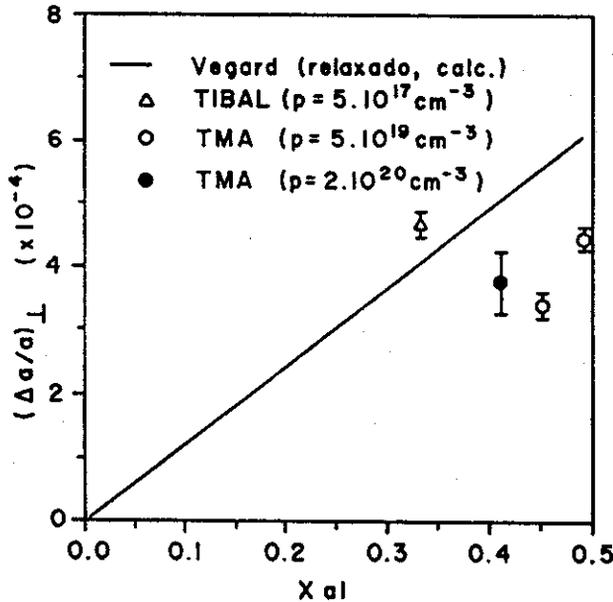


Fig. 3.3 - Descasamento do parâmetro de rede entre camada (GaAlAs) e substrato (GaAs),  $(\Delta a / a)_{\perp}$ , para o caso relaxado, em função da composição de Al na liga,  $x_{Al}$ .

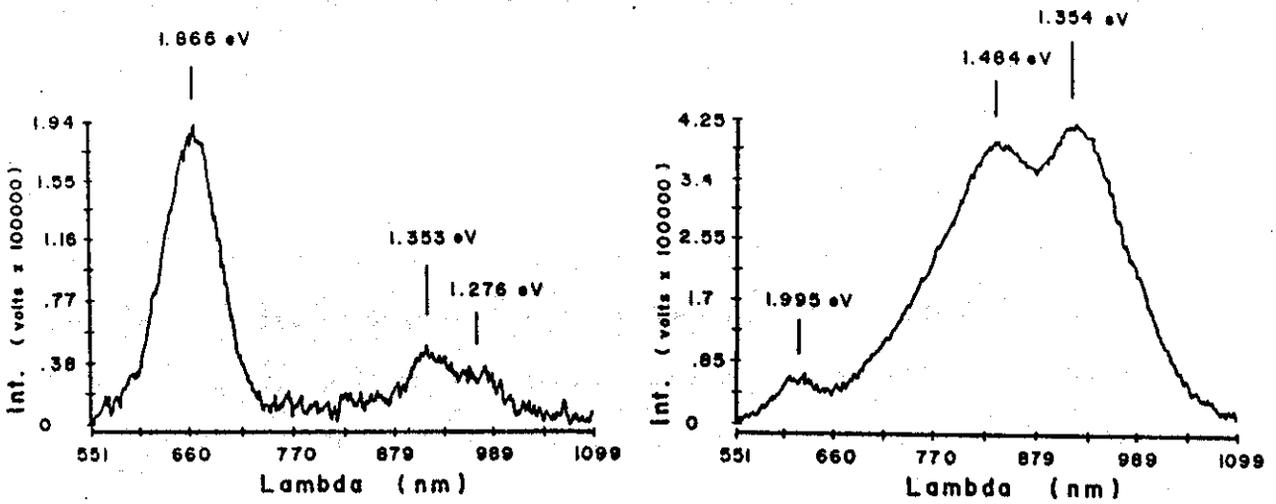
Da figura 3.3, no entanto, podemos concluir que a relação  $p/[C]$  não é unitária. O desvio do valor esperado do descasamento é menor para a amostra com  $p \approx 2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  do que para as que tem valor de  $p$  4 vezes menor. Isto também nos permite concluir que há compensação em nossas amostras, e que o mecanismo deve envolver a incorporação de C em sítios que não sejam os de As.

Convém também observar que o aumento do fluxo de  $AsH_3$ , para uma dada temperatura  $T_g$ , além de aumentar a quantidade de  $As_2$  e H na câmara de reação, aumenta a concentração de Al,  $x_{Al}$ , na camada (vide tabela 3.I). Se o C está sendo incorporado na camada através da ligação Al-C do TMA, isto significa que mais C está sendo incorporado num cristal com menos vacâncias de As do que no caso do mesmo crescimento com menor fluxo de  $AsH_3$ . Assim, é provável que a compensação ocorra em maior escala quando o crescimento é feito com fluxos mais altos de  $AsH_3$ .

Uma última evidência da compensação em nossas amostras é dada por medidas de fotoluminescência (PL). A eficiência de recombinação radiativa nas amostras de TMA é baixa; a emissão de PL a temperatura ambiente é pouco intensa. Apesar disso, podemos observar nas figuras 3.4(a e b), a emissão de PL de duas bandas profundas no *gap*, na região de 1.3 (fig. 3.4a) e 1.4 eV (fig. 3.4b). Esta emissão não é proveniente do substrato semi-isolante, ou da camada *buffer* de GaAs, pois não observamos a recombinação banda-a-banda do GaAs em 1.42 eV, para a camada com  $x_{Al} = 0.35$  (fig. 3.4a). A emissão de PL do substrato foi medida separadamente: o sinal é ainda mais fraco do que o das camadas crescidas e só pode ser observado a 77K. Na figura 3.4b, o sinal da recombinação banda-a-banda é mais fraco do que o das duas bandas de nível profundo pois, para  $x_{Al} = 0.49$  (#165), o *gap* do GaAlAs deve ser indireto. Podemos observar, no entanto, que as duas bandas

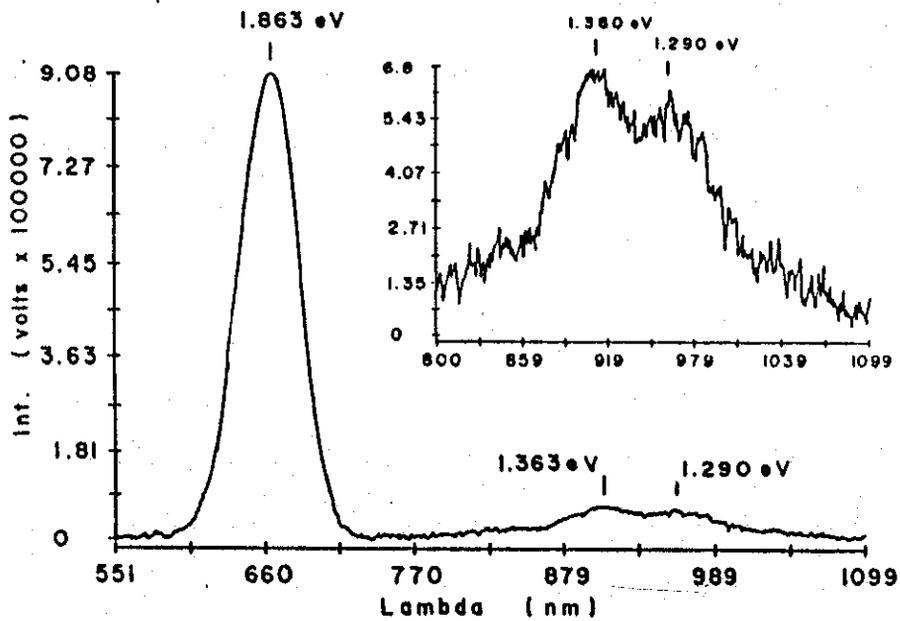
acompanham o *gap* ao mudar o valor de  $x_{Al}$ , a diferença em energia entre as várias bandas mantendo-se aproximadamente constante dentro do erro da medida (estimado em  $\approx 500 \text{ \AA}$ ). Não se nota uma diferença significativa na intensidade de PL de uma amostra para outra, no caso de  $x_{Al} \geq 0.4$ . Contudo, nas amostras em que a concentração de portadores  $p$  é  $\approx 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , a intensidade da banda de menor energia é ligeiramente maior que a sua vizinha imediata, de maior energia.

A figura 3.4c mostra a PL de uma das amostras crescidas com TIBAl, a mesma usada para comparação na figura 3.3. Apesar da maior eficiência de recombinação radiativa nesta amostra, a medida foi realizada nas mesmas condições que as anteriores. A concentração de Al é de 33%, bem próxima à da amostra cuja PL é mostrada na figura 3.4a. Existe um sinal fraco na região de 1.3 eV, que é mostrado ampliado no detalhe no canto da figura. Podemos observar que se trata do mesmo tipo de emissão que a observada na amostra crescida com TMA. Assim, aparentemente o C entra na rede do GaAlAs em outras posições que não a do sítio de As, mesmo quando em concentrações menores que  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Este resultado está de acordo com os resultados obtidos em amostras de GaAlAs crescidas por CBE, já comentados, de que a [C] é  $\approx 5$  vezes maior que a concentração de portadores, mesmo para baixos valores de  $p$  ( $10^{17}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , dependendo da concentração de Al,  $x_{Al}$ ) (Lee et al., 1990).



(a)  $x_{Al} = 0.35$

(b)  $x_{Al} = 0.49$



(c)  $x_{Al} = 0.33$

Fig. 3.4 - Espectro PL a 300K das amostras de GaAlAs/GaAs: (a) #166,  $x_{Al} = 0.35$ ; (b) #165,  $x_{Al} = 0.49$ ; (c) crescida com TIBAl,  $x_{Al} = 0.33$ .

A origem real da compensação nas amostras crescidas por VCE ainda necessita de uma investigação mais aprofundada. Mesmo em amostras de GaAs:C - o fato do GaAs ser um composto binário, e bem mais estudado que o GaAlAs, facilita a análise dos resultados - onde a compensação é observada, ainda não se chegou a um resultado conclusivo. Contudo, uma das hipóteses mais prováveis, devido a existência de bandas de nível profundo na PL destas amostras, seria a formação de complexos  $C_{III} - V_{III}$ , onde III indica um sítio do elemento do Grupo III (Ga ou Al no caso). Complexos deste tipo já foram observados em GaAs dopados com diferentes elementos e dão origem a bandas de nível profundo no espectro de PL, que podem inclusive ser observadas a temperatura ambiente (Williams, 1968; Hwang, 1968). A emissão é devida à transição de elétrons localizados, do estado excitado para o fundamental do complexo.

Com algumas medidas de PL feitas a 77K, pudemos observar que a largura das bandas de níveis profundos aumenta com a temperatura, e que a energia do máximo da banda se move na mesma direção que o *gap* com a variação da temperatura. Estas características estão presentes também no espectro de PL de GaAs:C crescidas por LPE, numa emissão tentativamente assinalada como devida ao complexo  $C_{Ga} - V_{Ga}$  no GaAs por Williams (Williams, 1968). Assim, complexos deste tipo, onde um doador e um outro defeito com caráter aceitador ( $V_{Ga}$ , por exemplo) sofrem atração colombiana e formam um centro tipo

molécula, podem se constituir na melhor explicação para a variação na qualidade elétrica observada em amostras de GaAs e GaAlAs:C. Com efeito, recentemente, Watanabe & Yamazaki (Watanabe & Yamazaki, 1991) reportaram a observação de uma banda de nível profundo na PL a 4K de GaAs:C crescido por MOCVD. A energia do máximo de emissão é bem próxima à medida por Williams, citada acima.

### 3.4 - CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Os resultados da seção anterior mostram que a qualidade das camadas crescidas por VCE depende bastante da fonte OM utilizada, como no caso do MOMBE e CBE. Este comportamento pode ser usado com vantagem como no caso da dopagem por C: altas concentrações com perfil uniforme ao longo da camada podem ser obtidas. Os valores de resistividade asseguram a obtenção de bons contatos ôhmicos, e a metalização torna-se mais simples. No caso do GaAlAs, contatos ôhmicos de baixa resistência são difíceis devido ao grande valor do *gap* neste material; contatos em GaAlAs tipo p são ainda mais difíceis devido à sua maior resistividade, mas foram conseguidos facilmente através de dopagem com C (Katz *et al.*, 1991). A utilização do TMA como fonte da dopagem por C pode ser mais eficiente que o TMG devido à maior energia de ligação Al-C no TMA (50-60 kcal/mol (Squire *et al.*, 1985)) do que a ligação Ga-C no TMG ( $\approx$  25 kcal/mol (McCaulley *et al.*, 1989)).

Por outro lado, o VCE parece ser mais eficiente na incorporação de C que outras técnicas epitaxiais. No VCE os radicais carbônicos liberados na quebra das moléculas de OM podem atingir o substrato várias vezes antes de sair da câmara de reação. Isto deve aumentar a probabilidade de incorporação, principalmente se considerarmos que a atmosfera na câmara é relativamente pobre em hidrogênio, devido à baixa eficiência de craqueamento de hidretos e à não-utilização de gás de arraste.

## CAPÍTULO 4: ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE FLUXO DO SISTEMA VCE

### 4.1 - INTRODUÇÃO

Um aspecto do VCE que é muito diferente de outros métodos de epitaxia é o uso de uma zona de confinamento com paredes quentes, a câmara de reação (CR). Esta tem o propósito de formar uma fase gasosa de modo a aumentar probabilidade de craqueamento dos hidretos. Esta câmara permite também que estas moléculas tenham múltiplas passagens pela superfície do substrato, aumentando a eficiência de sua utilização e a homogeneidade da camada. No VCE, as moléculas que não são consumidas na primeira colisão com o substrato podem ser utilizadas se atingirem o substrato novamente algum tempo depois, devido à existência da CR. O objetivo desta "fase gasosa" assim criada é proporcionar uma atmosfera homogênea de elementos do grupo V durante o aquecimento do cristal e o crescimento epitaxial, que permitiria trabalhar com substratos de grande área. Em princípio, a concentração destes elementos na CR deve ser alta o suficiente para reagir com todos os elementos do grupo III que chegam à superfície do cristal, mas baixa o bastante para não interferir com o fluxo de OM através da CR.

No entanto, nossa experiência de trabalho com este sistema mostrou que a eficiência de craqueamento dos hidretos, apesar das paredes quentes da CR, não é muito grande. Em

geral, a razão entre os fluxos de hidreto e OM no nosso sistema é da ordem de 10-15, mesmo trabalhando com altas temperaturas de crescimento ( $T_g \geq 620^\circ\text{C}$ ). Para valores de  $T_g$  mais baixos, o fluxo de hidreto necessário para o crescimento aproxima-se dos valores usados no MOCVD a baixa pressão (Razeghi *et al.*, 1989).

Se calcularmos o número de Knudsen  $N_k = D/\lambda$ , onde  $D$  é o diâmetro médio da tubulação (considerado no nosso caso como 7 cm), e  $\lambda$  o livre caminho médio da molécula ( $\text{N}_2$  a temperatura ambiente), temos que a pressão na CR deve ser menor ou da ordem de  $7 \cdot 10^{-4}$  Torr para que o regime de escoamento seja molecular. Como estimamos que, durante o crescimento, a pressão na CR seja da ordem de  $10^{-3}$  Torr, estamos muito provavelmente trabalhando no regime de escoamento intermediário. Assim, torna-se importante analisar o comportamento das moléculas de OM em função dos fluxos utilizados neste sistema, uma vez que, saindo do regime molecular de escoamento, a CR pode apresentar uma condutância dependente da pressão, em analogia com a condutância de um tubo no regime intermediário.

Para uma avaliação qualitativa mais segura do comportamento da CR do VCE com a pressão em seu interior, optamos por uma simulação numérica, utilizando método de Monte Carlo (MC). As dificuldades de um cálculo analítico da condutância da CR, devido a sua geometria complicada, com a entrada e saída (E/S) de gases no mesmo plano, e a falta de

dados sobre os vapores de OM utilizados, nos levaram a esta escolha.

#### 4.2 - MÉTODO

O cálculo é uma aplicação padrão do método MC (Davis, 1960), que consiste em gerar uma sequência de "histórias" das moléculas a partir de um conjunto de números aleatórios. Essa sequência é usada para uma estimativa dos valores de condutância. Como estamos trabalhando no regime intermediário, assumimos que uma molécula pode sofrer colisões com outras moléculas, além das paredes da câmara. As coordenadas espaciais das moléculas dentro da CR são geradas aleatoriamente a partir de uma posição inicial na abertura de entrada (também gerada aleatoriamente). Comparando as coordenadas com as superfícies da CR, determina-se então se a molécula sofreu colisão com uma parede, com o substrato (assumindo que este ocupa todo o porta-amostra) ou com outra molécula; a trajetória da molécula é seguida de colisão em colisão até que ela se choque com o substrato ou saia pelo orifício de bombeamento. Quando uma destas alternativas ocorrer a "história" está terminada, e as coordenadas de uma nova molécula são geradas. O cálculo termina quando um número suficiente de "histórias" foram geradas com a precisão desejada para a estimativa dos valores de condutância, ou, mais especificamente no nosso caso, da probabilidade de

transmissão de uma molécula da abertura de entrada ao substrato, PT:

$$PT = N_{\text{subs}} / N \quad (4.1)$$

onde  $N_{\text{subs}}$  é o número de moléculas que entraram na câmara e chegaram ao substrato e  $N$  é o número total de moléculas que entraram na câmara.

Classicamente, a probabilidade de que uma molécula percorra uma distância  $x$  sem colidir, e que a colisão ocorra num intervalo  $dx$  é dada por (ver, por exemplo, Sears, 1953):

$$p(x) dx = \frac{1}{\lambda} \exp \left[ - \frac{x}{\lambda} \right] dx \quad (4.2)$$

onde  $\lambda$  é o livre caminho médio da molécula entre duas colisões, ou seja, a probabilidade de colisão é dada por uma distribuição elementar (ou de Poisson).

Como mostrado no Apêndice A, podemos simular a trajetória da molécula na CR, dentro do método MC, através das variáveis:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{MC}} &= - \lambda \ln \gamma_1 \\ \cos \theta_{\text{MC}} &= 2 \gamma_2 - 1 \\ \phi_{\text{MC}} &= 2 \pi \gamma_3 \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde os  $\gamma_i$  são variáveis aleatórias uniformemente distribuídas em (0,1).

Em termos computacionais, as variáveis aleatórias  $\gamma_i$  são obtidas de uma subrotina FORTRAN que gera uma sequência de números aleatórios a partir de uma raiz. Para verificar o tipo de colisão que a molécula sofre (molécula-molécula, molécula-parede ou molécula-substrato), é necessária a

utilização de dois referenciais diferentes: um, da própria molécula (sistema de coordenadas esféricas com origem no centro da molécula) e outro para a CR (referencial cartesiano, do laboratório). A geometria da CR e os dois referenciais estão esquematizados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Na fig. 4.2,  $r_k = (x_k, y_k, z_k)$  é a coordenada da molécula no referencial do laboratório, com:

$$x_k = x_{k-1} + \lambda_{MC}^k \text{sen}\theta_{MC}^k \text{cos}\phi_{MC}^k$$

$$y_k = y_{k-1} + \lambda_{MC}^k \text{sen}\theta_{MC}^k \text{sen}\phi_{MC}^k \quad (4.4)$$

$$z_k = z_{k-1} + \lambda_{MC}^k \text{cos}\theta_{MC}^k$$

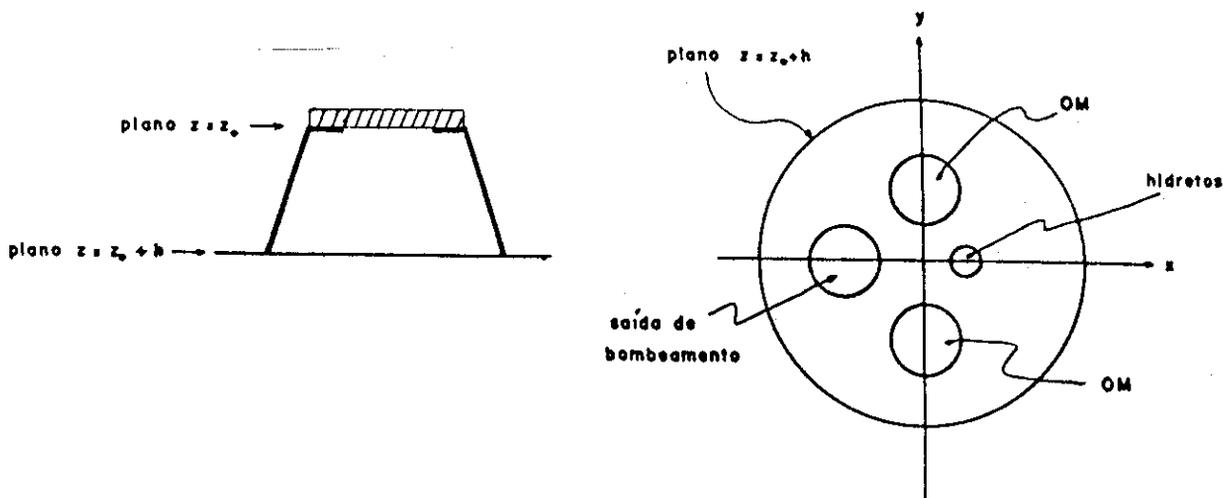


Fig. 4.1 - Geometria da câmara de reação (CR) do sistema VCE. O diâmetro dos orifícios de entrada de OM e saída de bombeamento é 22 mm, enquanto o da entrada de hidretos é 6.35 mm. A base da CR (plano  $z = z_0 + h$ ) tem 75 mm de diâmetro, e a altura  $h$  da CR é de 40 mm. A câmara de vácuo, em cujo interior se encontra a CR, tem 250 mm de diâmetro.

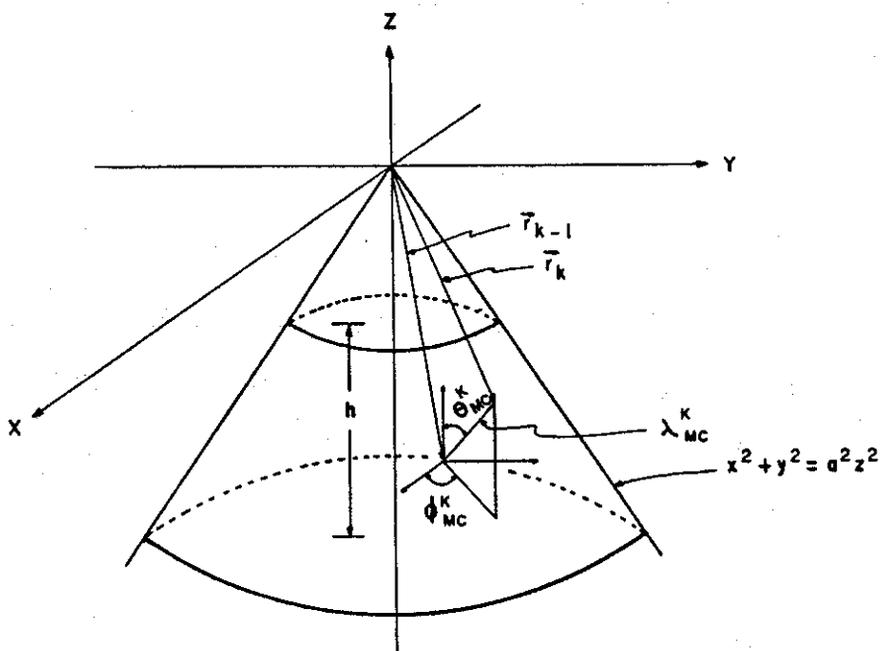


Fig. 4.2 - Sistema de referenciais utilizado na simulação.

Para podermos realizar este cálculo, somos obrigados a trabalhar dentro de uma série de simplificações do problema real. A estimativa das pressões envolvidas no problema é feita considerando-se que a pressão na câmara de reação (PCR) é determinada, em primeira aproximação, pela condutância do orifício de bombeamento. Essa condutância foi calculada considerando-se o regime de fluxo molecular, uma vez que o livre caminho médio  $\lambda$  das moléculas no nosso caso é ainda da mesma ordem de grandeza do diâmetro do orifício  $\phi$  (idealmente,  $\lambda$  deveria ser bem maior que  $\phi$ ). O valor de PCR foi medido experimentalmente para baixas pressões de  $N_2$ , onde a aproximação do regime molecular é válida. Neste caso, PCR

era cerca de cinco vezes maior que a pressão na câmara de vácuo, PCV. Para uma estimativa de PCR durante o crescimento, calculamos a condutância do orifício de bombeamento, desprezando a pressão parcial de OM ( $P_{OM}$ ) em relação à de hidreto ( $P_{HD}$ ). Em geral, o fluxo de hidretos utilizado é cerca de 10 a 20 (30 a 50) vezes maior que o de OM no caso do GaAs (InP). Estamos também desprezando a pressão parcial de outras espécies dentro da CR, como hidrogênio atômico ou molecular, radicais carbônicos resultantes de quebra parcial do OM, dímeros e tetrâmeros do elemento do grupo V, etc. Isto se justifica pelo baixo craqueamento do sistema: como precisamos usar altos fluxos de hidreto, a quantidade de moléculas ou átomos como os citados acima na CR deve ser da ordem do número de moléculas de OM injetados na câmara, cuja pressão parcial é muito menor que  $P_{HD}$ . Isto implica também que não nos preocupamos com a eficiência da bomba turbomolecular para diferentes moléculas: esta varia significativamente apenas no caso de moléculas leves como  $H_2$ , He, etc, cuja pressão parcial desprezamos.

A condutância do orifício de bombeamento é dada, então, por (Roth, 1976):

$$C = (\bar{v} \cdot A) / 4 = (8kT / \pi m_{HD})^{1/2} A / 4 \quad (4.5)$$

onde T = temperatura em Kelvin, A = área do orifício =  $\pi \phi_o^2 / 4$ , k é a constante de Boltzman e  $m_{HD}$  é a massa da molécula de hidreto.

Tratamos a temperatura da CR como constante e igual

a  $T_g$ . Isto não é absolutamente real: estimamos uma diferença de  $\simeq 400-500^\circ\text{C}$  entre o porta-amostra e o plano de E/S dos gases, para  $T_g \simeq 700^\circ\text{C}$ . Contudo, veremos mais adiante, quando tratarmos dos resultados, que isto não induz a erros significativos no nosso modelo.

Temos então:

$$C \simeq 49 \text{ l/s} \quad (4.6)$$

onde  $T = 973 \text{ K}$ ,  $\phi_s = 22 \text{ mm}$  e  $m_{\text{HD}} = m_{\text{AsH}_3} = 1.3 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ , no caso do GaAs.

O valor de PCV foi medido experimentalmente para baixos fluxos de hidretos (F):

$$\text{AsH}_3 : \text{PCV}^{\text{AsH}_3} = 0.41 F + 0.0788 \quad (4.7a)$$

$$\text{PH}_3 : \text{PCV}^{\text{PH}_3} = 0.67 F + 0.178 \quad (4.7b)$$

onde PCV em unidades de  $10^{-4} \text{ Torr}$  e F em sccm.

Podemos então estimar o valor máximo de PCR, considerando que a fração de moléculas adsorvidas no cristal ou nas paredes da câmara é muito pequena comparada ao número total de moléculas. A diferença de pressão  $\Delta P$  entre câmara de reação e de vácuo é dada por (van Atta, 1965):

$$Q = C \Delta P = C (\text{PCR} - \text{PCV}) \quad (4.8)$$

onde Q é o fluxo pelo orifício de condutância C.

Para o GaAs,  $Q_{\text{AsH}_3} = 10-20 \text{ sccm}$ ; temos então das expressões (4.7a) e (4.8):

$$\text{PCV} = 4.2 - 8.3 \cdot 10^{-4} \text{ Torr} \quad (4.9)$$

Da equação (4.8):

$$PCR^{max} = 3.8 - 7.6 \cdot 10^{-9} \text{ Torr.} \quad (4.10)$$

Finalmente, para o cálculo do livre caminho médio  $\lambda$ , utilizamos a aproximação do gás ideal com distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann (M-B), ou seja:

- moléculas são tratadas como esferas de dimensões minúsculas;
- o volume ocupado por todas as moléculas é uma fração desprezível do volume do gás;
- as moléculas não exercem forças entre si a não ser durante as colisões;
- moléculas andam em trajetórias retilíneas, de maneira caótica, realizando colisões perfeitamente elásticas;
- a velocidade das moléculas, para dado T, obedece à distribuição estatística de M-B, com um valor médio dado por:

$$\langle v \rangle = \int v f(v) d^3v / \int f(v) d^3v \quad (4.11)$$

onde:

$$f(v) d^3v = (m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT) d^3v.$$

No caso de duas moléculas diferentes A e B, a velocidade média da molécula A (com massa  $m_A$  e velocidade  $v_1$ ) em relação à da molécula B (com massa  $m_B$  e velocidade  $v_2$ ),  $\langle w \rangle$ , independentemente da direção será dada por:

$$\langle w \rangle = \int w f(v_1) dv_1 f(v_2) dv_2 \quad (4.12)$$

Usando o referencial do centro de massa (CM) do par de moléculas, temos:

$$\begin{aligned} v_1 &= V + [m_2 / (m_1 + m_2)]w \\ v_2 &= V - [m_1 / (m_1 + m_2)]w \end{aligned} \quad (4.13)$$

onde  $V$  é a velocidade do CM e  $w$  é a velocidade relativa da molécula A com relação à B, e, para a energia cinética (componente x):

$$\frac{1}{2} m_A v_{1x}^2 + \frac{1}{2} m_B v_{2x}^2 = \frac{1}{2} (m_A + m_B) V_x^2 + \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} w_x^2 \quad (4.14)$$

onde  $[m_A m_B / (m_A + m_B)] = m^*$  é a massa reduzida do sistema.

Substituindo (4.13), (4.14) em (4.11):

$$\langle w \rangle = \left[ \frac{m_A}{2\pi kT} \right]^{3/2} \left[ \frac{m_B}{2\pi kT} \right]^{3/2} \int d^3V \int d^3w w \times \exp \left[ - \frac{(m_A + m_B) V^2 + m^* w^2}{kT} \right]$$

Realizando a integração, ficamos com:

$$\langle w \rangle = (8kT / \pi m^*)^{1/2} \rightarrow \langle w \rangle^2 = \langle v_1 \rangle^2 + \langle v_2 \rangle^2 \quad (4.15)$$

O número de colisões por unidade de tempo e volume entre uma molécula A e uma molécula B é (Guggenheim, 1960):

$$n_A n_B d^2 (8kT / \pi m^*)^{1/2} \quad (4.16)$$

onde  $d$  é o diâmetro médio das moléculas A e B, e  $n_A$  ( $n_B$ ) é a densidade de moléculas A (B).

O número de colisões por unidade de tempo de uma única molécula A com outras moléculas B é dado por:

$$n_B \pi d^2 (8kT / \pi m^*)^{1/2} \quad (4.17)$$

e o tempo médio  $\tau_{AB}$  entre colisões sucessivas de uma molécula A com outras moléculas B é:

$$\tau_{AB} = 1 / (n_B \pi d^2 \langle w \rangle) \quad (4.18)$$

Finalmente, a distância total  $l_{AB}$  percorrida por

uma dada molécula A entre duas colisões sucessivas com moléculas B será:

$$\lambda_{AB} = \langle v_A \rangle_T = \frac{\langle v_A \rangle}{\langle w \rangle} \cdot \frac{1}{\pi d^2 n_B} = \left( \frac{m_B}{m_A + m_B} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{n_B \pi d^2} \quad (4.18)$$

No nosso caso, como desprezamos a pressão parcial do OM, as colisões de uma molécula de OM ocorrerão com moléculas de hidreto, com as paredes da câmara de reação ou com o substrato. Usando a relação  $P = nkT$  para gases ideais, chegamos a:

$$\lambda = \left( \frac{m_{HD}}{m_{OM} + m_{HD}} \right)^{1/2} \cdot \frac{kT}{P_{HD} \pi d^2} \quad (4.19)$$

E a expressão para  $\lambda_{MC}$  é dada por:

$$\lambda_{MC} = \left( \frac{m_{HD}}{m_{OM} + m_{HD}} \right)^{1/2} \cdot \frac{kT}{P_{HD} \pi d^2} \cdot \ln \gamma \quad (4.20)$$

### 4.3 - RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

Os resultados descritos a seguir foram obtidos com N (número total de moléculas considerado na simulação) igual a 100.000, para cada ponto calculado. Para  $N \geq 50.000$ , os valores de PT já apresentavam variação na terceira casa decimal. Com  $N=100.000$ , o erro no cálculo de PT é de  $\approx \pm 0.2\%$ .

A simulação foi realizada no intervalo de pressão

PCR =  $1.10^{-5}$ - $7.10^{-9}$  Torr. Para pressões maiores que o limite superior deste intervalo, o número de colisões moleculares aumenta demasiadamente para suportar nossas aproximações. Estimamos que o intervalo de pressões em que realizamos os crescimentos seja aproximadamente 2.0-6.0 mTorr, através das expressões (4.6)-(4.10). A simulação para valores menores de pressão foi feita para se averiguar a extensão do regime de escoamento intermediário.

A figura 4.3 mostra a probabilidade de transmissão PT - que é a probabilidade da molécula chegar ao porta-amostra - em função da pressão na câmara de reação PCR. O diâmetro médio das moléculas foi calculado estimando-se os valores de 7.2 Å para o TEG e 4 Å para a  $AsH_3$ . Nota-se que, para valores de  $PCR \leq 1.10^{-4}$  Torr,  $PT \approx 1$ . Neste caso, estaríamos num regime de fluxo molecular, e as moléculas de OM formariam um feixe direcionado para o substrato. Embora, nessa região o aproveitamento de moléculas de OM seja total (em termos da impedância da câmara de reação), poderíamos ter problemas de inhomogeneidade quando do crescimento em substratos de grande área. J.A. Ceulers (Ceulers, 1985), usando modelos numéricos para processos de efusão utilizados em MBE, mostrou que, para uma área de  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ , o fluxo de Ga incidente no substrato variava por um fator 2. Estes resultados foram confirmados experimentalmente através do crescimento de GaAs por MBE num porta-amostra sem rotação. No caso do VCE, onde a distância substrato-entrada dos elementos precursores é  $\approx 15$  vezes menor

que no MBE, essa inhomogeneidade pode ser muito maior.

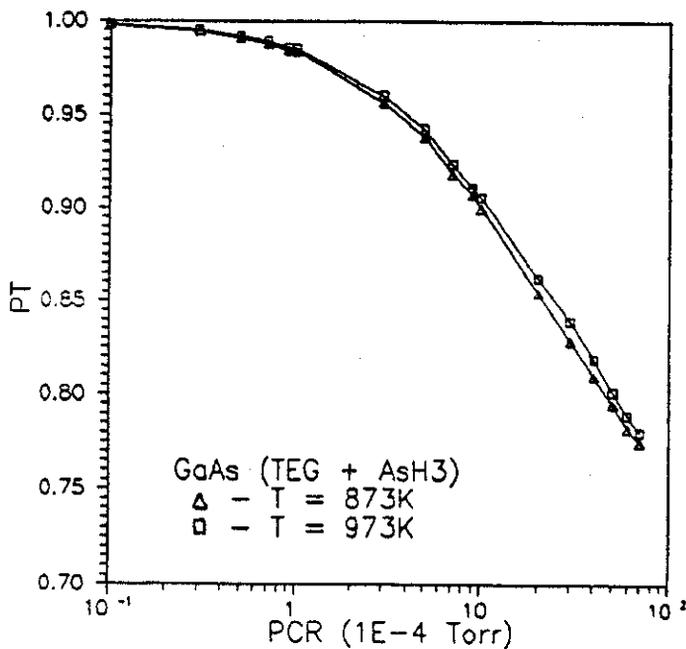


Fig. 4.3 - Probabilidade de transmissão (PT) da molécula de TEG da abertura de entrada da CR ao substrato, em função da pressão na CR (PCR), para duas temperaturas T.

Para pressões maiores que  $2 \cdot 10^{-4}$  Torr, observamos que a PT começa a cair com o aumento da pressão, e no intervalo  $2-5 \cdot 10^{-3}$  Torr, esse decaimento é aproximadamente linear (Fig. 4.4). Esse comportamento nos leva a crer que a partir destes valores de pressão o regime de escoamento está cada vez mais perto da fronteira do regime viscoso, em analogia com a condutância de um tubo, que é constante para o regime molecular, e proporcional à pressão média no caso do regime viscoso.

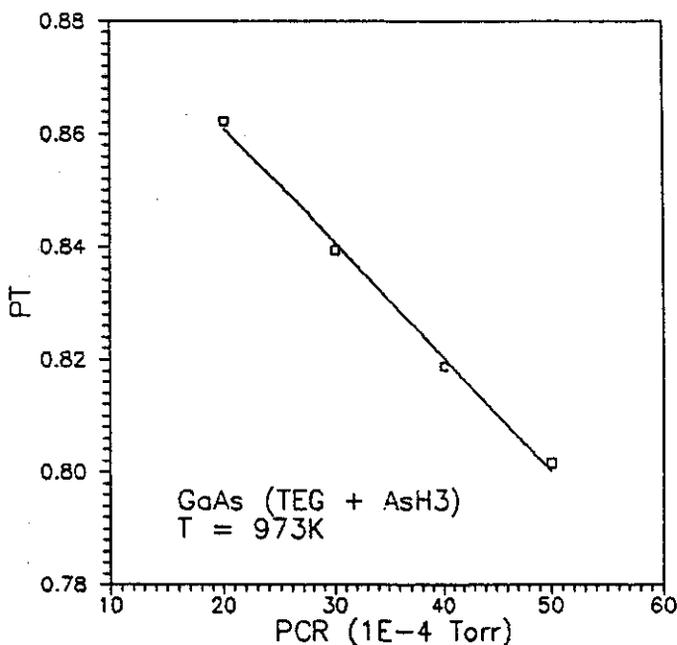


Fig. 4.4 - Probabilidade de transmissão (PT) da molécula de TEG em função da pressão na CR (PCR), no intervalo  $PCR = 2-5 \cdot 10^{-9}$  Torr, para  $T = 973K$ .

Outro fator importante observado na Figura 4.3 é que a temperatura não influencia significativamente a PT quando consideramos somente seu efeito no livre caminho médio. Na Fig. 4.3 estão plotados as curvas para duas temperaturas, para o caso do GaAs (ou seja, moléculas de TEG e AsH<sub>3</sub> na câmara de reação), com diferença de 100°C entre elas. A diferença nos valores de PT nos dois casos é pouco maior que o erro do cálculo. Isso significa que, sob este aspecto, a aproximação de desprezarmos o gradiente de temperatura na câmara de reação não induz a grandes erros no resultado.

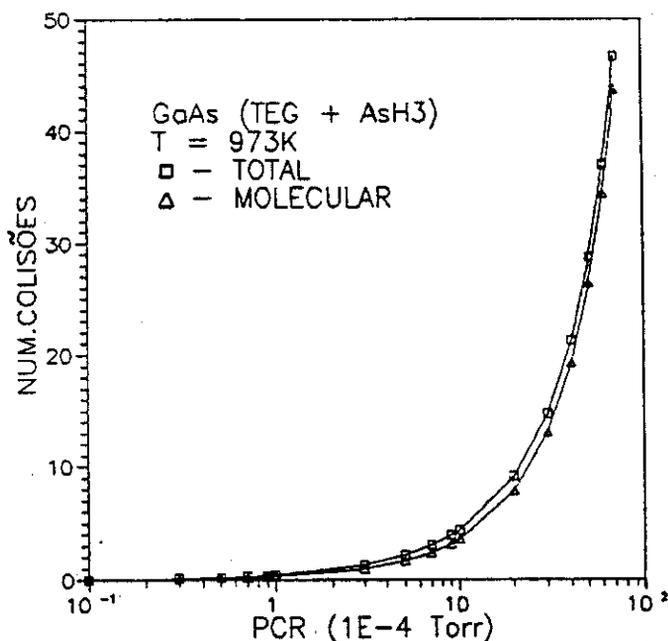


Fig. 4.5 - Número médio de colisões moleculares (molécula TEG - molécula AsH<sub>3</sub>) e número total de colisões (molécula-molécula + molécula-parede) em função da pressão na CR (PCR), para T = 973K.

A fig. 4.5 mostra o número médio de colisões total e moleculares (OM-hidreto) que uma molécula de OM sofre em sua trajetória. Temos que as colisões moleculares, envolvendo moléculas de OM e hidreto, representam a grande maioria do número total de colisões que a molécula de OM sofre, para pressões na CR acima de  $\approx 2 \cdot 10^{-4}$  Torr. Este resultado também parece indicar que o regime de escoamento das moléculas na CR se aproxima mais, em termos de sua definição, do regime viscoso laminar que do molecular.

Um outro aspecto que pode ser analisado dentro deste modelo simplificado é a influência do coeficiente de adesão da molécula ao substrato. Em sua concepção original,

uma das finalidades da CR do VCE era a possibilidade das moléculas precursoras do As (no caso de GaAs) voltarem ao substrato por meio de colisão com as paredes da câmara. Isto pode acontecer também com moléculas de OM com coeficiente de adesão diferente de 1. Através de colisões no interior da CR, estas moléculas podem ter nova chance de sofrer adsorção na superfície do cristal.

A variação de PT com a pressão na CR em função do coeficiente de adesão da molécula é mostrada na Fig. 4.6. Nesse caso, PT (=probabilidade de transmissão) pode ser melhor interpretada como a probabilidade da molécula ser incorporada ao cristal. Da fig. 4.6, vemos que, para pressões baixas, PT cai bastante com a diminuição do coeficiente de adesão. Isto ocorre porque, se a molécula não adere ao cristal na primeira oportunidade, existe uma probabilidade grande da molécula atravessar novamente a extensão da CR até a saída de bombeamento. Para pressões no limite superior do intervalo considerado nesta simulação, temos o efeito contrário: se a molécula não aderir ao substrato em sua primeira passagem por ele, existe uma probabilidade diferente de zero desta molécula não conseguir atravessar a câmara e, assim, voltar a se chocar com o substrato. Assim, para valores mais altos de PCR, a variação de PT com o coeficiente de adesão não é tão pronunciada quanto para pressões mais baixas. A fig. 4.7 mostra estes resultados no intervalo de interesse ( $2-6.10^{-9}$  Torr). PT continua caindo linearmente com o aumento de PCR,

como na figura 4.4, porém a inclinação das retas diminui com o coeficiente de adesão da molécula.

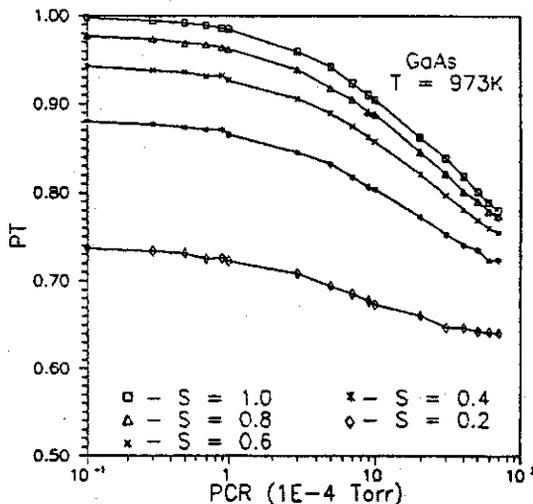


Fig. 4.6 - Probabilidade de transmissão (PT) da molécula de TEG em função da pressão na CR (PCR), para vários coeficientes de adesão S da molécula ao substrato (T = 973K).

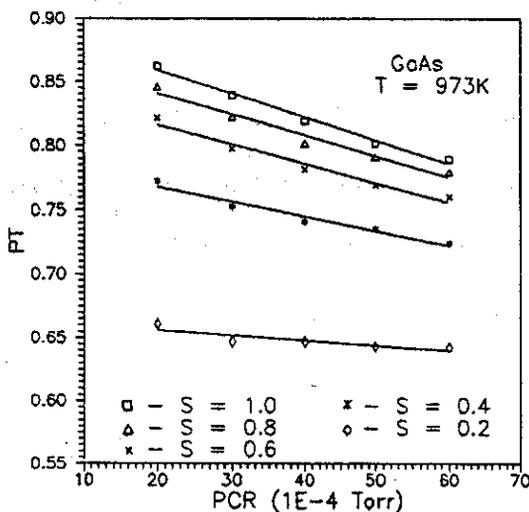


Fig. 4.7 - Probabilidade de transmissão (PT) da molécula de TEG em função da pressão na CR (PCR), no intervalo PCR =  $2-6 \cdot 10^{-3}$  Torr, para vários coeficientes de adesão S da molécula ao substrato (T = 973 K).

É interessante observar que os resultados mostrados acima são ideais, no sentido de que as moléculas, uma vez dentro da CR, podem somente ser incorporadas ao cristal ou sair pelo orifício de bombeamento. Na realidade, existem mecanismos de "perda" das moléculas de OM: vazamentos (ou seja, saídas da CR que não são consideradas), adsorção nas paredes da CR (observa-se um filme depositado nas paredes interiores da CR) ou reações parasitas. Estas "perdas" representam moléculas que, entrando na CR, não participam efetivamente do crescimento epitaxial, mesmo que cheguem ao cristal (no caso de moléculas que sofreram reação). Este comportamento está intimamente relacionado com o número de colisões que a molécula de OM sofre na CR, seja com paredes ou com moléculas de HD. Como, experimentalmente, observamos a taxa de crescimento da camada, precisamos considerar o efeito destes mecanismos para uma comparação mais confiável entre os resultados da simulação e os experimentais. Como a molécula de OM sofre colisões principalmente com moléculas de HD (fig. 4.5), analisamos a influência de possíveis reações parasitas no aproveitamento, em termos do crescimento epitaxial, das moléculas de OM introduzidas na CR.

Podem ocorrer reações na fase gasosa entre moléculas de OM e hidretos, formando compostos de adição ou adutos. As moléculas de OM do grupo III (alquilas) são ácidos de Lewis; as fontes do grupo V, tanto alquilas como hidretos, são bases de Lewis. Uma ligação fraca entre elas forma os

complexos ácido-base de Lewis (Stringfellow, 1984). Os adutos têm pressão de vapor mais baixa do que as alquilas dos grupos III e V, mas o problema é que eles podem se decompor espontaneamente em polímeros (oligômeros) não voláteis (como por exemplo na equação (4.21) abaixo), que se depositam na entrada da zona de deposição de um reator de MOCVD, sistema onde se considera que ocorra a formação de adutos (Larsen et al., 1987; Moss, 1984).



Estes processos de deposição parasitas são mais significativos quando trietilalquilas são usadas, resultando em baixas taxas de crescimento e composição inhomogênea das ligas (Stringfellow, 1984), e tornam-se um problema realmente importante no crescimento de materiais que contenham In.

A princípio estas reações podem ocorrer na CR do sistema VCE. Apesar de alto para o regime molecular, o número de colisões total que uma molécula sofre ainda é baixo comparado com o de um sistema trabalhando no regime viscoso laminar, como no MOCVD. No entanto, introduzimos este tipo de perda no nosso cálculo para ver a que ponto o comportamento qualitativo de PT com PCR seria afetado. A maneira mais correta de introduzir uma reação deste tipo seria através de uma expressão tipo Arrhenius, que daria uma taxa de ocorrência desse evento. Contudo, não existe variável tempo no nosso cálculo; assim, avaliamos o efeito de uma probabilidade fixa (igual a 0.01) da ocorrência dessa reação para dois tipos de

moléculas de OM, trimetil-alumínio (TMA) e trietil-gálio (TEG).

A fig. 4.8 mostra o comportamento de PT em função de PCR nos dois casos citados. A molécula de TMA é menor que a de TEG, mas não sabemos seus diâmetros médios. Por isso, foi considerada uma diferença de apenas 20% (correspondente à diferença entre os diâmetros médios do metano e do etano) entre eles, o que se traduz numa diferença de  $\approx 10\%$  do valor de  $d$  na expressão (4.20). Devido a essa diferença, o número médio de colisões que a molécula de TMA sofre em seu percurso no interior da CR é menor que no caso do TEG (fig. 4.9). Isto acarreta que, para dois valores de PCR diferentes,  $P_2 > P_1$ , temos que a diferença entre os valores de PT para TMA e TEG é maior quando  $PCR = P_2$  do que quando  $PCR = P_1$ , como pode ser observado na fig. 4.8.

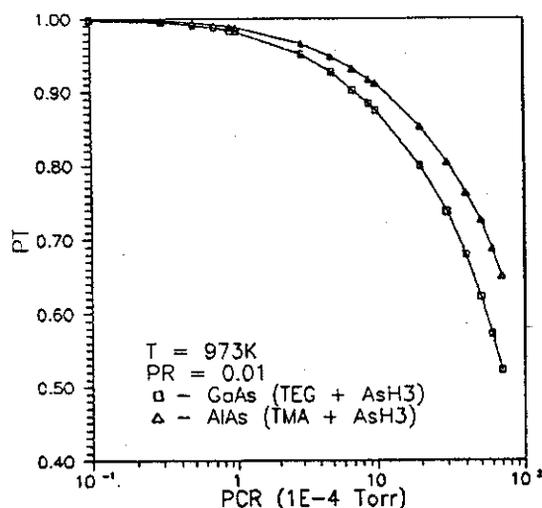


Fig. 4.8 - Probabilidade de transmissão (PT) das moléculas de TEG e TMA em função da pressão na CR (PCR). A probabilidade de reação (fixa) PR utilizada é 0.01 (S=1).

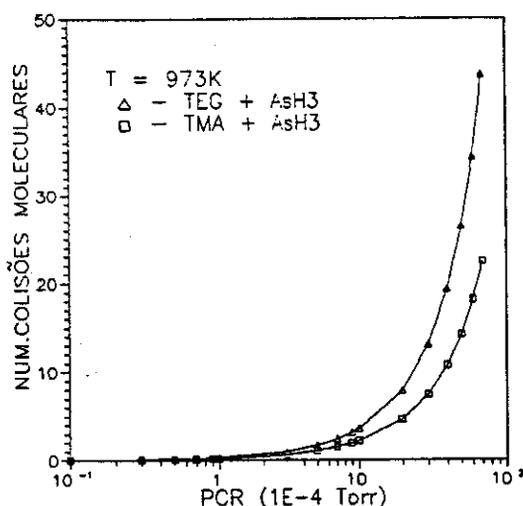


Fig. 4.9 - Número médio de colisões moleculares para TMA e TEG em função da pressão na CR (PCR), com probabilidade de reação PR = 0.01 (S=1).

Este tipo de efeito pode levar a variação da liga  $Ga_{1-x}Al_xAs$  quando da variação de PCR. Porém, é importante observar que a introdução de um mecanismo de perda dependente do número de colisões não muda o comportamento qualitativo de PT com PCR. A figura 4.10 mostra esse comportamento no intervalo de interesse [2-7.10<sup>-3</sup>Torr] para o GaAs. PT continua caindo linearmente com o aumento de PCR, a queda sendo mais abrupta do que no caso anterior devido ao número de moléculas que, participando de uma reação parasita, deixa de ser incorporada na camada de crescimento.

Na próxima seção discutiremos os resultados experimentais para a dependência da taxa de crescimento em função de vários parâmetros (fluxo de OM, fluxo de HD, temperatura), analisando-os em conjunto com os resultados da

simulação mostrados acima.

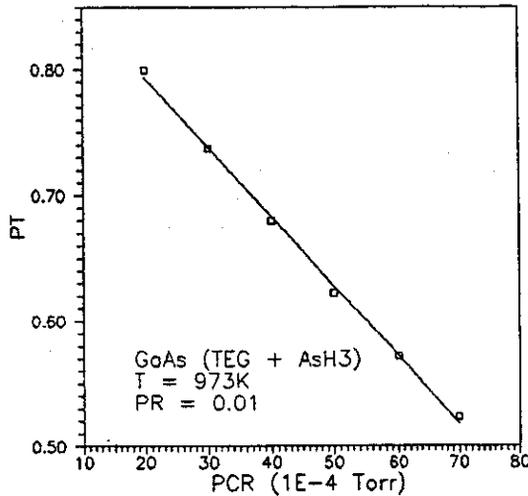


Fig. 4.10 - Probabilidade de transmissão (PT) da molécula de TEG em função da pressão na CR (PCR), no intervalo PCR = 2-7.10<sup>-3</sup>Torr, com probabilidade de reação PR = 0.01 (S=1).

#### 4.4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Apresentamos aqui alguns resultados relativos ao comportamento da taxa de crescimento de alguns compostos III-V crescidos por VCE, em função de parâmetros do crescimento, como temperatura (T<sub>g</sub>), e fluxos de hidretos e OM.

As espessuras das camadas foram reveladas através de ataque químico em planos clivados das amostras. A medida das espessuras foi feita por microscopia ótica, em dois pontos diferentes da mesma amostra (um no centro e outro na borda). Não foram observadas diferenças significativas entre estes

dois pontos de medidas, ou seja, maiores que o erro intrínseco da medida (considerado como  $\pm 0.1 \mu\text{m}$  para camadas com espessura  $\geq 3.0 \mu\text{m}$ , e  $\pm 0.2 \mu\text{m}$  para camadas abaixo deste valor).

As taxas de crescimento  $R$  foram calculadas dividindo-se a espessura pelo tempo de crescimento. A fig. 4.11 mostra a variação linear da espessura de camadas de GaAs com o tempo de crescimento, indicando que este procedimento é válido.

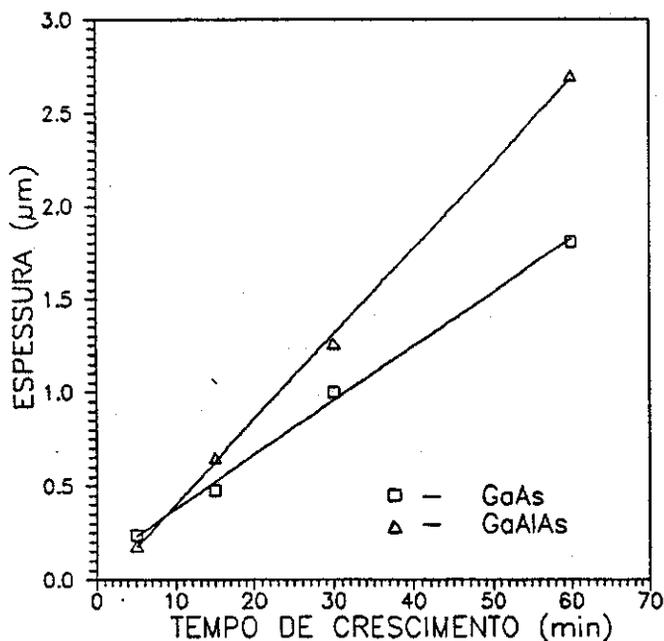
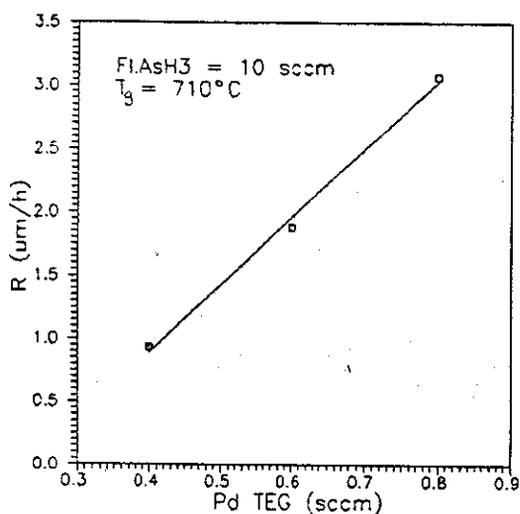


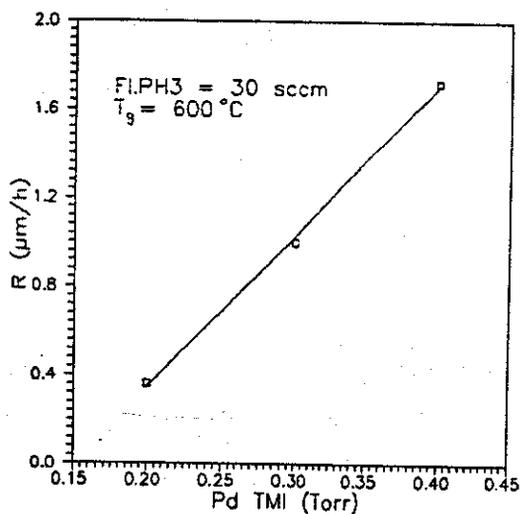
Fig. 4.11 - Espessura de camadas de GaAs e GaAlAs crescidas sob as mesmas condições, em função do tempo de crescimento. Para clareza da figura, não foram colocadas as barras de erro; o erro na medida é de  $\pm 0.2 \mu\text{m}$ .

A fig. 4.12 mostra o comportamento linear de  $R$  com o fluxo de OM, trietilgálio (TEG) no caso de GaAs (fig. 4.12a), e trimetilíndio (TMI) no caso do InP (fig. 4.12b). Neste aspecto, o VCE se comporta como os demais sistemas de

epitaxia que utilizam vapores de OM, onde é a presença do elemento do grupo III quem "comanda" a velocidade de crescimento da camada epitaxial. O comportamento linear é observado em todos estes sistemas, às temperaturas usuais de crescimento. Recentemente, porém, Chiu e seus colaboradores (Chiu *et al.*, 1989) mostraram que a taxa de crescimento do GaAs no CBE sofre um desvio da linearidade para temperaturas abaixo de 460°C.



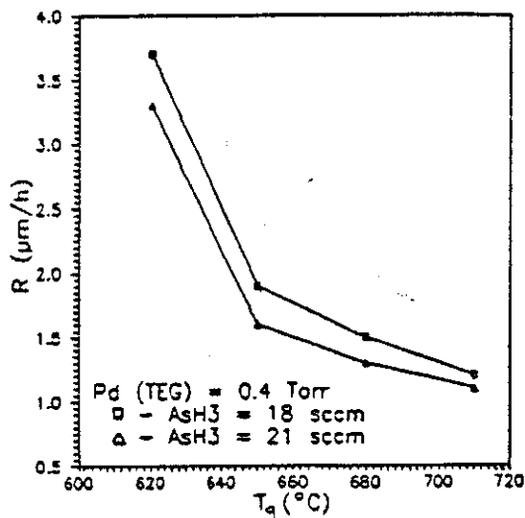
(a)



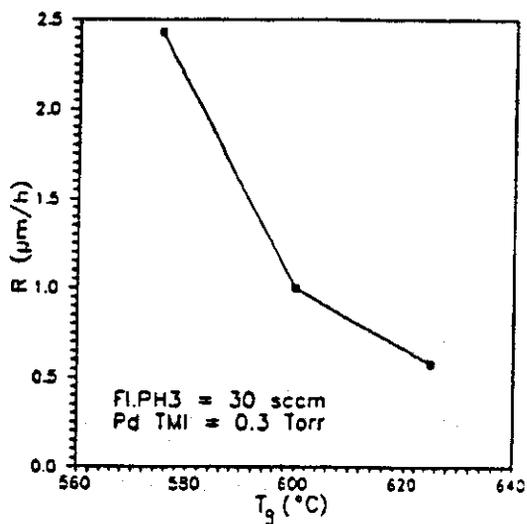
(b)

Fig. 4.12 - Taxa de crescimento  $R$  de GaAs (a) e InP (b) em função da pressão diferencial ( $P_d$ ) de OM (TEG e TMI, respectivamente) utilizada. O erro da medida é de  $\pm 0.2 \mu\text{m}/\text{h}$ .

Já no caso do comportamento da taxa de crescimento  $R$  com o fluxo de hidretos e a temperatura de crescimento  $T_g$ , o VCE apresenta características peculiares. A figura 4.13 mostra o gráfico  $R \times T_g$  para GaAs (fig. 4.13a) e InP (fig. 4.13b).



(a)



(b)

Fig. 4.13 - Taxa de crescimento  $R$  de GaAs (a) e InP (b) em função da temperatura de crescimento  $T_g$ . O erro na medida de  $R$  é de  $\pm 0.1 \mu\text{m/h}$  para o GaAs e  $\pm 0.2 \mu\text{m/h}$  para o InP.

Podemos observar que existe um decaimento rápido de  $R$  com o aumento de  $T_g$  na região de mais baixas temperaturas; para temperaturas mais altas, contudo, a queda torna-se menos acentuada. Este comportamento não é observado em nenhum outro

sistema, MOCVD, MOMBE ou CBE. No MOCVD, existe uma região razoavelmente grande onde R praticamente independe de  $T_g$  ( $\approx 550 - 760$  °C). Para  $T_g$  maiores que  $\approx 760$  °C, R começa a cair com o aumento de  $T_g$  (Stringfellow, 1984). O mecanismo envolvido nesta queda não é conhecido claramente. Reep e Ghandi (Reep & Ghandi, 1983) propuseram que a queda de R deve-se, exclusivamente, à evaporação de Ga da superfície do substrato, mas outras possibilidades, como dessorção de  $AsH_3$ ,  $As_2$  ou  $As_4$  antes da incorporação ou mesmo nucleação homogênea do GaAs na fase gasosa nessas altas temperaturas (formando partículas minúsculas) não são descartadas (Stringfellow, 1984).

Já no MOMBE, utilizando fonte sólida de arsênio ( $As_4$ ) e TEG, observa-se um comportamento um pouco diferente para essa faixa de  $T_g$ . Para valores de  $T_g$  no intervalo  $\approx 400-500$  °C, R também praticamente independe de  $T_g$ . A seguir, existe uma região de queda suave ( $\approx 500-600$  °C), associada à dessorção de espécies contendo Ga provenientes da quebra do TEG. Essas espécies são mais voláteis que o Ga atômico. Para  $T_g \geq 650$  °C, R cai rapidamente, com uma energia de ativação correspondente à de evaporação de átomos de Ga, como no MBE convencional (Kobayashi *et al.*, 1987b; S. Chika *et al.*, 1986).

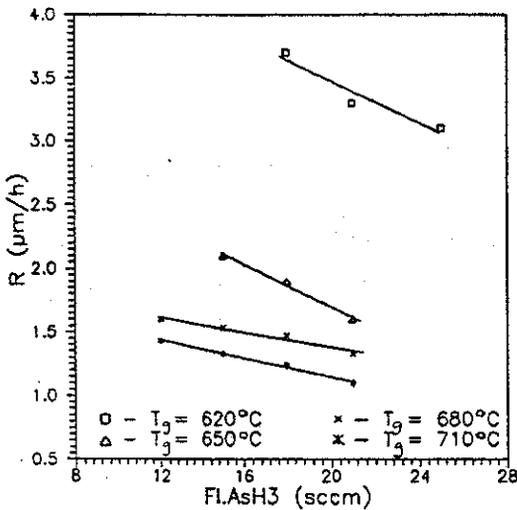
No nosso sistema VCE, apesar do pequeno número de pontos, podemos ver que o comportamento de R com  $T_g$  difere dos comentados acima. Não é possível extrair uma única energia de ativação para as curvas mostradas na figura 4.13. A análise

dessas curvas é dificultada pelo fato de que, para dados fluxos de hidretos e OM, a razão V/III efetiva varia com a temperatura de crescimento, devido à maior eficiência de craqueamento do hidreto. No MBE, foi observado que o aumento da razão As/Ga diminui a evaporação de Ga da superfície do substrato de GaAs, que é observada a partir de  $T_g \geq 620$  °C (Fischer *et al.*, 1983). Ou seja, para uma mesma temperatura  $T_g$ , há um aumento de R para maiores valores de razão V/III (fator 2). Com maior sobrepressão de As, o átomo de Ga na superfície do cristal completa suas ligações mais rapidamente, diminuindo a chance de evaporação (a energia de ativação nesse processo dependeria do número de ligações a serem quebradas (Singh & Madhukar, 1983)).

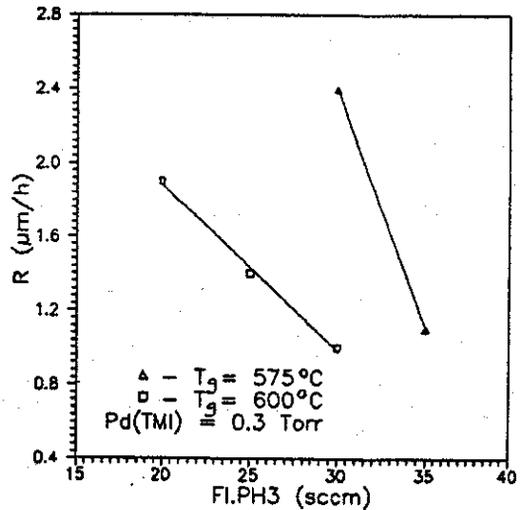
No nosso caso, para dados fluxos de  $AsH_3$  e TEG, por exemplo, um efeito semelhante a este do MBE deve ocorrer quando aumentamos  $T_g$ . Haveria, então, dois processos em competição quando do aumento de  $T_g$ : a maior evaporação de Ga e/ou espécies relacionadas do substrato (pois trabalhamos a temperaturas  $\geq 620$  °C), cujo efeito seria diminuir a taxa de crescimento, e o maior craqueamento da  $AsH_3$ , fornecendo  $As_2$  e  $As_4$  em maior quantidade, o que, conforme o observado no MBE, deveria diminuir a taxa de evaporação de Ga do substrato. Como a diminuição na queda da taxa de crescimento ocorre para  $T_g$  mais altas, acreditamos que para essa região, o craqueamento da  $AsH_3$  seja o processo dominante. Um mecanismo semelhante seria possível para o caso do InP.

A princípio, estes dois mecanismos estariam presentes também no MOCVD, e deveríamos poder observar comportamento semelhante nas curvas  $R \times T_g$  desse sistema. Porém, a razão entre os fluxos de hidreto e OM no MOCVD é, em geral, algumas vezes maior que no VCE; no nosso caso, estamos sempre trabalhando com uma razão As/Ga próxima à mínima necessária para o crescimento epitaxial, como discutido a seguir.

A figura 4.14 mostra o comportamento de  $R$  com o fluxo de hidretos,  $AsH_3$  para o GaAs (fig. 4.14a) e  $PH_3$  para o InP (fig. 4.14b).



(a)



(b)

Fig. 4.14 - Taxa de crescimento  $R$  de GaAs (a) e InP (b) em

função do fluxo de hidreto ( $AsH_3$  e  $PH_3$ , respectivamente), para várias temperaturas de crescimento. O erro da medida de R, não colocado na figura para melhor clareza, é de  $\pm 0.1 \mu\text{m/h}$  para o GaAs e  $\pm 0.2 \mu\text{m/h}$  para o InP.

Vemos que, em todos os casos, existe uma queda aproximadamente linear de R com o aumento do fluxo, mais ou menos intensa dependendo da temperatura  $T_g$ . Os pontos com menor fluxo, em cada curva, estão associados, na maioria dos casos, a valores mínimos da razão V/III que permitem o crescimento epitaxial. Abaixo desses valores existe a formação de "gotas" do metal (Ga ou In) na superfície do substrato que inviabilizam o crescimento. Para as curvas obtidas a mais baixas temperaturas ( $620^\circ\text{C}$  para o GaAs;  $575^\circ\text{C}$  para o InP), ainda observamos defeitos na camada típicos de estequiometria incorreta, por excesso de elemento do grupo III.

Com isso, podemos verificar que a pirólise dos hidretos, proporcionada pelas paredes quentes do VCE, não é tão eficiente quanto se supunha na concepção original do sistema. De fato, os pontos da figura 4.14b só foram obtidos com o uso de um sistema auxiliar de craqueamento. A linha de injeção de hidretos foi modificada, de tal forma que o gás passava por uma serpentina mais próxima à resistência de aquecimento antes de entrar na CR (de Carvalho *et al.*, 1989). Somente com esse artifício pudemos utilizar os fluxos de  $PH_3$  abaixo de 30 sccm.

O crescimento de camadas epitaxiais por VCE fica, então, limitado a um intervalo de fluxos de hidretos e

temperatura  $T_g$ . O limite inferior do fluxo de hidreto está intimamente associado à temperatura  $T_g$  utilizada, ou seja, ao craqueamento obtido. Para que esse limite não seja absurdamente alto, somos obrigados a trabalhar com  $T_g$  já na faixa de evaporação de espécies contendo Ga do substrato, verificada em sistemas tipo MBE. Como os fluxos de OM que utilizamos são da mesma ordem de grandeza que os utilizados em CBE (Tsang, 1989), acreditamos que a correlação com o comportamento destes sistemas seja válida.

Mesmo utilizando valores altos de  $T_g$ , vemos que os fluxos mínimos de hidreto necessários para o crescimento epitaxial são altos em relação ao CBE, por exemplo, que trabalha com o hidreto previamente craqueado. Com isso, surge o problema da mudança de regime de escoamento levantado nas seções anteriores. Os resultados mostrados na figura 4.14 estão de acordo com os da simulação, no intervalo de pressões considerado ( $2-6 \cdot 10^{-3}$  Torr). A queda é aproximadamente linear com o aumento do fluxo de hidretos, dentro do pequeno intervalo de fluxos com que trabalhamos (12 a 21 sccm para a  $AsH_3$ ). Como mencionado anteriormente, o limite inferior desse intervalo é dado pelo craqueamento do hidreto à temperatura de crescimento  $T_g$ . Já o limite superior é dado pelas condições instrumentais. O uso de fluxos muito altos ( $\geq 25$  sccm de  $AsH_3$ ) implica numa maior quantidade de hidreto não craqueado chegando às bombas turbo e mecânica, e pode comprometer seu funcionamento e a própria segurança do laboratório. No caso de

$\text{PH}_3$ , fomos obrigados a trabalhar com fluxos mais altos do que no caso da  $\text{AsH}_3$ , devido à maior estabilidade da molécula de  $\text{PH}_3$  (e, conseqüentemente, maior dificuldade de craqueamento), mesmo com o uso da serpentina (de Carvalho, 1989). Com isso, a  $\text{PH}_3$  não craqueada formava depósitos no interior da bomba mecânica, que levavam ao seu travamento completo, após cerca de 5 ou 6 crescimentos.

Temos, então, que, dentro do intervalo de fluxo considerado, os resultados da simulação explicam qualitativamente o comportamento da taxa de crescimento mostrado na figura 4.14. A mudança na inclinação das retas nessa figura pode ser explicada considerando-se a variação do coeficiente de adesão das moléculas precursoras de Ga, no caso do GaAs, que foi estudado na simulação. Como comentamos anteriormente, trabalhamos num intervalo de temperatura onde ocorre provavelmente a evaporação/dessorção de espécies contendo Ga. Isto significa que a fração líquida de moléculas de OM que chega ao substrato e aí permanece diminui quando  $T_g$  cresce. O coeficiente de adesão  $S$  do TEG pode ser descrito por (Maruno et al., 1989):

$$S = \frac{\text{\# moléculas de TEG que geram átomos de Ga}}{\text{\# moléculas de TEG incidentes no cristal}} \quad (4.22)$$

Embora, para as temperaturas utilizadas, praticamente toda molécula de TEG sofra adsorção e quebra (parcial ou total) na superfície, o que proporcionaria  $S=1$ , a

evaporação/dessorção de espécies contendo Ga provoca uma diminuição no valor do coeficiente de adesão  $S$ . A variação do coeficiente de adesão é observada, por exemplo, no crescimento de ligas ternárias GaAlAs ou GaInAs por MBE. A altas temperaturas  $T_g$ , existe a dessorção preferencial do elemento do grupo III mais volátil (por exemplo, Ga na liga GaAlAs), de tal forma que a composição final do filme é determinada não somente pelos fluxos, mas pelas taxas de dessorção (Ploog, 1988). No VCE, essa molécula tem uma probabilidade diferente de zero de chegar novamente à superfície do cristal e pode ser reincorporada. Estudamos o efeito da fase gasosa da CR neste caso pela simulação, variando o coeficiente de adesão da molécula de OM ao substrato. Esta é uma simplificação do processo real, uma vez que a molécula de OM ou o átomo de Ga residem por um intervalo de tempo diferente de zero na superfície do cristal. Também não consideramos na simulação, a mudança na espécie após a primeira colisão com o substrato (ou seja, uma molécula de TEG é adsorvida, e um molécula de DEG (di-etil-gálio), ou um átomo de Ga é dessorvido em seu lugar), bem como continuamos desprezando a pressão parcial de outras espécies que não a de hidretos mesmo às temperaturas mais altas utilizadas experimentalmente. Dentro dessas aproximações, o comportamento qualitativo mostrado na figura 4.7 da seção anterior é observado nos resultados experimentais da figura 4.14: a inclinação das retas tende a diminuir com o aumento da  $T_g$ , e conseqüente diminuição do coeficiente de

adesão S.

Convém também observar que os mecanismos de "perda" de moléculas de OM comentados na seção anterior ocorrem experimentalmente. Desconsiderando os possíveis vazamentos, verificamos que existe um depósito de cor cinza-esbranquiçada nas paredes internas de grafite da CR. Estes depósitos podem ter sua origem em diferentes processos: podem ser filmes de GaAs, compostos de adição ou polímeros com baixa pressão de vapor, pois as paredes da CR devem estar a temperaturas  $\geq 200^\circ\text{C}$ . Estas hipóteses são levantadas para explicar os depósitos observados experimentalmente nas várias regiões (quente/fria) de um reator de MOCVD (Montell *et al.*, 1986; Schlyer & Ring, 1977). Todos esses processos correspondem a perdas de material precursor do crescimento; estas perdas estão associadas ao número de colisões que as moléculas sofrem em sua trajetória dentro da CR. Como vemos na figura 4.8, estes processos não modificam o comportamento qualitativo de PT com a pressão, só o intensificam. Experimentalmente, temperaturas de crescimento mais altas deveriam diminuir tais perdas pois, quanto maior  $T_g$ , maior será a temperatura das paredes da CR, e menor o depósito a ser formado (para  $T_g \approx 750^\circ\text{C}$ , mesmo no porta-amostra não se observa a formação de depósitos). No caso das reações parasitas, cujos produtos podem se depositar nas paredes, maiores valores de  $T_g$  implicam num maior craqueamento do hidreto. Como estas reações geralmente envolvem o hidreto não craqueado (Stringfellow,

1984), a probabilidade de sua formação deve diminuir com o aumento de  $T_g$ . Isto implicaria também numa variação mais suave de R com  $T_g$ , para temperaturas mais altas. Acreditamos que, se tais reações acontecem na CR, devem ocorrer em maior escala no caso do InP. Da figura 4.14 podemos observar que a queda de R com o fluxo de  $PH_3$  é muito mais intensa para o InP do que para o GaAs, apesar do OM utilizado no crescimento do InP (TMI) possuir radicais metil.

O comportamento mostrado na figura 4.14 não é específico do nosso sistema VCE. L.M. Fraas e seus colaboradores (Fraas et al., 1986a) observaram maiores taxas de crescimento de GaAs com o uso de um craqueador para a  $AsH_3$ , e a conseqüente redução dos fluxos utilizados. Já no caso do sistema VCE da Universidade de Lund (Suécia), não foi observada variação de R com o fluxo de hidretos (Samuelson, 1991). Esse sistema, construído para a análise de crescimentos em substratos pequenos, utiliza fluxos típicos de 1-2 sccm de  $AsH_3$ , para crescimento de GaAs.

#### 4.5 - DISCUSSÃO

Dos resultados experimentais apresentados, notamos que o VCE tem peculiaridades que não são encontradas em outros sistemas de epitaxia, como no caso do comportamento da taxa de crescimento com a temperatura  $T_g$ . A dependência de R com o fluxo de hidretos como mostrada na fig. 4.14 não é observada

em sistemas MOCVD. A taxa de crescimento independe do fluxo de hidretos, se a razão As/Ga equivalente for maior que um. Para  $T_g \leq 550^\circ\text{C}$ , observa-se uma proporcionalidade entre R e o fluxo de  $\text{AsH}_3$ , no caso do GaAs, devido à menor taxa de pirólise do hidreto (Stringfellow, 1984).

Já no CBE, os resultados são controversos. Pütz e seus colaboradores (Pütz et al., 1986) não notaram variação de R com o fluxo de  $\text{AsH}_3$ , durante o crescimento de GaAs (o fluxo de  $\text{AsH}_3$  foi variado por um fator de 3). Com a introdução do RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) para a análise de superfícies também no CBE (Chiu et al., 1987), a medida da taxa de crescimento pode ser obtida a partir do período de oscilação da intensidade do padrão RHEED. Com isso, alguns autores (Chiu et al., 1989; Isu et al., 1990) relataram o decréscimo da taxa de crescimento do GaAs com o aumento do fluxo de  $\text{AsH}_3$ . A queda era apreciável para  $T_g \leq 420^\circ\text{C}$ , e para razões As/Ga  $\leq 6$ . Contudo, para  $T_g$  no intervalo  $460\text{-}600^\circ\text{C}$  (Tsang, 1989; Chiu et al., 1989), foi observado um decréscimo da ordem de 15% no valor de R quando o fluxo de  $\text{AsH}_3$  era variado de 1 a 20 sccm (para um mesmo fluxo de OM), a forma da curva não sendo alterada significativamente com a mudança de  $T_g$  neste intervalo. Outros autores (Nagata et al., 1988; Maurel et al., 1991; Maruno et al., 1989) observaram que a introdução de fluxos de  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$  durante o crescimento de GaAs também provocavam o mesmo efeito na taxa R, não sendo observadas grandes diferenças entre o uso de  $\text{H}_2$  ou  $\text{N}_2$ . Com

isso, verificou-se que o comportamento observado com a  $AsH_3$  devia-se, mais provavelmente, ao  $H$  e/ou  $H_2$  liberado no craqueamento das moléculas antes de sua entrada na câmara de crescimento. A redução de  $R$  foi atribuída ao intervalo de tempo (transiente) de residência do  $H_2$  ou  $N_2$  na superfície do cristal, bloqueando sítios que, de outra forma, estariam disponíveis para a adsorção da molécula de OM. Nestes trabalhos, observou-se que a redução de  $R$  era proporcional a  $1/P$ , onde  $P$  é a pressão do gás ( $H_2$  ou  $N_2$ ) utilizado.

Apesar da forma do decaimento de  $R$  com a pressão ou fluxo de gás utilizado ser aproximadamente a mesma, a variação relativa de  $R$  não é constante: enquanto Maurel e seus colaboradores (Maurel *et al.*, 1991) vêem um efeito de segunda ordem, com uma variação de 3% em  $R$  quando o fluxo de  $AsH_3$  era aumentado de 2 a 15 sccm, Maruno e seus colaboradores (Maruno *et al.*, 1989) observam reduções de até 50% em  $R$  com a variação do fluxo de  $AsH_3$  entre 1 e 20 sccm. A variação de  $T_g$  no intervalo 500-600°C não afetou a redução de  $R$  com o fluxo de  $H_2$  ou  $N_2$ .

A princípio, um fenômeno deste tipo poderia ocorrer também no VCE, e poderia explicar o comportamento de  $R$  com o fluxo de hidretos. Contudo, a variação observada no nosso caso é bem maior do que no CBE. Para o crescimento de GaAs a 620°C (que é a temperatura utilizada com valor mais próximo às do CBE),  $R$  cai cerca de 15% para uma variação de apenas 30% no fluxo de  $AsH_3$ . Este efeito somente é observado no CBE

variando-se o fluxo de  $\text{AsH}_3$  pelo menos uma ordem de grandeza. Isto talvez explique porque Pütz e seus colaboradores (Pütz *et al.*, 1986), medindo espessuras por microscopia ótica, como no nosso caso, e variando o fluxo de  $\text{AsH}_3$  por um fator de 3, não observaram redução na taxa de crescimento.

Por outro lado, um aspecto desconsiderado no caso do CBE é a probabilidade de colisão entre as moléculas, e a conseqüente diminuição da taxa de chegada de moléculas de OM, como ocorre provavelmente no VCE. Chama a atenção o fato de que as pressões de trabalho do CBE, apesar de baixas, assegurando um regime de fluxo molecular na câmara, variam bastante de sistema para sistema durante o crescimento. Por exemplo, o grupo de Maruno (Maruno *et al.*, 1989) trabalha com pressões no sistema, durante o crescimento, entre 0.3 e  $3.10^{-4}$  Torr. Na região próxima ao substrato, onde ocorre a superposição dos feixes moleculares, a pressão deve ser da ordem de  $10^{-4}$  Torr, principalmente no caso de uso de  $\text{H}_2$  (Maruno *et al.*, 1989; Nagata *et al.*, 1988). Da simulação por nós realizada, podemos ver que, mesmo a pressões da ordem de  $10^{-4}$  Torr, a probabilidade de uma colisão molecular não é zero, PT variando lentamente com a pressão. Ocorrendo uma colisão molecular no CBE (e considerando a direção da trajetória após a colisão como equiprovável), a chance de perda destas moléculas é maior que no VCE, devido à não-existência de paredes que poderiam redirecionar estas moléculas para o substrato.

A fig. 4.15 mostra a variação do inverso de PT com a pressão PCR, no intervalo  $PCR = 3.10^{-5} - 7.10^{-4}$  Torr. Observamos que PT é inversamente proporcional ao aumento de pressão na CR do VCE nesse intervalo, sofrendo uma queda mais abrupta, aproximadamente linear, para valores de PCR maiores que  $1.10^{-2}$  Torr. Este comportamento é o mesmo observado no CBE nos trabalhos citados. A mudança na forma da curva para  $T_g \leq 420^\circ\text{C}$ , observada por Tsang (Tsang, 1989), poderia estar relacionada à não-linearidade com o fluxo de TEG, que ocorre justamente para temperaturas mais baixas. Assim, o efeito da fase gasosa não deveria ser posto totalmente de lado, mesmo no caso do CBE.

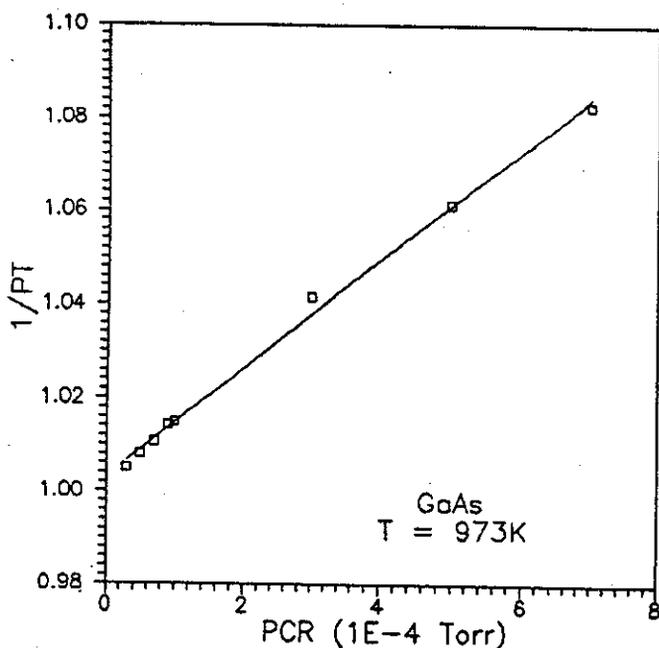


Fig. 4.15 - Inverso da probabilidade de transmissão (1/PT) em função da pressão na CR (PCR), no intervalo  $PCR = 3.10^{-5} - 7.10^{-4}$  Torr ( $T = 973\text{K}$ ,  $S = 1$ ).

Na realidade, pouco se sabe com certeza sobre os processos cinéticos que ocorrem na superfície do cristal durante o crescimento epitaxial, em sistemas que utilizam vapores de OM e hidretos como elementos precursores. Os processos dominantes dependem do radical carbônico usado no crescimento (Pütz *et al.*, 1986); a presença de uma espécie química por vezes influencia significativamente a decomposição de outras espécies (Larsen *et al.*, 1990; Buchan *et al.*, 1987). Mesmo no caso do CBE e MOMBE, teoricamente mais simples devido à não-existência de reações na fase gasosa, ainda não foram obtidas explicações plausíveis para uma série de comportamentos observados, muitos deles diferindo entre si.

No caso do VCE, além das reações químicas comuns aos outros sistemas, acreditamos que o transporte de massa (representado pela variação de PT com PCR) deve também representar um papel importante. Uma avaliação mais precisa do papel da fase gasosa no VCE poderia ser obtida através da variação da eficiência de craqueamento do hidreto antes de entrar na câmara de reação, pois neste caso a pressão na CR não mudaria de maneira apreciável. Com o uso da serpentina para o crescimento de InP, estimamos (através de análise pelo espectrômetro de massa) ter aumentado a quebra da  $PH_3$  em  $\approx 30\%$  (de Carvalho *et al.*, 1989). Porém, não observamos diferença entre as taxas de crescimento obtidas com e sem o uso da serpentina; foi notada diferença apenas na qualidade elétrica e ótica do cristal, devido à maior quantidade de fósforo

disponível para o crescimento com a serpentina. Se a diminuição da taxa de crescimento fosse devido à adsorção de H, H<sub>2</sub> ou mesmo da PH<sub>3</sub> na superfície do cristal, o uso da serpentina deveria ter provocado mudanças significativas na taxa de crescimento, principalmente no caso do InP, onde a variação de R com o fluxo de hidretos é mais acentuada.

De todo modo, a introdução de um craqueador no sistema VCE seria útil não só para o crescimento de compostos com P, como também para estudar o efeito da variação do craqueamento do hidreto e, conseqüentemente, da variação gradativa da pressão parcial das espécies no interior da CR, na taxa de crescimento dos diversos materiais. Chegamos a construir um craqueador, na tentativa de obter camadas de InP sem recorrer a limpezas sucessivas da bomba mecânica (Camilo Jr. *et al.*, 1991; Camilo Jr., 1990). A eficiência de craqueamento aumentou sensivelmente: pudemos obter camadas de InP utilizando fluxo de 1.0 sccm de PH<sub>3</sub>. As camadas, porém, apresentaram alta dopagem residual, provavelmente de contaminação proveniente do craqueador. A concentração elevada de dopantes levava à formação, em camadas mais espessas (>0.5 μm), de defeitos que acabavam por inviabilizar o crescimento. Atualmente um outro modelo de craqueador está sendo construído, na tentativa de diminuir a incorporação de impurezas nas camadas.

#### 4.6 - CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Apresentamos aqui alguns resultados mostrando o comportamento da taxa de crescimento de GaAs e InP em função dos parâmetros utilizados no crescimento. Estes resultados são típicos do VCE, e foram observados direta ou indiretamente ao longo do tempo de utilização deste sistema.

Consideramos os efeitos do aumento da pressão na CR do VCE através de simulação Monte Carlo da probabilidade de transmissão PT de uma molécula (da abertura de entrada ao substrato) na CR. Os resultados teóricos explicam razoavelmente bem o comportamento experimental, se levarmos em conta a variação do coeficiente de adesão do precursor do elemento do grupo III. A ordem de grandeza dos efeitos observados nos leva a acreditar que sua origem se deve à variação de PT com a pressão na CR, e não a processos cinéticos (bloqueio de sítios) ocorrendo na superfície do cristal durante o crescimento, como considerado por alguns autores no caso do CBE. Métodos mais eficientes e diretos de análise seriam necessários para verificar a importância de cada um desses fenômenos durante o crescimento por VCE.

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Apresentamos nos capítulos anteriores uma discussão dos resultados obtidos com a utilização do sistema VCE, tanto em termos dos materiais semicondutores crescidos quanto do comportamento do crescimento em si em função dos diversos parâmetros considerados (temperatura, fluxo de hidretos e fluxo de OM).

Dos resultados mostrados, observamos que o VCE pode ser utilizado para o crescimento dos mais diversos materiais, mas as condições em que estes crescimentos se realizam podem ser melhoradas através de algumas modificações no sistema. A principal limitação da montagem atual é dada pelas altas temperaturas de crescimento que devem ser utilizadas a fim de se craquear mais eficientemente as moléculas de hidreto. Se obtida uma maior eficiência de craqueamento, isto se refletiria no uso de menores fluxos de hidreto, o que permitiria a operação do VCE num regime de fluxo molecular, mais próximo, portanto, do projeto original do Dr. Fraas. Os problemas relacionados com o regime de escoamento devem provavelmente ter ocorrido também no sistema VCE construído pelo Dr. Fraas, enquanto trabalhando na Chevron. O seu primeiro projeto era basicamente igual ao nosso; porém, numa segunda versão do sistema, foram introduzidas mudanças na geometria da CR (com a redução da distância entre o plano de injeção dos

gases e o substrato, diminuindo a chance de colisões no trajeto da molécula), e um craqueador de hidretos.

Além dos menores fluxos, a utilização do craqueador de hidretos tornaria possível a completa independência entre a temperatura de crescimento  $T_g$  e o craqueamento. Com isso,  $T_g$  poderia ser mais baixa, próxima às utilizadas em sistemas como MOMBE, GSMBE e CBE, e poderíamos avaliar melhor a dependência da taxa de crescimento da camada com o fluxo de hidretos, pois não estaríamos trabalhando numa região em que o coeficiente de adesão do elemento do grupo III ao cristal varie. A diminuição dos valores de  $T_g$  melhoraria também as interfaces entre camadas com composição e/ou dopagem diferentes, devido à menor difusão das espécies. Além disso, os menores fluxos de hidreto associados ao uso do craqueador permitiriam provavelmente um melhor controle das interfaces, devido ao menor volume morto de gás a ser bombeado quando da troca de um composto e/ou dopante por outro.

Com o craqueador, poderíamos variar a razão V/III efetiva (As/Ga no caso do GaAs) num maior intervalo que o atual, bem como realizar o crescimento numa atmosfera mais rica em hidrogênio, proveniente do craqueamento dos hidretos. Acreditamos que estes dois fatores poderiam melhorar muito a qualidade elétrica e ótica das camadas crescidas. Quando o crescimento é realizado com um fluxo de hidreto próximo ao mínimo necessário, defeitos são gerados pelo ligeiro excesso do elemento do grupo III. Este problema é mais crítico no caso

do InP, devido à maior estabilidade da molécula de  $\text{PH}_3$ , em relação à de  $\text{AsH}_3$ . Já a maior pressão parcial de  $\text{H}^+$  na CR do VCE pode auxiliar na redução da incorporação de carbono nas camadas crescidas, como observado em outros sistemas.

É claro que outras modificações poderiam ser feitas para melhorar as condições de trabalho no VCE. Uma câmara de carregamento de amostras (*load lock chamber*), por exemplo, evitaria a exposição da CR à atmosfera, e diminuiria a pressão parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  e de outros contaminantes residuais. Isto também permitiria uma utilização mais intensiva do sistema, que, atualmente, se restringe a um crescimento por dia. Sistemas de bombeamento auxiliares para as linhas de hidreto e OM, que não estivessem em comunicação direta com a câmara de vácuo, também beneficiariam a obtenção de interfaces mais abruptas. Porém, a introdução de todos estes itens tornaria o VCE um sistema quase tão caro quanto o CBE, por exemplo. Assim, é preciso ter em mente quais as estruturas semicondutoras com que se pretende trabalhar, e adequar o sistema a essa finalidade. Acreditamos que o uso do craqueador permitiria o grau de controle necessário para a utilização eficiente do VCE no caso de dispositivos como células solares, transistores e lasers de heterojunção, por exemplo.

## APÊNDICE A - MÉTODO MONTE CARLO DE SIMULAÇÃO DE VARIÁVEIS

No esquema geral do método Monte Carlo (MC) (Sobol, 1983; Koonin, 1986), pode-se avaliar uma grandeza desconhecida  $m$  através de uma variável aleatória  $\xi$ , distribuída em  $(a,b)$  com densidade de probabilidade  $p$ , tal que:

$$M\xi = \int_a^b x p(x) dx / \int_a^b p(x) dx = m \quad (A.1)$$

$$D\xi = M [(\xi - M\xi)^2] = b^2$$

onde  $M\xi$  é a expectância (ou valor mais provável) de  $\xi$  e  $D\xi$  é a variância de  $\xi$ . A média de  $N$  valores observados da variável aleatória  $\xi$  será uma estimativa de  $m$ , com erro  $\leq 3b / \sqrt{N}$  (Sobol, 1983). O erro tenderá a zero com o crescimento de  $N$ .

Diferentes problemas exigem a simulação de variáveis aleatórias distintas, dependendo do intervalo e da densidade de probabilidade de cada uma delas. No entanto, pode-se mostrar que qualquer variável aleatória  $\xi$ , distribuída em  $(a,b)$  com densidade de probabilidade  $p$ , pode ser simulada a partir de uma variável básica  $\gamma$ , mediante a solução da equação:

$$\int_a^{\xi} p(x) dx = \gamma \quad (A.2)$$

encontrando, a partir de cada valor de  $\gamma$ , o respectivo valor

de  $\xi$ . A variável básica  $\gamma$  geralmente é considerada uniformemente distribuída em (0,1), e pode ser gerada através de diversos algoritmos.

Pode-se mostrar a afirmação acima, considerando a função:

$$y = \int_a^x p(x) dx \quad (A.3)$$

Assumindo que  $p(x)$  é normalizada no intervalo (a,b) e  $p(x) > 0$ , temos:

$$y(a) = 0, y(b) = 1 \text{ e } y'(x) = p(x) > 0 \quad (A.4)$$

Assim, temos que  $y(x)$  é monótona e cresce variando de 0 a 1. Logo, qualquer reta  $y=\gamma$ , com  $0 < \gamma < 1$ , terá um único ponto de interseção com o gráfico da função  $y(x)$ . A abscissa deste ponto, que será a solução da equação (A.2), será o valor de  $\xi$ .

Dado um intervalo (a',b') compreendido em (a,b), aos pontos  $x$  pertencentes a (a',b') correspondem pontos  $y=y(x)$  satisfazendo:

$$y(a') < y < y(b')$$

Assim,  $\xi$  assumirá um valor em  $a' < x < b'$  se, e somente se,  $\gamma$  tiver assumido um valor em  $y(a') < y < y(b')$ . Logo a probabilidade  $P$  satisfaz:

$$\begin{aligned} P \{a' < \xi < b'\} &= P \{y(a') < \gamma < y(b')\} = y(b') - y(a') = \\ &= \int_{a'}^{b'} p(x) dx \quad (A.5) \end{aligned}$$

pois  $\gamma$  é uniformemente distribuída em (0,1). A relação (A.5)

significa precisamente que a densidade da variável aleatória  $\xi$  simulada pela equação (A.2) é  $p(x)$ .

No nosso caso, queremos estimar PT (eq. (4.1)) através da simulação da trajetória da molécula na CR. Consideramos então a variável  $\lambda_{MC}$ , que dá o caminho percorrido pela molécula entre duas colisões consecutivas. Essa variável é positiva e é distribuída em  $(0, \infty)$  pela densidade  $p(x)$  dada por:

$$p(x) = \frac{\exp(-x/\lambda)}{\lambda} \quad (A.6)$$

A expectância de  $\lambda_{MC}$  será:

$$M\lambda_{MC} = \int_0^{\infty} x p(x) dx = \int_0^{\infty} \frac{x}{\lambda} e^{-x/\lambda} dx = \lambda \quad (A.7)$$

ou seja, o valor mais provável de  $\lambda_{MC}$  será o livre caminho médio  $\lambda$ .

De acordo com a equação (A.2),  $\lambda_{MC}$  será simulado por:

$$\int_0^{\lambda_{MC}} \frac{1}{\lambda} e^{-x/\lambda} dx = \gamma_1 \quad \rightarrow \quad \lambda_{MC} = -\lambda \ln(1-\gamma_1)$$

Como a variável  $\gamma_1$  é uniformemente distribuída em  $(0,1)$ , a distribuição de  $(1-\gamma_1)$  é igual à de  $\gamma_1$ . Assim:

$$\lambda_{MC} = -\lambda \ln \gamma_1 \quad (A.8)$$

Assumimos que a direção da trajetória entre duas

colisões, dada por  $(\theta, \phi)$ , é equiprovável. A essa direção associa-se um ponto na esfera unitária. Este ponto será uma variável aleatória  $\Omega$  uniformemente distribuída sobre a esfera, ou seja, a probabilidade de  $\Omega$  assumir um valor num elemento de superfície  $dS$  será  $dS/4\pi$ . Em termos de coordenadas polares:

$$dS = \text{sen}\theta \, d\theta \, d\phi \quad \text{com} \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi$$

Seja  $p(\theta, \phi)$  a densidade de probabilidade do ponto dado pela direção  $(\theta, \phi)$ . Temos então:

$$p(\theta, \phi) \, d\theta \, d\phi = \frac{dS}{4\pi} \quad \rightarrow \quad p(\theta, \phi) = \frac{\text{sen}\theta}{4\pi}$$

Assim:

$$p_{\theta}(\theta) = \int_0^{2\pi} p(\theta, \phi) \, d\phi = \frac{\text{sen}\theta}{2}$$

$$p_{\phi}(\phi) = \int_0^{\pi} p(\theta, \phi) \, d\theta = \frac{1}{2\pi}$$

com  $\theta$  e  $\phi$  independentes, pois  $p(\theta, \phi) = p_{\theta}(\theta) p_{\phi}(\phi)$ .

A variável  $\phi$ , uniforme em  $(0, 2\pi)$ , é simulada por:

$$\phi = 2\pi\gamma_2 \quad (\text{A.9})$$

e a simulação de  $\theta$  será dada por:

$$\frac{1}{2} \int_0^{\theta} \text{sen} \theta' \, d\theta' = \gamma_3 \quad \rightarrow \quad \cos\theta = 1 - 2\gamma_3 = 2\gamma_3 - 1 \quad (\text{A.10})$$

com as variáveis  $\gamma_i$  uniformemente distribuídas em  $(0, 1)$ .

## REFERÊNCIAS

- Abernathy, C. R.; Pearton, S. J.; Caruso, R.; Pen, F. & Kovalchik, J., Appl. Phys. Lett. 55, 1750 (1989).
- Abernathy, C. R.; Pearton, S. J.; Ren, F.; Hobson, W. S.; Fullowan, T. R.; Katz, A.; Jordan, A. S. & Kovalchick, J., J. Cryst. Gr. 105, 375 (1990).
- Akiyama, M.; Kawarada, Y. & Kaminiski, K., J. Cryst. Gr. 68, 21 (1984).
- Alerhand, O. L.; Kaxiras, E.; Joannopoulos, J. D. & Turner, G. W., J. Vac. Sci. Technol. B7, 695 (1989).
- Aspnes, D. E. & Ihm, J., Phys. Rev. Lett. 57, 3054 (1986).
- Aspnes, D. E. & Ihm, J., J. Vac. Sci. Technol. B5, 939 (1987).
- Barreto, C. L.; de Carvalho, M. M. G.; Ito, K. M. & Fraas, L. M., Rev. Bras. Fis. Apl. Instr. 2, 307 (1987).
- Barreto, C. L., Tese Doutorado, IFGW-UNICAMP (1991).
- Bernussi, A. A.; Barreto, C. L.; de Carvalho, M. M. G. & Motisuke, P., J. Appl. Phys. 64, 1358 (1988).
- Biegelsen, D. K.; Ponce, F. A.; Smith, A. J. & Tramontana, J. C., J. Appl. Phys. 61, 1856 (1987).
- Bringans, R. D.; Olmstead, M. A.; Ponce, F. A.; Bregelsen, D. K.; Kursor, B. S. & Yingling, R. D., J. Appl. Phys. 64, 3472 (1988).

- Buchan, N. I.; Larsen, C. A. & Stringfellow, G. B., Appl. Phys. Lett. 51, 1024 (1987).
- Camilo Jr., A., Tese Mestrado, IFGW-UNICAMP (1990).
- Camilo Jr., A.; de Carvalho, M. M. G. & Cotta, M. A., Rev. Bras. Fis. Apl. Vac. - a ser publicado (1991).
- Ceulers, J. A., J. Vac. Sci. Technol. B3, 531 (1985).
- Chand, N.; Allam, J.; Gibbon, J. M.; Capasso, F.; Beltram, F.; Macrander, A. T.; Hutchinson, Al L.; Hopkins, L. C.; Bethea, C. G.; Levine, B. F. & Chao, Y., J. Vac. Sci. Technol. B5, 822 (1987).
- Chand, N.; van der Ziel, J. P.; Weiner, J. S.; Sergent, A. M. & Lang, D. V., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 144, 251 (1989).
- Chand, N.; Ren, F.; Macrander, A. T.; van der Ziel, J. P.; Sergent, A. M.; Hull, R.; Chu, S. N. G.; Chen, Y. K. & Lang, D. V., J. Appl. Phys. 67, 2343 (1990).
- Chen, Y.; Freundlich, A.; Kamada, H. & Neu, G., Appl. Phys. Lett. 54, 45 (1989).
- Chevallier, J. & Aucouturier, M., Ann. Rev. Mater. Sci., 18, 219 (1988).
- Chika, S.; Kato, H.; Nakayama, M. & Sano, N., Jpn. J. Appl. Phys. 25, 1441 (1986).
- Chiu, T. H.; Tsang, W. T.; Cunningham, J. E. & Robertson Jr., A., J. Appl. Phys. 62, 2302 (1987).
- Chiu, T. H.; Cunningham, J. E. & Robertson Jr., A., J. Cryst. Gr. 95, 136 (1989).

Clerjaud, B.; Gendron, F.; Krause, M. & Ulrici, W., Phys. Rev. Lett. 65, 1800 (1990).

Coates, G. E.; Green, M. L. H. & Wade, K., "Organometallic Compounds", Methuen, London-Inglaterra, p. 319 (1967).

Cotta, M. A. & de Carvalho, M. M. G., J. Appl. Phys. 69, 732 (1991).

Cotta, M. A.; Camilo Jr., A.; de Carvalho, M. M. G.; Bernussi, A. A. & Ito, K. M., Proceedings of the 4<sup>th</sup> Brazilian School on Semiconductor Physics, World Scientific Publishing Co., Singapore, p. 264 (1990).

Davis, D. H., J. Appl. Phys. 31, 1169 (1960).

de Carvalho, M. M. G.; Cotta, M. A.; Camilo Jr., A. & Ito, K. M., J. Cryst. Gr. 98, 759 (1989).

de Carvalho, M. M. G.; Barreto, C. L.; Cotta, M. A. & Ito, K. M., Appl. Phys. Lett. 57, 680 (1990).

de Carvalho, M. M. G.; Cotta, M. A.; Barreto, C. L. & Ito-Landers, K. M., Proceedings of the 5<sup>th</sup> Brazilian School on Semiconductor Physics, World Scientific Publishing Co., Singapore - a ser publicado (1991).

de Lyon, T. J.; Woodall, J. M.; Goorsky, M. S. & Kirchner, P. D., Appl. Phys. Lett. 56, 1040 (1990).

Fang, S. F.; Adomi, K.; Iyer, S.; Morkoç, H.; Zabel, H.; Choi, C. & Otsuka, N., J. Appl. Phys. 68, R31 (1990).

Fischer, R.; Klem, J.; Drummond, T. J.; Thorne, R. E.; Kopp, W.; Morkoç, H. & Chao, A. Y., J. Appl. Phys. 54, 2508 (1983).

Fischer, R.; Morkoç, H.; Newmann, D. A.; Zabel, H.; Choi, C.; Otsuka, N.; Longebone, M. & Erickson, L. P., J. Appl. Phys. 60, 1640 (1986).

Fraas, L. M., J. Appl. Phys. 52, 6939 (1981).

Fraas, L. M.; McLeod, P. S.; Cape, J. A. & Partain, L. D., J. Cryst. Gr. 68, 490 (1984).

Fraas, L. M. - comunicação pessoal (1986).

Fraas, L. M.; McLeod, P. S.; Partain, L. D. & Cape, J. A., J. Vac. Sci. Technol. B4, 22 (1986a).

Fraas, L. M.; McLeod, P. S.; Partain, L. D.; Weiss, R. E. & Cape, J. A., J. Cryst. Gr. 77, 386 (1986b).

Fraas, L. M.; McLeod, P. S.; Weiss, R. E.; Partain, L. D. & Cape, J. A., J. Appl. Phys. 62, 299 (1987).

Fraas, L. M.; Malocsay, E.; Sundaram, V.; Baird, R. W.; Mao, B. Y. & Lu, G. Y., J. Cryst. Gr. 105, 35 (1990).

Freundlich, A.; Leycuras, A.; Grenet, J. C.; Vérié, C. & Huang, P. V., Appl. Phys. Lett. 51, 1352 (1987).

Freundlich, A.; Neu, G. & Grenet, J. C., Sol. Stat. Commun. 76, 87 (1990).

Gavini, A. & Cardona, M., Phys. Rev. B1, 672 (1970).

Gay, P.; Hirsch, P. B. & Kelly, A., Acta Metall. 1, 315 (1953).

Guggenheim, E. A., "Elements of the Kinetic Theory of Gases",

Pergamon, Oxford-Inglaterra, Cap. 5-6 (1960).

Guido, L. J.; Jackson, G. S.; Hall, D. C.; Plano, W. E. & Holonyak Jr., N., Appl. Phys. Lett. 52, 522 (1988).

Hanna, M. C.; Lu, Z. H. & Majerfeld, A., Appl. Phys. Lett. 58, 164 (1991).

Hoke, W. E.; Lemonias, P. J.; Weir, D. G.; Hendriks, H. T. & Jackson, G. S., J. Appl. Phys. 69, 511 (1991).

Hwang, C. J., J. Appl. Phys. 39, 4313 (1968).

Ishida, K.; Matsui, J.; Kamejima, T. & Sakuma, I., Phys. Stat. Sol.(a) 31, 255 (1975).

Ishizaka, A. & Shiraki, Y., J. Electrochem. Soc. 133, 666 (1986).

Isu, T.; Hata, M. & Watanabe, A., J. Cryst. Gr. 105, 209 (1990).

Ito, H.; Kobayashi, T. & Ishibashi, T., Electron. Lett. 25, 1302 (1989).

Jönsson, J.; Deppert, K.; Jeppesen, J.; Paulsson, G.; Samuelson, L. & Schmidt, P., Appl. Phys. Lett. 56, 2414 (1990).

Katz, A.; Abernathy, C. R.; Pearton, S. J.; Weir, B. E. & Savin, W., J. Appl. Phys. 69, 2276 (1991).

Kobayashi, N.; Makimoto, T. & Horikoshi, Y., Appl. Phys. Lett. 50, 1435 (1987a).

Kobayashi, N.; Benchimol, J. L.; Alexandre, F. & Gao, Y.,

Appl. Phys. Lett. 51, 1907 (1987b).

Kobayashi, T. & Inone, N., J. Cryst. Gr. 102, 183 (1990).

Koonin, S. E., "Computational Physics", Addison-Wesley Publishing Co., Redwood City-EUA, Cap. 8 (1986).

Kozuch, D. M.; Stavola, M.; Pearton, S. J.; Abernathy, C. R. & Lopata, J., Appl. Phys. Lett. 57, 2561 (1990).

Kuech, T. F.; Tischler, M. A.; Wang, P.-J.; Scilla, G.; Potemski, R. & Cardone, F., Appl. Phys. Lett. 53, 1317 (1988).

Kuo, C. P.; Vong, S. K.; Cohen, R. M. & Stringfellow, G. B., J. Appl. Phys. 57, 5428 (1985).

Kushibe, M.; Eguchi, K.; Funamizu, M. & Ohba, Y., Appl. Phys. Lett. 56, 1248 (1990).

Landa, G.; Carles, R.; Fontaine, C.; Bedel, E. & Muñoz-Yagüe, A., J. Appl. Phys. 66, 196 (1989).

Larsen, C. A.; Buchan, N. I. & Stringfellow, G. B., J. Cryst. Gr. 85, 148 (1987).

Larsen, C. A.; Li, S. H.; Buchan, N. I.; Stringfellow, G. B. & Brown, D. W., J. Cryst. Gr. 102, 126 (1990).

Lee, B. J.; Houn, Y. M.; Miller, J. N. & Turner, J. E., J. Cryst. Gr. 105, 168 (1990).

Maruno, S.; Nomura, Y.; Ogata, H.; Gotoda, M. & Morishita, Y., J. Cryst. Gr. 97, 578 (1989).

Masselink, W. T.; Henderson, T.; Klem, J.; Fischer, R.; Pearah, P.; Morkoç, H.; Hafich, M.; Wang, P. D. & Robinson, G.

- Y., *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1309 (1984).
- Maurel, P.; Bove, P.; Garcia, J. P. & Grattepain, C., *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 254 (1991).
- McCaulley, J. A.; McCrary, V. R.; Donnelly, V. M., *J. Phys. Chem.* **93**, 1148 (1989).
- Mizuguchi, K.; Hayafuji, N.; Ochi, S.; Murotani, T. & Fujikawa, K., *J. Cryst. Gr.* **77**, 509 (1986).
- Monteil, Y.; Berthet, M. P.; Faire, R.; Harris, A. & Bouix, J., *J. Cryst. Gr.* **77**, 172 (1986).
- Morelhão, S. L.; Sasaki, J. M.; Cardoso, L. P.; Cotta, M. A. & de Carvalho, M. M. G., *Acta Cryst.* **A46**, Sup C379 (1990).
- Moss, R. H., *J. Cryst. Gr.* **68**, 78 (1984).
- Nagata, K.; Iimura, Y.; Aoyagi, Y.; Namba, S.; Den, S. & Moritani, A., *J. Cryst. Gr.* **93**, 265 (1988).
- Neumann, D. A.; Zabel, H.; Fischer, R. & Morkoç, H., *J. Appl. Phys.* **61**, 1023 (1987).
- Nishioka, T.; Itoh, Y.; Yamamoto, A. & Yamaguchi, M., *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1928 (1987).
- Ozaka, K.; Yuri, M.; Nishino, S. & Matsunami, H., *J. Cryst. Gr.* **89**, 485 (1988).
- Palmer, J. E.; Burns, G.; Fonstad, C. G. & Thompson, C. V., *Appl. Phys. Lett.* **55**, 990 (1989).
- Pan, N.; Bose, S. S.; Kim, M. H.; Stillman, G. E.; Chambers, F.; Devane, G.; Ito, C. R. & Feng, M., *Appl. Phys. Lett.* **51**,

596 (1987).

Panish, M. B. & Temkin, H., *Ann. Rev. Mater. Sci.* 19, 209 (1989).

Pearson, S. J.; Abernathy, C. R.; Caruso, R.; Vernon, S. M.; Short, K. T.; Brown, J. M.; Chu, S. N. G.; Stavola, M. & Haven, V. E., *J. Appl. Phys.* 63, 775 (1988).

Ploog, K., *Adv. Mater.* 27, 593 (1988).

Pollak, F. H. & Cardona, M., *Phys. Rev.* 172, 816 (1968).

Pudensi, M. A. A.; Cotta, M. A.; Ito-Landers, K. M.; Camilo Jr., A. & de Carvalho, M. M. G., *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Brazilian School on Semiconductor Physics*, World Scientific Publishing Co., Singapore - a ser publicado (1991).

Pukite, P. R. & Cohen, P. I., *Appl. Phys. Lett.* 50, 1739 (1987).

Pütz, N.; Heinecke, H.; Heyen, M.; Balk, P.; Weyers, M. & Lüth, H., *J. Cryst. Gr.* 74, 292 (1986).

Razeghi, M., "Semiconductors and Semimetals", vol. 22, parte A, Academic Press, Inc., Orlando-EUA, p. 299-378 (1985).

Razeghi, M.; Omnes, F.; Nagle, J.; Defour, M.; Acher, O. & Bove, P., *Appl. Phys. Lett.* 55, 1677 (1989).

Reep, D. H. & Ghandi, S. K., *J. Electrochem. Soc.* 130, 675 (1983).

Rhodes, R. G., "Imperfections and Active Centers in Semiconductors", Pergamon Press, Oxford-Inglaterra, p. 61 (1964).

Ritter, D.; Panish, M. B.; Hamm, R. A.; Gershoni, D. & Brener, I., Appl. Phys. Lett. 56, 1448 (1990).

Roth, A., "Vacuum Technology", North-Holland Publishing Co., Amsterdam-Holanda, p. 78 (1976).

Samuelson, L., comunicação pessoal (1991).

Schlyer, D. J. & Ring, M. A., J. Electrochem. Soc. 124, 569 (1977).

Scolfaro, L. M. R.; Pintanel, R.; Gomes, V. M. S.; Leite, J. R. & Chaves, A. S., Phys. Rev. B34, 7135 (1986).

Sears, F.W., "An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics", Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading-EUA, p. 259-260 (1953).

Shimizu, M.; Enatsu, M.; Furukawa, M.; Mizuki, T.; Sakurai, T., J. Cryst. Gr. 93, 475 (1988).

Singh, J. & Madhukar, A., Phys. Rev. Lett. 51, 794 (1983).

Sobol, I., "O Método Monte Carlo", Ed. Mir, Moscou-URSS, Cap. 1 (1983).

Squire, D. W.; Dulcey, C. S. & Lin, M. C., J. Vac. Sci. Technol. B3, 1513 (1985).

Stavola, M., Proceedings of the 5<sup>th</sup> Brazilian School on Semiconductor Physics, World Scientific Publishing Co., Singapore - a ser publicado (1991).

Stirland, D. J., Appl. Phys. Lett. 53, 2432 (1988).

Stolz, W.; Guimarães, F. E. G. & Ploog, K., J. Appl. Phys. 63, 492 (1988).

Stringfellow, G. B., J. Cryst. Gr. 68, 111 (1984).

Tachikawa, M. & Mori, H., Appl. Phys. Lett. 56, 2225 (1990).

Tokumitsu, E.; Kudou, Y.; Konagai, M. & Takahashi, K., Jpn. J. Appl. Phys. 24, 1189 (1985).

Tsai, H. L. & Matyi, R. J., Appl. Phys. Lett. 55, 265 (1989).

Tsang, W. T., Appl. Phys. Lett. 45, 1234 (1984).

Tsang, W. T., J. Cryst. Gr., 98, 226 (1989).

Uppal, P. N. & Kroemer, H., J. Appl. Phys. 58, 2195 (1985).

van Atta, C. M., "Vacuum Science and Engineering", McGraw Hill Book CO., New York-EUA, p. 24 (1965).

Watanabe, K. & Yamazaki, H., Appl. Phys. Lett. 59, 434 (1991).

Williams, E. W., Phys. Rev. 168, 922 (1968).

Wolf, D. A.; Westwood, D. I. & Williams, R. H., J. Cryst. Gr. 100, 635 (1990).

Yamaguchi, M.; Yamamoto, A.; Tachikawa, M.; Itoh, Y. & Sugo, M., Appl. Phys. Lett. 53, 2293 (1988).