

**CRESCIMENTO HOMOEPITAXIAL DE
GaAs POR CBE**

JULIO NOBORU SATO

Este exemplar corresponde à redação
final da tese de mestrado defendida
pelo aluno Julio N. Sato e aprovada pela
comissão julgadora.

Cps, 23/10/96

M. J. de Carvalho

OUTUBRO DE 1996.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Sa83c Sato, Julio Noboru
Crescimento homoepitaxial de GaAs por CBE -
epitaxia por feixe químico / Julio Noboru Sato.
-- Campinas, SP : [s.n.], 1996.

Orientador: Mauro Monteiro Garcia de Carvalho
Dissertação (mestrado) - Universidade Esta-
dual de Campinas, Instituto de Física "Gleb
Wataghin".

1. Semicondutores de arseneto de gálio. I.
Carvalho, Mauro Monteiro Garcia de. II. Univer-
sidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

**CRESCIMENTO HOMOEPITAXIAL DE
GaAs POR CBE**

JULIO NOBORU SATO

ORIENTADOR

MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Esta-
dual de Campinas, como parte dos re-
quisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em FÍSICA.

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE
JULIO NOBORU SATO

DATA: 16 / 10 / 96

BANCA EXAMINADORA:


- Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho (Orientador)


- Profa. Dra. Alaíde Pelegrini Mammama


- Prof. Dr. Elieirnes Arraes Menezes

A DEUS JEOVÁ POR TUDO.

AGRADECIMENTOS

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

Ao prof. Márcio pelas análises SIMS;

À Kimie pela competência e responsabilidade (zelo, assiduidade, pontualidade, ...) em seu trabalho, pela amizade e pela ajuda no laboratório;

Ao Lino por ter me ensinado a preparar os contatos nas amostras para efeito Hall, pela ajuda no laboratório e pelos “bate-papos”;

Ao engenheiro Clóvis pelos consertos em aparelhos elétricos e eletrônicos;

À prof^ª. Íris , ao prof. Lisandro e Marcelo Asaoka pelas medidas de raios-X;

Ao prof. César por ter me ensinado a efetuar medidas de fotoluminescência e pelas diversas sugestões;

À prof^ª. Mônica pelos inúmeros materiais cedidos e pelas sugestões;

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

Ao João pelas informações sobre computador e programa de computação;

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

Ao Antonio Carlos pelas medidas de polaron e também pelos “bate-papos”;

Ao Charles pela digitalização das figuras usadas nesta tese;

Ao CNPq e à TELEBRÁS pelo suporte financeiro;

Enfim, a tantos outros amigos que agora fazem parte de minha vida: Márcia, Eneida, Totó, Georgina, Cláudio, Prof. Landers, Ari, Angela, Myoko, Luís, Jefferson, Sales. . .

Em especial

**À minha esposa Ignez e aos meus filhos Noboru e
Joyce por tudo que fizeram para me ajudar.**

E aos meus pais pelo carinho e pela consideração.

RESUMO

Apresentamos neste trabalho um estudo de crescimento homoepitaxial de GaAs que tem por objetivo calibrar o sistema CBE montado na Unicamp, auxiliando no crescimento de ligas ternárias e quaternárias.

A escolha do crescimento de GaAs está baseada na sua grande importância em micro e optoeletrônica, assim como no fato de existir uma ampla referência bibliográfica sobre esta liga binária.

Em nosso trabalho, mostramos que o modelo de Robertson e Donnelly pode ser usado para explicar o comportamento das taxas de crescimento obtidas.

Mostramos, também, que a troca de marca do craqueador bem como a mudança da temperatura de craqueamento, influenciaram as características morfológicas, elétricas e de raio-X das amostras crescidas.

Por fim, verificamos que as dopagens com silício e berílio, para as concentrações estudadas, são proporcionais a taxa de evaporação dos respectivos dopantes.

ABSTRACT

In this work we present a study on the growth of homoepitaxy of GaAs. Its goal is to calibrate the Chemical Beam Epitaxy system installed at this University, to help in the growth of ternary and quaternary alloys.

The choice for GaAs growth was based on its importance for micro and optoelectronics, as well as on the existence of considerable amount of literature on this binary material.

In our work we show that the model proposed by Robertson and Donnelly can be used to explain the behavior of the growth rate with respect to growth parameters.

We also show that the use of two different cracker cells affected the morphological, electrical and crystallographic characteristics of the material. These characteristics were investigated as a function of the cracker cell temperature.

Finally, we verified that Si and Be doping, for the doping levels considered in this study, are proportional to the evaporation rate of the sources used.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - Objetivo	1
I.2 - A técnica CBE	1
I.2.1 - Sistema de controle de fluxos de gases	3
I.2.2 - As câmaras interligadas	5
I.2.2.1 - Câmara de Introdução	5
I.2.2.2 - Câmara de Transferência	6
I.2.2.3 - Câmara de Crescimento	6
I.2.3 - Sistema de medida de temperatura de crescimento	7
I.2.4 - Controle eletrônico	8

CAPÍTULO II - MECANISMO DE CRESCIMENTO NO SISTEMA CBE

II.1 - Modelo de Robertson e Donnelly	9
II.1.1 - Mecanismo das reações	10
II.1.2 - Expressões das taxas	11
II.1.3 - Resultados do modelo	12

CAPÍTULO III - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.1 - Crescimento	15
III.2 - Medida de espessura da camada crescida	16

III.3 - Caracterização elétrica por efeito Hall	17
III.4 - Fotoluminescência a 2K	18
III.5 - Difração de raio-X	19
<u>CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS : APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO</u>	
IV.1 - Caracterização dos crescimentos	20
IV.2 - Caracterização das camadas crescidas	26
IV.2.1 - Crescimentos homoepitaxiais sem dopagens intencionais	27
IV.2.1.1 - Morfologia	27
IV.2.1.2 - Cristalinidade	29
IV.2.1.3 - Caracterização elétrica	34
IV.2.1.4 - Caracterização ótica	43
IV.2.2 - Crescimentos homoepitaxiais com dopagens de silício e de berílio	45
IV.2.2.1 - Crescimentos homoepitaxiais com dopagens de silício	46
IV.2.2.2 - Crescimentos homoepitaxiais com dopagens de berílio	48
<u>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES</u>	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
ANEXO I	56
ANEXO II	57
ANEXO III	58

ANEXO IV	59
ANEXO V	60
ANEXO VI	62
ANEXO VII	66

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - OBJETIVOS

O sistema de crescimento epitaxial por feixe químico, mais conhecido como CBE (Chemical Beam Epitaxy), é bastante versátil para permitir o crescimento de vários materiais, tais como: GaAs, InP, InGaAs, InGaP, etc. Todavia, para uso em dispositivos, objetivo final das epitaxias, é necessário um ótimo controle sobre as características das camadas crescidas.

O GaAs é um material largamente utilizado em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Por isso, a calibração do sistema para este material é fundamental.

O objetivo deste trabalho é a caracterização do nosso sistema CBE (modelo 32 da Riber) no crescimento de GaAs, GaAs dopado com silício e GaAs dopado com berílio. Além disso, como consequência do objetivo principal, procurou-se fornecer amostras para outros pesquisadores do grupo -ou fora dele- para estudos mais diretamente ligados a seus objetivos.

I.2 - A TÉCNICA CBE

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

A técnica MOVPE se utiliza de um fluxo de gás, contendo os precursores do crescimento, que flui em grande velocidade sobre um substrato aquecido conforme mostra a figura 1a. Nesta técnica a comutação entre gases e o controle de seus fluxos é relativamente simples. Porém, como a pressão na região de crescimento é atmosférica ou sub-atmosférica (1-10 torr), é muito difícil o monitoramento do crescimento em tempo real.

Na técnica MBE, o substrato é colocado numa câmara de alto vácuo. Os precursores do crescimento são evaporados de células de efusão (Knudsen) colocadas diretamente em face do substrato aquecido, conforme mostra a figura 1b. O fluxo de cada elemento é controlado pela temperatura de sua célula e sua interrupção se faz por meio de obturadores situados diante das células. A câmara deve também possuir um criopanel de tal forma que os átomos não utilizados no crescimento não voltem ao substrato. Nesta técnica é possível o monitoramento do crescimento com RHEED. Mas o controle dos fluxos é difícil. Além disso, o carregamento das células é um processo longo que requer a abertura da câmara.

A técnica CBE usa uma câmara de MBE^(3,4), onde as células são substituídas por alimentadores de hidretos como fonte de átomos do grupo V e de vapores organometálicos como fonte de átomos do grupo III, conforme mostra a figura 6. Com isto, mantém-se a possibilidade de monitoramento do crescimento e, simultaneamente, melhora-se o controle sobre o fluxo dos precursores, no caso, gases. Em geral, utilizam-se células para os dopantes para que a pressão na câmara seja mantida baixa.

Devido à estabilidade dos hidretos, as câmaras de crescimento contêm um craqueador para este material. Para os organometálicos, não há necessidade de

craqueadores já que a 300°C estão totalmente craqueados (a temperatura de crescimento dos vários materiais situa-se entre 450°C e 600°C).

O sistema de crescimento por CBE é normalmente composto de:

- 1) sistema de controle dos fluxos de gases;
- 2) três câmaras interligadas por válvulas gavetas manuais: introdução, transferência e de crescimento. A figura 2 mostra, esquematicamente a disposição das câmaras ;
- 3) sistema de medida de temperatura de crescimento;
- 4) controle eletrônico.

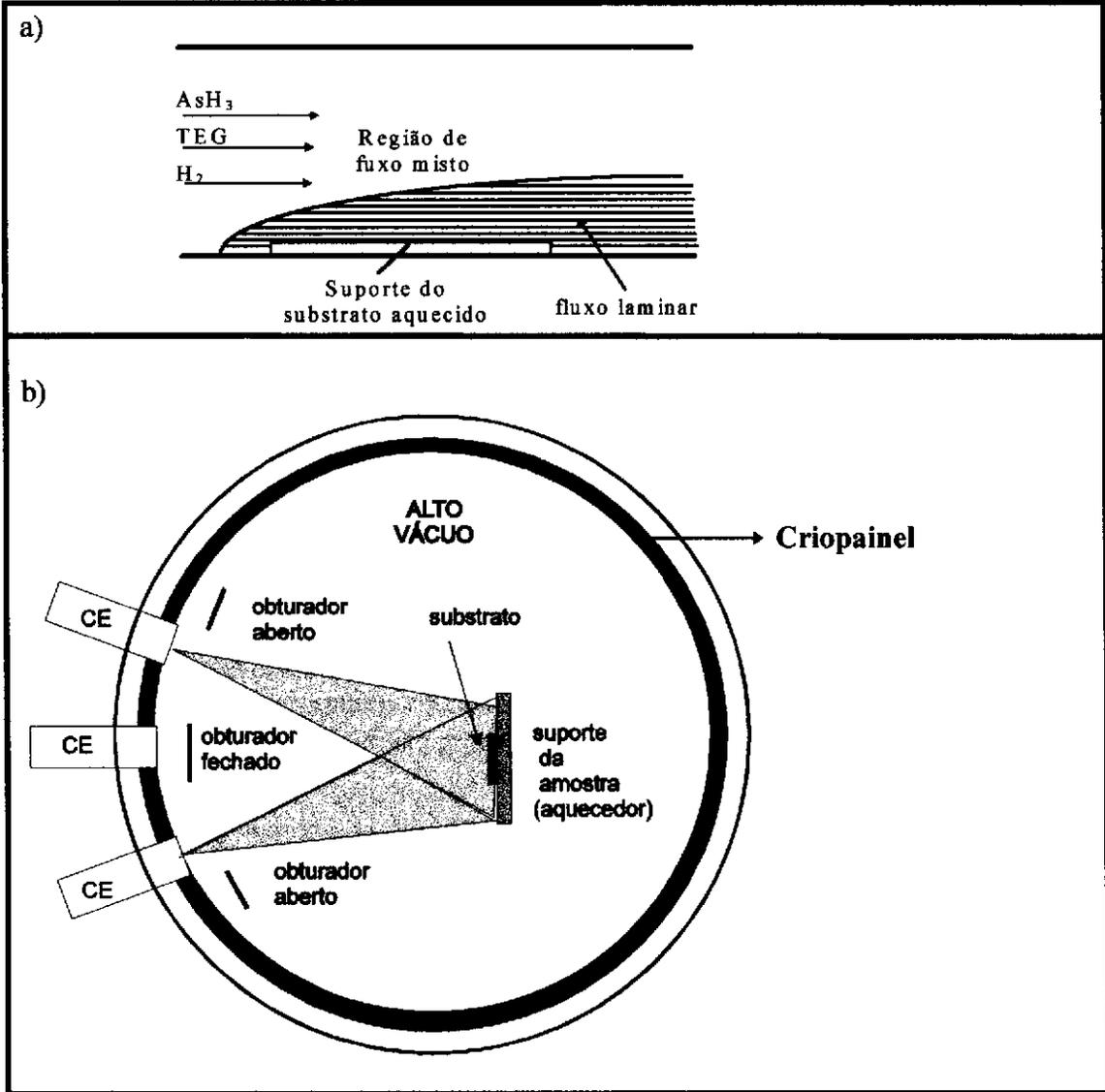


Figura 1 - Processos de crescimento nos sistemas: a) MOVPE e b) MBE. No sistema MBE, CE são células de efusão.

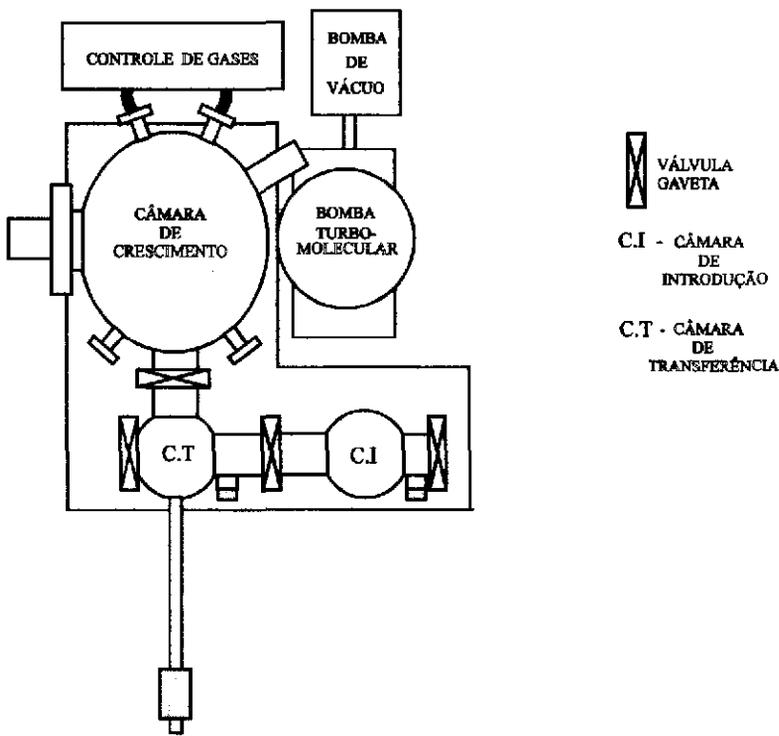


Figura 2 - Desenho esquemático da disposição das câmaras de introdução, transferência e de crescimento do sistema CBE.

I.2.1 - Sistema de controle dos fluxos de gases

Existem três tipos distintos de fontes para o crescimento:

a) Os hidretos, precursores dos elementos do grupo V. São usadas a arsina (AsH_3) e a fosfina (PH_3) com pureza nominal de 99,9998% (grau eletrônico).

Os hidretos passam por um controlador de fluxo de massa e em seguida por uma célula de alta temperatura, denominada craqueador, onde são craqueados a aproximadamente 1050°C . Neste processo, os hidretos se decompõem basicamente do seguinte modo:



A figura 3 mostra o esquema de uma linha de hidreto.

b) Os organometálicos, precursores dos elementos do grupo III. São usados o trietilgálio (TEG) e o trimetilíndio (TMI).

Os organometálicos são mantidos, durante o crescimento, em banho térmico cuja temperatura é controlada por um "Banho termocriostático com refrigeração mod. MQBTC 99-20 da Microquímica" com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Os vapores organometálicos (OM) passam por uma célula de baixa temperatura a aproximadamente 100°C , cuja função é não deixar que se condensem na linha de chegada à câmara. As moléculas de OM são quebradas na superfície da amostra (substrato).

c) As fontes sólidas utilizadas como dopantes são o Berílio (Be) e o Silício (Si) e estão acondicionadas em células de Knudsen. O fluxo de dopantes é controlado pela temperatura da célula.

A escolha de fonte sólida para o sistema aqui montado apresenta a vantagem da simplicidade de operação. Além disso, dentro das dopagens normalmente utilizadas, o uso de fontes gasosas requer a diluição das mesmas com gás inerte o que aumentaria em muito a pressão na câmara. Este aumento de pressão limitaria os fluxos de hidretos e organometálicos que poderiam ser usados já que é necessário manter a pressão na câmara, durante os crescimentos, abaixo de 10^{-4} torr para que o livre caminho médio das moléculas seja maior do que a distância do injetor ao substrato.

O controle dos fluxos de gases é obtido pelos controladores de fluxo de massa e válvulas de comutação de linhas.

O sistema CBE instalado possui duas linhas de OM e duas linhas de hidretos.

Para cada linha de hidreto, figura 3, existem válvulas de controle de pressão que mantêm a pressão do hidreto na linha a uma atmosfera. O controlador de fluxo utilizado é o modelo 1259C da MKS com as seguintes características:

- a) fluxo máximo 50 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute);
- b) controle de 1 a 100 % do fluxo máximo;
- c) precisão de $\pm 0,4$ sccm.

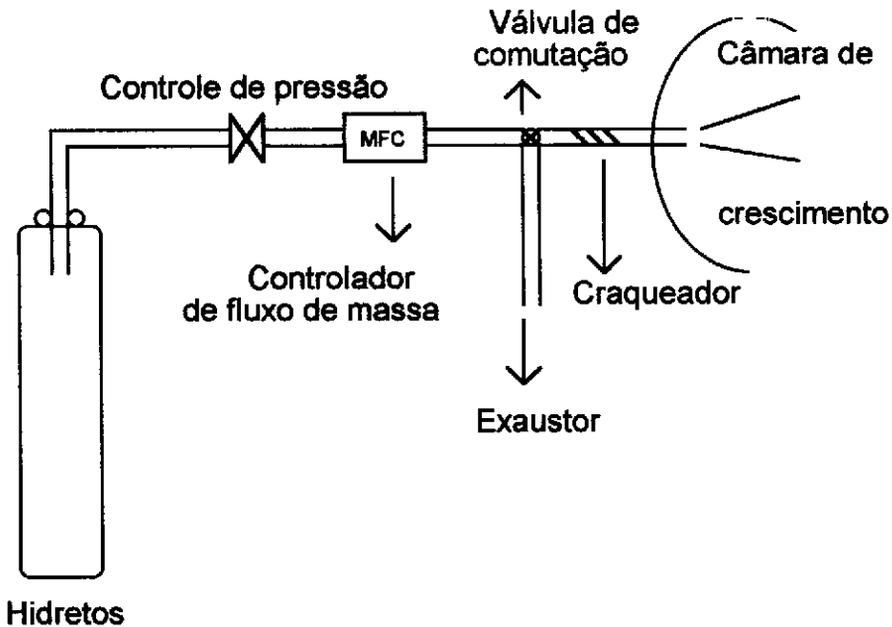


Figura 3 - Sistema de controle do fluxo dos hidretos.

O controle do fluxo dos organometálicos, figura 4, é um pouco diferente pois suas baixas pressões de vapor não permitem um controle direto do fluxo como no caso dos hidretos. O que se faz é misturar hidrogênio com o organometálico e controlar o fluxo da mistura. Assim, cada linha de organometálico possui um controlador de pressão capacitivo (baratron) que mantém a pressão da mistura $H_2 + OM$ num valor pré-estabelecido (no nosso caso, 30 torr). A pressão de vapor do organometálico se

mantem constante devido ao controle de temperatura do banho térmico em que se acha imersa a garrafa do material.

O fluxo da mistura é controlado por um fluxômetro de massa modelo 1259C da MKS com as seguintes características:

- a) fluxo máximo 20 sccm;
- b) controle de 1 a 100 % do fluxo máximo;
- c) precisão de $\pm 0,2$ sccm.

As válvulas de comutação de linhas permitem escolher o destino dos gases utilizados: câmara de crescimento ou exaustão via uma bomba turbo de 300 l/s em série com uma bomba rotativa de 10 l/s.

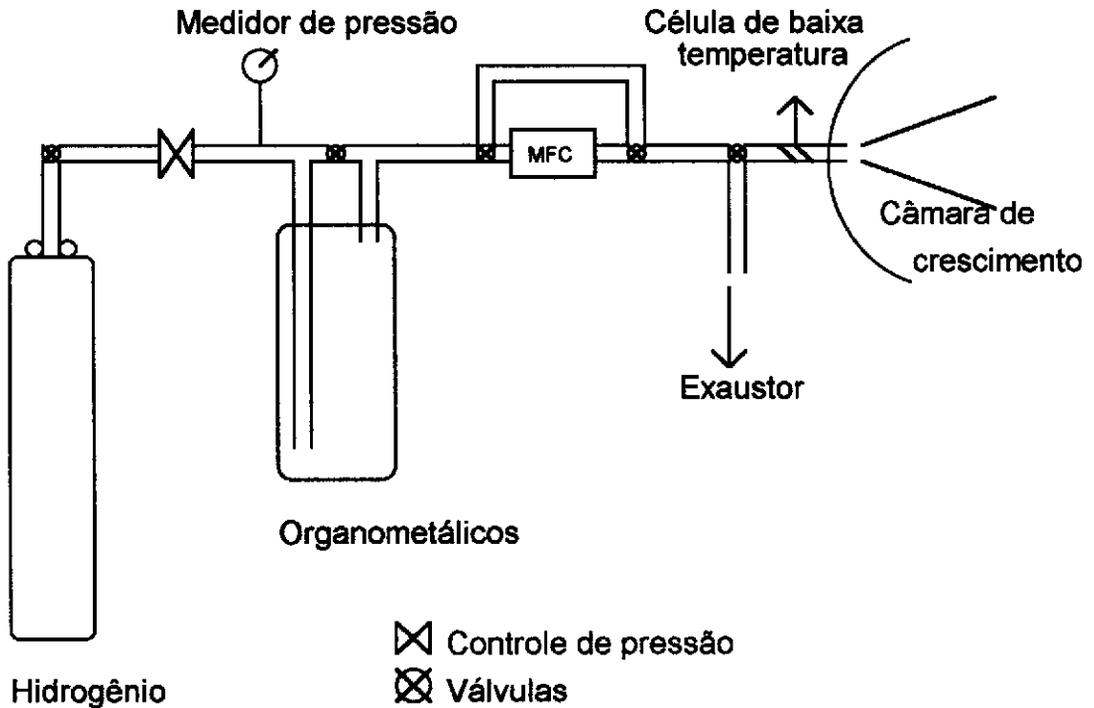


Figura 4 - Sistema de controle do fluxo dos organometálicos.

I.2.2 - As câmaras interligadas

I.2.2.1 - Câmara de Introdução

É a câmara, figura 5, por onde entra a amostra colocada num porta-amostras de molibdênio que, por sua vez, é fixado num carrinho. Este carrinho tem um movimento linear sobre um trilho e é quem leva a amostra para a câmara de transferência.

A quebra de vácuo na abertura da câmara para retirada e colocação de amostras faz-se com a introdução de N_2 seco. No fechamento, faz-se um bombeamento, até a pressão atingir aproximadamente 10^{-3} torr, através de uma bomba de membrana e uma bomba de adsorção.

A câmara é evacuada, posteriormente, por uma bomba iônica de 2000 l/s e um sublimador de Titânio (Ti). A pressão de trabalho é da ordem de 10^{-7} torr.

I.2.2.2 - Câmara de Transferência

Esta câmara, figura 5, tem a função de isolar a câmara de crescimento da câmara de introdução. Ela é mantida em vácuo por uma bomba iônica de 2000 l/s e um sublimador de Titânio, sua pressão final é da ordem de 10^{-10} torr. Um manipulador linear magnético permite retirar a amostra do carrinho e levá-la para a câmara de crescimento.

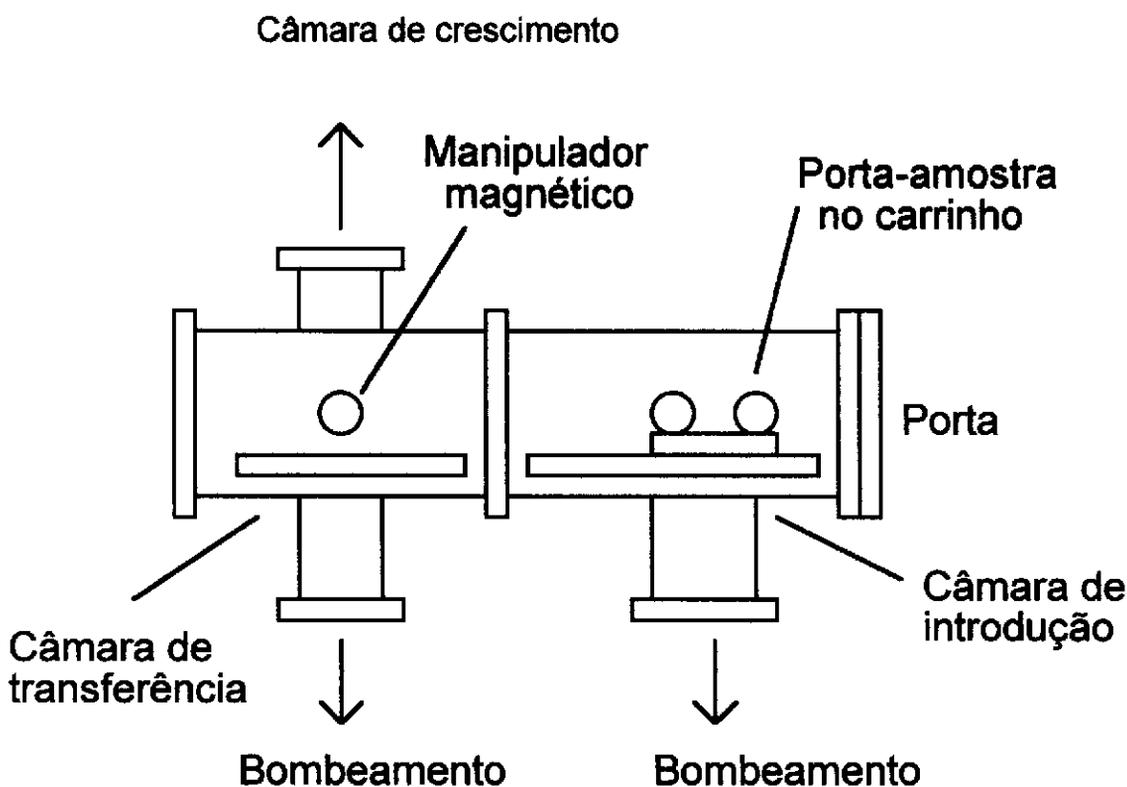


Figura 5 - Desenho esquemático das câmaras de introdução e de crescimento do sistema CBE.

I.2.2.3 - Câmara de Crescimento

A câmara de crescimento, figura 6, utiliza uma bomba turbo de 2200 l/s em série com uma rotativa de 30 l/s.

As paredes internas da câmara de crescimento são protegidas por uma parede dupla e oca, denominada criopanel, que durante o crescimento é mantida cheia de N_2 líquido, evitando a desorção de moléculas da parede da câmara.

A distância entre os injetores e o substrato é de aproximadamente 12 cm. Para manter um regime de fluxo molecular durante o crescimento, o livre caminho médio das moléculas do gás injetado precisa ser maior do que a distância acima citada. Assim, a pressão durante os crescimentos deve ser menor do que 10^{-4} torr (para 10^{-4} torr, o livre caminho médio é de aproximadamente 100 cm a 300 K e moléculas de 3 Å).

O fato da CBE ser uma técnica de crescimento em vácuo permite o uso de alguns processos de diagnósticos " in situ ", tais como espectroscopia de massa através de um espectrômetro de massa quadrupolar (QMS), e difração de elétrons rasantes de alta energia (RHEED). Este está inoperante, momentaneamente, por problemas técnicos.

O sistema possui ainda um motor que gira o porta-amostra em torno de um eixo perpendicular à amostra para homogeneização do crescimento.

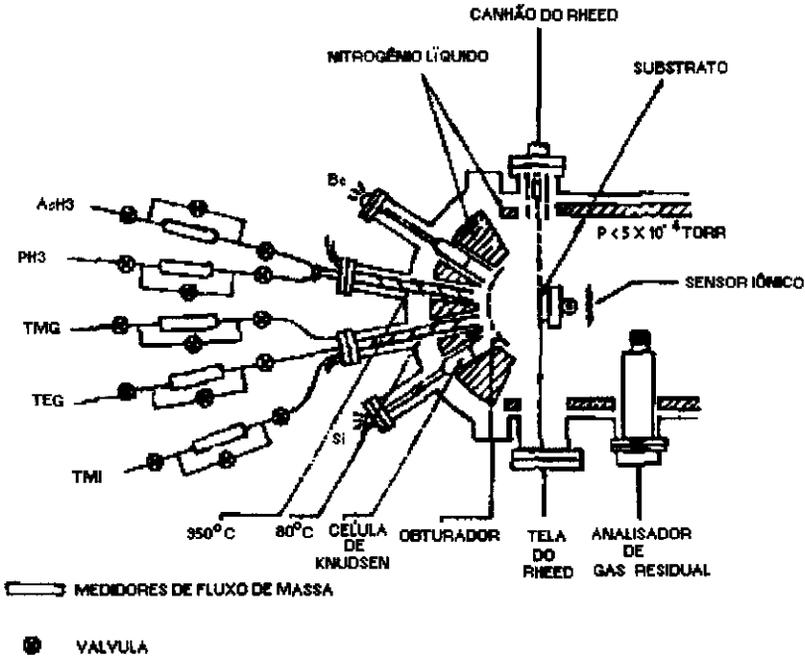


Figura 6 - Desenho esquemático da câmara de crescimento.

I.2.3 - Sistema de medida de temperatura de crescimento

O sistema CBE possui dois sistemas de medida da temperatura de crescimento:

- Um termopar situado atrás do porta-substrato, mas que não o toca. O termopar não fornece a temperatura real do substrato, mas apenas dados que servem de referência para o monitoramento da temperatura via computador,
- Dois pirômetros da Ircon. Estes medem a temperatura indiretamente através da medida da energia infravermelha irradiada pelo objeto de interesse.

Cada pirômetro, cujo desenho esquemático apresentamos na figura 7, compõe-se de um sensor e um processador/indicador.

O sensor é formado por um sistema ótico e um detetor infravermelho que são projetados para responder a uma faixa de comprimento de onda.

O processador/indicador processa o sinal e dá uma indicação da temperatura.

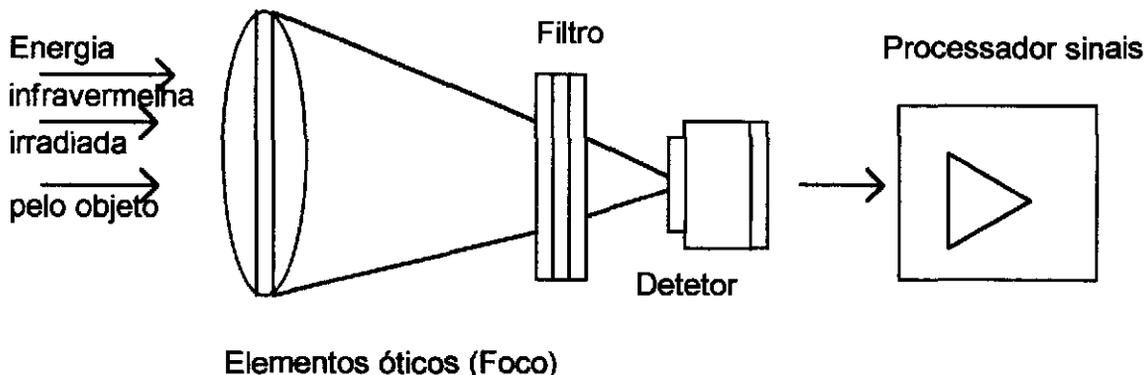


Figura 7 - Desenho esquemático das partes constituintes de um pirômetro.

Os dois modelos de pirômetros que estamos utilizando são o V-12C05 e 6-08C15 da Iacon, aos quais chamaremos de pirômetros A e B respectivamente.

O pirômetro A foi projetado e calibrado para medir temperaturas entre 450 a 1200 °C e utiliza a banda de 0,91 a 0,97 μm , e o pirômetro B, 350 a 800 °C e banda de 2,0 a 2,6 μm . A precisão de calibração é de 0,75% da escala completa. Isto é, 9 °C e 6 °C respectivamente.

O pirômetro A é calibrado frequentemente usando a temperatura de fusão do InSb que é de 525 °C.

I.2.4 - Controle eletrônico

Um conjunto de quatro " racks ", um micro 386 e uma interface permitem o controle eletrônico de praticamente todo o sistema. São controlados eletronicamente : aquecimento de todas as células, aquecimento do forno de crescimento, abertura e fechamento dos bloqueadores de todas as células, abertura e fechamento das válvulas dos hidretos e dos organometálicos , os fluxos dos organometálicos e dos hidretos e a seqüência e o intervalo de tempo entre cada passo

Não são controladas eletronicamente operações tais como: abertura de cilindros de hidretos, organometálicos e hidrogênio, e controle de pressão de hidrogênio da linha dos organometálicos.

O mecanismo de crescimento do CBE apresenta diferenças fundamentais dos do MBE e MOVPE.

No MBE, o feixe de átomos do grupo III, evaporado termicamente da fonte sólida, atinge a superfície do substrato aquecido onde o coeficiente de colagem (sticking coefficient), razão entre o número de moléculas que são adsorvidas e o que atingem a superfície, é um. Na superfície, os átomos migram para sítios apropriados da rede, e depositam-se epitaxialmente na presença dos elementos do grupo V, estes, também, advindos de um feixe molecular. A taxa de crescimento é determinada pela taxa do feixe do grupo III.

No MOVPE, os reagentes do grupo III e V são transportados em fluxo viscoso e difundem-se através da camada estagnada até atingir o substrato, onde ocorre a maioria das reações químicas. Então, os constituintes do crescimento migram até um sítio apropriado da rede e depositam-se epitaxialmente. A taxa de crescimento pode ser limitada por um dos fatores abaixo:

- 1 - Transporte de reagentes para a câmara de crescimento;
- 2 - Transferência de reagentes à superfície cristalina através de uma camada de gás praticamente estacionada sobre o substrato, chamada de camada estagnada, e o respectivo transporte de subprodutos para o fluxo gasoso principal;
- 3 - Adsorção e dessorção de reagentes, e reações químicas superficiais.

No CBE, o uso de um feixe molecular de organometálicos introduz maior complexidade nas reações químicas superficiais quando comparado ao MBE. Essas reações químicas são catalisadas pela superfície como no MOVPE. Como consequência, ocorre o crescimento seletivo⁽⁵⁵⁾. Esta é uma das principais diferenças entre os mecanismos de crescimento do CBE e do MBE, já que neste último a superfície não exerce a mesma função e o crescimento seletivo normalmente não ocorre.

II.1 - MODELO DE ROBERTSON E DONNELLY

Robertson e Donnelly⁽²⁾ apresentaram um modelo para explicar o mecanismo de crescimento no sistema CBE para liga binária GaAs a partir de trietilgálio e arsina.

Os autores tomaram como ponto de partida o modelo apresentado por Robertson e colaboradores⁽⁵⁾ e incorporaram os resultados obtidos das técnicas TPD (Temperature-Programmed Desorption) e Dessorção Térmica Rápida Induzida por Laser⁽¹⁸⁻³⁰⁾. Com o uso destas técnicas, muitas reações elementares, suas energias de ativação e fatores pre-exponenciais dos parâmetros de Arrhenius foram determinados^(13,18-30).

O modelo de Robertson e colaboradores⁽⁵⁾ foi concebido com o intuito de explicar a dependência da taxa de crescimento de GaAs em função da temperatura e do fluxo de trietilgálio (TEG) num sistema de epitaxia por feixe químico CBE. O modo seguido para fornecer esta explicação foi a proposição de um modelo de cinética

química superficial. Esta proposição foi possível porque, num sistema CBE, o livre caminho médio entre as colisões moleculares é bem maior do que a distância entre o injetor e o substrato (a pressão em seu regime de operação é menor do que 10^{-4} torr, conseqüentemente o livre caminho médio é maior do que 100 cm, para 300 K, e moléculas com 3 Å), e portanto o controle do crescimento é do tipo cinético. Isto é, o processo de crescimento é limitado pela cinética da pirólise heterogênea do TEG e algumas interações superficiais.

O modelo apresentado por Robertson e Donnelly concorda com os dados experimentais de taxa de crescimento e dessorção TPD/Laser.

Para os autores, a combinação das análises da taxa de crescimento e dados da dessorção parece ser uma aproximação atrativa para determinar os mecanismos das reações superficiais.

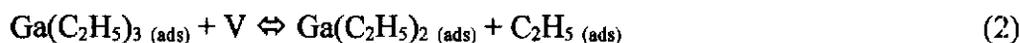
II.1.1 - Mecanismo das reações

Supõe-se inicialmente que a molécula de TEG seja intactamente adsorvida, podendo dessorver.



Onde g = gás; ads = adsorvido; V = é uma vacância na superfície ou sítio onde adsorções e reações podem ocorrer, que chamaremos doravante de sítios livres. Os autores admitem a existência apenas de um tipo de vacância ou sítio: aquele que não possa ser ocupado por mais de uma espécie adsorvida. Sobre uma superfície de GaAs(100) rica em arsênio, presente durante o crescimento, eles supõem que as vacâncias são sítios para o gálio. A densidade de vacâncias superficiais na ausência de adsorvidos precisa ser igual ao número de arsênio superficial, $6,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ para que o modelo possa ser coerente com a composição estequiométrica do GaAs.

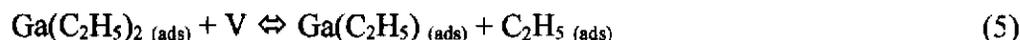
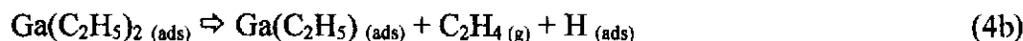
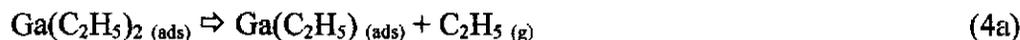
O TEG pode se decompor através da reação:



O adsorvido dietilgálio(DEG) pode dessorver:

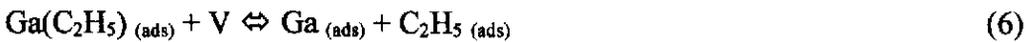


Ou se decompor:

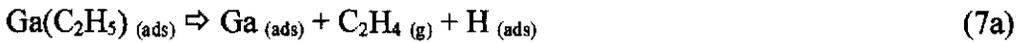


Estudos com dessorção térmica induzida por laser sugerem que a reação (4a) é mais rápida do que a reação (4b)^(20,26).

Monoetilgálio(MEG) pode reversivamente transferir C_2H_5 para um sítio As:



Ou envolver C_2H_4 e C_2H_5 , sendo formada maior quantidade do produto C_2H_4 ^(13,19,20,21,28).



Produtos hidrocarbonetos podem desorver dos sítios de arsina:



Uma vez adsorvido, o gálio ($\text{Ga}_{(ads)}$) reage imediatamente com excesso de arsina para formar GaAs.



Neste conjunto de reações, algumas suposições são feitas baseadas em fatos teóricos e/ou experimentais. As suposições mais importantes são:

- 1 - A desorção de hidrogênio se dá a uma taxa maior que as reações que lhes dão origem. Em outras palavras, a cobertura superficial de hidrogênio é desprezível;
- 2 - A recombinação de DEG com radical etil formando TEG (reação -2) é desprezível;
- 3 - A reação 5 é desprezível (nos dois sentidos);
- 4 - Os parâmetros de Arrhenius das equações 7 e 8 são ajustados para que a reação 6 não influencie a taxa de crescimento calculada, já que esta reação não foi diretamente observada e seus parâmetros de Arrhenius não foram determinados;
- 5 - A cinética das reações tem um comportamento tipo Arrhenius, isto é, $k_i(T) = A_i \exp(-E/KT)$, onde k_i é o fator de velocidade da reação i , A_i é o fator de frequência da reação i , e E é a energia de ativação; e
- 6 - A velocidade de bombeamento do sistema de vácuo é infinita.

O quadro do anexo I dá um resumo de algumas dessas suposições através dos valores dos fatores de frequência das reações. O quadro dá também as energias de ativação das reações bem como a origem dos valores usados.

II.1.2 - Expressões para as taxas

Pela teoria da cinética das reações químicas⁽¹⁷⁾, e considerando as suposições acima, podemos escrever as taxas de formação de cada espécie superficial :

$$d[\text{TEG}]/dt = F [\text{V}] - k_1 [\text{TEG}] - k_2 [\text{TEG}] [\text{V}]$$

$$d[\text{DEG}]/dt = k_2 [\text{TEG}] [\text{V}] - k_3 [\text{DEG}] - k_4 [\text{DEG}]$$

$$d[\text{MEG}]/dt = k_4 [\text{DEG}] - k_7 [\text{MEG}]$$

$$d[\text{C}_2\text{H}_5]/dt = k_2 [\text{TEG}] [\text{V}] - k_8 [\text{C}_2\text{H}_5]$$

F é o fluxo de TEG incidente (moléculas / s . sítio de As na superfície (100)) e [A] significa concentração superficial de A adsorvido. Dividindo todos os termos das equações pela densidade superficial de sítios livres máximo, e chamando a razão resultante da divisão de [A] por esta densidade de θ_A temos, no regime estacionário:

$$d\theta_{\text{TEG}}/dt = F \theta_v - k_1 \theta_{\text{TEG}} - k_2 \theta_{\text{TEG}} \theta_v = 0 \quad (10)$$

$$d\theta_{\text{DEG}}/dt = k_2 \theta_{\text{TEG}} \theta_v - k_3 \theta_{\text{DEG}} - k_4 \theta_{\text{DEG}} = 0 \quad (11)$$

$$d\theta_{\text{MEG}}/dt = k_4 \theta_{\text{DEG}} - k_7 \theta_{\text{MEG}} = 0 \quad (12)$$

$$d\theta_{\text{C}_2\text{H}_5}/dt = k_2 \theta_{\text{TEG}} \theta_v - k_8 \theta_{\text{C}_2\text{H}_5} = 0 \quad (13)$$

A densidade de sítios de adsorção disponíveis, θ_v , é dada por:

$$\theta_v = (1 - \sum \alpha_i \theta_i)$$

Onde θ_i é o número de espécies i por sítio , θ_v é a densidade de sítios livres disponíveis, e α_i o número de sítios que cada espécie i pode ocupar.

Finalmente, assumindo que a reação entre o Ga e o As é rápida comparada às outras reações, tem-se então que a taxa de crescimento é a taxa de formação do Ga que, pela reação (7) e levando-se em conta as aproximações feitas, dá:

$$r = d\theta_{\text{Ga}}/dt = k_7 \theta_{\text{MEG}}$$

A resolução numérica das equações no regime estacionário, dá os gráficos das figuras 8, 9, 10 e 11..

II.1.3 - Resultados do Modelo

Os autores compararam os resultados dos cálculos baseados no modelo apresentado para a taxa de crescimento em função da temperatura e do fluxo de TEG com dados obtidos por Chiu e outros⁽¹⁰⁾.

A taxa de crescimento de GaAs⁽¹⁰⁾ obtida a partir de feixes moleculares de TEG e AsH₃ (2,26 sccm) em função da temperatura e do fluxo de TEG é apresentada na figura 8. Acima de 380°C, a taxa de crescimento aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, atinge um máximo próximo a 500°C e cai entre 500°C e 600°C.

O melhor ajuste do modelo aos dados experimentais é mostrado na figura 8. Nesta figura, vemos que o modelo concorda com os dados experimentais.

A cobertura em estado estacionário dos adsorvidos computada de acordo com o modelo é mostrada na figura 9.

As taxas de dessorção em estado estacionário computadas, normalizadas com o fluxo de TEG, são apresentadas nas figuras 10 e 11.

Para temperaturas de crescimento próximas de 600°C, a figura 9 mostra que a soma da cobertura de todos os adsorvidos é menor do que o número de sítios de adsorção disponíveis:

$$\sum \alpha_i \theta_i \ll \theta_v$$

Isto é devido, basicamente, à alta taxa de dessorção de etileno e radical etil.

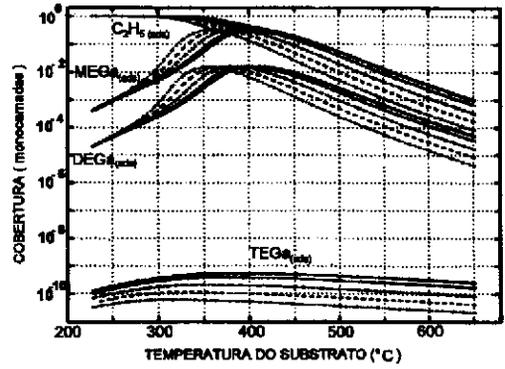
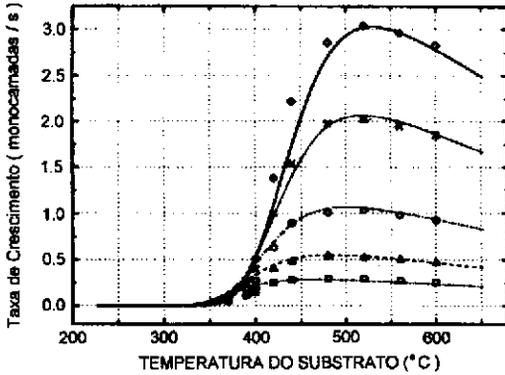


Figura 8. - Taxa de crescimento de GaAs em função da temperatura do substrato e para diferentes fluxos de TEG. Fluxos de TEG em monocamadas de GaAs/s:
5,1 (○, —), 3,4 (x, . . .), 1,7 (o, —●—),
0,852 (Δ, - - -), 0,425 (□, —●●—).

Figura 9 - Cobertura em estado estacionário de adsorvidos durante crescimento de GaAs em função da temperatura do substrato. Fluxos de TEG em monocamadas de GaAs/s:
5,1 (—), 3,4 (. . .), 1,7 (—●—),
0,852 (- - -), 0,425 (—●●—).

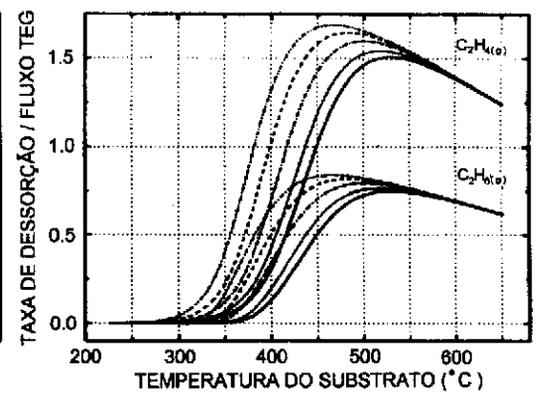
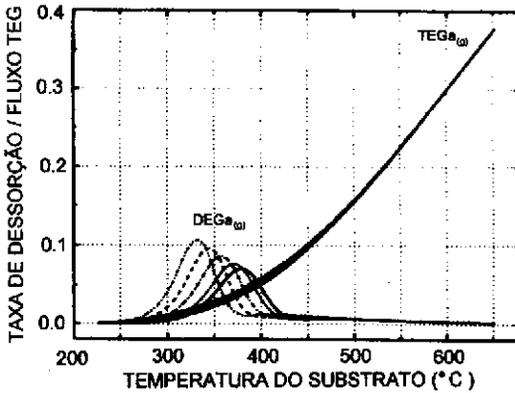


Figura 10 - Taxa de dessorção em estado estacionário normalizada com relação ao fluxo de TEG em função da temperatura do substrato. Fluxos em monocamadas de GaAs/s:

5,1 (—), 3,4 (. . .), 1,7 (—●—)
0,852 (- - -), 0,425 (—●●—)

Figura 11 - Taxa de dessorção em estado estacionário de C₂H₄ e C₂H₅, normalizada com relação ao fluxo de TEG em função da temperatura do substrato. Fluxo em monocamadas de GaAs/s:

5,1 (—), 3,4 (. . .), 1,7 (—●—)
0,852 (- - -), 0,425 (—●●—)

Nestas condições, pode-se mostrar que a taxa de crescimento é dada por:

$$GR/F = [1 + A_1/A_2 e^{\frac{(E_2 - E_1)}{KT}}]^{-1} \quad (14)$$

A quantidade GR/F é simplesmente o coeficiente de colagem reativo sobre esta superfície livre de qualquer molécula adsorvida (C_2H_5 , TEG). Neste regime, a taxa de crescimento é uma função linear do fluxo de TEG, e decresce com o aumento da temperatura.

Entre 400°C e 480°C, o aumento na taxa de crescimento é devido basicamente ao aumento da taxa de dessorção do etileno e radicais etil, liberando sítios de adsorção ao TEG.

A taxa de dessorção apresentada nas figuras 10 e 11 suscita-nos algumas observações.

Primeiramente, as taxas de dessorções para C_2H_4 e C_2H_5 , na figura 11 foram derivadas sob suposição de que C_2H_5 é formado somente na reação 4, enquanto C_2H_4 é o único produto dessorvido das reações (7) e (8). Este procedimento é uma simplificação, já que C_2H_5 perfaz aproximadamente 20% dos produtos hidrocarbonetos dessorvidos formados na reação (7) sobre uma superfície de GaAs(100) terminada em gálio⁽¹⁹⁾. Além do mais, a razão C_2H_5 / C_2H_4 aumenta para aproximadamente 1 : 2 quando a superfície de GaAs(100) é terminada em arsênio.

A relativa importância da dessorção de DEG em comparação com TEG pode ser vista na figura 10. A dessorção de TEG é mais importante para as temperaturas maiores do que aquela em que as curvas de dessorção se cruzam ($\sim 400^\circ C$), enquanto a dessorção de DEG é mais importante abaixo do citado ponto. Nesta mesma figura, vemos que a dessorção de DEG tem um comportamento não linear com relação ao fluxo de TEG, ao passo que a dessorção de TEG tem um comportamento linear com relação ao mesmo fluxo.

A evidência contra dessorção de DEG a alta temperatura vem dos estudos da dessorção térmica induzida a laser^(18,20,26). Naqueles estudos, um excitador laser foi usado para aquecer rapidamente a aproximadamente 1000°C um substrato de GaAs coberto com TEG. Foi encontrado que dessorção de DEG foi contida e a decomposição via reação (4) dominou.

Assim, a dependência não linear da taxa de crescimento com o fluxo à temperatura abaixo de 500°C é atribuída aos bloqueios dos sítios de adsorção disponíveis pelos radicais etil e pela dessorção de DEG, ambos não lineares aos fluxos de TEG.

Seria interessante notar que esta explicação diferencia-se significativamente daquela apresentada no modelo anterior de Robertson⁽⁵⁾, no qual o aumento da taxa era atribuída ao aumento da dissociação de TEG relativamente à dessorção.

A queda da taxa de crescimento à temperatura acima de 500°C é atribuída ao fato da dessorção de TEG começar competir com sua dissociação.

Talvez, esta seja a principal diferença entre este modelo e o modelo anterior de Robertson⁽⁵⁾, já que neste último a queda da taxa era atribuída unicamente à dessorção de DEG.

Finalmente, o modelo considera a presença do arsênio em quantidade estritamente necessária para o crescimento.

III.1 - CRESCIMENTO

Os substratos de arseneto de gálio (GaAs) que utilizamos em nossos crescimentos foram retirados de lâminas do lote B2094 ($\phi = 51$ mm) produzidas pela AXT (American Xtal Technology). Eles são semi-isolantes (não dopados), com orientação $100 \pm 0.1^\circ$ e de aproximadamente 400 microns de espessura e polimento em uma das faces.

Cada 15×15 mm² de substrato é colado com índio de grau de pureza 99,999 % num porta-amostras de molibidênio. O porta-amostras é fixado num carrinho na câmara de introdução que, após fechada, é bombeada por uma bomba de membrana e, sequencialmente, por uma bomba de adsorção até a pressão atingir 10^{-3} torr. A partir desse instante, o bombeamento se dá por uma bomba iônica e um sublimador de titânio atingindo a pressão de 10^{-7} torr.

Posteriormente a esses procedimentos, o carrinho é levado para a câmara de transferência, onde o substrato permanece sob uma pressão de aproximadamente 10^{-10} torr até o momento do crescimento.

Os procedimentos adotados no início de cada dia de crescimento são:

- a) início da circulação de nitrogênio líquido no criopanel localizado no interior da câmara de crescimento;
- b) degasagem da célula de alta temperatura (craqueador de hidretos);
- c) verificação e estabilização da temperatura da " célula de baixa temperatura " por onde passam os organometálicos;
- d) circulação e controle da pressão de hidrogênio que circula na linha de organometálicos;
- e) verificação dos zeros dos fluxômetros de massa dos hidretos e organometálicos, e
- f) ajuste do controle da temperatura do banho dos organometálicos.

No momento do crescimento, o porta-amostras é transferido para a câmara de crescimento através do uso de um manipulador magnético, onde é fixado no forno de crescimento.

O passo imediatamente anterior ao do crescimento consiste no tratamento térmico do substrato de GaAs à temperatura de aproximadamente 590°C por 20 minutos e sob fluxo de 5 sccm de arsina. Este tratamento tem a função de remover a camada de óxido da superfície do cristal sem evaporação de arsênio do substrato. Essas condições de desoxidação foram estabelecidas anteriormente ao início deste trabalho através da observação do padrão RHEED.

Após a desoxidação, o cristal é mantido sob fluxo de arsina visando balancear a perda de arsênio pelo substrato e impedir a degradação da superfície.

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

Os passos programados para serem executados durante os processos de crescimentos encontram-se nos anexos II, III e IV.

III.2 - MEDIDA DE ESPESSURA DA CAMADA CRESCIDA

Para medida da espessura da camada crescida utilizamos dois métodos:

a - Substrato de GaAs coberto parcialmente com SiO₂

Por métodos fotolitográficos gravamos a seguinte estrutura no substrato:

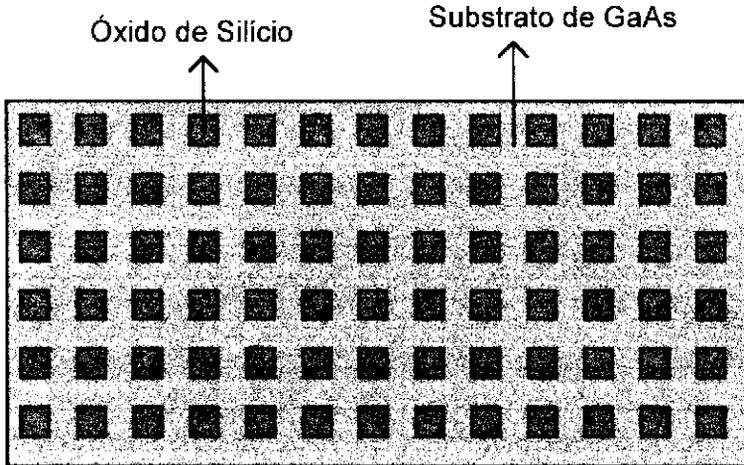


Figura 12 - Substrato de GaAs após cobertura com óxido de silício e sua remoção parcial por fotolitografia.

Um pedaço desse substrato com aproximadamente $3 \times 3 \text{ mm}^2$ é colado com índio no porta-amostras a uma distância aproximada de 5 mm do substrato principal (sem cobertura).

O crescimento é efetuado simultaneamente sobre os dois substratos.

Após o crescimento, o substrato com cobertura parcial é submetido a um ataque químico com ácido fluorídrico sob vibração de ultra-som. O ácido fluorídrico remove a cobertura de SiO₂ sem efeitos visíveis sobre o GaAs. A altura do degrau gerado entre a camada crescida e o substrato é medida com a utilização do sistema de medida de textura de superfície DEKTAK da Veeco.

b - Substrato de GaAs coberto parcialmente por outro substrato de GaAs

Neste processo um cristal de GaAs com aproximadamente $5 \times 5 \text{ mm}^2$ é coberto parcialmente por um outro cristal de GaAs. Uma extremidade deste cristal de cobertura está colado com índio em um outro cristal de GaAs com aproximadamente $2 \times 2 \text{ mm}^2$, conforme desenho da figura 13. O conjunto é colado com índio no porta-amostras a uma distância aproximada de 5 mm do substrato principal (sem cobertura).

O crescimento é efetuado simultaneamente sobre os dois substratos (com e sem cobertura).

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

Em muitos crescimentos, os dois métodos foram usados simultaneamente. Os valores obtidos para a espessura das camadas crescidas são iguais dentro da precisão das medidas ($\pm 5\%$).

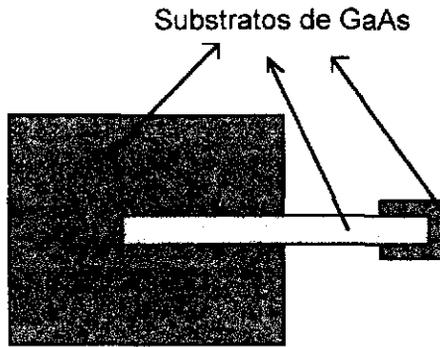


Figura 13 - Substrato de GaAs com cobertura parcial através do uso de outro pedaço de GaAs.

III.3 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR EFEITO HALL

Para a caracterização por efeito Hall (concentração de portadores, resistividade e mobilidade), quatro pedaços de índio ou de liga índio com 2% de zinco (dependendo se a camada crescida é n ou p) com dimensões aproximadas de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ são grudados pela pressão de uma pinça nos quatro cantos de um cristal com aproximadamente $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (geometria de van der Pauw).

O cristal é submetido a um aquecimento de 460°C , sob fluxo de nitrogênio seco, durante três minutos. A finalidade deste aquecimento é a formação de um contato ôhmico com a camada crescida⁽⁶⁾.

Depois de efetuado o tratamento térmico, cada contato é soldado com fio de ouro às trilhas de uma placa de circuito impresso conforme figura 14.

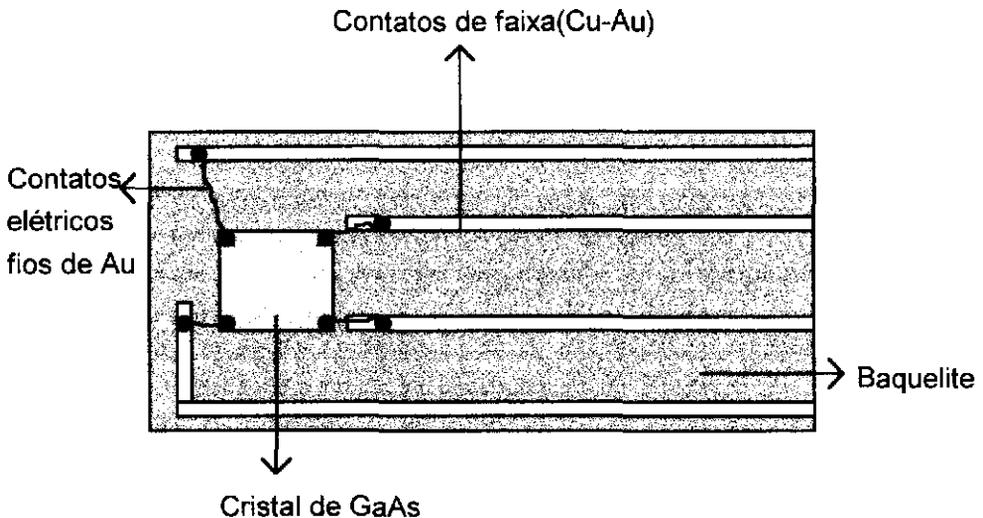


Figura 14 - Desenho esquemático da montagem utilizada para as medidas elétricas por efeito Hall.

Esta peça é colocada entre os polos de um eletroímã e perpendicularmente ao campo.

Para as medidas de efeito Hall foi utilizado o sistema montado no laboratório 94 do LPD-IFGW, cuja descrição pormenorizada está publicada ⁽⁷⁾.

III.4 - FOTOLUMINESCÊNCIA A 2 K

As medidas de fotoluminescência a 2 K foram efetuadas utilizando o sistema existente no laboratório de Espectroscopia II do Grupo de Propriedades óticas (GPO) do Instituto de Física.

O sistema para as medidas compõe-se de um criostato de Janis, um espectrômetro Spex, uma fotomultiplicadora RCA C 310-34-RF, um eletrômetro Keithley 610C, um conjunto de espelhos e lentes, um laser de argônio da Coherent, um medidor/controlador de temperatura da Lake Shore (mod. 805-controller), e um micro 386 para aquisição de dados.

Apresentamos na figura 15 desenho esquemático do sistema utilizado.

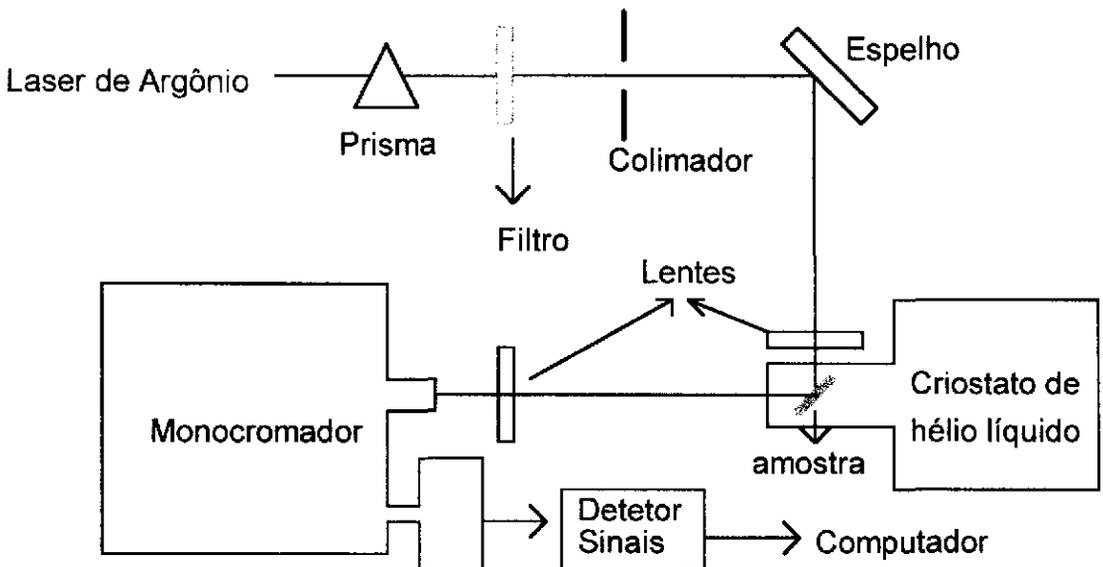


Figura 15 - Desenho esquemático do sistema utilizado para medidas de Fotoluminescência.

As amostras são imersas em hélio líquido, que por sua vez é bombeado até atingir a temperatura de hélio super-fluído (aproximadamente 2 K). Este bombeamento é mantido durante todo o período da medida e a temperatura da amostra é cuidadosamente monitorada.

O laser foi ajustado na linha 5154 Å e a potência medida o mais próximo possível das amostras indica um valor aproximado de 10 mw.

Um prisma é colocado com a finalidade de dispersar fótons com energias diferentes das desejadas.

O conjunto de espelhos e lentes permite direcionar o feixe de laser sobre a amostra e colimar a luz emitida na entrada do espectrômetro.

O sinal luminoso é detectado pela fotomultiplicadora e convertido em sinal elétrico. Este sinal elétrico é recebido pelo eletrômetro e pelo micro que o registra através de um programa de aquisição de dados.

III.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração de raio-X foram feitas no sistema de difratometria de duplo cristal existente no " Laboratório de Difração de Raios-X " do Instituto de Física da Unicamp.

O sistema usado para as medidas compõe-se de um gerador de raio-X da Rigaku, um cristal monocromador (GaAs (100)) de boa perfeição cristalográfica que produz um feixe altamente colimado com divergência angular da ordem de 8 segundos de arco, um detector, um colimador com fenda, um suporte para cristal, um motor de passo que conectado ao micrômetro permite a rotação da amostra, e um microcomputador.

Apresentamos na figura 16 um desenho esquemático do sistema.

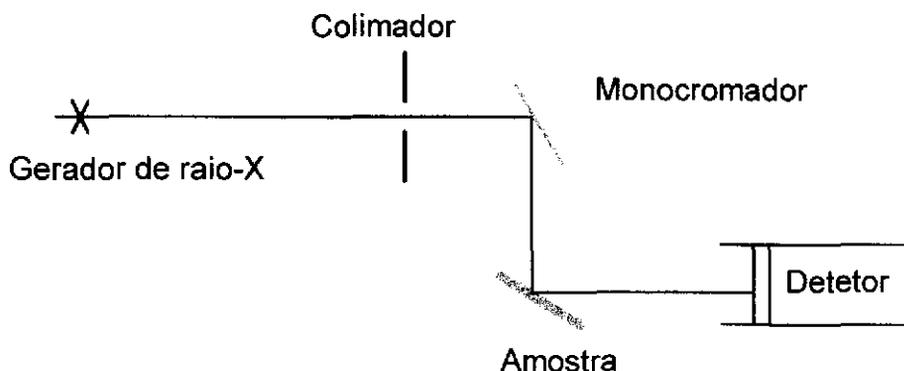


Figura 16 - Desenho esquemático do sistema de Raio-X utilizado.

A amostra é fixada no suporte com uso de graxa de vácuo. O suporte permite girar a amostra em todas direções, possibilitando otimizar o posicionamento da amostra visando o aumento do sinal detectado.

O gerador de raio-X possui ânodo de cobre (Cu) e foi ajustado para 35 kv e 1,2 mA.

As medidas de difração foram efetuadas utilizando-se a linha $K\alpha_1$ do cobre.

O microcomputador permite, com uso das interfaces, controlar o difratômetro e coletar as medidas efetuadas.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS : APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO

Para atingirmos os nossos objetivos de calibrar o sistema CBE e fornecer subsídios para o crescimento de ligas ternárias e quaternárias, nós realizamos sessenta e sete crescimentos homoepitaxiais de GaAs, sendo cinquenta e quatro em diferentes condições de crescimento, quatro repetições de crescimentos e nove com dopagens de silício e de berílio.

As condições dos crescimentos realizados são apresentadas de forma sucinta no anexo V. Nele podemos encontrar os fluxos de arsina e de TEG utilizados, as temperaturas do substrato (T_C), do craqueador (T_{HT}), da célula de baixa temperatura (T_{LT}) e do banho térmico dos organometálicos (T_B), as pressões da câmara (P_C) e da mistura TEG + H_2 e o tempo de crescimento.

Para os crescimentos efetuados sem dopagens intencionais, utilizamos o programa de computador BGAAS4 (anexo II).

Para os crescimentos com dopagens de silício ou berílio, utilizamos os programas BGAS17 (anexo III) e BGABE7 (anexo IV) respectivamente. Antes de cada crescimento com dopagem, as células com silício ou berílio foram degasadas a $1150^{\circ}C$ e $850^{\circ}C$ respectivamente com o objetivo de eliminar eventuais depósitos na superfície da célula.

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

IV.a - caracterização dos crescimentos;

IV.b - caracterização das camadas crescidas.

Na parte IV.a, estaremos discutindo o comportamento da taxa de crescimento e na parte IV.b, analisaremos a morfologia, as características elétricas e óticas e os resultados de raio-X das amostras crescidas.

IV.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS CRESCIMENTOS

Em nossos crescimentos utilizamos basicamente fluxos de arsina de 5%, 7% e 10%, correspondendo a 2,5 , 3,5 e 5,0 sccm respectivamente, que são os fluxos normalmente utilizados para crescimentos de GaAs em CBE. Para exemplo, as taxas de crescimento obtidas por Chiu e colaboradores⁽¹⁰⁾ e constantes do gráfico da figura 8 foram obtidos utilizando 2,26 sccm de fluxo de arsina.

Os fluxos da mistura TEG + H_2 usados estão entre 2 e 12 sccm dependendo das características das camadas crescidas que serão discutidas na parte IV.b.

A partir do fluxo da mistura TEG + H_2 , podemos calcular ,aproximadamente, o fluxo real de TEG.

$$\Phi_{real} = \frac{P_{TEG}}{P_{TEG + H_2}} \Phi_m$$

onde Φ_{real} = fluxo real

P_{TEG} = pressão de vapor do TEG na temperatura do

Banho

$P_{\text{TEG} + \text{H}_2}$ = pressão da mistura TEG + H₂

Φ_m = fluxo medido.

Assim, para um fluxo medido de 2 sccm da mistura TEG + H₂ com o banho térmico a 30°C, temos:

$$\Phi_{\text{real}} = \frac{P_{\text{TEG}}}{P_{\text{TEG} + \text{H}_2}} \Phi_m$$

$$\Phi_{\text{real}} = \frac{9}{30} \cdot 2 = 0,6 \text{ sccm}$$

Onde fizemos uso da pressão de vapor do TEG a 30°C, ou seja 9 torr⁽¹⁶⁾.

Para um fluxo de 3 sccm de mistura, teremos 0,9 sccm de TEG e assim por diante.

As temperaturas de crescimento estão entre 520°C e 580°C, e portanto dentro da faixa em que o modelo de Robertson e Donnelly descreve uma taxa de crescimento linear com o fluxo de TEG. A escolha desta faixa de temperatura está baseada em dois fatores :

- a) É a região em que, normalmente, se consegue camadas com características óticas e elétricas de interesse na fabricação de dispositivos; e
- b) A facilidade na previsão do fluxo de TEG a ser utilizado no crescimento para obtenção de determinada espessura, já que a taxa de crescimento, segundo o modelo, é linear com o fluxo de TEG.

Para o fluxo de 2,5 sccm de arsina, crescemos três séries:

- 1ª) mantendo a temperatura do substrato fixa em 522°C, fizemos três crescimentos : com 0,6, 0,9 e 1,2 sccm de TEG ;
- 2ª) com 533°C, usamos 0,6, 0,9, 1,2 e 2,4 sccm de TEG;
- 3ª) com 553°C, fizemos uso de 0,6, 0,9 e 1,2 sccm de TEG .

As espessuras das camadas crescidas foram medidas como descrito em III.2 e a taxa de crescimento obtida pela divisão da espessura da camada pelo tempo de crescimento. O erro no processo de medida da espessura é de aproximadamente ±5%.

Apresentamos na figura 17 os resultados obtidos para as taxas de crescimento das três séries acima em função do fluxo de TEG .

Observando o gráfico da figura 17, vemos que as taxas de crescimento, para uma mesma temperatura do substrato e mesmo fluxo de arsina, variam linearmente com o fluxo de TEG.

Estas taxas são plotadas em função da temperatura de crescimento para cada fluxo de TEG utilizado no gráfico da figura 18.

Para os fluxos de TEG utilizados, vemos que as taxas de crescimento não variam significativamente com a temperatura.

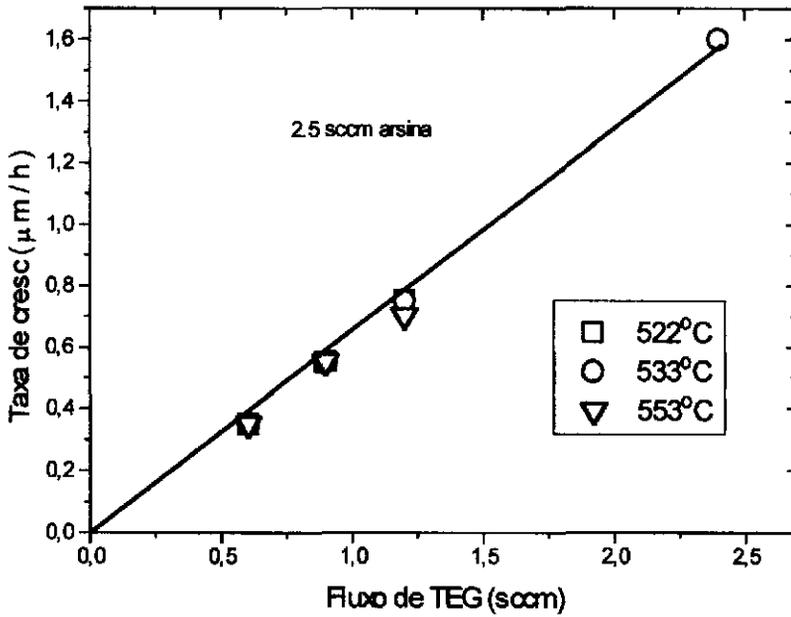


Figura 17 - Taxa de crescimento de camadas de GaAs crescidas com 2,5 sccm de arsina e diversas temperaturas de crescimento (T_c) em função do fluxo de TEG (sccm)

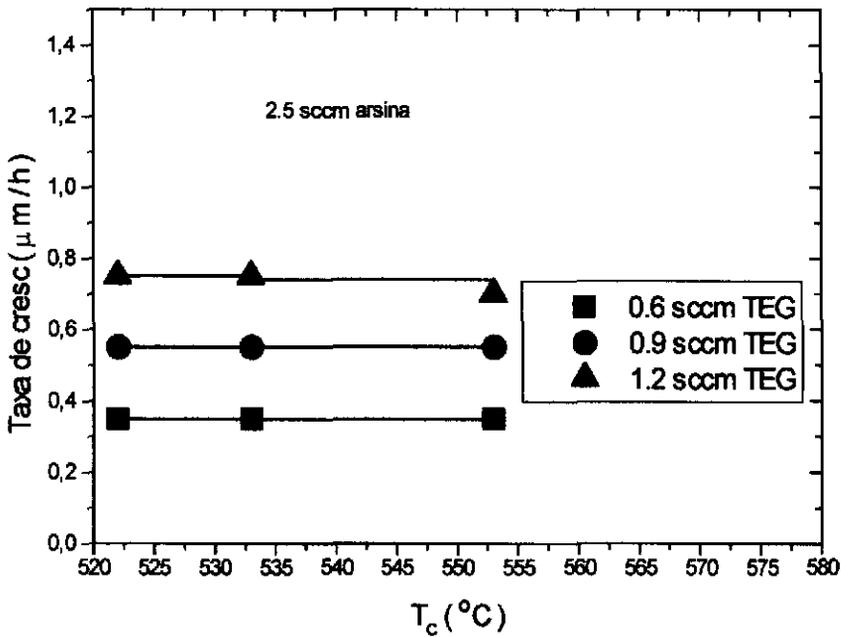


Figura 18 - Taxa de crescimento de camadas de GaAs crescidas com 2,5 sccm de arsina e diversos fluxos de TEG (sccm) em função da temperatura de crescimento (T_c).

Para o fluxo de 3,5 sccm de arsina, construímos três séries:

1ª e 2ª) com a temperatura do substrato fixa em 522°C e 533°C, utilizamos 0,6, 0,9, 1,2 e 1,8 sccm de TEG; e

3ª) para 543°C , usamos 0,6 , 0,9 , 1,2 , 1,5 e 1,8 sccm de TEG.

As variações das taxas de crescimento em função do fluxo de TEG para cada série e em função da temperatura de crescimento para um fluxo de TEG constante podem ser vistas nos gráficos das figuras 19 e 20.

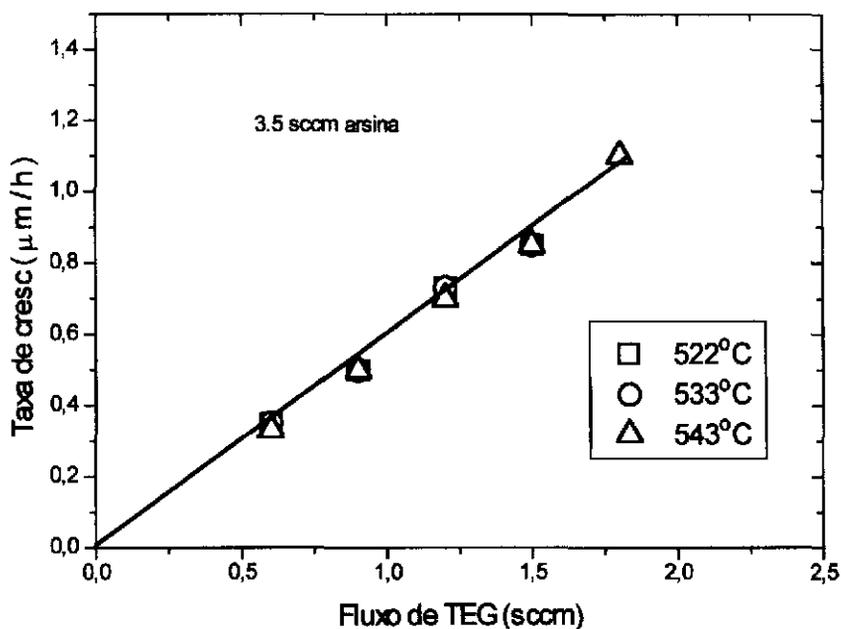


Figura 19 - Taxa de crescimento de camadas de GaAs crescidas com 3,5 sccm de arsina e diversas temperaturas de crescimento (T_c) em função do fluxo de TEG.

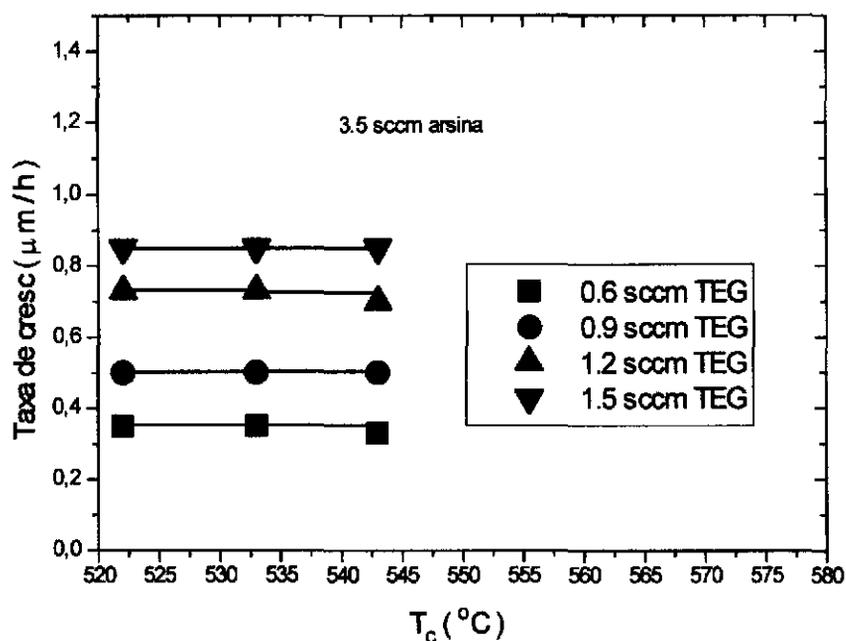


Figura 20 - Taxa de crescimento de camadas de GaAs crescidas com 3,5 sccm de arsina e diversos fluxos de TEG em função da temperatura de crescimento (T_c).

Novamente, as taxas de crescimento para uma mesma temperatura de crescimento e mesmo fluxo de arsina variam linearmente com o fluxo de TEG. E para um mesmo fluxo de TEG e mesmo fluxo de arsina, as taxas de crescimento não variam significativamente com a temperatura para os fluxos de TEG usados.

Por fim, para o fluxo de 5,0 sccm de arsina, crescemos cinco séries:

1ª) mantendo a temperatura do substrato fixa em 522°C , usamos 0,9 e 1,2 sccm de TEG;

2ª) para 533°C , utilizamos 0,9 , 1,2 , 2,4 e 3,6 sccm de TEG ;

3ª) para 543°C, fizemos uso de 1,5 , 1,8 , 2,1 e 2,4 sccm de TEG;

4ª e 5ª) para 553°C e 573°C, utilizamos 0,9 , 1,5 , 2,1 e 3,6 sccm de TEG;

Novamente, a variação das taxas de crescimento é linear com o fluxo de TEG para cada série, como pode ser visto na figura 21.

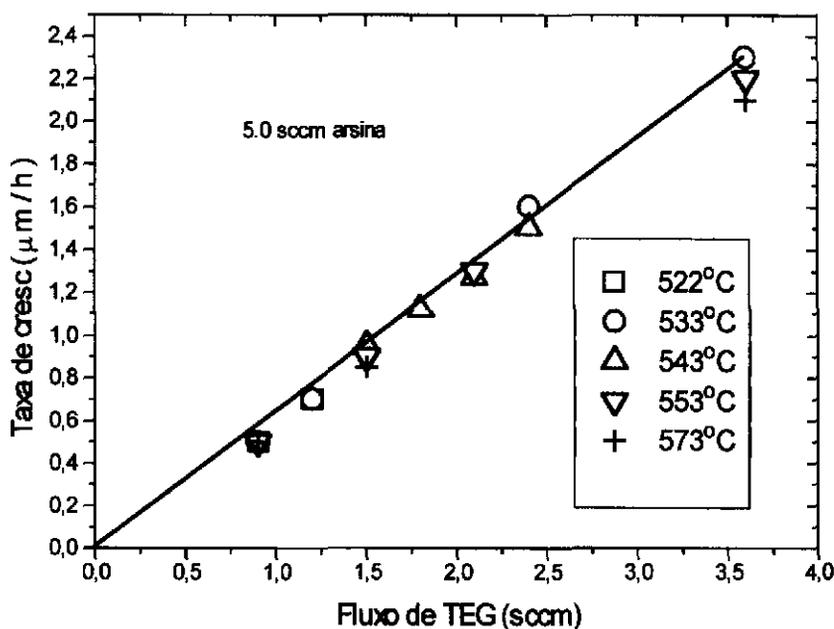


Figura 21 - Taxa de crescimento de camadas de GaAs crescidas com 5,0 sccm de arsina e diversas temperaturas de crescimento (T_c) em função do fluxo de TEG.

A variação das taxas de crescimento em função da temperatura de crescimento para os fluxos de TEG usados pode ser vista no gráfico da figura 22.

Pelo gráfico, vemos que para baixos fluxos de TEG, a taxa de crescimento não apresenta uma variação significativa com a temperatura. Mas, para os maiores fluxos de TEG, vemos que ela apresenta uma ligeira queda.

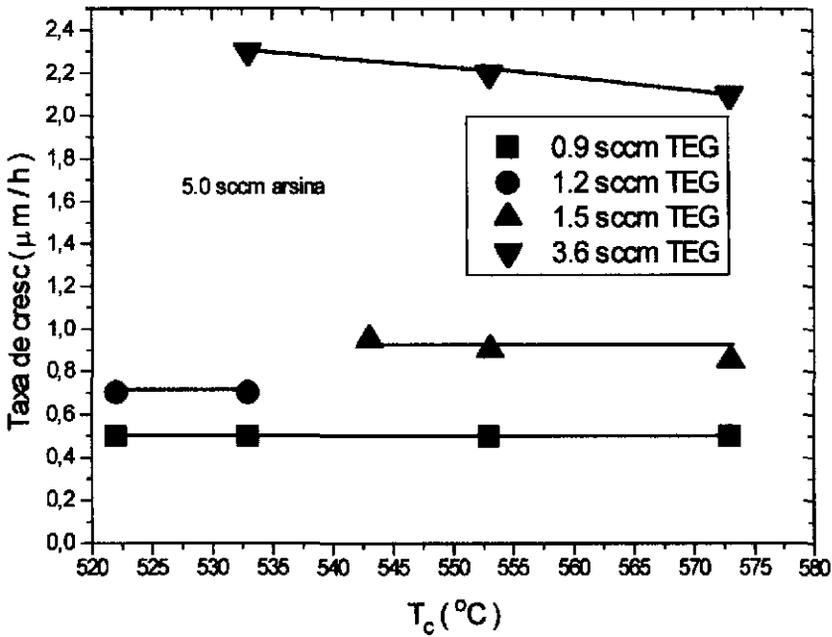


Figura 22 - Taxa de crescimento de camadas de GaAs crescidas com 5,0 sccm de arsina e diversos fluxos de TEG(sccm) em função da temperatura de crescimento (T_c)

Portanto, em nosso trabalho obtivemos taxas de crescimento que:

- 1°) são lineares com o fluxo de TEG, mantidas as demais condições constantes;
- 2°) não variam significativamente com as temperaturas de crescimento para os menores fluxos de TEG utilizados, quando mantidas constantes as demais condições; e
- 3°) apresentam um decréscimo de aproximadamente 8% no seus valores nominais entre 533°C e 573°C para os maiores fluxos de TEG usados, quando mantidas constantes as demais condições.

Para uma comparação direta com os resultados do modelo de Robertson e Donnelly, rerepresentamos na figura 23 o gráfico da figura 8, onde estão consolidados os resultados do modelo, com a inclusão de nossos resultados para fluxo de arsina 5,0 sccm.

Vemos que nossos resultados concordam qualitativamente com as previsões do modelo e com os resultados de Chiu e colaboradores⁽¹⁰⁾.

Assim, concluímos que o modelo de Robertson e Donnelly pode ser usado para explicar o mecanismo de nossos crescimentos homoepitaxiais de GaAs.

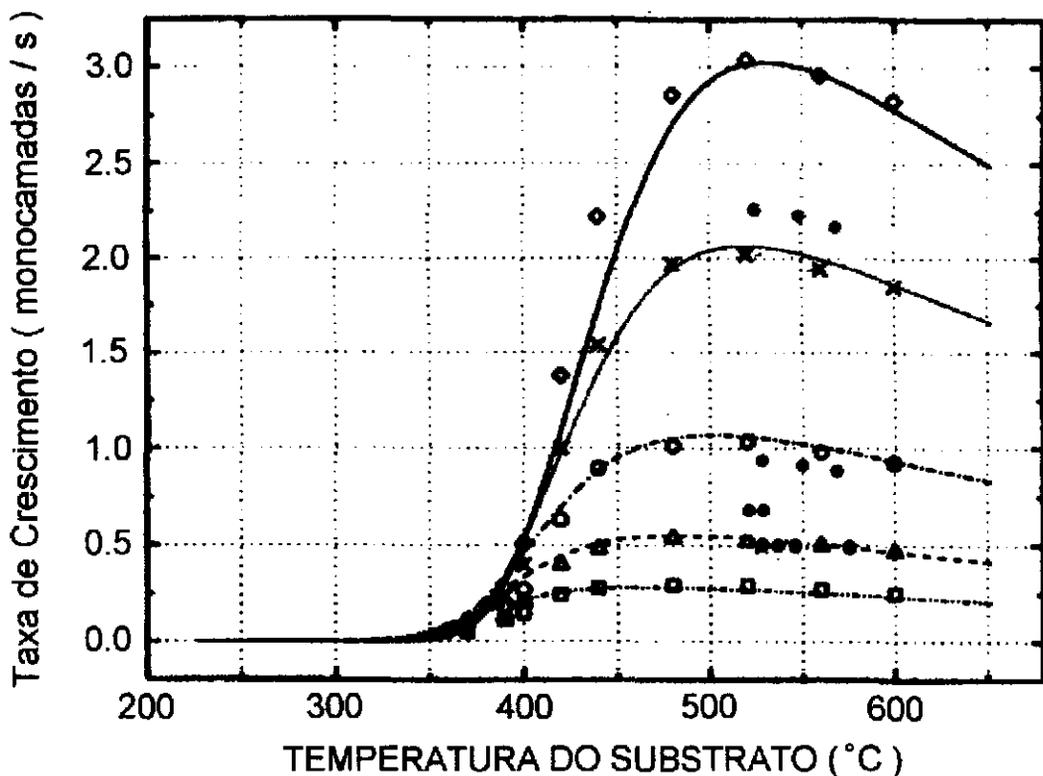


Figura 23 - Gráfico com resultados do modelo de Robertson e Doneelly⁽²⁾ (fluxos de TEG em sccm: 1,92 (○, —), 1,28 (x, . . .), 0,64 (◐, —●—), 0,32 (Δ, - - -), 0,16 (□, —●—)) com inserção de nossos resultados para fluxo de 5,0 sccm de arsina e fluxos de TEG de: ● (0,9 sccm), ● (1,2 sccm) ● (1,5 sccm), ● (3,6 sccm) .

IV.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS CRESCIDAS

Nós efetuamos crescimentos homoepitaxiais de GaAs sem dopagens intencionais e com dopagens de silício e de berílio.

Durante nosso trabalho, houve uma troca do craqueador dos hidretos do modelo HTG 5 da Riber para um modelo da série RB-Ta-GS da Epi-MBE Products Group, os quais, doravante, chamaremos simplesmente de craqueador da Riber e craqueador da Epi respectivamente. Nesta mudança, a temperatura do craqueador passou de 950°C para 1050°C. A troca do craqueador foi motivada pela constatação de uma fuga interna nas conexões do craqueador da Riber. A mudança de temperatura do craqueador de 950°C para 1050°C foi efetuada devido à menor eficiência no craqueamento da fosfina verificada nos crescimentos de InP/InP com o uso do craqueador da Epi a 950°C em comparação ao craqueador da Riber à mesma temperatura. Neste trabalho de calibração, estaremos utilizando a temperatura do craqueador em 1050°C para que os resultados possam ser utilizados nos crescimentos de heteroestruturas envolvendo GaAs e ligas com fósforo.

A mudança de craqueador e da temperatura de craqueamento influenciou a qualidade das camadas crescidas. Os crescimentos CBE#232 a CBE#350 foram feitos com o craqueador da Riber a 950°C e os crescimentos CBE#378 a CBE#471 foram feitos com o craqueador da Epi a 1050°C.

Assim, estaremos dividindo a caracterização das camadas crescidas em crescimentos homoepitaxiais sem dopagens e com dopagens intencionais. Os primeiros serão subdivididos em crescimentos efetuados com craqueador da Riber a 950°C e crescimentos efetuados com craqueador da Epi a 1050°C.

IV.2.1 - Crescimentos homoepitaxiais sem dopagens intencionais

IV.2.1.1 - Morfologia

O estudo da morfologia das camadas crescidas foi feito através de um microscópio de interferência Nomarsky da Olympus e a "olho nu".

A olho nu, todas as camadas crescidas são igualmente espelhadas.

Através do microscópio de interferência, podemos observar:

- 1 - camadas com morfologia lisa, sem ondulações, e com morfologia "casca de laranja";
- 2 - defeitos "ovais" orientados (110), também chamados de "hillocks".

A quase totalidade das amostras crescidas apresentam morfologia lisa.

A relação entre o aparecimento de morfologia "casca de laranja" e as condições de crescimento diferem para os dois craqueadores usados. O mesmo ocorrendo com o formato, tamanho e densidade dos defeitos "ovais".

a - Crescimentos efetuados com craqueador da Riber a 950°C

Na figura 24, apresentamos foto mostrando os defeitos "ovais" encontrados.



Figura 24 - Foto polaroid da amostra CBE#309 tirada com aumento de 1000 vezes num microscópio de interferência Nomarsky da Olympus .

A densidade de defeitos “ovais” variou de 10^2 a 10^4 cm^{-2} , sendo que na maioria das camadas este número é menor do que 500 cm^{-2} . Esta densidade parece não guardar uma relação unívoca e simples com qualquer uma das condições de crescimento usadas.

b - Crescimentos efetuados com craqueador da Epi a 1050°C

Nestes crescimentos, a relação entre as condições de crescimento e o aparecimento da morfologia "casca de laranja" aparece com nitidez.

Para o fluxo de 2,5 sccm de arsina e temperatura de crescimento de 533°C , constatamos o aparecimento desta morfologia para os crescimentos efetuados com fluxo de TEG superior a 2,4 sccm. Isto é, para razão V/III menor do que aproximadamente 1,0.

O aumento da razão V/III para valores tais como seis não levou ao aparecimento da morfologia "casca de laranja".

Vemos na figura 25 foto dos defeitos “ovais” encontrados .

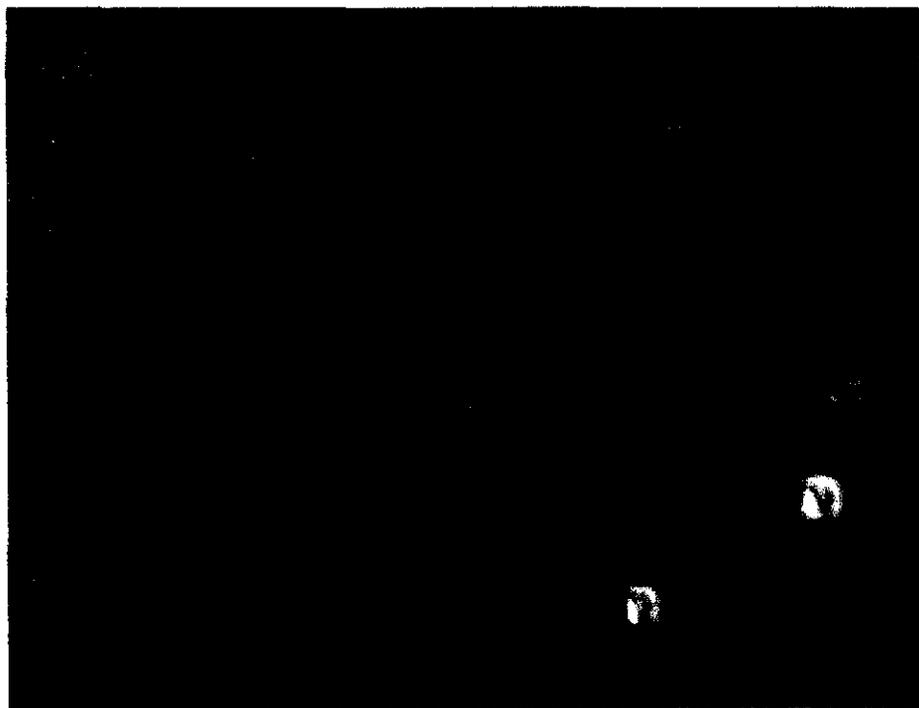


Figura 25 - Foto da amostra CBE#451 tirada com aumento de 1000 vezes num microscópio de interferência Nomarsky da Olympus.

Notamos pela foto que os defeitos “ovais” são aparentemente maiores e mais arredondados.

A densidade de defeitos “ovais” variou entre 100 e 500 cm^{-2} e portanto, ela é menor do que a observada com o craqueador da Riber.

A densidade, novamente, parece não guardar uma relação unívoca e simples com qualquer uma das condições de crescimento usadas. Esta constatação concorda

com as conclusões obtidas por Bafleur e colaboradores⁽⁹⁾ para crescimentos de GaAs no sistema MBE.

A origem de defeitos “ovais” é atribuída na literatura a diferentes fatores.

Fujiwara e colaboradores⁽⁸⁾ demonstraram experimentalmente que contaminações macroscópicas sobre a superfície do substrato podem gerar defeitos “ovais” do tipo “hillocks” com dimensões normalmente maiores ou iguais a 10 μm em crescimentos de GaAs por MBE.

Bafleur e colaboradores⁽⁹⁾ demonstraram que a contaminação da superfície com carbono originado durante limpeza do substrato influencia o aparecimento de defeitos “ovais” orientados (110) na superfície de GaAs crescido por MBE.

Van der Ven e colaboradores⁽¹¹⁾ estudaram a origem de defeitos “ovais” orientados (110) com dimensões aproximadas de 3 μm para camadas com 1 μm de espessura em crescimentos de GaAs por MOVPE e concluíram que a origem destes defeitos reside, principalmente, nas impurezas adsorvidas na superfície do substrato. Eles mostraram que o círculo central destes defeitos é constituído de material policristalino.

Acreditamos que, no nosso caso, a origem dos defeitos está nas condições de limpeza do substrato. Eles são retirados de uma lâmina pelo processo de clivagem. Este processo causa um espalhamento de micro-pedaços do cristal onde a lâmina de clivagem é apoiada. Como tanto o cristal quanto estes micro-pedaços são semi-isolantes, os micro-cristais que caem na superfície da lâmina ficam ligados à ela por força eletrostática. Sobre eles ocorre então a formação dos defeitos “ovais” uma vez que nossas lâminas não passam por nenhum processo de limpeza após clivagem.

IV.2.1.2 - Cristalinidade

Para avaliar a natureza epitaxial das camadas crescidas, vamos analisar as medidas de difração de raio-X, conhecida como varredura ω ou “rocking curve”, realizadas em nossas amostras.

a - Crescimentos realizados com craqueador da Riber a 950°C

Apresentamos na figura 26 quatro típicos espectros de raio-X das amostras crescidas com o craqueador da Riber. Incluímos, também, o espectro de raio-X do substrato utilizado nos crescimentos.

Nos gráficos da figura 26, constatamos que todas as amostras crescidas apresentam dois picos separados.

A comparação dos espectros das camadas crescidas com o do substrato levou-nos a identificar o pico da esquerda como sendo o do substrato e o da direita como sendo da camada crescida.

Com esta informação e utilizando um programa de computador, calculamos os descasamentos de parâmetros de rede envolvidos, os quais apresentamos na tabela 1.

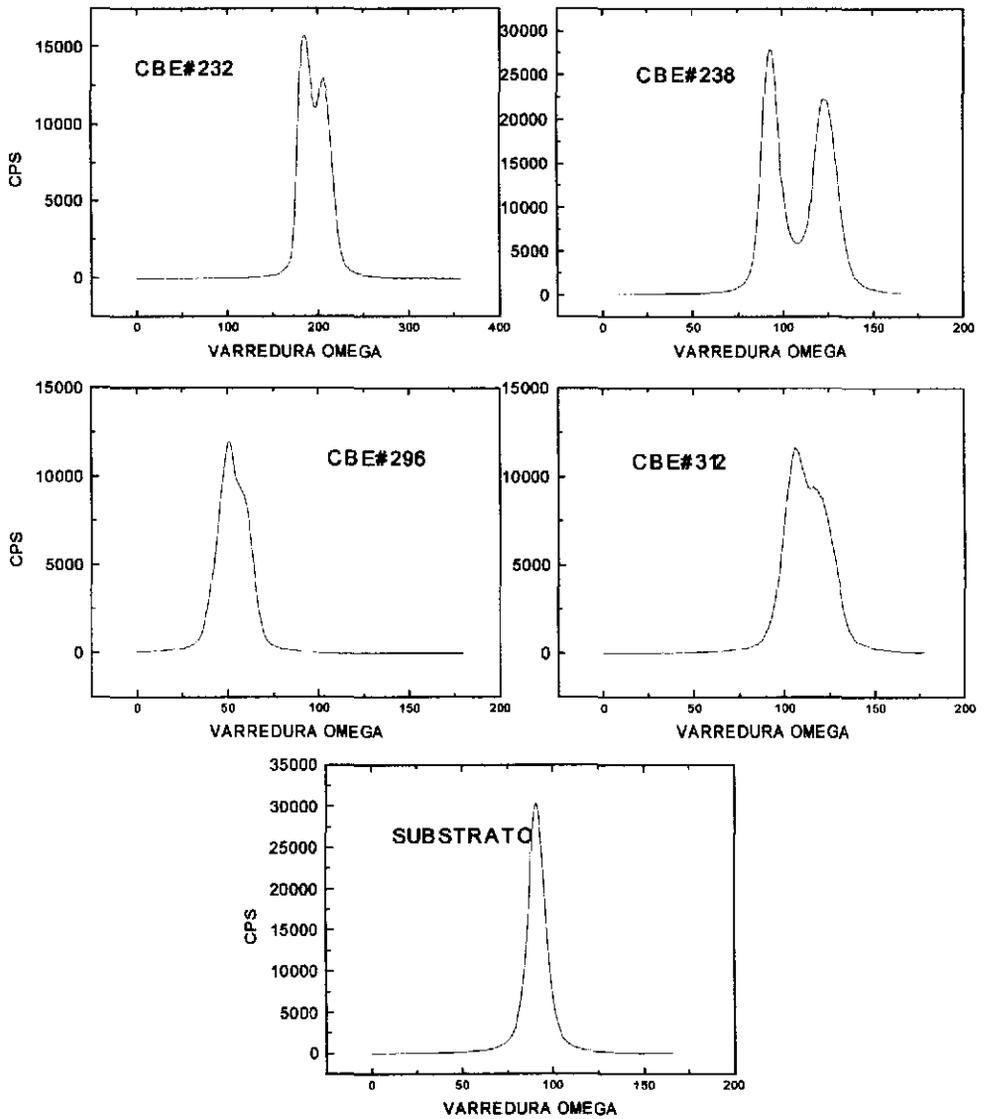


Figura 26 - Espectros de raio-X de quatro amostras crescidas com craqueador da Riber a 950°C e do substrato usado nos crescimentos. Nos gráficos acima a varredura omega é dada em segundos de arco e CPS são contagens de fótons por segundo.

Como o sistema também é usado para crescimentos de ligas envolvendo fósforo e índio (InGaP, InGaAs, InP, etc...), a primeira suspeita de contaminação recaiu sobre estes elementos. Assim, tomamos as amostras CBE#296 e CBE#238 e realizamos medidas de detecção de elementos químicos através da técnica SIMS. Os resultados apresentados apontam a presença de fósforo e índio, como pode ser visto nas figuras 27 e 28.

Amostra CBE#	$\Delta\omega$ (diferença em segundos de arcos) entre os centros dos picos	Descasamento $\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_c - a_{GaAs}}{a_{GaAs}}$
232	21,2	-1,6E-4
238	29,7	-2,2E-4
296	15,0	-1,1E-4
312	15,8	-1,2E-4

Tabela 1 - Tabela de descasamentos de parâmetro de rede de quatro amostras crescidas com craqueador da Riber a 950°C, onde a_c é o parâmetro de rede da camada crescida.

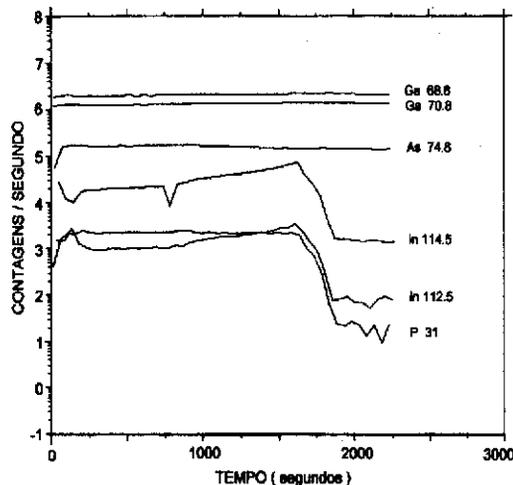
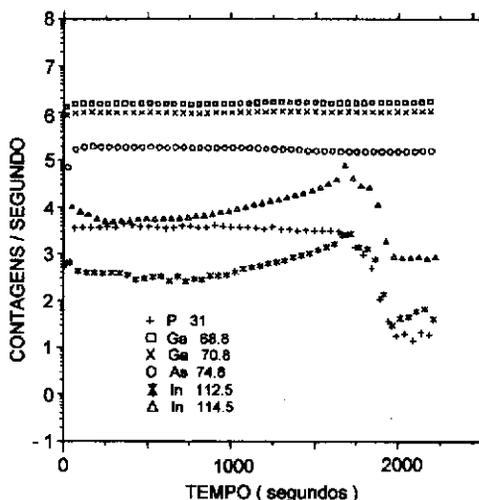


Figura 27 - Medidas SIMS da amostra CBE#238.

Figura 28 - Medidas SIMS da amostra CBE#296.

É importante lembrar que os valores de contagens apresentados nas medidas não podem ser comparados para os diferentes elementos químicos, pois a quantidade presente no material analisado depende de comparação das medidas efetuadas com um padrão de calibração e este padrão é diferente para diferentes elementos químicos. Para estas medidas, não pudemos determinar quantitativamente as concentrações de índio e fósforo nas camadas de GaAs porque não dispunhamos de padrão na época e logo após, o sistema tornou-se inoperante por problemas técnicos. Estes mesmos problemas, também impediram a realização de outras medidas que permitiriam detectar a presença de outros elementos oriundos do próprio material de que é feito o craqueador.

Porém, algumas constatações parecem indicar o fósforo como principal contaminante, dentre elas:

a) o descasamento é no sentido de menor parâmetro de rede;

b) pelas medidas de raio-X, a amostra CBE#238 possui menor parâmetro de rede do que a CBE#296, concordando com as medidas SIMS que a indica com maior quantidade de fósforo.

Para concluir, podemos afirmar que, apesar da contaminação, o pico relativo às camadas crescidas é simétrico com largura de meia altura suficientemente pequena

(aproximadamente 15 segundos de arco) para que possamos considerá-las de boa qualidade cristalina.

b - Camadas crescidas com craqueador da Epi a 1050°C

Apresentamos na figura 29 dois típicos espectros de raio-X de camadas crescidas com craqueador da Epi.

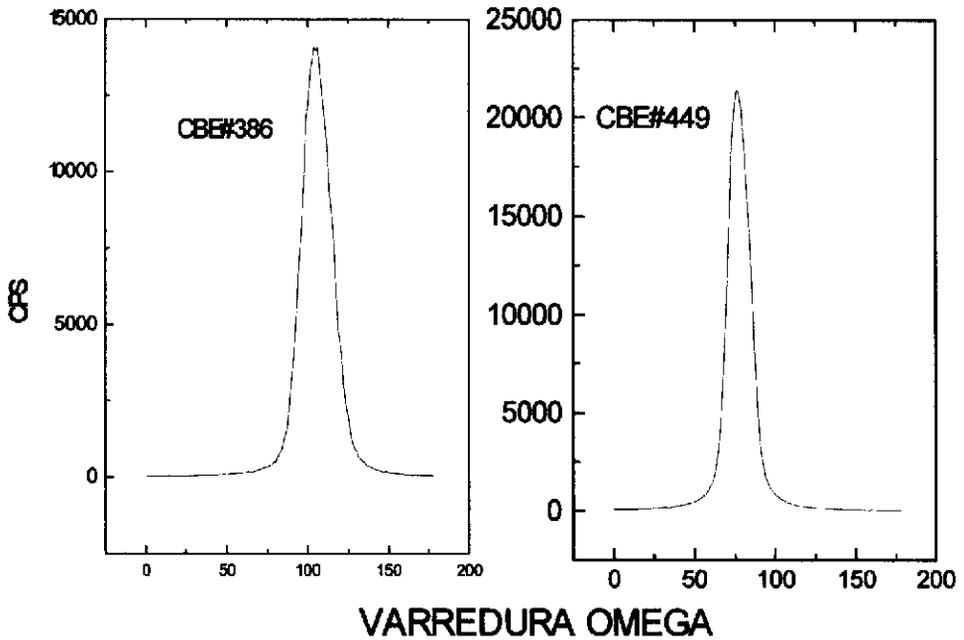


Figura 29 - Espectros de raio-X de duas amostras crescidas com craqueador da Epi a 1050°C. Nos gráficos acima, a varredura omega é dada em segundos de arco e CPS são contagens de fótons por segundo

Para estes crescimentos observa-se um único pico simétrico com largura de meia altura próximo a 15 segundos de arcos.

Novamente, as camadas crescidas são de boa qualidade cristalina.

Para uma melhor avaliação da influência da troca do craqueador e da temperatura de craqueamento sobre a estrutura cristalina, vamos tomar uma série de cinco crescimentos : CBE#238, CBE#439, CBE#538, CBE#541 e CBE#542, efetuados com 3,5 sccm de arsina, 1,5 sccm de TEG e temperatura de crescimento de 522°C. A escolha destes parâmetros de crescimento está relacionada ao fato da amostra CBE#238 ter apresentado o maior descasamento no parâmetro de rede dentre todas as amostras crescidas.

Todos os crescimentos da série foram feitos conforme descrito em III.1 , sendo que:

1 - no crescimento CBE#238, utilizamos o craqueador da Riber a 950°C. O craqueador também era utilizado a 950°C para crescimentos de ligas com fósforo e

índio (InP, InGaP, etc...). O crescimento é o segundo do dia e o anterior é um InGaP/GaAs.

2 - No crescimento CBE#439, usamos o craqueador da Epi a 1050°C. O craqueador também é usado a 1050°C para crescimentos de ligas com fósforo e índio (InP, InGaP, etc...). O crescimento CBE#439 é o primeiro do dia, o anterior é um GaAs/GaAs.

3 - No crescimento CBE#538, baixamos a temperatura do craqueador da Epi de 1050°C para 950°C imediatamente antes do crescimento. O crescimento CBE#538 é o segundo do dia, o anterior é um InGaP/GaAs.

4 - No CBE#541, usamos o craqueador da Epi a 950°C. Porém, passamos fosfina (PH₃) durante trinta minutos com o craqueador a 950°C . O objetivo deste procedimento é simular o uso do craqueador a 950°C em crescimentos de ligas contendo fósforo, como era feito até CBE#355. O crescimento CBE#541 é o segundo do dia, o anterior é um InAs/InP.

5 - No CBE#542, utilizamos o craqueador da Epi a 950°C. Mas, antes do crescimento efetuamos uma degasagem de três horas do craqueador a 1100°C, do forno de crescimento a 350°C e da célula de baixa temperatura a 150°C. O crescimento CBE#542 é o primeiro do dia, o anterior é o CBE#541. O objetivo desta degasagem é diminuir a presença de contaminantes resultantes de outros crescimentos.

Os espectros da amostra CBE#238 e do substrato já vimos anteriormente. Mostramos na figura 30 os espectros dos outros crescimentos da série.

Resumindo as larguras de meia altura, temos:

Amostra	Quantidade de picos	largura de meia altura
CBE#		(segundos de arco)
238	2	14,81 + 11,08 (camada + substrato)
439	1	19,52
538	1	15,80
541	1	12,20
542	1	11,42
substrato	1	10,33

Tabela 2 - Tabela de largura de meia altura dos picos de raio-X de cinco amostras crescidas nas mesmas condições , porém diferentes craqueador e/ou temperatura de craqueamento.

Uma vez que todos os crescimentos da série foram efetuados sob mesmas condições de crescimento, excetuando-se a mudança do craqueador e/ou temperatura do mesmo, podemos relacionar as alterações observadas na qualidade estrutural das camadas com as mudanças realizadas.

Neste sentido, as medidas de raio-X das amostras da série nos permite tirar várias conclusões:

1 - A utilização do craqueador da Epi sob mesmas condições do craqueador da Riber (CBE#238 e CBE#541) permite eliminar ou reduzir significativamente o problema da

contaminação e melhorar a estrutura cristalina da amostra. Isto vem indicar que a fonte de contaminação geradora do descasamento de rede está situada no craqueador da Riber. Assim, o fósforo só poderia ser o contaminante caso houvesse, no craqueador, um depósito de fósforo decorrente do uso somado à degasagem incompleta;

2 - A redução da temperatura do craqueador da Epi de 1050°C para 950°C (CBE#439 e CBE#538 respectivamente) ajuda a melhorar a estrutura cristalina da camada de GaAs;

3 - A redução da temperatura do craqueador para 950°C (CBE#542) com a degasagem efetuada no sistema, permitiu a obtenção de camadas com estrutura cristalina de qualidade muito próxima a do substrato.

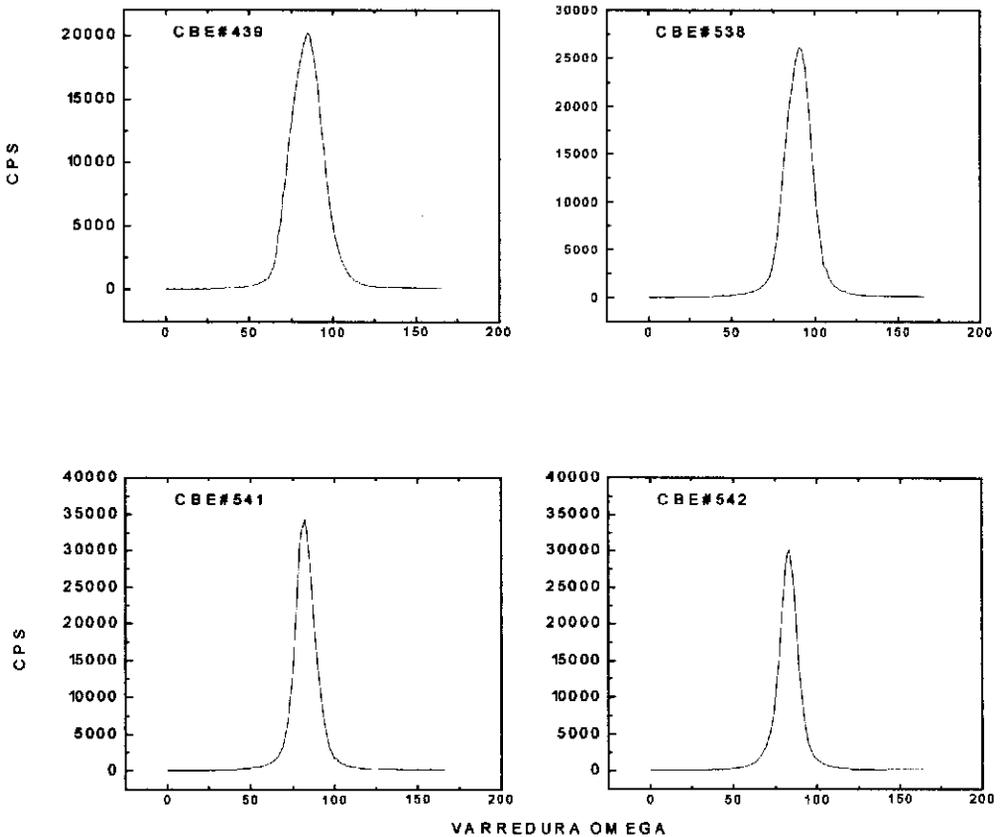


Figura 30 - Espectros de raio-X de quatro amostras crescidas com craqueador da Epi a 1050°C ou a 950°C.

IV.2.1.3 - Caracterização elétrica

Um fenômeno que ocorre em crescimentos de GaAs num grande número de sistemas MOVPE é a mudança de tipo $p \leftrightarrow n$. Nos sistemas onde ocorre, a mudança de tipo depende fundamentalmente da razão V/III (fluxo de arsina/fluxo de TMG ou

TEG) e pode ser influenciada por inúmeros fatores, entre os quais a pureza dos organometálicos⁽¹²⁾ e a temperatura de crescimento⁽¹⁴⁾.

Nakanisi e colaboradores⁽¹²⁾ estudaram a influência da pureza do TMG na mudança de tipo através da utilização de quatro cilindros de TMG sintetizados experimentalmente, que chamaram de TMG#1, 2, 3 e 4, e fornecidos pela Sumitomo Chemical Co., Ltda. . As fontes TMG#3 e 4 foram sintetizadas em ambiente mais puros do que as fontes 1 e 2. Uma análise de traços de impurezas metálicas foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica e é apresentada abaixo:

METAIS//TMG #	3	1
Al	não medido	0,1
Ca	<0,05	<0,05
Cd	não medido	0,1
Cr	<0,1	<0,1
Fe	1,7	2,0
Mg	0,06	0,10
Mn	<0,05	<0,05
Si	11	37
Zn	0,1	0,2

Tabela 3 - Análise da presença de metais em dois cilindros de TMG efetuados por Nakanisi e colaboradores⁽¹²⁾. Valores em partes por milhão em peso.

Os resultados dos crescimentos obtidos com a utilização das fontes pode ser vistos no gráfico da figura 31.

Pode-se ver na figura 31 que existe uma clara relação entre a pureza das fontes e a razão V/III em que ocorre a mudança de tipo. As amostras crescidas com fontes mais puras passam do tipo n a p com menores fluxos de TMG, considerando o mesmo fluxo de AsH_3 .

Para uma visualização da mudança de tipo em relação a temperatura de crescimento, apresentamos na figura 32 um gráfico da concentração de portadores versus razão V/III para duas temperaturas de crescimentos 706°C e 726°C obtido por Nakanisi⁽¹⁴⁾ mantendo o fluxo de TMG constante.

Vemos pelo gráfico que o aumento da temperatura de crescimento deslocou a região de mudança de tipo para menores razão V/III.

Nakanisi e colaboradores⁽¹²⁾ utilizaram também diferentes cilindros de arsina fornecidos em diferentes datas e nesses casos não encontraram nenhuma mudança significativa nas propriedades elétricas das camadas crescidas.

Em nossos crescimentos, utilizamos a arsina de um único cilindro. O mesmo ocorrendo com o TEG. Portanto, esta questão da mudança de propriedades elétricas em função da mudança de cilindro de arsina ou de TEG não será abordada.

Quanto a ocorrência ou não de mudança de tipo e a influência da temperatura de crescimento sobre esta mudança serão discutidas separadamente para os dois craqueadores usados.

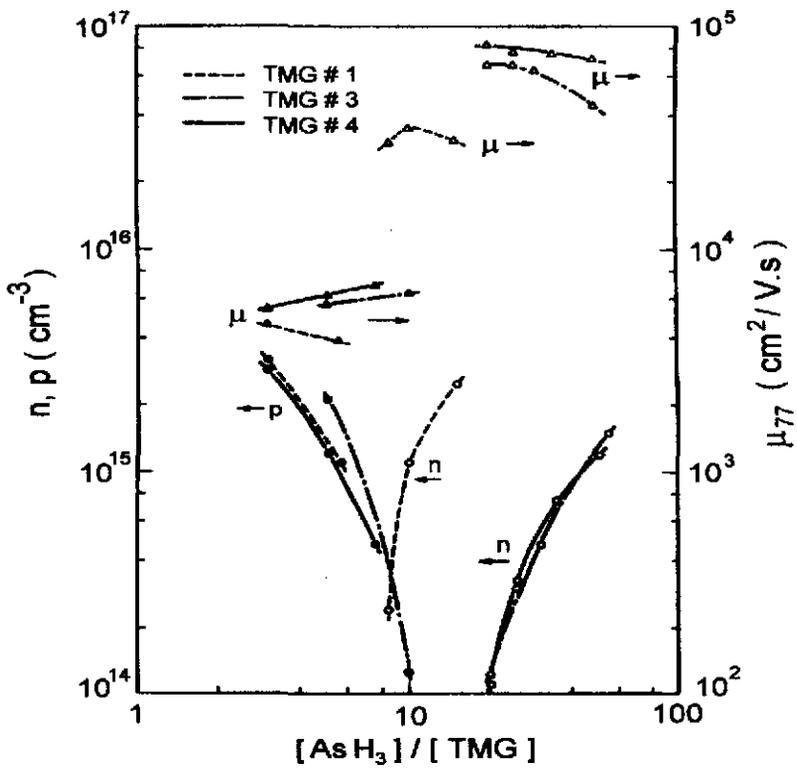


Figura 31 - Mobilidade a 77 K e concentração de portadores a 300 K em função da razão $[AsH_3]/[TMG]$ para diferentes fontes de TMG ⁽¹²⁾.

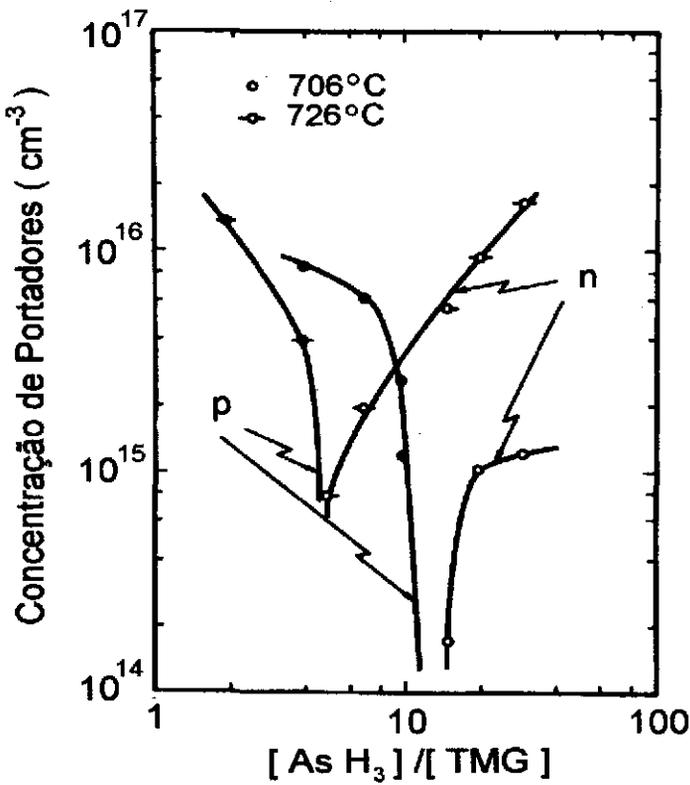


Figura 32 - Relação entre concentração de portadores e razão $[AsH_3]/[TMG]$ ⁽¹⁴⁾.

a - Crescimentos efetuados com craqueador da Riber a 950°C

Para os crescimentos efetuados com o craqueador da Riber, verificamos o fenômeno de mudança de tipo como ocorre num grande número de sistemas MOVPE.

Apresentamos na figura 33 os gráficos relativos a mudança de tipo para os três fluxos de arsina utilizados 2,5 , 3,5 e 5,0 sccm. Cabe esclarecer que não foi possível traçar os gráficos da concentração de portadores versus razão V/III como normalmente se faz . O motivo desta impossibilidade reside no fato de muitas amostras serem praticamente isolantes ou apresentarem uma concentração de portadores próxima de 10^{14} cm^{-3} . Neste último caso, para podermos efetuar medidas de efeito Hall seria necessário que a camada crescida tivesse pelo menos 4 μm de espessura, já que a zona de depleção estaria entre 2,2 μm e 3,5 μm , dependendo do tipo (p ou n) e da temperatura de medida (300 K ou 77 K). Para muitas condições de crescimento utilizadas seria necessário crescimentos com duração de até 12 horas, o que demandaria um tempo excessivo para a realização deste trabalho e frustraria o principal objetivo de calibrar o sistema para crescimentos de GaAs. Assim, para determinação do tipo destas amostras , usamos o sistema de quatro pontas, modo retificador e modo ponta quente.

Pelos dois primeiros gráficos da figura 33, vemos que o aumento da temperatura de crescimento desloca a região de mudança de tipo em direção a maior razão V/III.

Para uma comparação direta com os resultados de Nakanisi⁽¹⁴⁾, traçamos dois novos gráficos, figuras 34 e 35, onde se mantém fixo em 0,9 e 1,2 sccm o fluxo de TEG para as temperaturas de crescimentos 522°C e 533°C.

Vemos pelos gráficos que o aumento da temperatura de crescimento desloca a região de mudança de tipo em direção a maior razão V/III, confirmando a constatação obtida anteriormente.

Assim, nos crescimentos homoepitaxiais de GaAs efetuados com craqueador da Riber , o aumento da temperatura de crescimento deslocou a região de mudança de tipo no sentido contrário ao obtido por Nakanisi⁽¹⁴⁾ no sistema MOVPE.

No MOVPE, o aumento da temperatura de crescimento melhora o craqueamento da arsina⁽³³⁾, já que este sistema não utiliza craqueador. Esta melhora acarreta uma diminuição de vacância de arsênio e por conseguinte da inclusão do carbono como impureza aceitadora⁽³⁴⁾, deslocando a região de mudança de tipo para menor razão V/III.

O sistema CBE utiliza um craqueador de hidretos, e o deslocamento da região de mudança de tipo para região de maior razão V/III, por nós obtida, provavelmente está relacionado ao aumento da evaporação de arsênio pelo aumento da temperatura do substrato. Isto porque, para uma mesma razão V/III, o aumento da evaporação de arsênio pode propiciar o aumento de vacância de arsênio e o aumento da incorporação de carbono no lugar do arsênio e portanto o aumento de impureza aceitadora⁽³²⁾. Embora em menor escala, é bem provável que este processo de incorporação ocorra também para outras impurezas, inclusive o fósforo.

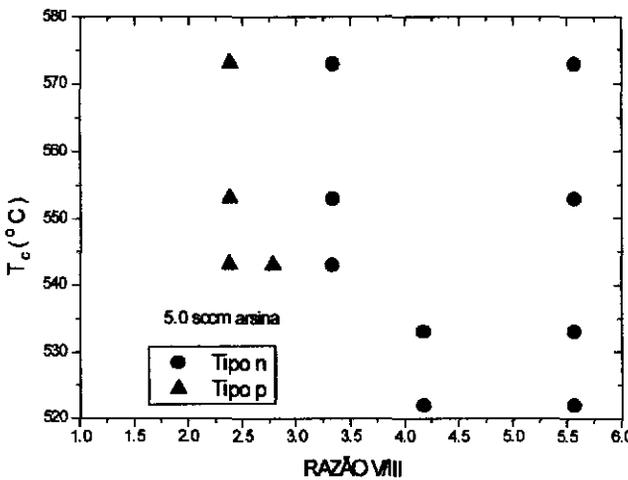
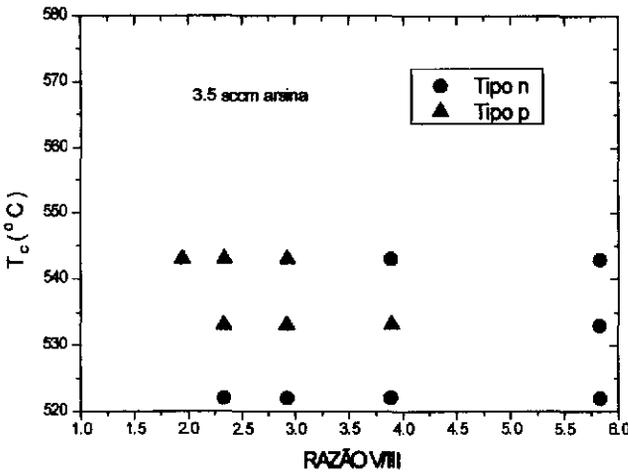
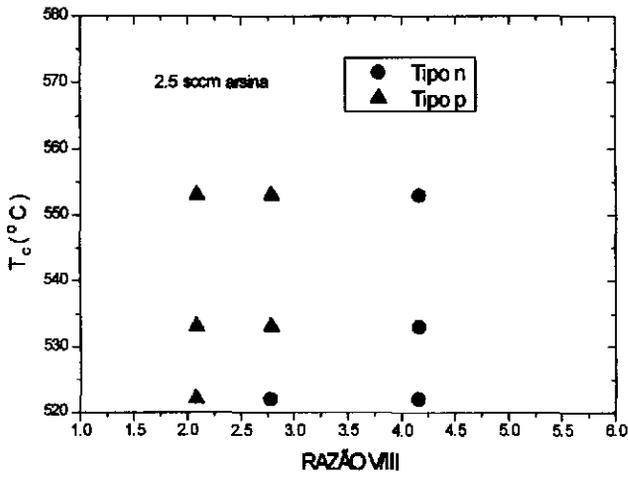


Figura 33 - Variação do tipo (p ou n) das amostras crescidas com 2,5 , 3,5 e 5,0 sccm de arsina para diversas temperaturas de crescimento (T_c (°C)) em função da razão V/III . Crescimentos efetuados com o craqueador da Riber a 950°C.

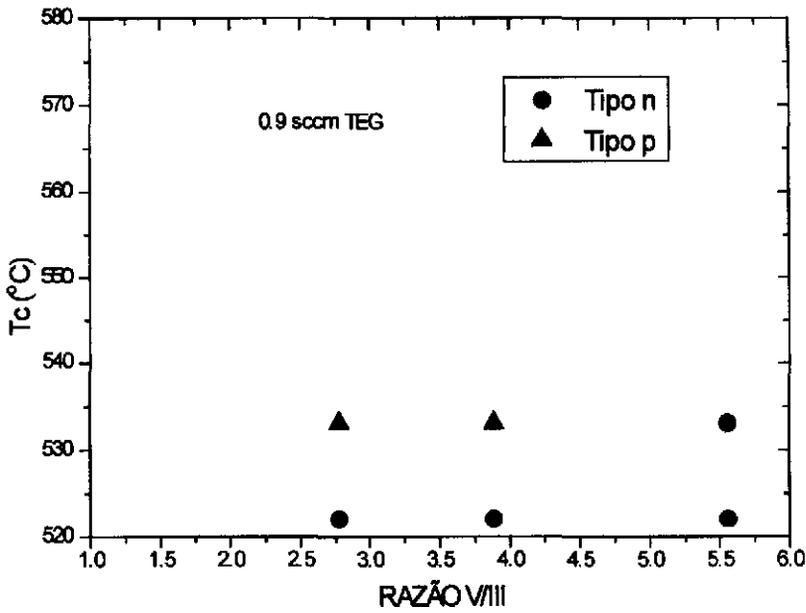


Figura 34 - Variação do tipo (p ou n) das amostras crescidas com 0,9 sccm de TEG , temperatura de crescimento (T_c) 533°C e craqueador da Riber a 950°C em função da razão V/III.

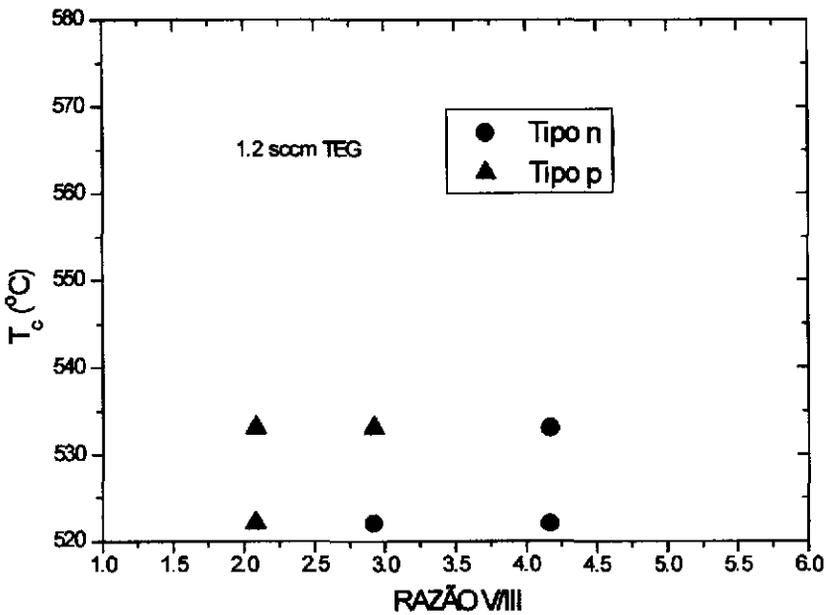


Figura 35 - Variação do tipo (p ou n) das amostras crescidas com 1,2 sccm de TEG , temperatura de crescimento (T_c) 533°C e craqueador da Riber a 950°C em função da razão V/III.

b - Crescimentos efetuados com craqueador da Epi a 1050°C

Para estes crescimentos, não verificamos o fenômeno de mudança de tipo para as temperaturas de crescimentos e os fluxos de arsina e TEG em valores como os usados nos crescimentos com o craqueador da Riber (razão V/III ≥ 2).

A mudança de tipo com a utilização deste craqueador só foi verificada para razão V/III $< 0,4$ para 2,5 sccm de arsina e temperatura de crescimento 533°C, como pode ser visto no gráfico abaixo.

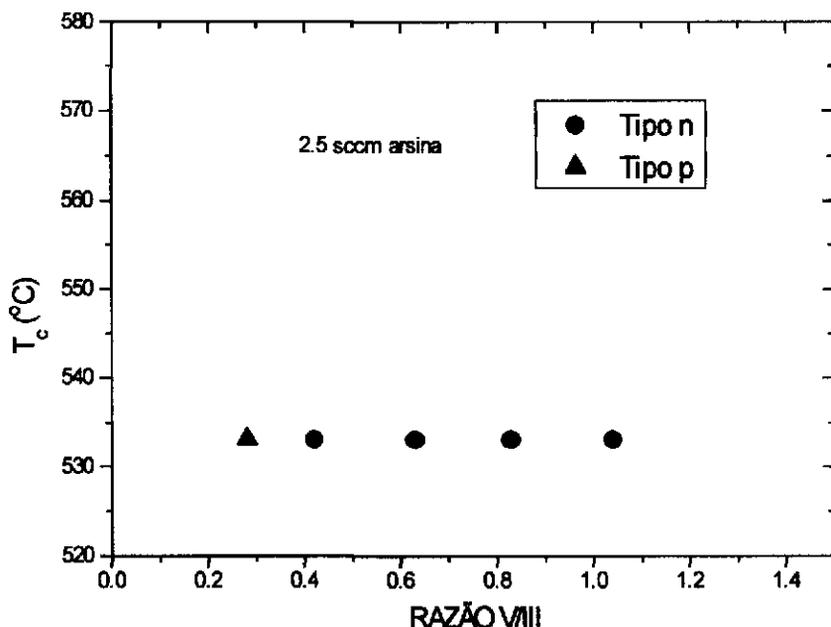


Figura 36 - Variação de tipo (n ou p) das amostras crescidas com 2,5 sccm de arsina , temperatura de crescimento (T_c) 533°C e com o uso do craqueador da Epi a 1050°C em função da razão V/III .

Uma discussão da dependência dos comportamentos da mobilidade e da concentração de portadores obtidas a partir de medidas de efeito Hall a 77K (temperatura do nitrogênio líquido) e a temperatura ambiente (aproximadamente 300K) com relação a temperatura de crescimento e razão V/III, como normalmente são feitas, não será possível. Isto porque, como já foi anotado anteriormente, um grande número de amostras crescidas são praticamente isolantes ou apresentam concentração de portadores próximas a 10^{14}cm^{-3} .

As medidas de efeito Hall das camadas crescidas possíveis de serem realizadas com nosso sistema de medida, foram feitas como descrito em III.3 e os resultados estão no anexo VII. A densidade de portadores foi corrigida com relação a zona de depleção existente na interface camada crescida-substrato com a utilização do programa de computador descrito no anexo VI. Neste programa foram utilizadas as equações e aproximações constantes do capítulo 1 de "Electrical Characterization of GaAs Material and Devices" ⁽³⁵⁾.

Passemos, agora, a avaliar a influência da mudança do craqueador e respectiva temperatura de craqueamento sobre a concentração de portadores e mobilidade das camadas crescidas . Para tal vamos tomar a série: CBE#238, CBE#439, CBE#538,

CBE#541 e CBE#542, cuja descrição das condições de crescimento constam no ítem IV.2.1.2.

Os valores da mobilidade e da concentração de portadores são:

CBE#	$\mu_{300}(\text{cm}^2/\text{v.s})$	$\mu_{77}(\text{cm}^2/\text{v.s})$	$\eta_{300}(\text{cm}^{-3})$	$\eta_{77}(\text{cm}^{-3})$	Tipo
238	4,8E3	1,2E4	6,3E15	6,3E15	n
439	4,1E3	6,0E3	5,9E16	4,6E16	n
538	4,6E3	1,2E4	1,5E16	1,1E16	n
541	5,6E3	1,5E4	6,3E15	6,8E15	n
542	5,3E3	1,6E4	7,4E15	7,5E15	n

Tabela 4 - Tabela contendo a mobilidade e concentração de portadores das amostras CBE#238, 439, 538, 541 e 542.

Estes dados estão indicados no gráfico da figura 37 para comparação direta com resultados obtidos por outros pesquisadores.

Observando a tabela 4 e o gráfico da figura 37, vemos que:

1 - Com as medidas da mobilidade e da concentração de portadores e o gráfico da figura 37, podemos avaliar a taxa de compensação ($\gamma = \frac{N_D + N_A}{N_D - N_A}$)⁽³⁶⁾ das camadas epitaxiais. Com este procedimento, verificamos que apesar do aumento da concentração para amostras do tipo n com o craqueador da Epi a 1050°C, a taxa de compensação diminuiu (comparar CBE#238 e CBE#439).

2 - A diminuição da temperatura de craqueamento para 950°C no crescimento CBE#538 produziu o efeito de reduzir a concentração residual de portadores. O fator de compensação aumentou ligeiramente;

3 - A passagem de fosfina pelo craqueador a 950°C por 30 minutos (amostra CBE#541) diminuiu a concentração de portadores de $1,0 \times 10^{16}$ para $6,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, atingindo os valores da CBE#238. Ainda em relação ao CBE#538 , houve um aparente aumento da razão de compensação, embora este aumento esteja dentro da faixa de erro das medidas.

4 - O processo de degasagem de três horas não mudou significativamente os valores de mobilidade e concentração de portadores.

Com estas constatações, nós concluímos:

a) O craqueador da Epi, mantida as mesmas condições de uso do craqueador da Riber (amostra CBE#238 e CBE#541), permitiu obter camadas com melhor mobilidade e menor razão de compensação. Esta diminuição da razão de compensação é um forte indício da melhoria do craqueamento da arsina já que o aumento da quantidade de arsênio favorece a diminuição de vacância do mesmo, e portanto a diminuição da inclusão do carbono como impureza aceitadora⁽³²⁾;

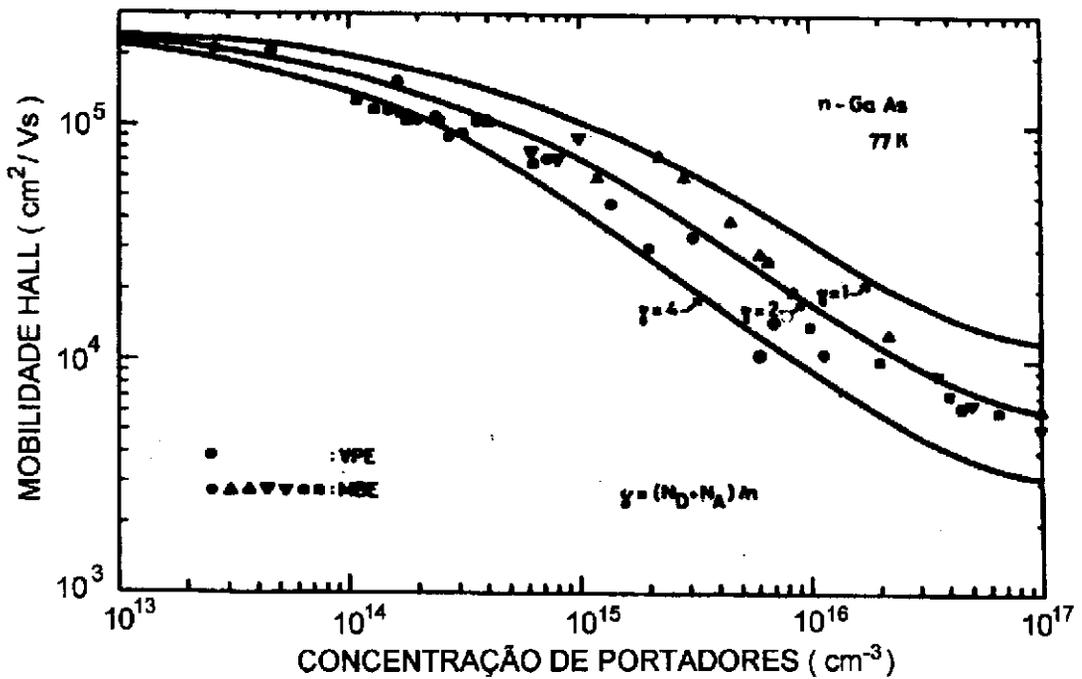


Figura 37 - Mobilidade Hall a 77 K em função da concentração de portadores para vários valores de razão de compensação ($\gamma = \frac{N_D + N_A}{N_D - N_A}$). Curvas empíricas obtidas por Stillman e Wolfe⁽⁵¹⁾, dados experimentais são: \triangle (47), \blacktriangle (41), ∇ (48), \blacktriangledown (49), \square (39), \blacksquare (52), \circ (46), \bullet (51). Nossos resultados são: \bullet (CBE#238), \bullet (CBE#439), \bullet (CBE#538), \bullet (CBE#541), \circ (CBE#542).

b) A diminuição da temperatura de craqueamento aparentemente aumentou ligeiramente a razão de compensação (CBE#439 e CBE#538), o que pode indicar que a eficiência do craqueador a 1050°C é maior do que a 950°C. Neste caso, o craqueamento da arsina a 950°C não seria completo para o craqueador da Epi;

c) A utilização do craqueador da Epi a 1050°C, propiciou o crescimento de camadas com menor razão de compensação quando comparadas às amostras crescidas com mesmos parâmetros de crescimento e com craqueador da Riber a 950°C. Esta diminuição da razão de compensação está ligado a redução da incorporação de impurezas aceitadoras, provavelmente carbono.

Assim, para todas as demais amostras tipo n crescidas com craqueador da Epi a 1050°C, além da influência dos parâmetros de crescimento tem que se considerar a redução de incorporação de impurezas aceitadoras quando da comparação com crescimentos efetuados com o craqueador da Riber a 950°C. A influência desta diminuição, pode ser vista no anexo IV através do aumento da concentração de portadores em até uma ordem de grandeza sem a respectiva diminuição da mobilidade. Neste mesmo sentido, amostras anteriormente do tipo p foram crescidas com o craqueador da Epi a 1050°C e apresentaram características elétricas do tipo n.

IV.2.1.4 - Caracterização ótica

Nós realizamos medidas de fotoluminescência em quase todas as amostras crescidas. Apresentamos na figura 38, espectros de fotoluminescência de três camadas crescidas que são típicos dos crescimentos efetuados.

Nos espectros das três amostras, podemos constatar a presença de quatro picos:

P_1 = A posição em energia está em torno de 1,514 eV (8189Å). Esta linha pode ser atribuída a processos de recombinação envolvendo complexos formados por exciton ligados a níveis doadores rasos (D^0, X);

P_2 = A sua posição em energia está em torno de 1,512 eV (8200Å), e está associado ao complexo ligado a impurezas aceitadoras neutras (A^0, X). A presença de linhas ligadas a transição envolvendo carbono como impureza aceitadora (picos P_3 e P_4) sugerem que a impureza aceitadora envolvida na linha P_2 é o carbono;

P_3 = Sua posição em energia é de aproximadamente 1,494 eV (8299Å) e pode ser atribuída a processos de recombinação de banda- aceitador neutro carbono (e, C^0);

P_4 = Com posição em energia em torno de 1,490 eV (8320Å) pode ser relacionado à recombinação através de par doador-aceitador carbono (D^0, C^0).

Para identificar as linhas, utilizamos os resultados apresentados por Ilegems e colaboradores⁽³⁸⁾, Shimanoe e colaboradores⁽³⁷⁾ e Ilegems⁽³⁶⁾.

O fato da região excitônica não ter ficado bem resolvida somado a presença predominante de linhas ligadas a impurezas aceitadoras e doadores reforçam a indicação da presença de grande quantidade de impurezas, já constatadas em medidas de caracterização elétrica.

As medidas de fotoluminescência também podem auxiliar na elucidação do problema da contaminação envolvendo o craqueador. Para tal, mostramos na figura 39, dois gráficos. Cada um dos quais apresenta dois espectros de fotoluminescência. No primeiro, temos os espectros de duas camadas crescidas com mesmas condições : 3,5 sccm de arsina, 1,5 sccm de TEG e temperatura de crescimento 522°C. Porém, o CBE#238 foi crescido com craqueador da Riber a 950°C e o CBE#439 com craqueador da Epi a 1050°C. No segundo, temos os espectros das camadas crescidas com 2,5 sccm de arsina, 1,2 sccm de TEG, e temperatura de crescimento 533°C. Sendo, CBE#312 crescido com craqueador da Riber a 950°C e CBE#386 com craqueador da Epi a 1050°C.

Podemos verificar pelos gráficos que os picos na região excitônica das camadas crescidas com o craqueador da Riber a 950°C estão deslocados para menor comprimento de onda com relação aos picos das camadas crescidas com craqueador da Epi a 1050°C. Aqui, estamos tomando as camadas crescidas com craqueador da Epi como referência em virtude das mesmas terem apresentados um único pico de raio-X.

Podemos verificar também que o deslocamento é maior para a amostra CBE#238 do que para a CBE#312. Este resultado concorda com medidas de raio-X que apontam maior descasamento para amostra CBE#238 do que para CBE#312.

O deslocamento do pico da região excitônica para menor comprimento de onda e portanto para maior energia de "gap" é outro resultado que reforça a suspeita de que o fósforo é o contaminante gerador dos descasamentos de parâmetro de rede verificados.

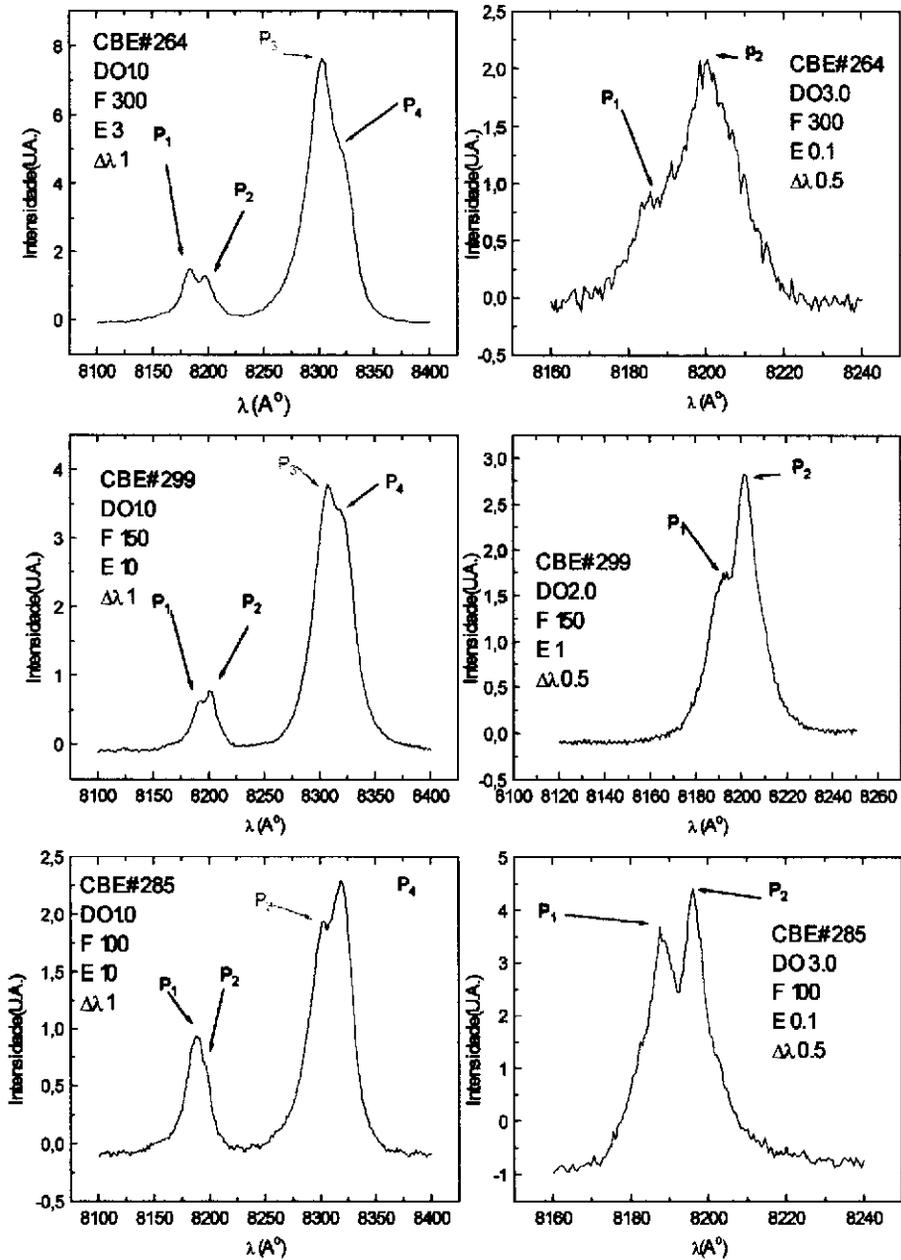


Figura 38 - Seis típicos espectros de fotoluminescência a 2 K de três amostras de GaAs, sendo que DO indica o número do filtro neutro, F = fenda, E = sensibilidade do eletrômetro e $\Delta\lambda$ = passo do espectrômetro.

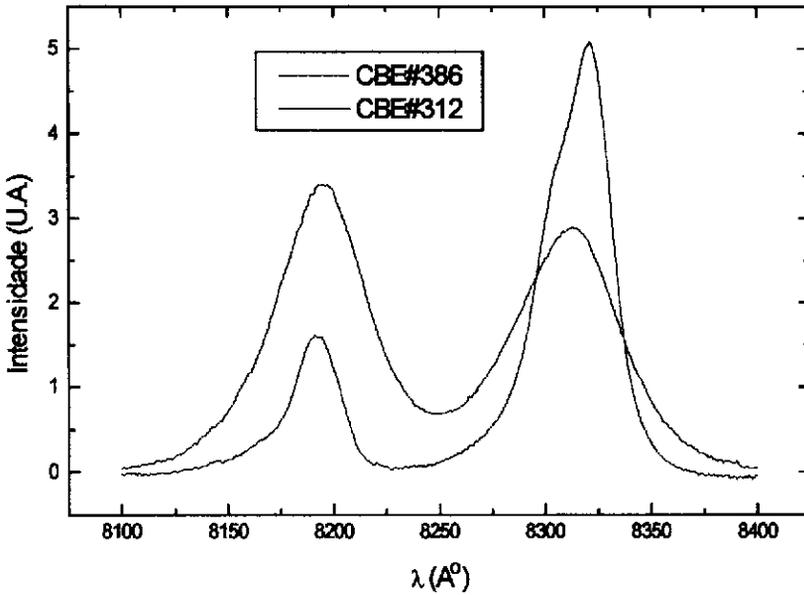
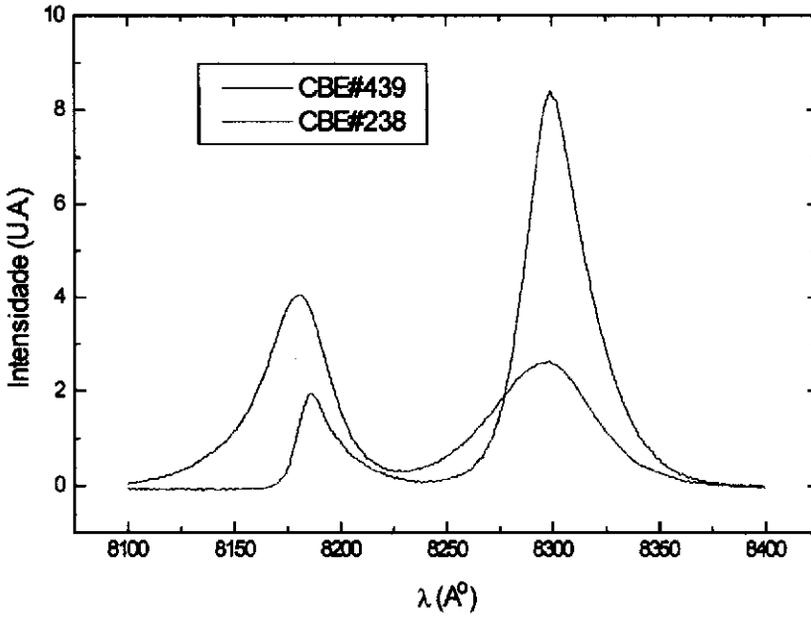


Figura 39 - Cada gráfico compõe-se de dois espectros de fotoluminescência a 2 K de camadas de GaAs crescidas com os craqueadores da Riber a 950°C e da Epi a 1050°C.

IV.2.2 - Crescimentos homoepitaxiais com dopagens de silício e de berílio

Para os crescimentos com dopagens de silício e de berílio, escolhemos como parâmetros de crescimento 2,5 sccm de arsina, 1,2 sccm de TEG, temperatura de crescimento 533°C, com taxa de crescimento de 0,8 μm/hora. O motivo desta escolha está no fato destas condições proporcionarem amostras, quando crescidas com craqueador a 950°C, com uma concentração de portadores próxima de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, o

que representa uma das menores concentrações possíveis de serem medidas para os crescimentos efetuados com os fluxos de arsina e TEG usados e com duração de duas horas. Além do mais, a razão de compensação está dentro dos níveis obtidos em outros crescimentos de nosso trabalho.

IV.2.2.1 - Crescimentos homoepitaxiais com dopagens de silício

Em nosso trabalho com dopagens de silício, utilizamos a temperatura da célula de silício em 950°C, 1000°C, 1100°C e 1150°C.

Apresentamos na figura 40, as concentrações de portadores medidas a 300 K por efeito Hall em função do inverso das temperaturas da célula de silício usadas.

Podemos constatar pela figura que a concentração de portadores varia exponencialmente com o inverso da temperatura da célula de silício.

Na figura 40 apresentamos também a variação da pressão de vapor do silício em função do inverso de sua temperatura. Neste caso, a posição da escala foi ajustada para coincidir com pontos experimentais.

O fato da curva dos resultados experimentais ter o mesmo comportamento da curva da pressão de vapor do silício, sugere que, dentro das dopagens estudadas, a concentração de portadores é simplesmente proporcional a taxa de evaporação de silício.

Estes resultados concordam com os obtidos por Ploog e colaboradores⁽³⁹⁾ e Shimano e colaboradores⁽³⁷⁾ que também obtiveram uma boa concordância entre a curva da concentração de portadores e a curva da pressão de vapor do silício, ambas em função do inverso da temperatura da célula de silício.

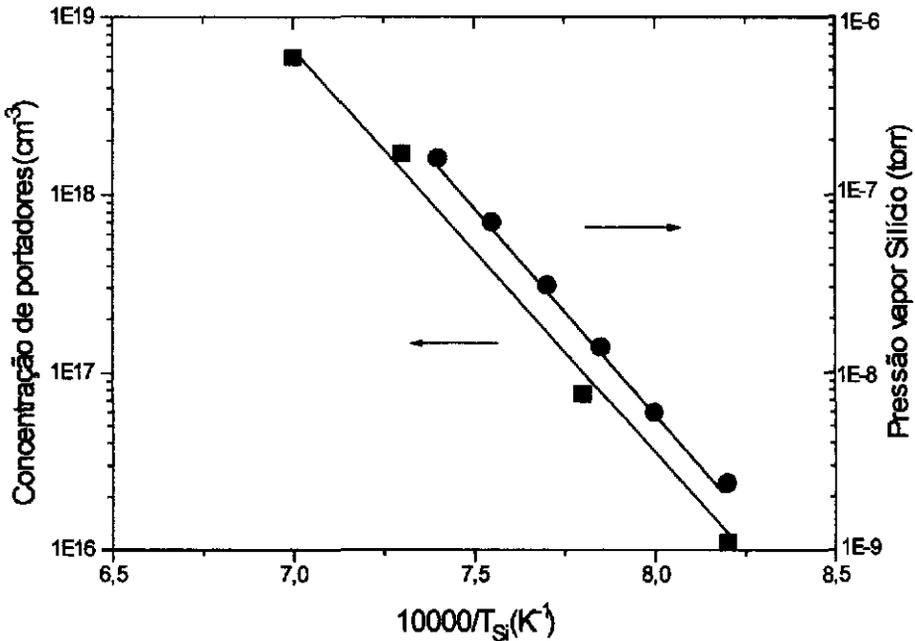


Figura 40 - ■ : Concentração de portadores livres medida por efeito Hall a 300 K em função do inverso da temperatura da célula de silício (T_{Si}), ● : Pressão de vapor do silício em função do inverso de sua temperatura⁽⁵⁴⁾.

Mostramos na figura 41 as medidas de mobilidade a 300 K em relação a concentração de portadores para as dopagens efetuadas.

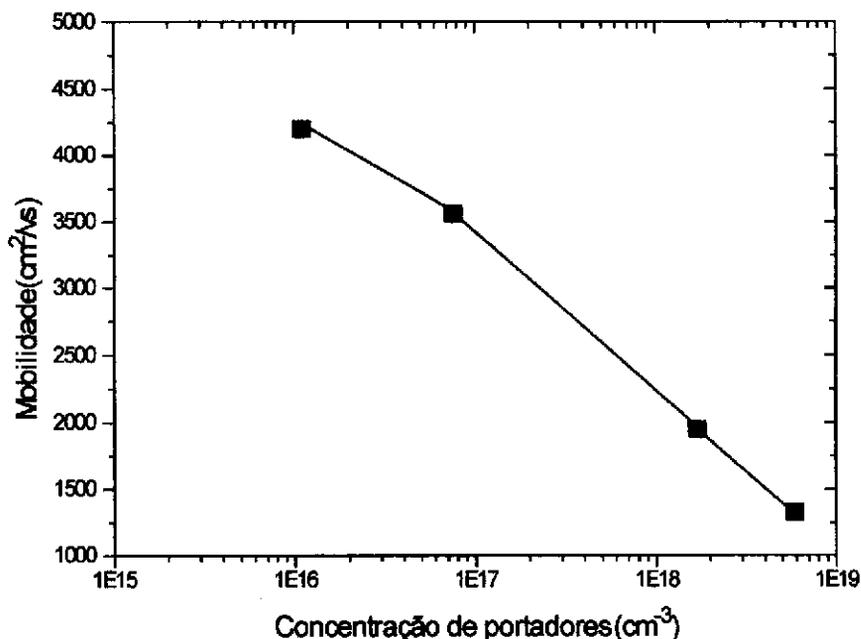


Figura 41 - Mobilidade Hall a 300 K versus concentração de portadores livres para amostras dopadas com silício. A linha que liga os pontos são apenas guias para os olhos.

Para uma comparação direta com referências bibliográficas, marcamos os nossos resultados no gráfico apresentado por Ilegems⁽³⁶⁾.

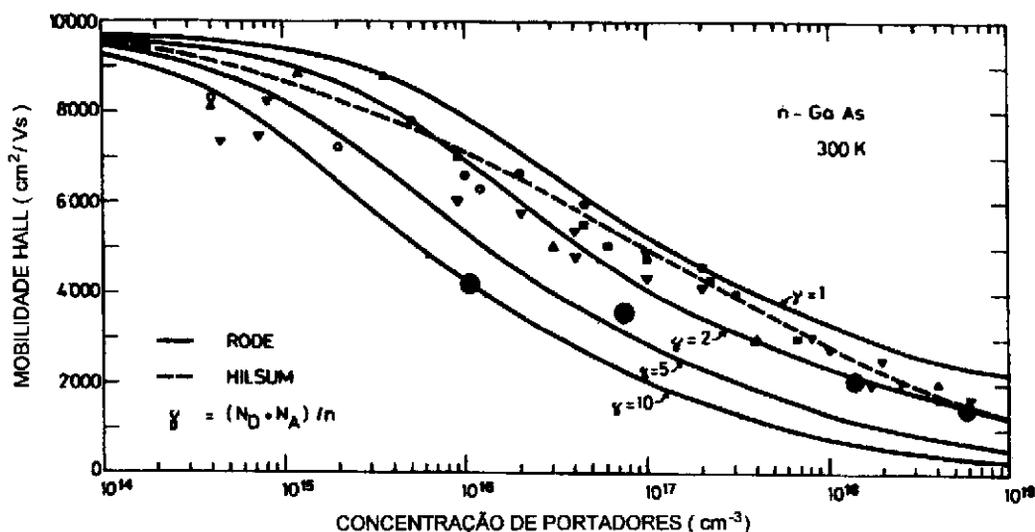


Figura 42 - Mobilidade Hall a 300 K em função da concentração de portadores. As linhas sólidas são valores calculados por Rode⁽⁴⁰⁾. Linha tracejada representa um ajuste a resultados empíricos obtidos utilizando equação de Hilsum⁽⁴⁴⁾. Dados experimentais são: \triangle (47) \blacktriangle (41) ∇ (48) \blacktriangledown (39) \blacksquare (49) \circ (45 e 46) \bullet (37). Os círculos coloridos representam nossos resultados.

Podemos ver pelo gráfico que para concentração de portadores acima de 10^{17} cm^{-3} , os nossos resultados concordam com os melhores resultados obtidos com a utilização de outras técnicas de crescimentos por diversos pesquisadores^(39,41). A razão de compensação para estas amostras estão em torno de $\gamma = \frac{N_D + N_A}{N_D - N_A} = 2$.

Para concentrações menores do que 10^{17} cm^{-3} , vemos que nosso resultado experimental desvia da curva teórica da mobilidade calculada por Rode⁽⁴⁰⁾ para razão de compensação 2. Este aumento da razão de compensação pode ser entendido pelo fato da amostra ter sido crescida com o craqueador da Riber a 950°C e em condições em que o crescimento sem dopagens intencionais seria uma camada do tipo p. com concentração residual da ordem de 5×10^{15} cm^{-3} . Este mesmo comportamento também foi obtido por Ploog e colaboradores⁽³⁹⁾ para sistema MBE.

IV.2.2.2 - Crescimentos homoepitaxiais com dopagens de berílio

Utilizamos em nossos crescimentos as temperaturas da célula de berílio em 600°C , 650°C , 700°C , 750°C e 800°C .

Apresentamos na figura 43 as concentração de portadores medidas a 300 K por efeito Hall e a pressão de vapor do berílio em função do inverso das temperaturas da célula de berílio usadas.

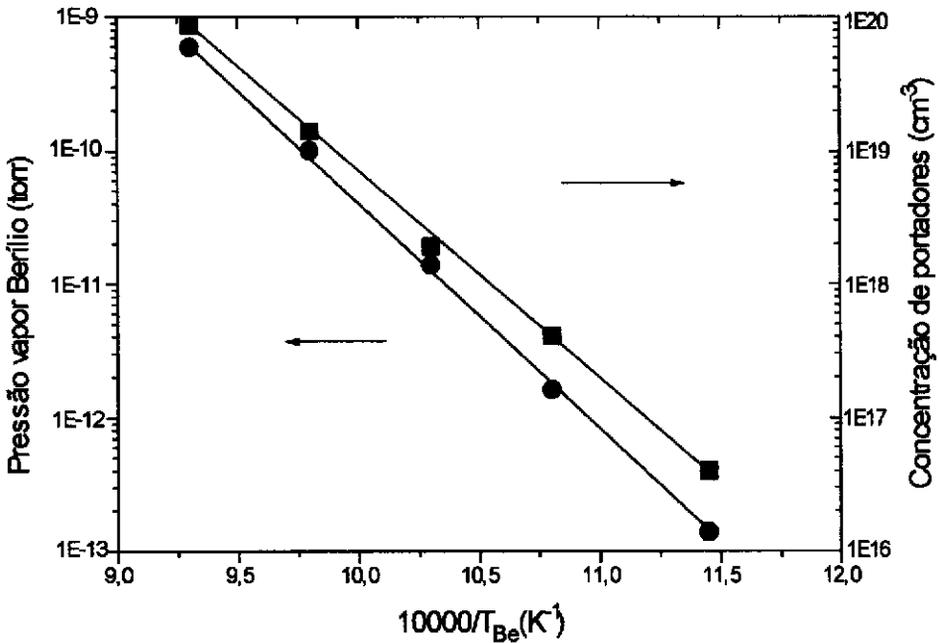


Figura 43 ■ : Concentração de portadores livres medida por efeito Hall a 300 K em função do inverso da temperatura da célula de berílio (T_{Be}), ● : Pressão de vapor do berílio em função do inverso de sua temperatura⁽⁵³⁾.

Novamente, a posição da escala da pressão de vapor do berílio foi ajustada para coincidir com nossos resultados.

Na figura 43, vemos que a concentração de portadores e a pressão de vapor do berílio variam exponencialmente com o inverso da temperatura da célula de berílio.

Neste caso, também, o fato da curva de concentração de portadores ter praticamente o mesmo comportamento da curva de pressão de vapor do berílio sugere uma dopagem aproximadamente proporcional a taxa de evaporação do berílio.

Nossos resultados concordam com os obtidos por Ilegems⁽⁴²⁾ que também obteve uma boa concordância entre a curva de concentração de portadores e a curva da pressão de vapor do berílio, ambas em função do inverso da temperatura da célula de berílio.

Vemos na figura 44 os resultados das medidas a 300 K da mobilidade em função da concentração de portadores.

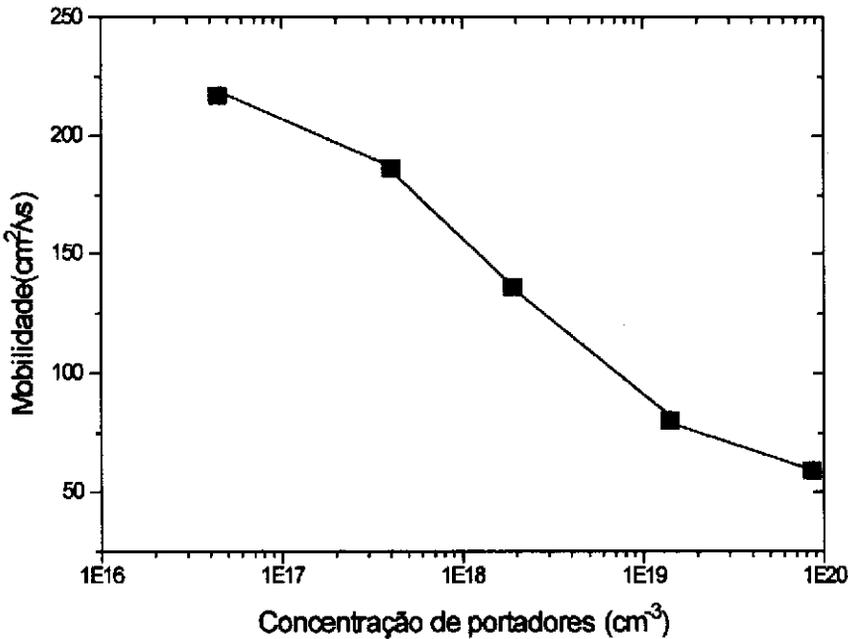


Figura 44 - Mobilidade Hall a 300 K versus concentração de portadores livres para amostras dopadas com berílio. A linha que liga os pontos são apenas guias para os olhos.

Para uma comparação com dados bibliográficos, marcamos os nossos resultados no gráfico apresentado por Ilegems⁽³⁶⁾, figura 45.

Novamente podemos ver que para concentração de portadores acima de 10^{17} cm⁻³, os nossos resultados concordam com os da curva compilada por Wiley⁽⁴³⁾ através dos melhores resultados experimentais obtidos com utilização de outras técnicas.

Para concentração de portadores menores do que 10^{17} cm⁻³, vemos que nossos resultados para mobilidade são menores do que os previstos por Wiley⁽⁴³⁾.

Para entendermos este desvio devemos lembrar que houve uma mudança de craqueador e da temperatura de craqueamento no intervalo entre o término das dopagens com silício e início das dopagens com berílio. Esta mudança provocou um aumento da concentração de portadores em até uma ordem de grandeza para amostras

do tipo n e mudança de tipo para amostras que eram do tipo p quando crescidas nas mesmas condições com o craqueador da Riber a 950°C.

Assim, o motivo do desvio de nossos resultados é provavelmente o fato da incorporação de dopante do tipo p ter que compensar a dopagem residual do tipo n, já que as mesmas foram crescidas com craqueador da Epi em condições em que o crescimento sem dopagens intencionais seria uma camada do tipo n com concentração residual de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Resultado parecido foi obtido por Ilegems⁽⁴²⁾, porém, ele atribuiu a queda da mobilidade a uma possível contaminação com impurezas originárias da própria fonte de berílio.

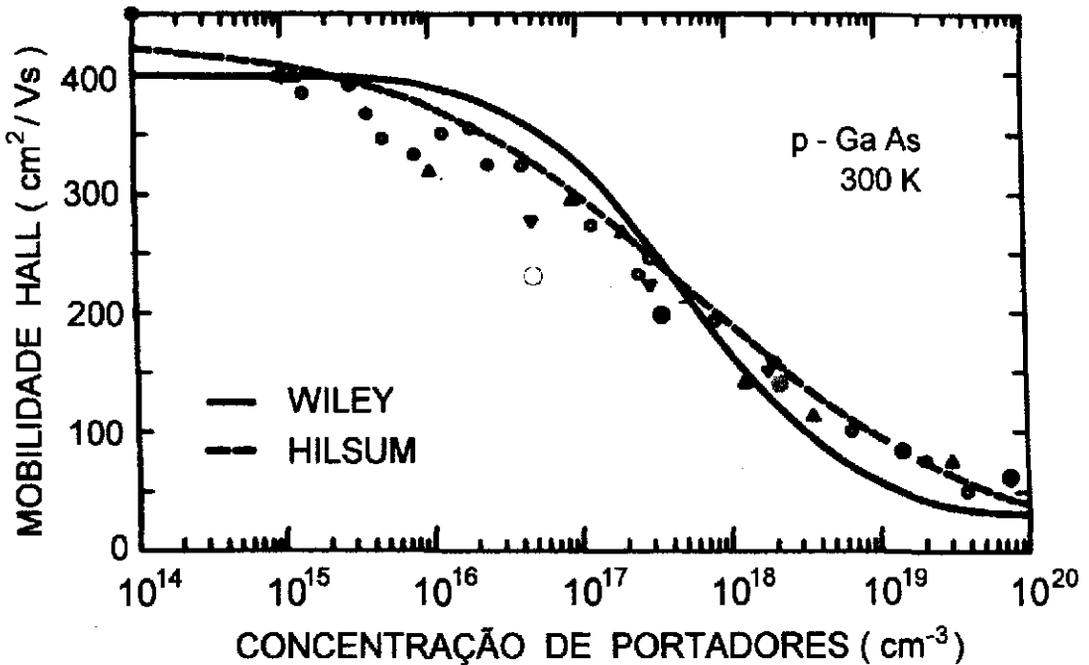


Figura 45 - Mobilidade Hall a 300 K em função da concentração de portadores. A linha sólida representa os valores calculados por Wiley⁽⁴³⁾. A linha tracejada são resultados obtidos com uso da equação de Hilsun⁽⁴⁴⁾ com parâmetros $\mu_0 = 430 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $p_0 = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $m = 0.45$. Dados experimentais são: \triangle (42,38) ∇ (1) \square (50) \blacksquare (47) \circ (39) \bullet (46). Os pontos coloridos representam nossos resultados.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Realizamos crescimentos homoepitaxiais de GaAs sem dopagens intencionais em várias condições, privilegiando as temperaturas de crescimento próximas a 520°C que é a temperatura em que se tem conseguido com maior estabilidade o crescimento da liga InGaP/GaAs.

Determinamos as respectivas taxas de crescimento e verificamos que elas variam linearmente com o fluxo de TEG para um mesmo fluxo de arsina e temperatura de crescimento.

Constatamos, também, que para maiores fluxos de TEG ocorre uma ligeira queda desta taxa com o aumento da temperatura de crescimento.

Mostramos que estes resultados estão em concordância com os previstos no modelo de Robertson e Donnelly⁽²⁾. Portanto, concluímos que o modelo pode ser usado para explicar o mecanismo de nossos crescimentos.

Efetuamos medidas de efeito Hall, raio-X e fotoluminescência em praticamente todas as amostras crescidas.

Através das medidas de efeito Hall e com o auxílio de um sistema de determinação do tipo de portador (p ou n), pudemos constatar, em virtude da mudança do craqueador e da temperatura de craqueamento, um aumento da concentração de portadores em até uma ordem de grandeza para amostra do tipo n, uma redução da razão de compensação e um grande deslocamento da região de mudança de tipo para menor razão V/III.

As medidas de efeito Hall permitiram ainda constatar que as amostras crescidas são bastante compensadas.

As medidas de raio-X permitiram detectar uma contaminação relacionada com o uso do craqueador da Riber. Relacionamos esta contaminação ao fósforo em virtude das razões já apresentadas.

Apesar da contaminação, as medidas de raio-X indicam que as camadas crescidas apresentam boa qualidade cristalina.

Nas medidas de fotoluminescência em que o pico na região excitônica “ abriu “, vimos a predominância de linhas ligadas a impurezas, confirmando a alta compensação detectada em medidas de efeito Hall.

Por fim, constatamos que a diminuição da temperatura de craqueamento tem o efeito de reduzir a concentração de portadores residuais para amostras do tipo n aumentando a razão de compensação.

Efetuamos também, crescimentos com dopagens de silício e de berílio.

Nestas dopagens, constatamos uma concentração de portadores proporcional a taxa de evaporação de silício e de berílio.

Com a utilização de temperaturas dentro da faixa possível para as células dos dopantes, conseguimos atingir os níveis de concentração de portadores de interesse na fabricação de dispositivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - J. C. Bean e R. Dingle, Appl. Phys. Lett. 35, 925 (1979).
- 2 - A. Robertson, Jr. and V. M. Donnelly, Surface Science 293 (1993), 93.
- 3 - W. T. Tsang, From Chemical Vapor Epitaxy to Chemical Beam Epitaxy, J. Cryst. Growth 95 (1989), 121.
- 4 - W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. 45 (1984), 1234.
- 5 - A. Robertson, Jr., T. H. Chiu, W. T. Tsang and J. E. Cunningham, J. Appl. Phys. 64 (1988), 877.
- 6 - David C. Look, Electrical Characterization Of GaAs Materials And Devices (1989), pg 22.
- 7 - C. E. M. de Oliveira e M. M. G. de Carvalho, Sistema Automatizado de Caracterização Elétrica de Semicondutores. Aceito para publicação na "Revista de Física Aplicada e Instrumentação" em Julho de 1996.
- 8 - K. Fujiwara, Y. Nishikawa, Y. Tokuda, T. Nakayama, Appl. Phys. Lett. 48, 701 (1986).
- 9 - M. Bafleur, A. Munhoz-Yague e A. Rocher, J. Crystal Growth 59 (1982), 531-38
- 10 - T. H. Chiu, J. E. Cunningham and A. Robertson, Jr., J. Cryst. Growth 95 (1989), 136.
- 11 - J. Van der Ven, J. L. Weyher, H. Ikink e L. J. Giling, J. Electrochem Soc. 134(4), 989 (1987).
- 12 - T. Nakanisi, T. Udagawa, A. Tanaka e K. Kamei, J. Crystal Growth 55(1981) 255-262
- 13 - A. J. Murrell, A. T. S. Wee, D. H. Fairbrother, N. K. Singh, J. S. Foord, G. J. Davies and D. A. Adnrews, J. Appl. Phys. 68 (1990), 4053.
- 14 - T. Nakanisi, J. Crystal Growth 68(1984), 282-294
- 15 - Paul F Fewster, X-ray diffraction from low-dimensional structures, Semicond. Sci. Technol, 8 (1993), 1915-1934.
- 16 - Catálogo da Morton International - CVD Metalorganics

- 17 - Gilber Castellan - "Fisicoquímica"- Edição em espanhol , Fundo Educativo Interamericano (1974), cap. 31-32-33.
- 18 - J. A. McCaulley, V. R. McCrary and V. M. Donnelly, *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 1014.
- 19 - V. M. Donnelly and J. A. McCaulley, *Surf. Sci.* 238 (1990), 34.
- 20 - J. A. McCaulley, R. J. Shul and V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), 2872.
- 21 - A. J. Murrell, A. T. S. Wee, D. H. Fairbrother, N. K. Singh, J. S. Foord, G. J. Davies and D. A. Andrews, *J. Cryst. Growth* 105 (1990), 199.
- 22 - T. Martin and C. R. Whitehouse, *J. Cryst. Growth* 105 (1990), 57.
- 23 - N. I. Buchan and M. L. YU, *Surf. Sci.* 280 (1993), 383.
- 24 - V. M. Donnelly and J. A. McCaulley, *Surf. Sci. Lett.* 235 (1990), L333.
- 25 - J. A. McCaulley and V. M. Donnelly, *J. Chem. Phys.* 91 (1989), 4330.
- 26 - V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), 2887.
- 27 - M. L. Yu, U. Memmert, N. I. Buchan and T. F. Kuech, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* 204 (1991), 37.
- 28 - B. A. Banse and J. R. Creighton, *Surf. Sci.* 257 (1991), 221.
- 29 - T. Martin, C. R. Whitehouse and P. A. Lane, *J. Cryst. Growth* 120 (1992), 25.
- 30 - J. A. McCaulley and V. M. Donnelly, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 204 (1991), 15.
- 31 - D. J. Frankel, C. Yu, J. P. Harbison and H. H. Farrell, *J. Vac. Sci. Technol. B* 5 (1987), 1113.
- 32 - T. H. Chiu, W. T. Tsang, J. A. Ditzenberger, C. W. Tu, F. Ren, C. S. Wu, *Journal of Electronic Materials*, vol 17, n° 3 (1988), pg 217-221
- 33 - L. J. Giling, *J. Electrochem Soc.* 129(3) (1982),634
- 34 - A. P. Roth, S. Charbneau, R. G. Goodchild , *J. Applied Physics* 54(9) (1983), 5350.

- 35 - Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices, David C. Look, Ed. John Wiley & Sons.
- 36 - M. Ilegems, The Technology and Physics of molecular Beam Epitaxy, by E.H.C. Parker (Plenum Pub. Corporation) cap.5 (1985).
- 37 - T. Shimanoe, T. Murotani, M. Nakatani, M. Otsubo e S. Mitsui, Surface Science 86 (1979), 126-136
- 38 - M. Ilegems, R. Dingle e L. W. Rupp. Jr., Journal of Applied Physics, 46, 7(1975), 3059-3065.
- 39 - K. Ploog, A. Fischer e H. Künzel, J. Electrochem. Soc., 128 (2) (1981), pg 400-410 .
- 40 - D. L. Rode, Semiconductors and Semimetals 10, eds. R. K. Willardson e A. C. Beer (Academic, New York, 1975) pg 1 .
- 41 - Y. G. Chai, Appl. Phys. Lett., 37, 379 (1980).
- 42 - M. Ilegems, J. Applied Physics, 48 (3) (1977), pg 1278-1287 .
- 43 - J. D. Wiley, Semiconductors and Semimetals 10, eds. R. K. Willardson e A. C. Beer (Academic, New York, 1975) pg 91 .
- 44 - C. Hilsum, Electron. Lett. 10, 259 (1974).
- 45 - A. R. Calawa, Appl. Phys. Lett. 33, 1020 (1978).
- 46 - A. R. Calawa, Appl. Phys. Lett. 38, 701 (1981) .
- 47 - H. Morkoç e A. Y. Cho, J. Appl. Phys. 50, 6413 (1979) .
- 48 - F. Briones e D. M. Collins, J. Electron. Mat. 11, 847 (1982) .
- 49 - C. E. C. Wood e B. A. Joyce, J. Appl. Phys. 49, 4854 (1978) .
- 50 - C. E. C. Wood, D. DeSimone, K. Singer e G. W. Wicks, J. Appl. Phys. 53, 4230 (1982) .
- 51 - G. E. Stillman e C. M. Wolfe, Thin Solid Films 31, 69 (1976)
- 52 - J. C. Hwang, H. Temkin, T. M. Brennan e R. E. Frahm, Appl. Phys. Lett. 42, 66 (1983).

53 - R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley e D. D. Wagman, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973).

54 - R. E. Honig, RCA Rev. 23 (1967) 567.

55 - Y. D. Galeuchet e P. Roentgen, Journal of Crystal Growth 107 (1991) 147-150.

Anexo I

Tabela dos parâmetros de Arrhenius para decomposição do TEG sobre GaAS[100] usados no modelo de Robertson e Donnelly².

REAÇÕES QUÍMICAS	Eq.n ^o	E(kcal/mol)	A (s ⁻¹)	Ref.
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{g}) + \text{V} \leftarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{ads})$	(-1)	13.6	1×10^{13}	[13] ^{a)}
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{ads}) + \text{V} \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ads}) + (\text{C}_2\text{H}_5)_{(\text{ads})}$	(2)	[6.6] ^{b)}	$[2.22 \times 10^{11}]^{\text{b)}$	b)
		[2.6] ^{b)}	$[4.15 \times 10^{10}]^{\text{c)}$	c)
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{ads}) + \text{V} \leftarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ads}) + (\text{C}_2\text{H}_5)_{(\text{ads})}$	(-2)	-	0	d)
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ads}) \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{g}) + \text{V}$	(3)	f)	5×10^8	[20]
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ads}) \rightarrow \text{GaC}_2\text{H}_5(\text{ads}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{g})$				
$\rightarrow \text{GaC}_2\text{H}_5(\text{ads}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}(\text{ads})$	(4)	36	1.58×10^{13}	[20]
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ads}) + \text{V} \rightarrow \text{GaC}_2\text{H}_5(\text{ads}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{ads})$	(5)	-	0	d)
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ads}) + \text{V} \leftarrow \text{GaC}_2\text{H}_5(\text{ads}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{ads})$	(-5)	-	0	d)
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_{(\text{ads})} + \text{V} \rightarrow \text{Ga}_{(\text{ads})} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{ads})$	(6)	-	-	e)
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_{(\text{ads})} + \text{V} \leftarrow \text{Ga}_{(\text{ads})} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{ads})$	(-6)	-	-	e)
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_{(\text{ads})} \rightarrow \text{Ga}_{(\text{ads})} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}(\text{ads})$				
$\rightarrow \text{Ga}_{(\text{ads})} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{g})$	(7)	36	7.9×10^{11}	[20]
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{ads}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}(\text{ads}) + \text{V}$				
$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) + \text{V}$	(8)	36	7.9×10^{11}	[20]

a) E_1 foi ajustado tomando por base $A_1 = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Murrell e colaboradores⁽¹³⁾ utilizam o valor $A_1 = 6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

b) Parâmetro variável no modelo, derivado para taxas de crescimento acima de 480°C.

c) Parâmetro variável no modelo, derivado para taxas de crescimento acima de 480°C e ajustado aos resultados do coeficiente de colagem de Buchan e Yu [23]. No uso desse parâmetro, o fluxo medido tem que ser multiplicado pelo fator de correção de 0.79.

d) Ajustado para ser infinitamente pequeno.

e) O modelo não depende da taxa dessa reação.

f) $E_3(\theta_c > 0.32) = 27.4[1 + 0.154(\theta_c - 0.32) - 0.978(\theta_c - 0.32)^2]$
 $E_3(\theta_c < 0.32) = 27.4$

Anexo II

Programa BGAAS4

TEMPO (hh.mm.ss)	00.00.00	00.01.00	00.01.03	02.01.03	02.41.03.
DURAÇÃO (hh.mm.ss)	00.01.00	00.00.03	02.00.00	00.40.00	
OM (Temp Obturador)	100 C		O	C	
OM (Fluxo V _H V _c)	ff O V	R		ff C V	
Craqueador (Temp Obturador)	TT O				
Hidretos(Fluxo V _c)	ff R				
Berílio (Temp Obturador)	TT C				
Silício (Temp Obturador)	TT C				

Onde :

hh.mm.ss = indica horas.minutos.segundos;

OM = organometálico (TEG+H₂);

Temp = temperatura em graus Celsius;

Obturador : C = fechado ou O = aberto;

V_H = válvulas que permitem a passagem do hidrogênio pelo cilindro de organometálico

:

1. O = aberto.

2. F = fechado.

V_c= válvula comutação ; permitindo os seguintes caminhos :

1.R = Câmara.

2.V = Exaustão.

ff= fluxo em percentagem do fluxo total (50 sccm para arsina, 20 sccm para TEG+H₂);

TT= temperatura em graus Celsius.

Anexo III

Programa BGASI7

TEMPO (hh.mm.ss)	00.00.00	00.01.00	00.01.03	00.02.03	02.02.03
DURAÇÃO (hh.mm.ss)	00.01.00	00.00.03	00.01.00	02.00.00	
OM (Temp Obturador)	100 C		O		C
OM (Fluxo V _H Vc)	ff O V	R			ff C V
Craqueador (Temp Obturador)	TT O				
Hidretos(Fluxo Vc)	ff R				
Berílio (Temp Obturador)	TT C				
Silício (Temp Obturador)	TT C			O	TT C

Onde :

hh.mm.ss = indica horas.minutos.segundos;

OM = organometálico (TEG+H₂);

Temp = temperatura em graus Celsius;

Obturador : C = fechado ou O = aberto;

V_H = válvulas que permitem a passagem do hidrogênio pelo cilindro de organometálico
:

1. O = aberto.
2. F = fechado.

Vc= válvula comutação ; permitindo os seguintes caminhos :

- 1.R = Câmara.
- 2.V = Exaustão.

ff= fluxo em percentagem do fluxo total (50 sccm para arsina, 20 sccm para TEG+H₂);

TT= temperatura em graus Celsius.

Anexo IV

Programa BGABE7

TEMPO (hh.mm.ss)	00.00.00	00.01.00	00.01.03	00.02.03	02.02.03
DURAÇÃO (hh.mm.ss)	00.01.00	00.00.03	00.01.00	02.00.00	
OM (Temp Obturador)	100 C		O		C
OM (Fluxo V_H V_c)	ff O V	R			ff C V
Craqueador (Temp Obturador)	TT O				
Hidretos(Fluxo V_c)	ff R				
Berílio (Temp Obturador)	TT C			O	TT C
Silício (Temp Obturador)	TT C				

Onde :

hh.mm.ss = indica horas.minutos.segundos;

OM = organometálico (TEG+H₂);

Temp = temperatura em graus Celsius;

Obturador : C = fechado ou O = aberto;

V_H = válvulas que permitem a passagem do hidrogênio pelo cilindro de organometálico

:

1. O = aberto.

2. F = fechado.

V_c = válvula comutação ; permitindo os seguintes caminhos :

1.R = Câmara.

2.V = Exaustão.

ff= fluxo em percentagem do fluxo total (50 sccm para arsina, 20 sccm para TEG+H₂);

TT= temperatura em graus Celsius.

Anexo V

Tabela das condições de crescimento utilizadas.

CBE#	AsH ₃	TEG	T _C	T _{HT}	T _B	P _C	P _(TEG+H₂)	Tempo
232	3,5	1,2	522	950	30.2	3.0E-5	30.1	2
238	3,5	1,5	522	950	30.1	2.8E-5	30.1	2
243	3,5	0,6	522	950	30.1	2.6E-5	30.1	2
244	3,5	0,6	522	950	30.1	2.5E-5	30.1	2
253	3,5	1,2	533	950	30.1	2.5E-5	30.3	2
255	3,5	1,2	522	950	30.1	2.5E-5	30.1	4
260	3,5	0,6	533	950	30.1	2.4E-5	30.1	2
261	3,5	0,6	533	950	30.1	1.9E-5	30.1	2
264	3,5	1,5	533	950	30.1	2.7E-5	30.1	2
267	3,5	1,2	542	950	30.1	2.5E-5	30.1	2
268	3,5	0,6	543	950	30.1	2.4E-5	30.1	2
271	3,5	1,5	543	950	30.1	2.6E-5	30.1	2
273	3,5	0,6	543	950	30.1	2.1E-5	30.1	2
274	5,0	1,2	522	950	30.1	3.4E-5	30.1	2
275	5,0	0,6	522	950	30.1	3.1E-5	30.1	2
277	5,0	1,2	533	950	30.1	3.2E-5	30.1	2
279	3,5	1,8	543	950	30.1	2.8E-5	30.2	2
280	5,0	0,6	533	950	30.1	3.0E-5	30.1	2
283	5,0	1,5	543	950	30.1	3.4E-5	30.1	2
285	5,0	1,8	543	950	30.1	3.8E-5	30.1	2
288	5,0	2,1	543	950	30.1	3.9E-5	30.1	2
289	5,0	1,5	553	950	30.1	3.8E-5	30.1	2
290	5,0	2,4	543	950	30.1	4.0E-5	30.1	2
292	5,0	0,6	553	950	30.1	3.0E-5	30.1	2
295	5,0	2,1	553	950	30.1	3.8E-5	30.1	2
296	5,0	1,5	573	950	30.1	3.8E-5	30.1	2
297	5,0	0,6	573	950	30.1	3.2E-5	30.1	2
299	5,0	2,1	573	950	30.1	3.5E-5	30.1	2
300	3,5	1,5	543	950	30.0	2.0E-5	30.1	2
302	2,5	0,6	522	950	30.1	1.5E-5	30.1	2
304	2,5	1,2	524	950	30.1	1.8E-5	30.1	2
305	2,5	0,6	523	950	30.1	1.5E-5	30.1	2
309	2,5	0,6	533	950	30.1	1.3E-5	30.1	2
312	2,5	1,2	533	950	30.1	1.8E-5	30.2	2

315	2,5	0,6	535	950	30.1	1.2E-5	30.2	2
318	2,5	0,6	553	950	30.1	1.5E-5	30.1	2
321	2,5	1,2	552	950	30.1	1.9E-5	30.1	2
324	2,5	0,6	553	950	30.1	1.5E-5	30.1	2
337	2,5	1,2	533	950	30.1	1.8E-5	30.1	2
386	2,5	1,2	533	1050	30.0	1.7E-5	30.1	2
396	2,5	2,4	535	1050	30.0	2.3E-5	30.2	2
398	2,5	2,4	533	1050	40.0	2.0E-5	30.0	2
399	2,5	2,4	533	1050	40.0	1.6E-5	20.5	2
400	2,5	3,6	533	1050	40.0	1.9E-5	20.5	2
401	2,5	1,2	533	1050	40.0	1.4E-5	20.5	2
402	2,5	3,6	533	1050	40.0	1.9E-5	20.5	0.5
418	5,0	2,4	533	1050	30.0	3.6E-5	30.0	2
439	3,5	1,5	522	1050	30.0	2.4E-5	30.0	1
448	7,5	1,8	543	1050	30.0	4.7E-5	30.0	2
449	5,0	3,6	533	1050	30.0	4.5E-5	30.0	1
450	5,0	3,6	553	1050	30.0	4.5E-5	30.0	1
451	7,5	1,8	573	1050	30.1	4.6E-5	30.1	2
452	5,0	3,6	573	1050	30.1	4.5E-5	30.1	1
453	10,0	1,8	543	1050	30.0	6.0E-5	30.1	2
471	10,0	1,8	573	1050	30.1	6.0E-5	30.0	2
538	3,5	1,5	522	950	30.0	2.4E-5	30.0	2
541	3,5	1,5	522	950	30.1	2.3E-5	30.0	2
542	3,5	1,5	522	950	30.1	2.3E-5	30.0	2

Onde:

AsH_3 = fluxo de arsina (sccm);

TEG = fluxo de TEG (sccm) ;

T_C = temperatura de crescimento em graus Celsius;

T_{HT} = temperatura do craqueador (célula de alta temperatura) em graus Celsius;

T_B = temperatura do banho dos organometálicos em graus Celsius;

P_C = pressão da câmara de crescimento em torr;

$P_{(TEG+H_2)}$ = pressão da mistura em torr;

Tempo medido em horas.

Obs: A "célula de baixa temperatura" foi mantida em aproximadamente 100°C.

Anexo VI

Programa para correção da concentração de portadores¹

Na medida da concentração de portadores, efetuada como descrito em III.3, o sistema de caracterização por efeito Hall utiliza a espessura da camada crescida medida como indicado em III.2. Esta espessura não apresenta as correções relativas a zona de depleção existente entre a camada crescida e o substrato.

Este programa de computador toma o valor da concentração de portadores medida e calcula a zona de depleção entre a camada crescida e o substrato a partir das informações do tipo da camada p ou n e da temperatura em que foi efetuada a medida Hall (informações solicitadas ao usuário).

A partir do valor da zona de depleção, calcula a nova espessura (espessura medida menos a zona de depleção).

Com o novo valor de espessura, recalcula a concentração de portadores. Com este novo valor da concentração, o programa recalcula a espessura da zona de depleção e a espessura da camada, e assim por diante.

Este processo se repete até que a razão entre a nova concentração e a anterior seja maior do que 0,999 e menor do que 1,001. Este "loop" garante que o cálculo seja feito até que a diferença entre a nova concentração e a anterior seja menor do que 0,1 % .

```
PROGRAM CORCON;
VAR Wn3, n3, en3, en3r, A, F, T, V, temperatura :real;
    B, C, D, U, L, W, Y, K, X :real;
    Wp3, p3, ep3, ep3r, H, Wn7, n7, en7 :real;
    en7r, G, Wp7, p7, ep7, ep7r, J:real;
    resposta, tipo, nome :char;

PROCEDURE DEPL300n (VAR Wn3, n3, en3, en3r, A, F:real;
BEGIN
WRITELN ('Qual a concentração medida em cm-3?');
READLN (n3);
WRITELN ('Qual a espessura medida em micron?');
READLN (en3);
V:=en3;
REPEAT
    A:=(3.6481E13/n3)*(21.8322 - LN ((4.12E17/n3)) +
        (n3*8.5813E-19))
    Wn3:=SQRT(A);
    en3r:=(V) - (Wn3);
```

¹ Devido a zona de depleção originada na interface entre a camada crescida e o substrato.

```

T:=(n3)*(en3/en3r);
F:=n3;
n3:=T;
en3:=en3r;
UNTIL ((n3/F)<(1.001)) AND ((n3/F)>(0.999));
WRITELN ('Espessura corrigida:',en3, 'microns');
WRITELN ('Concentração de portadores corrigida:',n3, 'cm-3');
END;

PROCEDURE DEPL77n (VAR Wn7, n7, en7, en7r, B, G:real);

BEGIN
WRITELN ('Qual a concentração medida em cm-3?');
READLN (n7);
WRITELN ('Qual a espessura medida em micron?');
READLN (en7);
U:=en7;
REPEAT
B:=(6.7963E13/n7)*(19.8612 - LN ((5.74E16/n7)) +
(n7 * 6.1595E-18));
Wn7:=SQRT(B);
en7r:=(U) - (Wn7);
L:=(n7)*(en7/en7r);
G:=n7;
n7:=L;
en7:=en7r;
UNTIL ((n7/G)<(1.001)) AND ((n7/G)>(0.999));
WRITELN ('Espessura corrigida:',en7, 'microns');
WRITELN ('Concentração de portadores corrigida:',n7, 'cm-3');
END;

PROCEDURE DEPL300p (VAR Wp3, p3, ep3, ep3r, C, H:real);

BEGIN
WRITELN ('Qual a concentração medida em cm-3?');
READLN (p3);
WRITELN ('Qual a espessura medida em micron?');
READLN (ep3);
W:=ep3;
REPEAT
C:=(5.5576E13/p3)*(24.9500 - LN ((9.31E18/p3)) +
(p3*3.7975E-20));
Wp3:=SQRT(C);
ep3r:=(W) - (Wp3);
Y:=(p3)*(ep3/ep3r);
H:=p3;
p3:=Y;
ep3:=ep3r;
UNTIL ((p3H)<(1.001)) AND ((p3/H)>(0.999));

```

```

WRITELN ('Espessura corrigida:', ep3, 'microns');
WRITELN ('Concentração de portadores corrigida:', p3, 'cm-3');
END;

```

```

PROCEDURE DEPL77p (VAR Wp7, p7, ep7, ep7r, D, J:real);

```

```

BEGIN

```

```

WRITELN ('Qual a concentração medida em cm-3?');

```

```

READLN (p7);

```

```

WRITELN ('Qual a espessura medida em micron?');

```

```

READLN (ep7);

```

```

K:=ep7;

```

```

  REPEAT

```

```

    D:=(7.8673E13/p7)*(22.9260 - LN ((1.23E18/p7) +
      (p7*8.5813E-19)));

```

```

    Wp7:=SQRT(D);

```

```

    ep7r:=(K) - (Wp7);

```

```

    X:=(p7) * (ep7/ep7r);

```

```

    J:=p7,

```

```

    p7:=X;

```

```

    ep7:=ep7r;

```

```

  UNTIL ((p7/J)<(1.001)) AND ((p7/J)>(0.999));

```

```

WRITELN ('Espessura corrigida:', ep7, 'microns');

```

```

WRITELN ('Concentração de portadores corrigida:', p7, 'cm-3 ');

```

```

END;

```

```

BEGIN

```

```

  REPEAT

```

```

    CLRSCR;

```

```

    WRITELN ('nome da Amostra:');

```

```

    READLN (nome);

```

```

    WRITELN ('Amostra tipo N ou P?');

```

```

    READLN (tipo);

```

```

    WRITELN ('Qual a temperatura (K) da medida Hall?(300 ou 77):');

```

```

    READLN (temperatura);

```

```

    IF (temperatura=300) AND (tipo='N') or (temperatura=300) AND
      (tipo='n')

```

```

      THEN BEGIN

```

```

        DEPL300n (Wn3, n3, en3, en3r, A, F);

```

```

      END;

```

```

    IF (temperatura =300) AND (tipo='P') or (temperatura=300) AND
      (tipo='p')

```

```

      THEN BEGIN

```

```

        DEPL300p (Wp3, p3, ep3, ep3r, C, H );

```

```

      END;

```

```
IF (temperatura=77) AND (tipo='N') or (temperatura=77) AND
(tipo='n')
THEN BEGIN
DEPL77n (Wn7, n7, en7, en7r, B, G);
END;
```

```
IF (temperatura=77) AND (tipo='P') or (temperatura=77) AND
(tipo='p')
THEN BEGIN
DEPL77p (Wp7, p7, ep7, ep7r, D, J);
END;
```

```
REPEAT
WRITELN ('Voce quer continuar?');
REALDN (resposta);
UNTIL (resposta='S') or (resposta='s') or (resposta='n') or
(resposta='N');
```

```
UNTIL (resposta='n') or (resposta+'N');
```

```
END.
```

Anexo VII

Resultados das medidas de efeito Hall das camadas crescidas.

(CBE#)	μ_{300}	μ_{77}	η_{300}	η_{77}	η_{300}^*	η_{77}^*	Tipo
232	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
238	4.8E3	1.2E4	5.1E15	4.7E15	6.3E15	6.3E15	n
243	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
244	4.1E3	9.7E3	7.8E15	7.3E15	1.2E16	1.3E16	n
253	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
255	4.4E3	1.3E4	1.4E15	1.3E15	1.7E15	1.8E15	n
260	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
261	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
264	2.6E2	3.3E3	4.3E15	2.9E15	5.7E15	4.3E15	p
267	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
268	5.3E3	1.9E4	3.7E14	1.6E15	>1.0E15	3.7E15	n
271	3.3E2	4.1E3	2.0E15	1.5E15	2.8E15	2.5E15	p
273	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
274	4.9E3	1.5E4	4.4E15	5.2E15	5.8E15	7.3E15	n
275	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
277	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
279	3.4E2	3.4E3	2.0E15	1.0E15	2.7E15	1.8E15	p
280	5.0E3	2.1E4	3.9E14	1.8E15	>1.0E15	3.93E15	n
283	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
285	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
288	2.8E2	2.9E3	4.0E15	2.4E15	5.0E15	3.2E15	p
289	4.5E3	1.5E4	3.1E14	6.7E14	6.5E14	1.3E15	n
290	4.4E3	8.0E3	3.0E16	2.6E16	3.2E16	2.8E16	n
292	5.0E3	1.3E4	7.4E15	8.7E15	1.0E16	1.3E16	n
295	2.9E2	2.7E3	5.7E15	3.3E15	6.7E15	4.3E15	p
296	5.1E3	1.3E4	2.2E15	2.4E15	2.9E15	3.6E15	n
297	4.6E3	1.3E4	3.6E15	4.5E15	5.5E15	7.5E15	n
299	3.0E2	3.2E3	6.1E15	4.6E15	7.9E15	6.1E15	p
300	2.5E2	2.8E3	6.3E14	3.5E14	1.2E15	9.0E14	p
302	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
304	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
305	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
309	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
312	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
315	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n

318	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
321	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
324	nm	nm	nm	nm	nm	nm	n
337	nm	nm	nm	nm	nm	nm	p
386	4.5E3	6.9E3	4.0E16	3.1E16	4.4E16	3.6E16	n
396	4.2E3	7.8E3	7.5E15	5.1E15	8.2E15	5.9E15	n
398	4.5E3	7.4E3	1.1E16	7.2E15	1.2E16	8.1E15	n
399	4.0E3	6.2E3	1.7E16	1.1E16	1.7E16	1.2E16	n
400	2.6E2	1.1E3	1.4E16	4.7E15	1.4E16	5.1E15	p
401	4.5E3	7.0E3	4.5E16	3.6E16	4.8E16	3.9E16	n
402	r	r	r	r	r	r	n
418	4.2E3	6.0E3	7.0E16	5.5E16	7.2E16	5.8E16	n
439	4.1E3	6.0E3	5.3E16	3.8E16	5.9E16	4.6E16	n
448	4.4E3	6.4E3	5.7E16	4.7E16	6.0E16	5.0E16	n
449	4.5E3	6.4E3	4.9E16	3.9E16	5.2E16	4.2E16	n
450	4.5E3	7.1E3	3.9E16	3.1E16	4.2E16	3.4E16	n
451	4.7E3	9.5E3	2.0E16	1.6E16	2.2E16	1.8E16	n
452	4.9E3	9.5E3	1.1E16	8.9E15	1.2E16	1.1E16	n
453	3.7E3	4.4E3	1.2E17	1.0E17	1.2E17	1.0E17	n
471	4.7E3	9.8E3	2.4E16	1.9E16	2.6E16	2.2E16	n
538	4.6E3	1.2E4	1.3E16	9.2E15	1.5E16	1.1E16	n
541	5.6E3	1.5E4	5.2E15	5.3E15	6.3E15	6.8E15	n
542	5.3E3	1.6E4	6.2E15	5.9E15	7.4E15	7.5E15	n

Onde:

μ_{300} = Mobilidade medida na temperatura ambiente, valores em $\text{cm}^2/\text{v.s}$;

μ_{77} = Mobilidade medida na temperatura do nitrogênio líquido, valores em $\text{cm}^2/\text{v.s}$;

η_{300} = Concentração de portadores medida na temperatura ambiente, valores em cm^{-3} ;

η_{77} = Concentração de portadores medida na temperatura do nitrogênio líquido, valores em cm^{-3} ;

η_{300}^* = Concentração de portadores(em cm^{-3}) medida na temperatura ambiente, valores corrigidos com programa do anexo VI.

η_{77}^* = Concentração de portadores(em cm^{-3}) medida na temperatura do nitrogênio líquido, valores corrigidos com programa do anexo VI;

nm = não foi possível a medida de efeito Hall;

r = repetição para determinação da taxa de crescimento.

Observação: O tipo(p ou n) das amostras para os quais não foi possível efetuar medidas de efeito Hall foram determinadas utilizando sistema de quatro pontas.