UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

# "CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS TENSIONADAS DE $In_xGa_{1-x}As/GaAs$"

*Artemis Marti Ceschin*

*Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Física Aplicada)*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Máximo Siu Li*

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS

1992

USP / IFQSC / SBI
[redacted]
8-2-000061

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**
**Instituto de Física e Química de São Carlos**

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ARTEMIS MARTI CECCHIN APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17/12/1993.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Maximo Siu Li

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

Profa. Dra. Suhaila Maluf Shibli

Prof. Dr. André Bonomoletti Henriques

Prof. Dr. Paulo Motsuke

*Ao Marcos e ao Gustavo por todo amor e compreensão.*

# Agradecimentos

*Este trabalho foi realizado no Laboratoire de Physique du Solide et Energie Solaire (LPSES) do CNRS - França.*

Ao Prof.Dr. Jean Massies que me orientou durante o trabalho realizado no LPSES.

Ao Prof.Dr. Máximo Siu Li por sua orientação e paciência.

Ao Gerard Neu e Antoine Kozachi pela realização das medidas de fotoluminescência no LPSES.

Ao Olivier Tottereau pela simpatia, amizade e grande ajuda técnica no LPSES.

Ao Jean Claude Gillon pela assistência na parte eletrônica.

Ao Carlos e ao Samuel pelos desenhos e ao Haroldo pela ajuda na informática.

A Christiane Deparis que me auxiliou durante o início do trabalho no LPSES.

As secretárias Janine Raymond, Ursula Dellalian e Anick Roger pelo apoio e amizade.

As secretárias Lia, Isabel e Cecília.

Ao Mauro pela acolhida brasileira no LPSES.

A Cathy Sant e a Christiane Deparis pelos momentos de descontração e amizade.

A Ligia, a Patricia e ao Totó pela ajuda na impressão da tese.

A Dorotéia, Lígia e a Gorete pela amizade.

Ao Paulinho, Kátia, Jemima e Deborinha pela pensão.

Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

# Resumo

Utilizando a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE), crescemos heteroestruturas tensionadas de $In_xGa_{1-x}As$ sobre substratos de GaAs (100). A composição de In, a espessura para a transição 2D-3D e a espessura crítica ($h_c$) foram determinadas através da análise *"in situ"* pelo RHEED. Os valores da $h_c$ e da espessura para a transição 2D-3D foram observadas ser funções da composição do In e da temperatura do substrato. Um estudo do efeito da desorientação do substrato de GaAs (100) de alguns graus sobre as qualidades ópticas (PL) de poços quânticos simples e múltiplos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ também foi realizado. Microscopia eletrônica por transmissão (TEM) foi utilizada para a verificação da qualidade das interfaces dos poços quânticos de $In_xGa_{1-x}/GaAS$. Algumas estruturas de dupla barreira (AlGaAs/GaAs/InAs/GaAs/AlGaAs) foram crescidas e caracterizadas opticamente (PL).

# Abstract

$In_xGa_{1-x}As$ strained heterostructures were grown on GaAs (100) by Molecular Beam Epitaxy (MBE). Indium concentration (x), 2D-3D growth mode transition thickness and critical thickness ($h_c$) were determined by *"in situ"* RHEED analysis. $h_c$ and 2D-3D growth mode transition thickness values were verified to depend on In concentration and substrate temperature. The dependence of the $In_xGa_{1-x}As$/GaAs simple and multiple quantum wells (SQW and MQW) PL optical quality on the GaAs (100) substrate misorientation was also studied. The SQW interfaces were investigated by Transmission Eletronic Microscopy (TEM). Some double-barrier structures (AlGaAs/GaAs/InAs/GaAs/AlGaAs was also grown and optically characterized.

# Conteúdo


**1 APRESENTAÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS** 1

1.1 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR . . . . . 1

1.2 TÉCNICA DE ANÁLISE *"IN SITU"* (RHEED) . . . . . 2

1.2.1 PRINCÍPIO . . . . . 2

1.2.2 RECONSTRUÇÃO DA SUPERFÍCIE . . . . . 6

1.2.3 INTERPRETAÇÃO DAS OSCILAÇÕES DO RHEED. . . . . 7

1.2.4 INFORMAÇÕES DEDUZIDAS DA INTENSIDADE DO FEIXE ESPECULAR . . . . . 10

1.2.5 INFORMAÇÕES DEDUZIDAS DO PERÍODO DE OSCILAÇÃO. 13

1.3 CRESCIMENTO EPITAXIAL . . . . . 22

1.3.1 APROXIMAÇÃO TERMODINÂMICA . . . . . 22

1.3.2 MODO DE CRESCIMENTO . . . . . 27

1.3.3 MECANISMO DE INCORPORAÇÃO . . . . . 29

1.3.4 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO DE $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ . . . . . 31

**2 EPITAXIA DE MATERIAIS COM DESACORDO DE PARÂMETRO DE REDE. APLICAÇÃO AO $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.** **34**

2.1 INTRODUÇÃO . . . . . 34

2.2 DEFORMAÇÃO TETRAGONAL . . . . . 36

2.3 ENERGIA ARMAZENADA . . . . . 37

2.4 ESPESSURA CRÍTICA . . . . . 39

2.5 $h_c$ COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CRESCIMENTO . . . . . 44

2.6 RAIO DE CURVATURA . . . . . 47

3 ESTUDO EXPERIMENTAL DO CRESCIMENTO DE $In_xGa_{1-x}As$/ - GaAs. 49

3.1 INTRODUÇÃO . . . . . 49

3.2 PREPARAÇÃO PARA O CRESCIMENTO . . . . . 50

3.3 TRANSIÇÃO 2D - 3D E ESPESSURA CRÍTICA . . . . . 51

3.3.1 COMPORTAMENTO DAS INTENSIDADES DE OSCILAÇÃO DO RHEED DURANTE O CRESCIMENTO DE $In_xGa_{1-x}As$/GaAs . . 52

3.3.2 $h_t$ e $h_d$ COMO FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE In . . . . . 54

3.3.3 $h_t$ e $h_d$ COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CRESCIMENTO . . . . . 55

3.3.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS POR RHEED E POR FOTOLUMINESCÊNCIA . . . . . 58

3.3.5 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM). . . . . 65

3.3.6 CONCLUSÃO . . . . . 71

3.4 INTRODUÇÃO . . . . . 72

3.5 QUALIDADE x DESORIENTAÇÃO DO SUBSTRATO; UMA CERTA CONTROVÉRSIA . . . . . 74

3.6 CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS . . . . . 75

3.7 RESULTADOS . . . . . 75

3.7.1 EFEITO DA DIREÇÃO DO DEGRAU NO SUBSTRATO DESORIENTADO . . . . . 75

3.7.2 POÇOS QUÂNTICOS TENSIONADOS DE $In_xGa_{1-x}As$/GaAs . . 79

3.7.3 POÇOS QUÂNTICOS PARCIALMENTE RELAXADOS . . . . . 83

3.7.4 HETEROESTRUTURAS SIMPLES DE $In_xGa_{1-x}As$/GaAs NÃO TENSIONADAS . . . . . 84

3.8 CONCLUSÃO . . . . . 88

4 INTRODUÇÃO AO CRESCIMENTO DE ESTRUTURAS DESTINADAS A CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS 89

4.1 INTRODUÇÃO . . . . . 89

4.2 CRESCIMENTO DE MULTIPOÇOS QUÂNTICOS DE $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ 89
4.2.1 CASO DO MULTIPOÇO QUÂNTICO DE $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ TENSIONADO . . . . . 90
4.2.2 CASO DE UM MULTIPOÇO QUÂNTICO DE $In_xGa_{1-x}As$/ GaAs RELAXADO . . . . . 91
4.2.3 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO DE MQ DE $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ 93
4.3 CRESCIMENTO DE ESTRUTURAS DE DUPLA BARREIRA (CASO DO POÇO ENTERRADO) . . . . . 97
4.3.1 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO DE $Al_yGa_{1-y}As$/ GaAs/InAs/-GaAs/$Al_yGa_{1-y}As$. . . . . 100

# Lista de Figuras


1.1 Esquema do sistema de epitaxia por feixe molecular utilizado no LPSES. . 3

1.2 Detalhe da câmara de crescimento. . . . . 4

1.3 Esquema do princípio do RHEED. . . . . 7

1.4 Esquema da intersecção da esfera de Ewald com a rede recíproca no caso do RHEED [18]. . . . . 8

1.5 Descrição do diagrama do RHEED no caso de um crescimento bidimensional. Reconstrução (2 x 4) segundo o azimute [110] para o GaAs/GaAs [19]. . . . . 9

1.6 a) superfície ideal ($a_s$=a; $l_s$=l); b) superfície relaxada ($a_s$=a; $l_s \neq$ l); c) superfície reconstruída ($a_s \neq$ a; $l_s \neq$ l) [20]. . . . . 9

1.7 Ilustração de algumas reconstruções encontradas sobre GaAs (001) [21]. . . 11

1.8 Construção da intersecção entre a rede recíproca da superfície e a esfera de Ewald explicando o alongamento e o alargamento das raias de difração resultantes de um defeito de periodicidade em uma direção específica [2]. . 12

1.9 Modelo de crescimento quasi-bidimensional e variações da intensidade do feixe especular correspondentes ao RHEED [4]. . . . . 14

1.10 Esquema do dispositivo utilizado para registrar as oscilações de intensidade observadas por RHEED. . . . . 15

1.11 Modelo dos diferentes sítios de incorporação disponíveis na superfície no crescimento bidimensional [15]:1) sítio isolado (nucleação): uma ligação com o plano B; 2) sítio ao longo do degrau: uma ligação com o plano B e uma ligação com o plano A;3) sítio na borda do degrau: uma ligação com o plano B e duas ligações com o plano A. . . . . 16

1.12 Esquemas dos modos de crescimento e variações da intensidade do feixe especular associadas. Modo de crescimento **a)** por nucleação 2D; **b)** por avanço de degrau. $T_s$ = temperatura de transição dos modos de crescimento = temperatura crítica para o desaparecimento das oscilações de crescimento [21]. . . . . 17

1.13 Oscilação da intensidade do feixe especular durante o crescimento e na transição 2D - 3D para o $In_xGa_{1-x}As$ à $T_s$ = 530°C. . . . . 18

1.14 Oscilação da intensidade do feixe especular durante o crescimento de GaAs/GaAs a 600°C observado sobre o azimute [110] [21]. . . . . 21

1.15 Medida da velocidade de incorporação do As na superfície depois do depósito de algumas monocamadas de Ga. O valor assim medido constitue a velocidade máxima de incorporação do As. . . . . 23

1.16 Calibração da célula de efusão do In. Fluxo de átomos de In em função do inverso da temperatura da célula do mesmo. $T_s$ = 500° C e $P_{As_4}$ = 6,3 $10^{-6}$ Torr. . . . . 24

1.17 Coeficiente de incorporação do In em função da temperatura de crescimento, deduzido das velocidades de crescimento determinadas pelas oscilações do RHEED do $In_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs$ [29]. . . . . 25

1.18 Modelo de Kossel de um cristal A crescido sobre um cristal B. As energias de ligação de um átomo aparecem segundo o sítio ocupado em função das energias de interação entre os átomos de A ($\phi_{AA}$) e entre os átomos de A e B ($\phi_{AB}$) [11]. . . . . 28

1.19 Modelo esquemático da interação do fluxo de As com a superfície terminada por um plano de Ga. **a)** caso do $As_2$ (coeficiente de incorporação igual a 1); **b)** caso do $As_4$ (coeficiente de incorporação igual a 0,5) [12]. . . . . 32

2.1 Sistema no estado tensionado biaxial **a)** comprimido e **b)** estirado. . . . . 35

2.2 Parâmetro de rede do $In_xGa_{1-x}As$ em função de x [23]. . . . . 35

2.3 Esquema da deformação tetragonal da camada de $In_{0,15}Ga_{0,85}As$ tensionada sobre GaAs [23]. . . . . 38

2.4 a) materiais relaxados; b) perfeitamente tensionados; c) parcialmente relaxados. . . . . 41

2.5 Representação esquemática da formação de uma dislocação de interface pela inclinação de uma dislocação já existente [24]. . . . . 42

2.6 Espessura crítica em função da composição de In, calculados pelas teorias de a) Franck e Van der Merwe; b) Mathews e Blakeslee e c) People e Bean. Alguns resultados experimentais são mostrados para comparação. . . . . 43

2.7 Medida do parâmetro de rede de dois filmes de $In_xGa_{1-x}As$, com x = 0,26 crescido à $T_s$ = 450° C. O crescimento é interrompido depois da deposição de 500 e 750 Å. A curva sólida é o ajuste feito pelo modelo de Dobson e Tsao para o filme de 750 Å. As setas mostram o ponto onde o crescimento foi interrompido [31]. . . . . 46

2.8 Comparação da $h_c$ da eq. 22 com alguns resultados experimentais. Os pontos são dados da ref.[31] para x=0,33 e os quadrados da ref.[57] para x=0,25. As curvas sólidas são dadas pela eq. 22 com U=1,0 e 2,3 eV para x=0,25 e x=0,33 respectivamente. . . . . 48

3.1 Esquema do diagrama do RHEED para o a) crescimento bidimensional (padrão de linhas); b) crescimento tridimensional (padrão de pontos) e c) diagrama intermediário mostrando os efeitos de desordem de superfície. . . 53

3.2 Variação da intensidade do RHEED medidas sobre o feixe especular e o ponto de Bragg (006) durante o crescimento de $In_xGa_{1-x}As$/ GaAs a $T_s$= 520° C observados sobre o azimute (110). a) para x = 0,4 e b) para x = 0,26 [29]. . . . . 56

3.3 Espessuras (em monocamadas) associadas com a transição 2D - 3D (triângulos) e com o limite de desordem (quadrados) deduzidas da variação da intensidade do feixe especular e do ponto de Bragg (006) respectivamente ($T_s$ = 520° C). A curva sólida é um ajuste de resultados experimentais préviamente reportados para a espessura crítica obtidas pela determinação do parâmetro de rede na mesma região de temperatura (510 - 530° C) [29]. 57

3.4 Espessura para transição 2D - 3D ($h_t$) e espessura do limite de desordem ($h_d$) em função de diferentes temperaturas de crescimento para $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$ [29]. . . . . 62

3.5 Espectros de fotoluminescência a 2K associados aos poços quânticos de $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$ com diferentes larguras de poço a) 5, 7, 9 e 11 monocamadas; b) 6, 8 e 10 monocamadas [29]. . . . . 63

3.6 Dados obtidos dos espectros de fotoluminescência a 2K. a) posição em energia da linha de emissão; b largura da linha em função da largura dos poços de $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$ crescidos a $520^{circ}C$ [29 . . . . . 64

3.7 Espectro de PL de uma amostra com nove poços quânticos de $In_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs$. Da direita para a esquerda os valores dos poços são 5,7,9,11,13,15,17,19 e 21 monocamadas. . . . . 69

3.8 Exemplo de estrutura de baixa dimensionalidade proposta por Petroff [50] utilizando substratos desorientados: a) fio quântico; b) superrede lateral e c) superrede inclinada. Em cada um dos casos a periodicidade da estrutura é fixa pelo tamanho dos terraços e pela soma dos depósitos de Al + Ga crescido a cada ciclo. onde: $T_2$= período da superrede. $T_1$= período do fio quântico. l= tamanho dos terraços. T= período da superrede inclinada. $\varepsilon$ = ângulo de desorientação. $\beta$ = ângulo de inclinação da superrede = p-1/tg$\alpha$, onde p=m+n sendo m e n, monocamadas fracionárias. . . . . 77

3.9 Representação esquemática da posição dos átomos sobre os dois tipos de degraus que nós vamos utilizar: a) degrau Ga e b) degrau As [21]. . . . . 78

3.10 Espectro de fotoluminescência de estruturas de poços quânticos de $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$ com espessuras de 5, 7, 9 e 11 monocamadas crescidos sobre substratos desorientados a) 4° na direção [110] (degrau As) e b) 4° na direção [-110] (degrau Ga). . . . . 81

3.11 Valores obtidos do espectro de fotoluminescência a) energia de emissão (eV) *versus* largura do poço (MC) e b) FHWM como função do ângulo de desorientação do substrato para poços de$In_{0,21}Ga_{0,79}As/GaAs$ com larguras de 7, 9 e 11 monocamadas. . . . . 82

3.12 FHWM (meV) versus largura dos poços como função do ângulo de desorientação dos substratos para $In_{0,25}Ga_{0,75}As/GaAs$. . . . . 85
3.13 Espectro de fotoluminescência a 2K de heteroestruturas de $In_{0,14}Ga_{0,86}As$ crescidas sobre substratos de GaAs **a)** perfeitamente orientado e **b)** 3° desorientado na direção [-110] (degrau Ga). . . . . 87

4.1 **a)** materiais relaxados; **b)** superrede perfeitamente casada (não existem dislocações nas interfaces); **c)** relaxação coerente da superrede; **d)** relaxação incoerente da superrede. . . . . 92
4.2 Estado de deformação das redes do GaAs e $In_xGa_{1-x}As$ no caso de uma superrede perfeitamente tensionada e de uma em equilíbrio energético. As setas representam as tensões. . . . . 93
4.3 Registro das oscilações do feixe especular do RHEED obtidas durante o crescimento de multipoços quânticos com interrupção de crescimento nas interfaces. . . . . 96
4.4 Espectro de PL de MQ (20 períodos) de $In_{0,16}Ga_{0,84}As$ com 16 Åde espessura e separados por barreiras de GaAs de 10 Åcrescidos simultâneamente sobre substratos de GaAs (100) orientado e desorientado 3° e 6° na direção [1-10]. . . . . 98
4.5 Mesma estrutura crescida na figura 4.4 mas com MQ de 30 períodos. . . . 99
4.6 Exemplos de estruturas: a) poço enterrado com dupla barreira e b) tripla barreira. . . . . 101
4.7 Esquema de estrutura do poço enterrado de InAs e uma estrutura de referência $Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As$. . . . . 102
4.8 Espectro de PL da estrutura de poço enterrado e uma estrutura de refêrencia como mostrado na figura 4.7. . . . . 103

# Lista de Tabelas

2.1 Valores para os $C_{ij}$ . . . . . 37

3.1 Valores médios de $h_t$ e $h_d$ obtidos dos dados experimentais da figura 3.4 em função das temperaturas de crescimento. . . . . 60

3.2 Energia da linha de emissão, variação da linha de energia ($\Delta E = E_{n-1} - E_n$), e largura de linha como função da largura do poço (em monocamadas) para os poços quânticos de $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$. . . . . 61

3.3 Densidade de degraus e largura dos terraços em função do grau de desorientação do substrato. . . . . 76

# Introdução

Epitaxia por feixe molecular (molecular beam epitaxy - MBE) é uma técnica de crescimento de materiais que surgiu nos anos 70. Com ela é permitido realizar-se o crescimento cristalino átomo por átomo. Quando se iniciou o crescimento de materiais semicondutores, o desenvolvimento dessa técnica de epitaxia foi acelerado pelas exigências da indústria microeletrônica. Essa técnica apresenta algumas vantagens [15](em relação a outras técnicas de epitaxia como MOCVD, LPE etc...) para a construção de heteroestruturas constituídas de camadas finas de semicondutores. Velocidades de crescimento baixas (0,1 $\mu$m/h) aliadas à rápida interrupção dos fluxos, permite um execelente controle de espessuras. Esse controle tornou-se mais eficiente com a utilização *"in situ"* da difração de elétrons de alta energia em incidência rasante (RHEED), que permite controlar o crescimento dos materiais dentro de uma precisão de mais ou menos uma monocamada.

Nos últimos anos, contudo, não se concebia o crescimento de materiais que apresentavam grandes diferenças nas propriedades cristalográficas. O sistema arseneto de gálio (GaAs) - arseneto de índio (InAs) faz parte dessa categoria em razão dos problemas ligados ao grande desacordo de parâmetro de rede (7%) existente entre os dois materiais. De uma maneira geral era preferível crescer materiais com quase acordo de parâmetros tais como (AlGa)As/GaAs. Hoje, sistemas como GaAs/InGaAs, GaAs/Si e CdTe/GaAs são exemplos concretos da utilização de materiais heteroepitaxiados com grande diferença de parâmetros de rede e que constituem um domínio de grande potencialidade para a fabricação de dispositivos microeletrônicos.

Desde o início desse trabalho de tese em 1990, o objetivo foi estudar o sistema tensionado de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ afim de aprofundar o conhecimento sobre o crescimento e caracterização dessas estruturas tensionadas, otimizando suas qualidades cristalinas e particularmente suas qualidades óticas.



SERVIÇO DE BIBLIOTE[illegible]

Apresentamos nessa tese os resultados desse trabalho. O capítulo 1 introduz a descrição das técnicas utilizadas (MBE e RHEED), bem como um resumo da teoria sobre o crescimento epitaxial e mecanismo de incorporação. A epitaxia de materiais com desacordo de parâmetro de rede (caso do $In_xGa_{1-x}As/GaAs$) é estudada no capítulo 2, onde a definição de sistemas tensionados e espessura crítica é apresentada. No capítulo 3 mostramos os estudos experimentais realizados sobre o sistema $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. A parte A mostra o desenvolvimento experimental para a iniciação do crescimento de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ além da sua caracterização *"in situ"* com RHEED e *"ex situ"* com fotoluminescência (PL) e microscopia eletrônica por transmissão (TEM). Poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As$ com diversas composições de In (x) e diferentes larguras foram crescidos, no intuito de observar-se o comportamento da espessura crítica. Um estudo relacionando a espessura crítica com a temperatura de crescimento também foi realizado. O efeito da desorientação do substrato sobre o sistema tensionado $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ é mostrado na parte B do capítulo 3. Os resultados encontrados ilustram bem o efeito da desorientação do substrato sobre a qualidade ótica das amostras (maior o grau de desorientação melhor a qualidade). Estes resultados nos deram um estímulo muito grande para a continuação deste trabalho utilizando substratos desorientados, para a realização de estruturas destinadas à fabricação de dispositivos optoeletrônicos.O capítulo 4 é dedicado ao crescimento de heteroestruturas que podem ser utilizadas na confecção de dispositivos opotoeletrônicos. Nesse capítulo,contudo, mostramos somente resultados parciais de caracterização ótica (PL).

# Capítulo 1

# APRESENTAÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

## 1.1 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR

Epitaxia por feixe molecular (MBE) é um processo de crescimento que envolve a reação de um ou mais feixes térmicos de átomos ou moléculas com a superfície cristalina de um substrato aquecido sob condições de ultra alto vácuo.

As principais características dessa técnica de crescimento são:

- grande intervalo de velocidades de crescimento (0,1 a 10$\mu$m/h)
- controle "*in situ*" dos parâmetros de crescimento
- crescimento homogêneo em espessura e composição
- facilidade em fazer interfaces abruptas.

O sistema de EFM utilizado no Laboratoire de Physique du Solide et Energie Solaire (LPSES) - França, é um protótipo da Riber 2.300 (sistema 1.001) e está equipado com uma câmara de crescimento, uma câmara de introdução, uma câmara de análise e uma câmara de preparação "*in situ*". Um esquema desse sistema é mostrado na figura 1.1. O ultra alto vácuo é feito pelo conjunto de uma bomba iônica, sublimadores de titânio e uma bomba criogênica a He líquido. A pressão na câmara de crescimento é da ordem de $10^{-10}$ Torr e chega aproximadamente a $10^{-11}$ Torr quando resfriado com nitrogênio líquido (NL) por meio de uma camisa criogênica que envolve as paredes da mesma. O sistema possui seis células de efusão carregadas com gálio (Ga), alumínio (Al), índio (In), silício (Si), arsênio dimérico ($As_2$) e arsênio tetramérico ($As_4$). A posição da sétima célula

é utilizada para a medida da temperatura do substrato por um pirômetro ótico e na posição da oitava célula foi instalado um espectrômetro de massa, que analisa o fluxo de moléculas desadsorvido da superfície do substrato.

Na câmara de crescimento (figura 1.2) existem as seguintes técnicas de análise e medida "in situ":

- espectrômetro de massa

- sensor Bayard-Alpert para medidas de fluxo

- difração de elétrons rápidos em incidência rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction - RHEED)

Na câmara de análise existem:

- espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) e espectroscopia eletrônica Auger (AES)

- difração de elétrons lentos (Low Energy Electron Diffraction - LEED).

A homogeinidade dos filmes crescidos é obtida pela rotação do substrato. As temperaturas das células de efusão são controladas por fontes do tipo PID e as operações dos obturadores são realizadas através de pequenos motores elétricos (tipo passo-a-passo) ou pneumaticamente (ar comprimido). Para o crescimento de superredes, heteroestruturas, poços quânticos etc, um micro computador monitora os motores dos obturadores, permitindo programar e controlar os mesmos.

## 1.2 TÉCNICA DE ANÁLISE *"IN SITU"* (RHEED)

### 1.2.1 PRINCÍPIO

Um feixe de elétrons monoenergéticos (3 a 50keV) chega à superfície do substrato com uma incidência rasante (alguns graus), conforme mostra a figura 1.3. Os elétrons refletidos e/ou difratados pela superfície incidem sobre uma tela fosforecente que permite visualizar sua distribuição espacial. O diagrama de difração representa a intersecção entre a esfera de Ewald de raio $1/\lambda$ e a rede recíproca de parâmetro $1/a$ (para o elétron $\lambda = h/\sqrt{2meV}$ onde V é a tensão de aceleração dos elétrons), conforme mostra a figura I.4.

Os elétrons sofrem na superfície do substrato dois tipos de choques:

- choques elásticos: conservam a energia

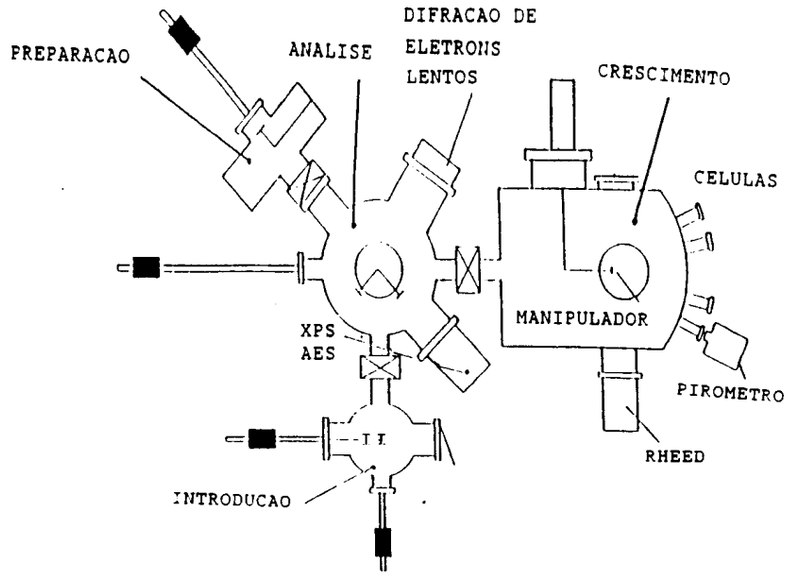



Figura 1.1: Esquema do sistema de epitaxia por feixe molecular utilizado no LPSES.

- choques inelásticos: perdem parte da energia

Os elétrons que sofrem choques elásticos são ou simplesmente refletidos pela superfície ou difratados pela rede, verificando a lei de Bragg:

$$2\,d(hkl)\,sen\theta = n\,\lambda \tag{1}$$

onde d(hkl) é a distância interplanar. Em uma rede cúbica por exemplo, d(hkl) = $a/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$, onde $a$ é o parâmetro de rede e hkl são os índices de Miller. $\theta$ é o ângulo sob o qual os elétrons são difratados, $\lambda$ é o comprimento de onda de de Broglie calculado para os elétrons acelerados por um potencial V:

$$\lambda(V)\,(\mathring{A}) = \frac{150}{[V\,(\,1\,+\,10\,-\,6V\,)\,]^{1/2}} \tag{2}$$

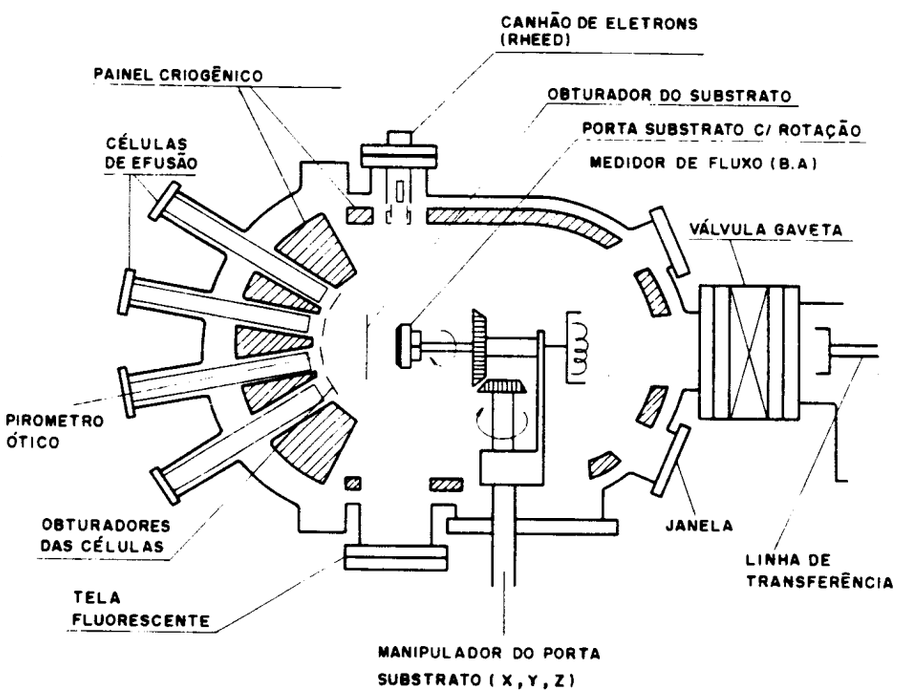



Figura 1.2: Detalhe da câmara de crescimento.

Os elétrons que são simplesmente refletidos pela superfície formam o feixe especular (em geral o ponto mais intenso do diagrama).

Os elétrons difratados são espalhados em diversas direções.

O raio da esfera de Ewald, para elétrons incidentes com uma energia de 10keV, é de 26Å. Este valor é grande quando comparado ao inverso do parâmetro de rede do GaAs, por exemplo, onde $(a/2)^{-1} = 0{,}35Å^{-1}$, por isso, podemos trocar a esfera de Ewald por seu plano tangente (figura 1.4). No caso geral, difração tridimensional (3D) (incidência não muito rasante), a intersecção entre esse plano e a rede recíproca dá um diagrama de pontos. Quando a incidência dos elétrons é rasante, a profundidade de penetração do feixe de elétrons é da ordem de algumas distâncias interatômicas, a difração acontece então, em primeira aproximação, somente nas primeiras camadas atômicas, levando em conta que a estrutura da superfície se comporta como uma rede bidimensional (2D). Os elétrons difratados, chegam então essencialmente da superfície e observamos um conjunto de linhas (raias de difração) associadas a uma difração bidimensional (figura 1.3).

O diagrama de difração obtido, corresponde assim a uma vista de "perfil" da rede recíproca: quando o feixe de elétrons está na direção [110], o diagrama de difração obtido por RHEED revela a estrutura da superfície na direção [-110] e vice versa.

Os elétrons que sofrem choques inelásticos podèm ser:

- difundidos para formar o fundo contínuo que observamos sob o diagrama (figura 1.5)

- difundidos e então difratados para formar as linhas de Kikuchi (figura 1.5)

Em resumo, o estudo do diagrama de difração do RHEED permite primeiramente uma caracterização qualitativa da superfície:

- um diagrama de pontos é característico de uma superfície rugosa que pode ser consequência da preparação do substrato ou de um crescimento 3D

- um diagrama de raias é característico de uma superfície lisa, resultante de um crescimento 2D.

Esse tipo de caracterização morfológica da superfície obtido através do RHEED é indispensável para assegurar o crescimento bidimensional necessário para heterojunções, superredes, poços quânticos etc...

### 1.2.2 RECONSTRUÇÃO DA SUPERFÍCIE

Devido às ligações pendentes na superfície, o parâmetro de rede da superfície não é mais idêntico ao do volume. As posições atômicas na superfície podem ser simplesmente relaxadas daquelas do volume sem quebrar a simetria inicial do mesmo, preservando por isso as dimensões e a simetria da célula unitária. Este caso geralmente é observado em metais. Para materiais com ligações altamente localizadas a rehibridização ocorre devido às ligações pendentes na superfície: os deslocamentos atômicos são então importantes e mudam as dimensões da célula unitária e geralmente também a simetria da superfície (figura 1.6).

Para indicar a reconstrução da superfície a notação de Wood [1] é geralmente usada, sendo expressa como:

$$(S_1/B_1 x S_2/B_2)\,\theta \tag{3}$$

onde $S_1$, $S_2$ e $B_1$,$B_2$ são respectivamente os módulos dos vetores que definem a rede da superfície e do volume e $\theta$ é o ângulo entre os vetores S e B. Quando a rede da superfície é centrada, o prefixo C é somado a esta expressão.

Quando usamos o RHEED, o efeito da reconstrução da superfície é dar um aumento no número de raias de difração (em adição àquelas do volume). Estas raias são sempre de ordem fracional em relação às do volume, uma vez que a célula unitária reconstruída é maior (menor no espaço recíproco) do que àquela do volume.

A superfície do GaAs (001) se caracteriza por um grande número de reconstruções que ela adota, segundo as condições de fluxo incidente e de temperatura de crescimento. As principais reconstruções observadas são: C(4x4), (2x4), (3x1) e (4x2) na notação de Wood e são mostradas na figura 1.7. O primeiro número corresponde à ordem de simetria existente segundo o eixo [-110] e o segundo corresponde à ordem de simetria existente segundo o eixo [110].

A análise da forma (comprimento e espessura) das raias de difração, fornece igualmente informações sobre a estrutura da superfície. De fato, Joyce *et al.* [2] explicaram as

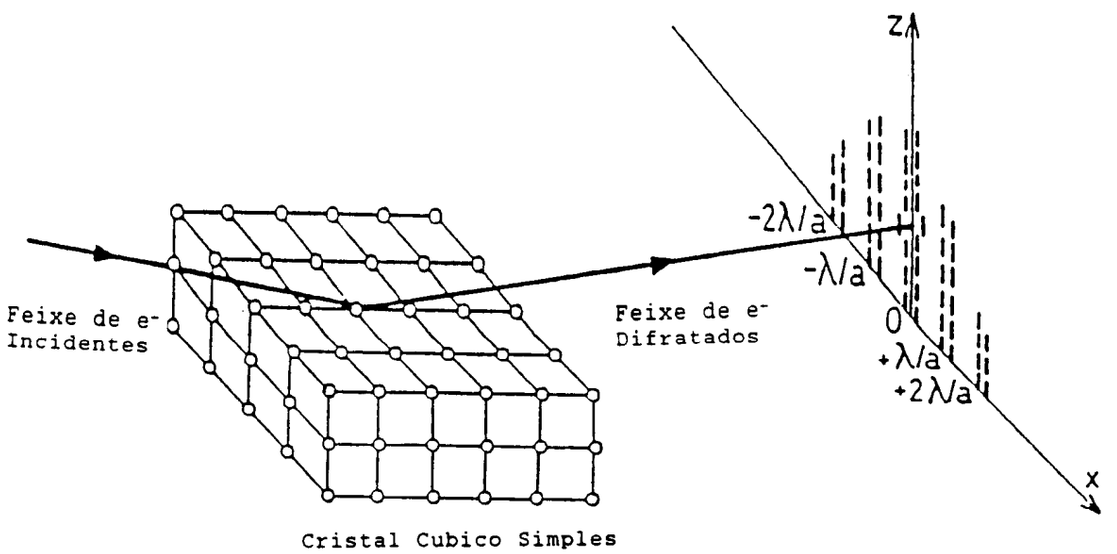



Figura 1.3: Esquema do princípio do RHEED.

diferentes formas das raias de difração, obtidas segundo os azimutes [110] e [-110] pela existência de fenômenos de desordem da reconstrução. Um defeito de periodicidade em uma direção provoca uma diminuição da zona de coerência da reconstrução considerada. Isso se traduz por um alargamento das barras da rede recíproca da superfície na direção onde se encontra a desordem. Este alargamento das barras leva então a um alargamento das raias de difração quando os elétrons são perpendiculares à direção de desordem e um alongamento das raias segundo o azimute perpendicular (figura 1.8) [2].

### 1.2.3 INTERPRETAÇÃO DAS OSCILAÇÕES DO RHEED.

As oscilações de intensidade das raias de difração são visíveis durante o crescimento epitaxial (por exemplo GaAs/GaAs), em particular ao nível do feixe especular. Elas se atenuam progressivamente durante o crescimento. Sua amplitude depende das condições de crescimento (temperatura do substrato e fluxo dos elementos - Ga,As,In,Al etc...) e do ângulo de incidência do feixe de elétrons sobre o substrato. Registrando estas oscilações de

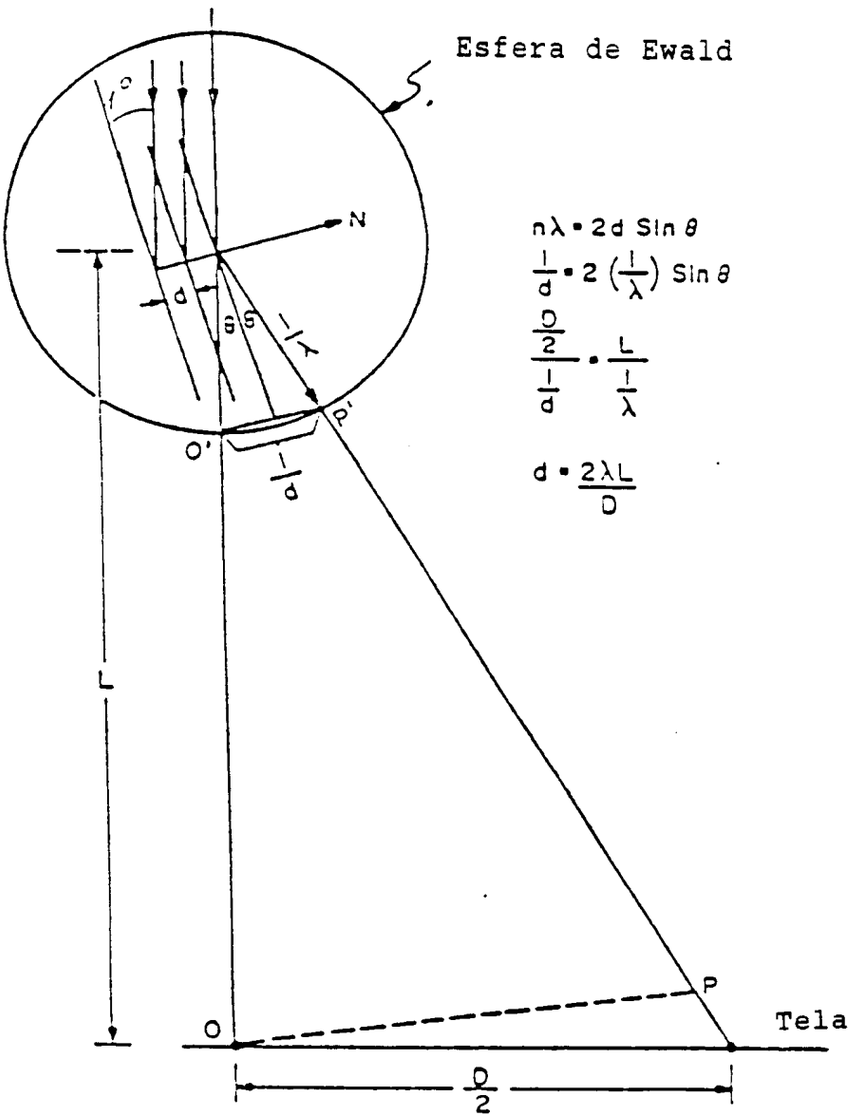



Figura 1.4: Esquema da intersecção da esfera de Ewald com a rede recíproca no caso do RHEED [18].

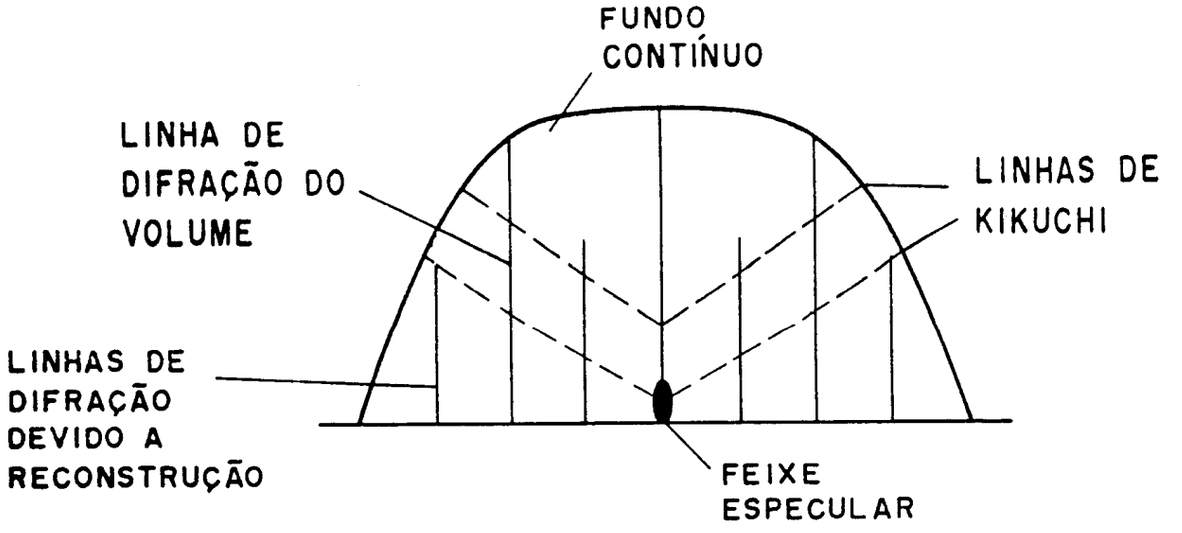



Figura 1.5: Descrição do diagrama do RHEED no caso de um crescimento bidimensional. Reconstrução (2 x 4) segundo o azimute [110] para o GaAs/GaAs [19].

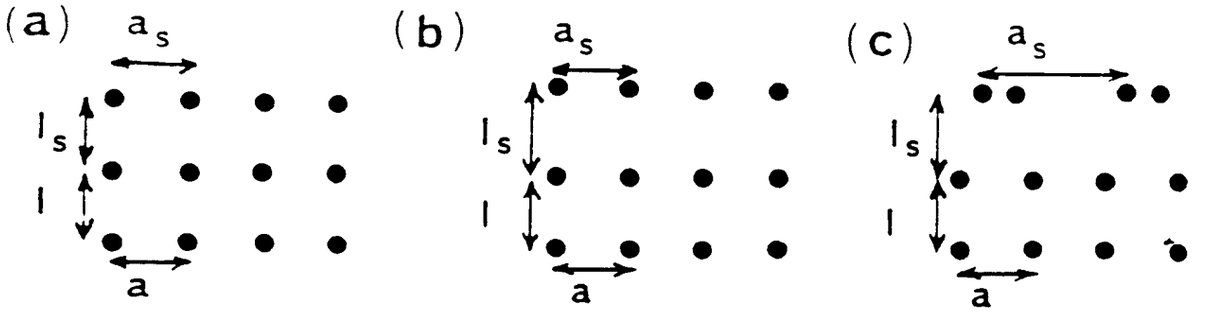



Figura 1.6: a) superfície ideal ($a_s$=a; $l_s$=l); b) superfície relaxada ($a_s$=a; $l_s \neq$ l); c) superfície reconstruída ($a_s \neq$ a; $l_s \neq$ l) [20].

intensidade, observamos que o feixe especular e as raias de ordem fracionária oscilam em fase, mas em oposição de fase com as raias de ordem inteira (raias do volume). É o feixe especular que apresenta oscilação de mais forte amplitude e o fenômeno é mais importante no azimute [110] do que no azimute [-110]. Quando o crescimento é interrompido, a intensidade do feixe especular volta exponencialmente ao seu valor de início.

O modelo qualitativo atualmente aceito interpreta o caráter oscilatório da intensidade do feixe especular em termos da mudança de refletividade da superfície no estado estático, quer dizer, sob um fluxo de As unicamente, possui uma refletividade máxima. O crescimento da primeira monocamada diminui a refletividade da superfície que atinge um mínimo para recobrimento igual a 0,5 e aumenta em seguida para reencontrar seu valor máximo inicial. Assim, o período da oscilação da intensidade corresponde ao crescimento de uma monocamada,o que permite a medida da velocidade de crescimento. Para levar em conta o amortecimento das oscilações (diminuição na amplitude) observado experimentalmente, Neave *et al.*[4] consideraram que o crescimento não é idealmente bidimensional: a (n + 1) - ésima camada começa antes que a n-ésima camada seja completada, diminuindo assim progressivamente o máximo da intensidade até atingir um estado de equilíbrio de intensidade inferior àquele da intensidade estática (figura 1.9).

Quando o crescimento é interrompido, sob um fluxo de As, o feixe especular recupera sua intensidade inicial, o que corresponde a um aplainamento da superfície pela migração de átomos e ruptura de ligações [4].

### 1.2.4 INFORMAÇÕES DEDUZIDAS DA INTENSIDADE DO FEIXE ESPECULAR

A intensidade do diagrama, e mais particularmente aquela do feixe especular, fornece informações sobre a rugosidade da interface de crescimento. Como já visto anteriormente, a intensidade do feixe especular é ligada à refletividade da superfície e consequentemente à sua rugosidade. O feixe especular é inexistente em um diagrama de pontos, intrinsicamente ligado à uma superfície rugosa. Quanto mais intenso o feixe especular, mais a superfície pode ser considerada próximo da idealidade que representa uma superfície lisa. Para medir a intensidade do feixe especular e registrar as suas oscilações, utilizamos um sistema constituído de um cabo de fibras óticas, uma fotomultiplicadora e um registrador

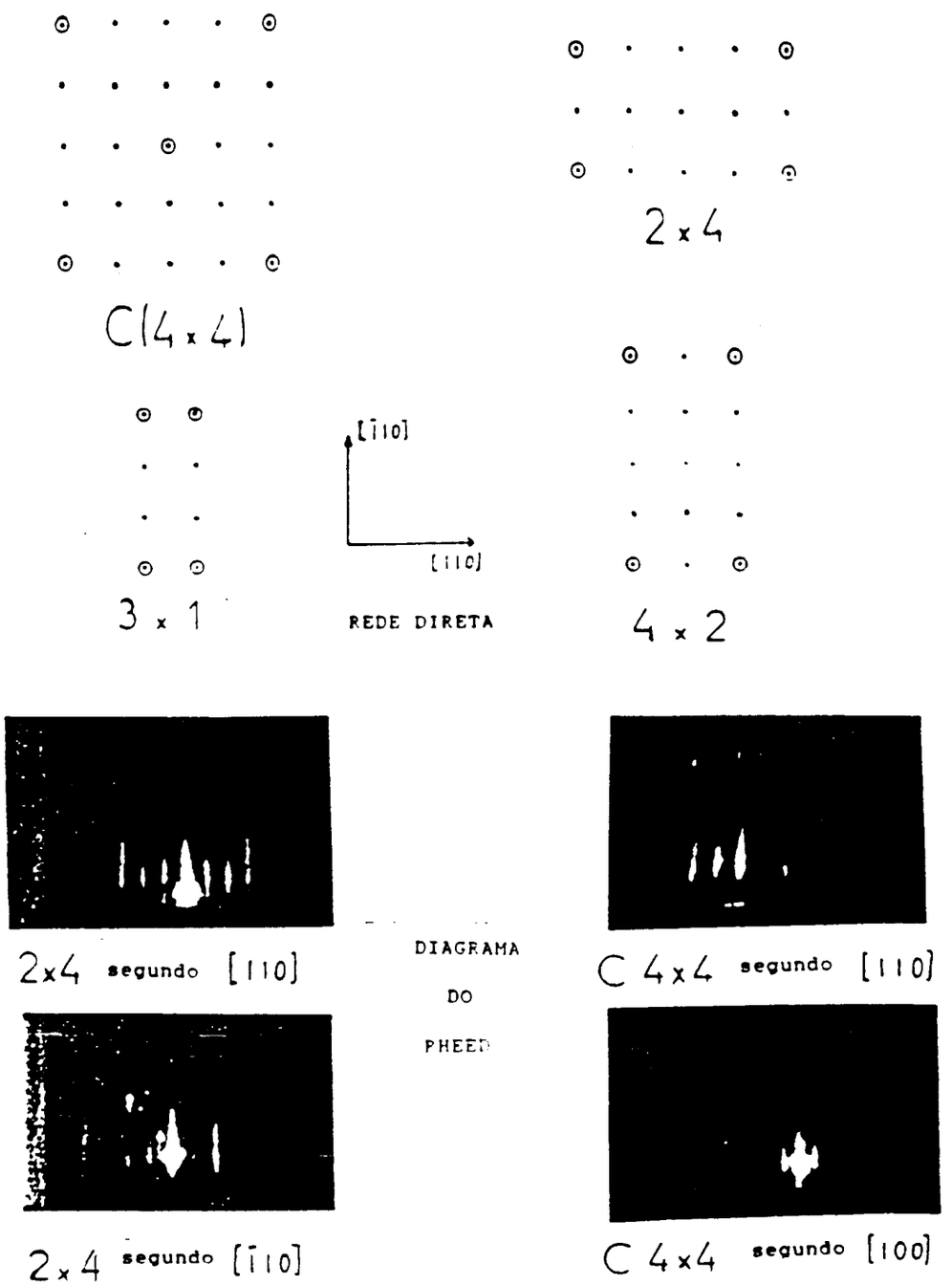



Figura 1.7: Ilustração de algumas reconstruções encontradas sobre GaAs (001) [21].

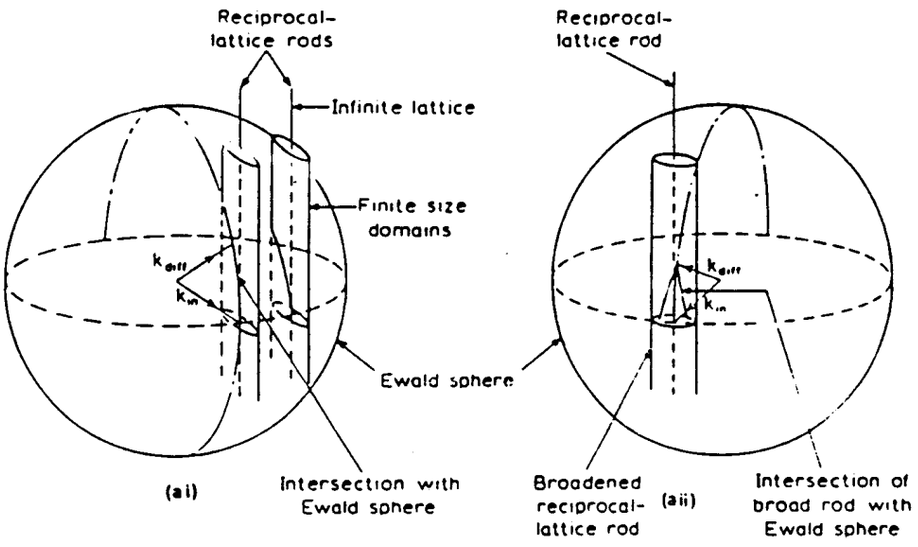



Figura 1.8: Construção da intersecção entre a rede recíproca da superfície e a esfera de Ewald explicando o alongamento e o alargamento das raias de difração resultantes de um defeito de periodicidade em uma direção específica [2].

y-t (figura 1.10).

*Determinação do modo de crescimento*

As oscilações de intensidade do feixe especular são associadas à variação da densidade de ilhas presentes no processo de nucleação ( crescimento sobre os sítios do tipo 1 principalmente, ver figura I.11). Essas oscilações são características de um crescimento por nucleação bidimensional.

O desaparecimento das oscilações, observado acima de uma temperatura crítica $T_c$, traduz a passagem do modo de crescimento por nucleacão para o modo de crescimento por avanço de degrau, que em princípio não dá lugar a nenhuma variação da densidade de degraus (figura 1.12). Este modo de crescimento corresponde a uma incorporação sobre os sítios 2 e 3 mostrados na figura 1.11.

*Transição do modo de crescimento 2D - 3D*

Quando essa transição ocorre, as raias de difração, bem como o feixe especular, desaparecem, dando lugar a pontos chamados de pontos de Bragg e que são característicos de um modo de crescimento 3D. A figura 1.13 mostra o comportamento da intensidade do feixe especular quando esta transição ocorre. No capítulo 3 mostraremos que os pontos de Bragg oscilam em oposição de fase com o feixe especular e com as raias de difração devidas à reconstrução, tendo assim um comportamento inverso ao observado para o feixe especular e por isso complementar. Além disso mostraremos a relação que existe entre a passagem 2D - 3D e a espessura crítica dos filmes de $In_xGa_{1-x}As$ crescidos sobre GaAs.

### 1.2.5 INFORMAÇÕES DEDUZIDAS DO PERÍODO DE OSCILAÇÃO.

*Velocidade de crescimento e composição das ligas*

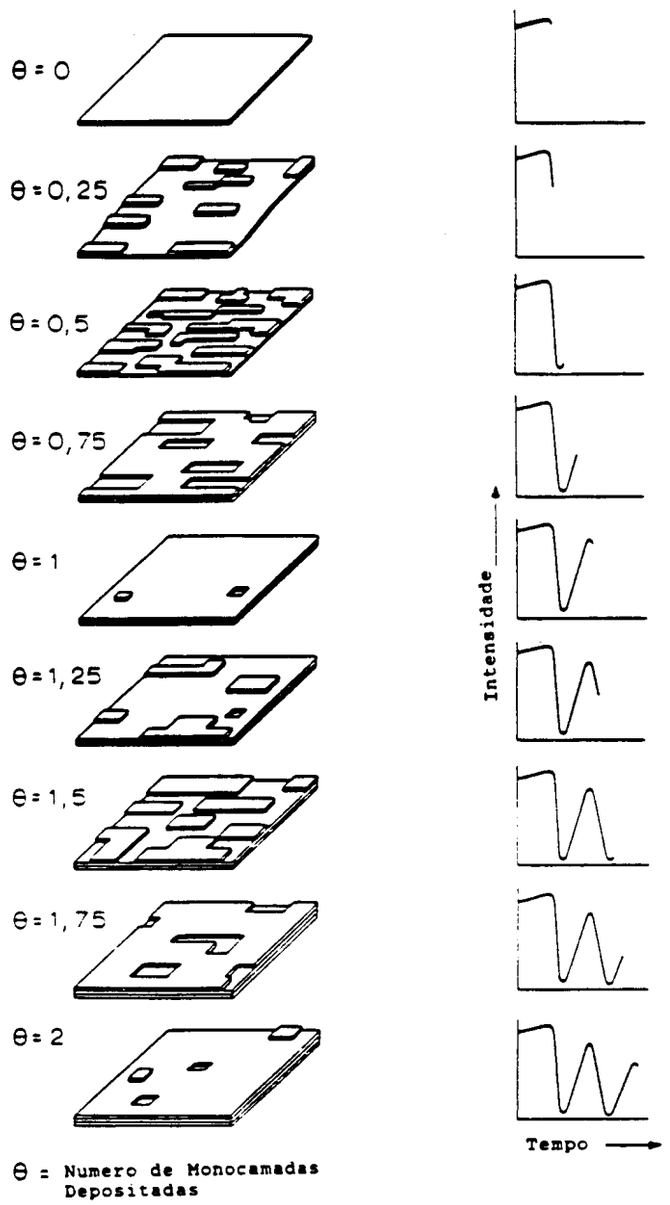



Figura 1.9: Modelo de crescimento quasi-bidimensional e variações da intensidade do feixe especular correspondentes ao RHEED [4].

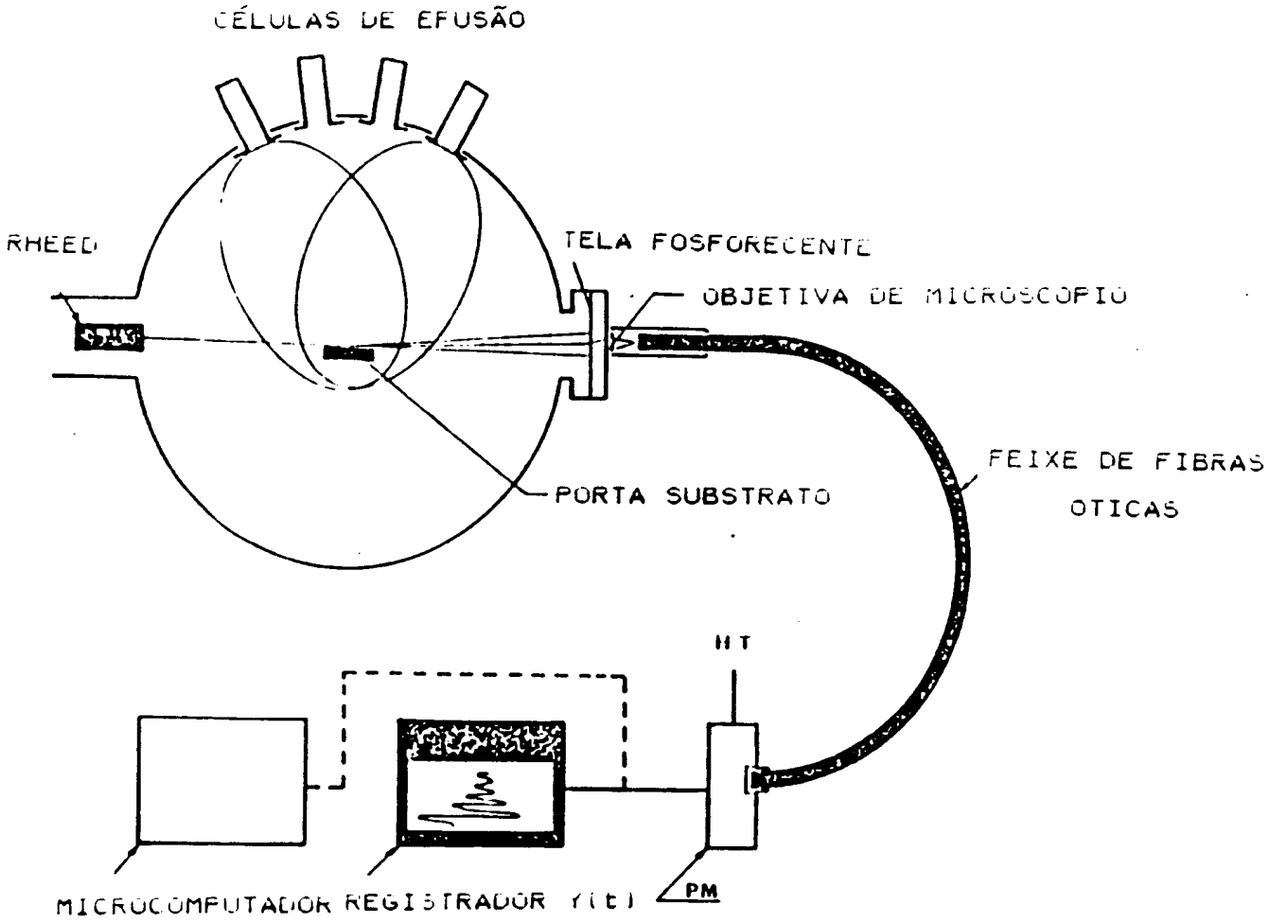



Figura 1.10: Esquema do dispositivo utilizado para registrar as oscilações de intensidade observadas por RHEED.

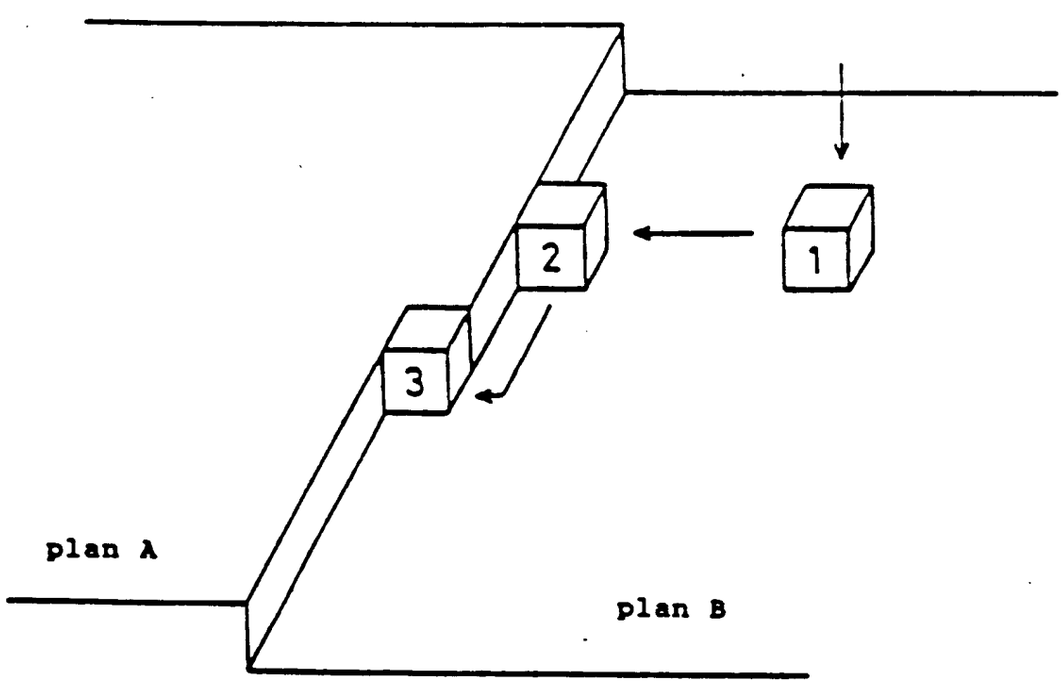



Figura 1.11: Modelo dos diferentes sítios de incorporação disponíveis na superfície no crescimento bidimensional [15]:1) sítio isolado (nucleação): uma ligação com o plano B; 2) sítio ao longo do degrau: uma ligação com o plano B e uma ligação com o plano A;3) sítio na borda do degrau: uma ligação com o plano B e duas ligações com o plano A.

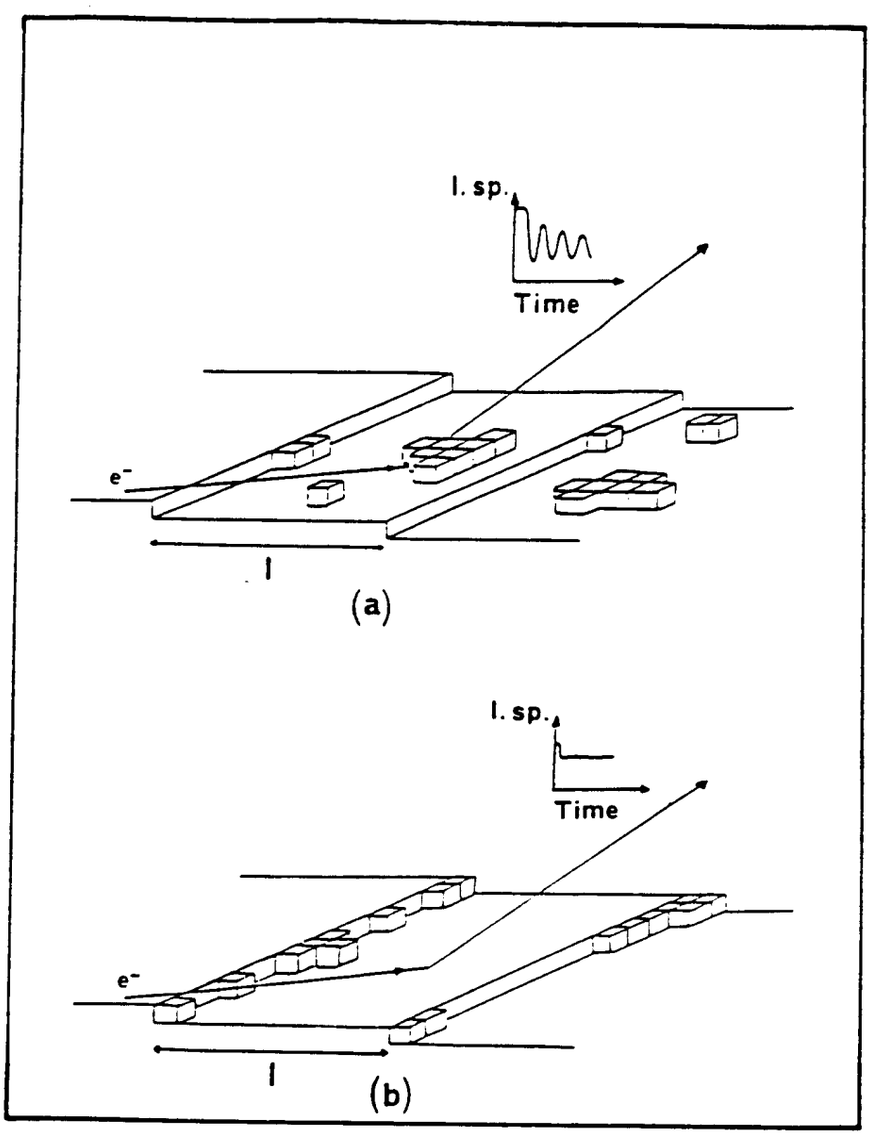



Figura 1.12: Esquemas dos modos de crescimento e variações da intensidade do feixe especular associadas. Modo de crescimento a) por nucleação 2D; b) por avanço de degrau. $T_s$ = temperatura de transição dos modos de crescimento = temperatura crítica para o desaparecimento das oscilações de crescimento [21].

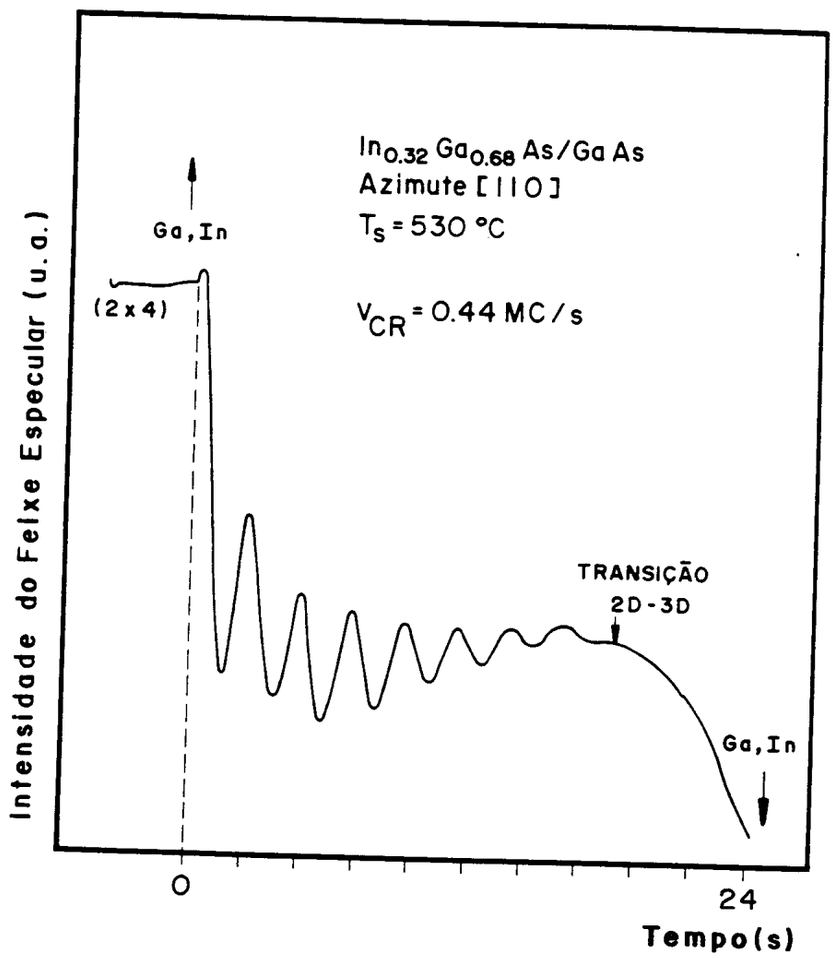



Figura 1.13: Oscilação da intensidade do feixe especular durante o crescimento e na transição 2D - 3D para o $In_xGa_{1-x}As$ à $T_s = 530°C$.



SERVIÇO DE BIBLIOTEC[illegible]MAÇÃO -

O período T das oscilações (expresso em s) corresponde ao tempo de crescimento de uma monocamada molecular, por exemplo, de um semicondutor III-V, quer dizer, uma espessura de $a/2$, onde $a$ é o parâmetro de rede do semicondutor considerado, para o crescimento segundo a direção [001]. A velocidade de crescimento é obtida diretamente:

$$v(III-V) = 1/T.(a/2) \ em \ \mathring{A}/s \tag{4}$$

$$v(III-V) = 1/T \ em \ MC/s \tag{5}$$

A figura 1.14 mostra as oscilações da intensidade do feixe especular durante o crescimento de GaAs/GaAs a $T_s = 600°$ C observado no azimute [110].

A composição x de uma liga ternária $N_xM_{1-x}As$ é obtida a partir das velocidades de crescimento de dois dos compostos MAs, $N_xM_{1-x}As$ ou NAs. Sendo $T_1$,$T_2$ e $T_3$ os períodos das oscilações do RHEED durante o crescimento dos 3 compostos MAs, $N_xM_{1-x}As$ e NAs respectivamente, obtemos as seguintes expressões para a composição x:

$$x = 1 - (T_2/T_1) = T_2/T_3 = T_1/(T_1 + T_3) \tag{6}$$

Essa equação só é válida na zona da temperatura de crescimento $T_s$ onde os coeficientes de incorporação dos elementos As, M e N são iguais a 1.

Utilizando-se o seguinte procedimento, pode-se determinar a velocidade de incorporação do As (figura 1.15): fecha-se a célula de As durante a deposição de uma certa quantidade de Ga (aproximadamente uma dezena de monocamadas). Em seguida fecha-se a célula de Ga e abre-se a célula de As simultâneamente. Isso dá lugar a oscilações da intensidade do feixe especular. Essas oscilações podem ser associadas à variação da rugosidade induzida pela consumação do Ga metálico presente na superfície pelo fluxo de As incidente. O excesso de Ga se incorpora à medida que as moléculas de As chegam com

um coeficiente de incorporação máximo (0,5 e 1 para as moléculas de $As_4$ e $As_2$ respectivamente). Essas oscilações induzidas são então significativas da velocidade de incorporação do As [4-6].

*Calibração dos fluxos dos elementos III (Ga,In e Al)*

A velocidade de crescimento a uma temperatura do substrato constante e pressão de As constante é uma função somente das temperaturas das células dos elementos. O fluxo de átomos incorporados (igual ao fluxo emitido quando o coeficiente de incorporação é igual a 1) pode ser rapidamente determinado em função da temperatura da célula, por medida do período T das oscilações do RHEED do binário III-As relativo à célula considerada:

$$\phi(III) = 2/(T.a^2) \ em \ atomos/(cm^2.s) \tag{7}$$

onde T é dado em s e $a$ é o parâmetro de rede em cm. Por outro lado, o fluxo emitido devido ao aquecimento das células a uma temperatura $T_c$ (em K) segue a lei de Arrhenius:

$$\phi(III) = Aexp(-E_a/kT_c) \tag{8}$$

onde $E_a$ representa a energia de ativação de evaporação dos elementos III considerados. O valor de $E_a$ pode então ser deduzido das medidas das oscilações do RHEED.

As energias de ativação encontradas através da calibração para os elementos Ga e Al são 2,6 e 3,0 eV respectivamente. A figura 1.16 mostra o resultado da calibração da célula de In, realizada a temperatura de crescimento de 500° C e $P_{As_4} = 6{,}3.10^{-6}$ Torr (essas condições foram escolhidas após a determinação do coeficiente de incorporação do In). A energia de ativação encontrada para o In foi de 2,09 eV e está em bom acordo com o valor reportado por J.C.Harmand [7] que utilizou a técnica do SIMS para a obtenção da mesma.

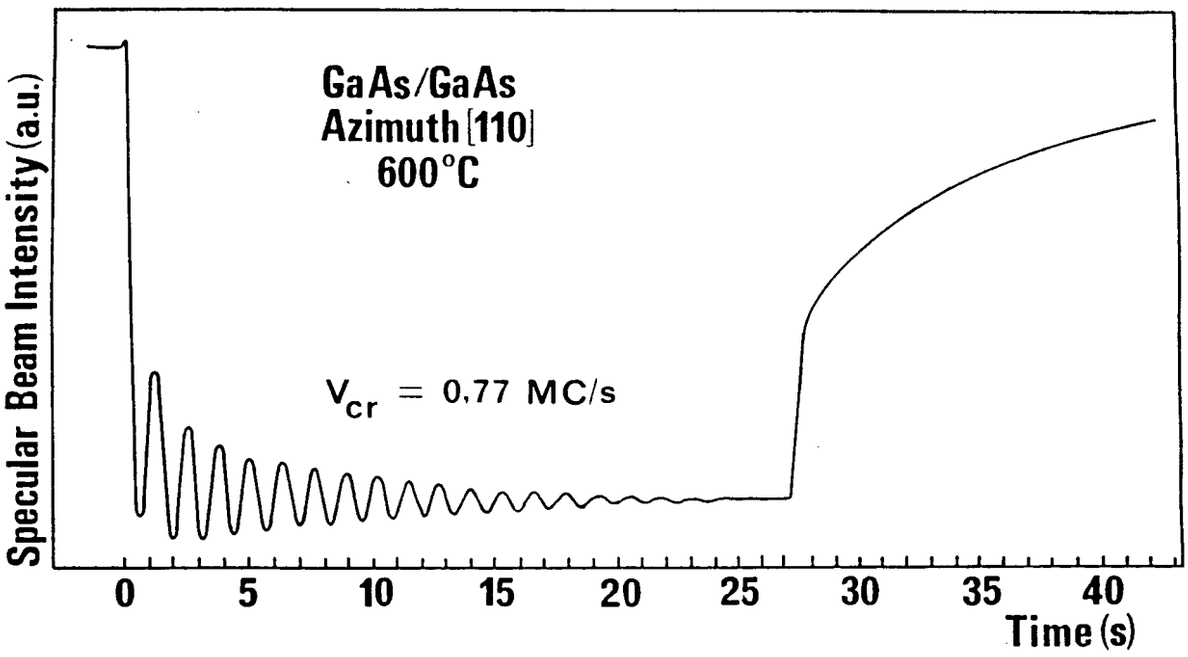



Figura 1.14: Oscilação da intensidade do feixe especular durante o crescimento de GaAs/GaAs a 600°C observado sobre o azimute [110] [21].

Uma nova calibração dos fluxos dos elementos se faz necessária toda vez que a câmara de crescimento é levada à pressão atmosférica, por exemplo, para uma recarga das células.

*Coeficiente de incorporação*

O coeficiente de incorporação $\alpha$ de um elemento III é função da $T_s$ e dos fluxos incidentes. Sua variação em função da $T_s$ para valores de fluxos fixos, pode ser avaliado quantitativamente à partir das variações de velocidade de crescimento do binário III-V $\alpha = v/v_o$ onde $v_o$ é a velocidade de crescimento máxima, a qual corresponde ao coeficiente de incorporação igual a 1.

O conhecimento da região de temperaturas de crescimento onde os coeficientes de incorporação dos elementos (Ga,Al e In) são iguais a 1 é de grande importância para a fabricação de superredes, poços quânticos, heteroestruturas, estudo das espessuras críticas etc... onde é necessário uma total reprodutibilidade das espessuras e composições dos filmes crescidos. Para os elementos Ga e Al, essa região de temperatura já é conhecida para as condições ótimas de crescimento 600° C < $T_s$< 750° C e pressão de As< $10^{-7}$ Torr. A determinação da região de temperaturas de crescimento onde o coeficiente de incorporação do In é igual a 1, foi determinada fixando-se o valor da composição de In em x = 0,3 e uma pressão de As de 6,0 $10^{-6}$ Torr. A figura 1.17 mostra o resultado obtido. Acima de 540° C o coeficiente de incorporação do In deixa de ser igual a 1. Existe a possibilidade de trabalhar-se acima desta temperatura, mas é necessário aumentar-se a pressão de As a valores muito grandes, da ordem de $10^{-5}$ Torr, o que não é compatível com as condições de crescimento ótimo de GaAs e AlGaAs.

## 1.3 CRESCIMENTO EPITAXIAL

### 1.3.1 APROXIMAÇÃO TERMODINÂMICA

Considerações termodinâmicas simples fornecem elementos sobre os primeiros estados de crescimento de uma epitaxia. Consideremos a epitaxia de um cristal A sobre um cristal B.

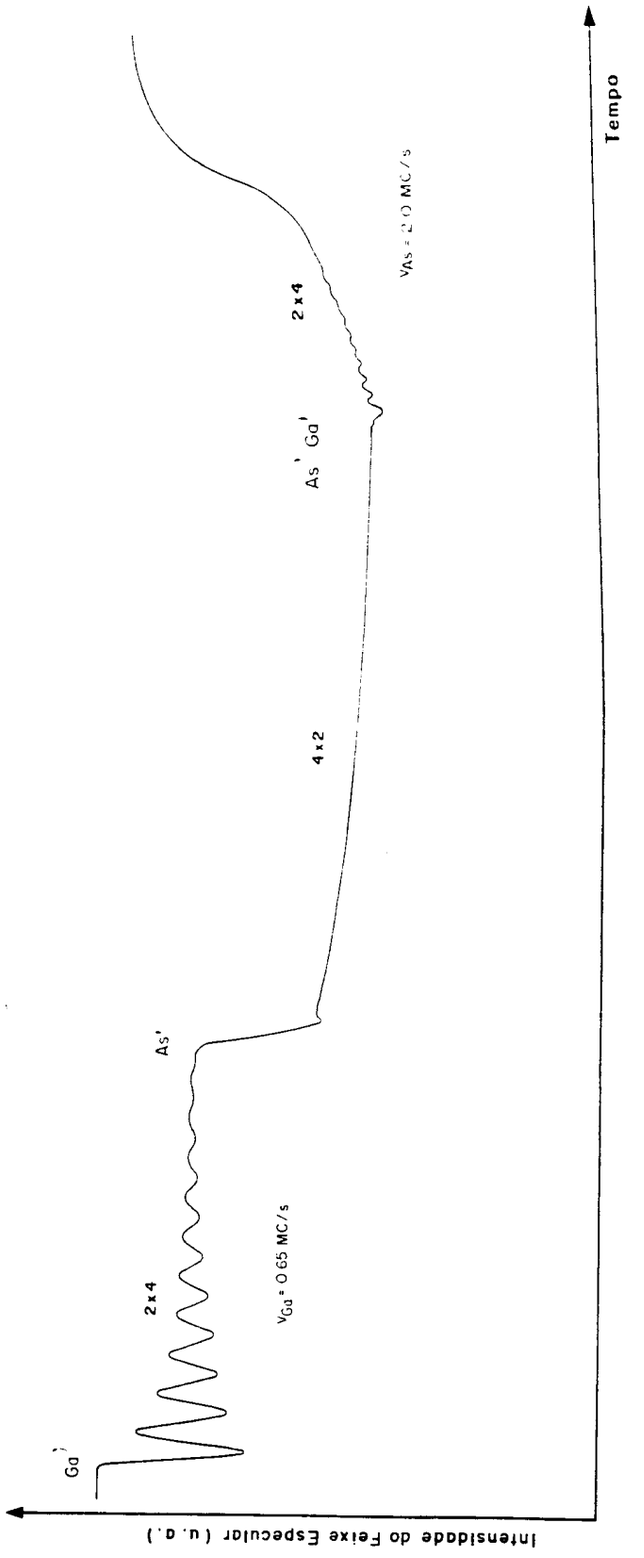



Figura 1.15: Medida da velocidade de incorporação do As na superfície depois do depósito de algumas monocamadas de Ga. O valor assim medido constitue a velocidade máxima de incorporação do As.

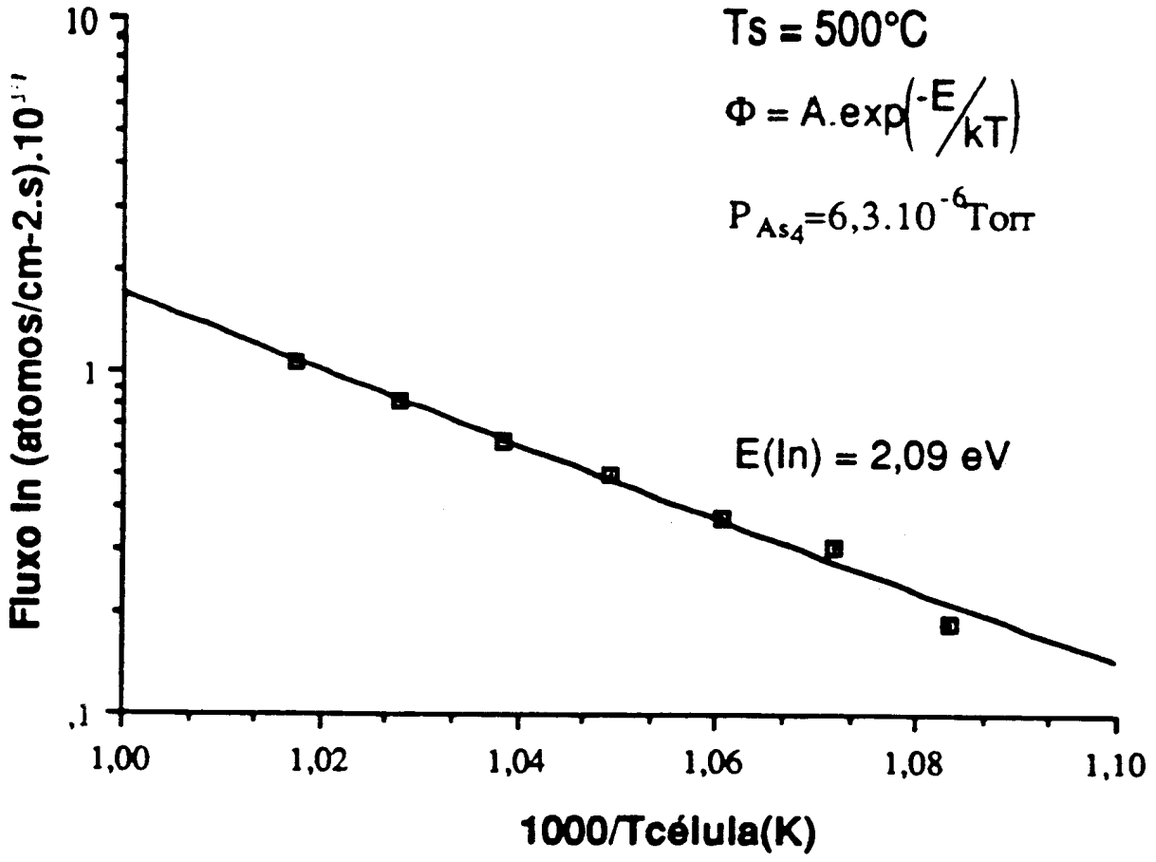



Figura 1.16: Calibração da célula de efusão do In. Fluxo de átomos de In em função do inverso da temperatura da célula do mesmo. $T_s$ = 500° C e $P_{As_4}$ = 6,3 $10^{-6}$ Torr.

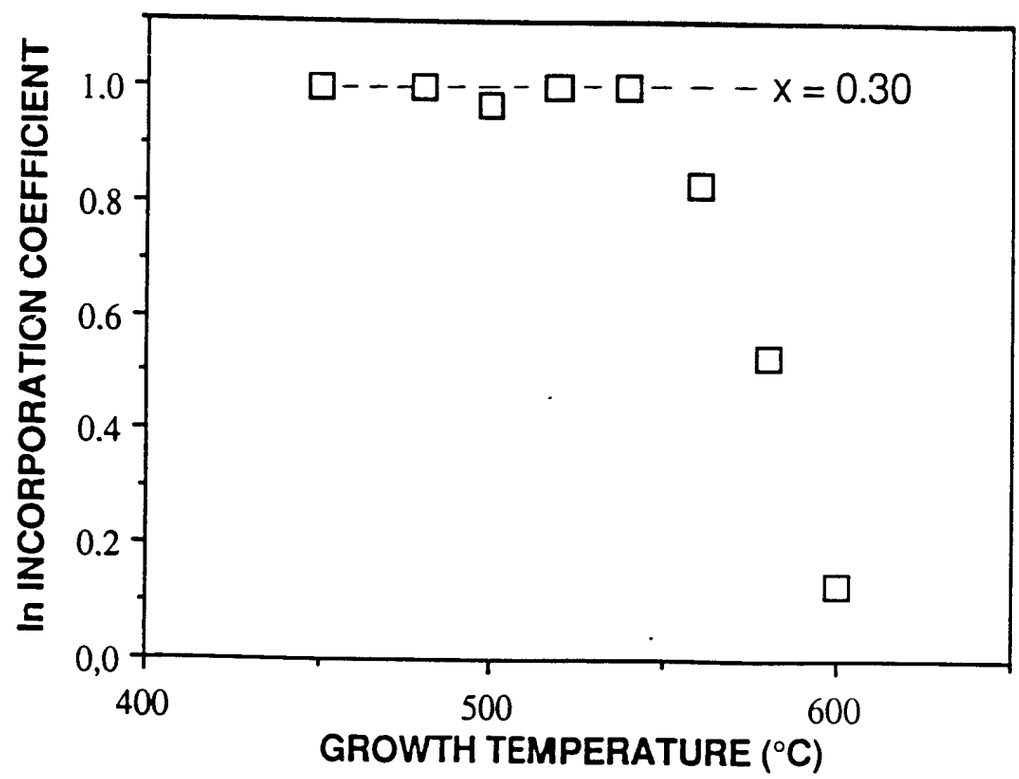



Figura 1.17: Coeficiente de incorporação do In em função da temperatura de crescimento, deduzido das velocidades de crescimento determinadas pelas oscilações do RHEED do $In_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs$ [29].

Sejam $\sigma_A$ e $\sigma_B$ as entalpias livres específicas da superfície às interfaces A-vapor e B-vapor. A entalpia livre específica da interação $\sigma_{AB}$ é então dada pela equação de Dupré:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \beta \tag{9}$$

onde $\beta$ é a entalpia livre da adesão de A sobre B para as orientações cristalinas consideradas ($\beta$ corresponde ao trabalho isotérmico reversível para separar A de B até o infinito).

As considerações energéticas permitem determinar *"a priori"* se o crescimento será bidimensional (2D) ou tridimensional (3D). Os diferentes casos possíveis foram resumidos por Kern [8]. As conclusões são as seguintes:

- se existe concordância paramétrica exata entre os dois cristais, o crescimento será 3D se $\beta < 2\sigma_A$ e 2D se $\beta > 2\sigma_A$.

- se existir um desacordo paramétrico entre os dois cristais, as teorias de Mathews [9] prevêem uma variação progressiva dos parâmetros das camadas A em função do número de camadas i. É preciso então levar em conta a energia elástica $\varepsilon$(i) armazenada. $S_{a^2}$ sendo a superfície ocupada por um átomo sobre a face (001), se $\beta$(i) > $2\sigma_A$ - $\varepsilon$(i)/$S_{a^2}$ o crescimento será 2D e se $\beta$(i) < $2\sigma_A$ - $\varepsilon$(i)/$S_{a^2}$ o crescimento será 3D. O valor m de i tal que $\beta$(m) > $2\sigma_A$ - $\varepsilon$(m)/$S_{a^2}$ e $\beta$(m+1) < $2\sigma_A$ - $\varepsilon$(m+1)/$S_{a^2}$ dá o número máximo de camadas do material A que será possível crescer de uma maneira 2D sobre B [8].

Segundo os valores relativos de $\beta$ e $\sigma_A$, três modos de crescimento epitaxial podem ser propostos (classificação proposta por Bauer [10]):

| | | |
|---|---|---|
| -Franck van der Merwe: | $\beta > 2\sigma_A(\varepsilon(i)=0)$ | modo 2D |
| -Stranski-Krastanov: | $\beta(i) > 2\sigma_A - \varepsilon(i)/S_{a^2}$ | modo 2D |
| | $\beta(i) < 2\sigma_A - \varepsilon(i)/S_{a^2}$ | modo 3D |
| -Volmer-Weber: | $\beta < 2\sigma_A$ | modo 3D |

Podemos aplicar essas relações à escala atômica no caso de um crescimento epitaxial de um cristal cúbico monoatômico A sobre um substrato cúbico monoatômico B utilizando

um modelo simples introduzido pela primeira vez por Kossel [11] (figura 1.18). Nesse modelo os átomos são representados por cubos elementares. As energias de interação entre os vizinhos próximos são em A $\phi_{AA}$, em B $\phi_{BB}$ e na interface $\phi_{AB}$. As energias específicas da superfície das faces (001) de A e B são (considerando somente as interações entre vizinhos próximos) dadas por:

$$\beta = \phi_{AB}/S_{b^2};\ \sigma_A = \phi_{AA}/2S_{a^2};\ \sigma_B = \phi_{BB}/2S_{b^2} \tag{10}$$

As relações associadas aos diferentes modos de crescimento tornam-se então:

| | | |
|---|---|---|
| -Franck van der Merwe: | $\phi_{AB}(i) > \phi_{AA}$ $(\varepsilon(i) = 0)$ | modo 2D |
| -Stranski-Krastanov: | $\phi_{AB}(i) > \phi_{AA} - \varepsilon(i)$ | modo 2D |
| | $\phi_{AB}(i) < \phi_{AA} - \varepsilon(i)$ | modo 3D |
| -Volmer-Weber: | $\phi_{AB} < \phi_{AA}$ | modo 3D |

Em resumo, o modo 2D aparece quando a energia de ligação entre a camada crescida epitaxialmente e o substrato é maior ou igual à energia de ligação na camada, o modo 3D aparecerá no caso inverso. Segundo este princípio, no caso particular da homoepitaxia, o crescimento deve ser 2D.

A epitaxia de $In_xGa_{1-x}As$ sobre GaAs apresenta um crescimento 2D, independente da espessura do filme se $x \leq 0{,}2$. Por outro lado, se $x > 0{,}2$ o modo de crescimento observado é do tipo Stranski-Krastanov; durante a deposição das primeiras monocamadas (espessura inferior à espessura crítica) o crescimento é 2D, quando a espessura do filme crescido se torna muito grande e a energia elástica $\varepsilon(i)$ não pode mais ser armazenada, ocorre a criação de dislocações na interface (necessária para a liberação da tensão) entre o filme e o substrato, que levarão o filme a um crescimento 3D.

### 1.3.2 MODO DE CRESCIMENTO

A obtenção de interfaces bem definidas só é possível quando o modo de crescimento é do tipo bidimensional, quer dizer, camada por camada (tipo Franck e Van der Merwe).

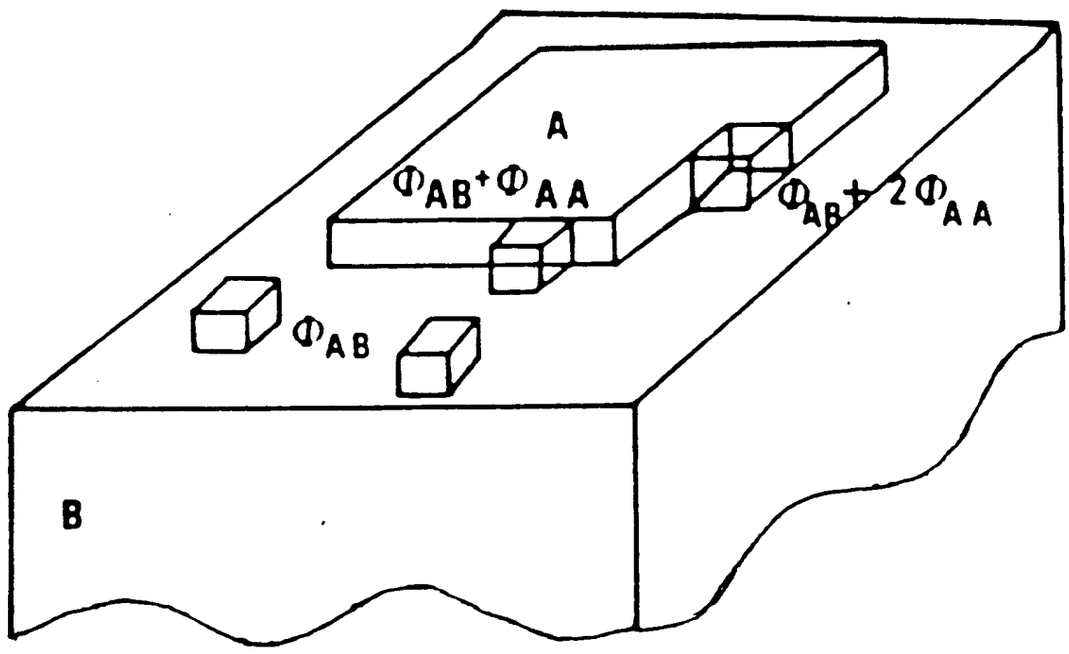



Figura 1.18: Modelo de Kossel de um cristal A crescido sobre um cristal B. As energias de ligação de um átomo aparecem segundo o sítio ocupado em função das energias de interação entre os átomos de A ($\phi_{AA}$) e entre os átomos de A e B ($\phi_{AB}$) [11].

Esse modo de crescimento 2D foi proposto por Burton, Cabrera e Franck no estudo geral do crescimento cristalino. Um átomo que chega a superfície dispõe de muitos sítios de incorporação (figura 1.11) que diferem entre eles pelo número de ligações que eles tem com a rede. Um sítio é mais energeticamente favorável quanto mais fortemente ligado á rede. A energia de migração de um átomo na superfície é função crescente da temperatura do substrato. Desde que esta energia seja suficiente, o átomo incidente pode atingir os sítios de incorporação do tipo 2 e 3 (figura I.11), o crescimento prossegue então por avanço de degrau. No caso contrário, quando a mobilidade é insuficiente, os átomos ficam no sítio 1 e o crescimento prossegue por nucleação 2D.

### 1.3.3 MECANISMO DE INCORPORAÇÃO

*Incorporação dos elementos V (As)*

Os trabalhos concernentes ao processo de incorporação do As foram realizados por Foxon e Joyce [12], pela técnica de espectroscopia de massa sob fluxo modulado.

Os resultados essenciais desses trabalhos são descritos abaixo.

Na ausência de um fluxo de Ga, o coeficiente de incorporação do $As_4$ sobre a superfície de GaAs é nulo. Entretanto as moléculas absorvidas podem viajar pela superfície onde elas tem uma duração de vida mesurável.

Na presençe um fluxo de Ga, $J_{Ga}$, o coeficiente de incorporação de $As_4$ depende da intensidade do $J_{Ga}$, mas será sempre menor do que 0,5, mesmo para $J_{Ga} > J_{As_4}$. No último caso, nós incorporamos mais Ga do que As, isto leva à formação de duas fases. Por outro lado, se $J_{Ga} < J_{As_4}$, um átomo de As é incorporado com cada átomo de Ga fornecido, o que garante o crescimento estequiométrico do GaAs.

Estes resultados explicam a utilização de uma superfície "estabilizada por As" durante o crescimento, quer dizer, com uma taxa grande de recobrimento de As: ela corresponde à necessidade de ter $J_{Ga} < J_{As_4}$ para obter a estequiometria.

Quando $J_{Ga} > J_{As_4}$, a velocidade de desadsorção de $As_4$ é de segunda ordem em relação a sua adsorção, enquanto que para $J_{Ga} < J_{As_4}$, ela é de primeira ordem.

Estes resultados são interpretados pelo processo de adsorção química com dissociação

por pares das moléculas de $As_4$ adsorvidas sobre os átomos de Ga adjacentes (figura 1.19b): para todo par de moléculas de $As_4$ adsorvidas, 4 átomos de As são incorporados e 4 outros desadsorvidos sob forma de $As_4$. Quando a população da superfície de $As_4$ é baixa comparada com o número de sítios de Ga ($J_{Ga} > J_{As_4}$), a reação depende da probabilidade do encontro de duas moléculas de $As_4$, o que conduz a uma cinética de segunda ordem. Ao passo que no caso contrário ($J_{Ga} < J_{As_4}$), é a probabilidade para uma molécula de $As_4$ que chega de encontrar dois sítios de Ga adjacentes não ocupados que regem o mecanismo, e a velocidade de desadsorção torna-se proporcional ao número de moléculas fornecidas.

Para temperaturas de substratos maiores do que 330° C existe uma desadsorção térmica de $As_2$. O $As_2$ se reevapora da superfície à uma velocidade que aumenta quando a temperatura é aumentada. Se queremos manter uma taxa de recobrimento em As da superfície de uma amostra de GaAs aquecida, é necessário fornecer um fluxo suficiente de $As_4$ para a superfície. Na presença de um fluxo de Ga, é a razão $J_{As_4}/J_{Ga}$ que deverá ser escolhida em função da temperatura para garantir a estabilização do As na superfície.

O coeficiente de incorporação do As depende de sua forma molecular ($As_2$-dimérico ou $As_4$-tetramérico), sendo igual a 1 para $As_2$ (figuraI.19a) e 0,5 para $As_4$ (figura I.19b).

*Incorporação dos elementos III (Ga)*

As características de incorporação dos elementos III determinam o modo de crescimento. Eles chegam sob forma monoatômica e formam uma ligação química sobre um sítio aleatório. Muitas etapas cinéticas podem se produzir antes da incorporação, quer dizer, durante a duração do crescimento de uma monocamada. Eles podem se reevaporar (mas nós suporemos condições tais que esse fenômeno seja negligenciável, quer dizer $T_s <$ 650° C), ou eles podem migrar até um sítio preferencial (borda do degrau). Neste último caso, eles satisfarão o maior número de ligações do que sobre uma superfície livre e são incorporados.

O fenômeno cinético fundamental é então a difusão na superfície dos átomos de Ga. Nagata e Tanaka [13] encontraram um comprimento médio de difusão menor do que 200Å,

enquanto Neave *et al.* [14] mediram 72 Å à 580° C e 400 Å à 650° C.

Um estudo da influência dos parâmetros de crescimento (temperatura, fluxo dos elementos III e V) sobre a incorporação dos elementos III (Ga, Al e In) foi objeto da tese de doutorado de Françoise Turco, desenvolvida no LPSES [15].

### 1.3.4 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO DE $In_xGa_{1-x}As$/-GaAs

$In_xGa_{1-x}As$ é uma liga III-III-V, i.é., as posições atômicas da rede III são ocupadas por um átomo de Ga ou por um átomo de In. As estruturas cristalográficas do volume e da superfície são as mesmas que àquelas do GaAs. Entretanto, Mikkelsen e Boyce [16] mostraram por EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) sobre camadas espessas de $In_xGa_{1-x}As$ que a rede III é bem próxima de uma rede cúbica de face centrada. Por outro lado, a sub rede V é mais distorcida com a existência de duas distâncias As-As.

Podemos notar que os tamanhos dos átomos de In e Ga são muito diferentes e o mesmo ocorre para suas energias de coesão sendo 1,63 eV para o GaAs e 1,55 eV para o InAs.

As condições de crescimento do $In_xGa_{1-x}As$/GaAs são diferentes daquelas utilizadas para o crescimento de, por exemplo, GaAs/GaAs ou $In_{0,53}Ga_{0,47}As$/InP, onde existe o casamento de parâmetro de rede. Se conservássemos as mesmas condições de crescimento (temperatura do substrato e fluxo dos elementos) usuais desses dois sistemas para o crescimento de $In_xGa_{1-x}As$/GaAs, a presença do In cuja ligação com o As é mais fraca do que aquela do Ga com o As, levaria a uma grande reevaporação de As e por consequência um enrequecimento da superfície em átomos III (Ga, In). Assim, o crescimento de $In_xGa_{1-x}As$/GaAs pede uma pressão mais forte de As e temperatura de crescimento mais baixa do que àquelas utilizadas para o crescimento de GaAs/GaAs ou de $In_{0,53}Ga_{0,47}As$/InP.

A composição da liga é simplesmente determinada pela razão dos fluxos dos elementos III, à condição de que a temperatura seja inferior à temperatura limite de reevaporação do elemento mais volátil, a saber o In. Joyce [17] calculou teoricamente que o In começa a evaporar da superfície do substrato acima de 550° C para os materiais InAs e InGaAs. Este valor é altamente dependente da pressão de As utilizada, e para as condições por nós usadas ($P_{As_4} = 6{,}0.10^{-6}$ Torr) o valor da temperatura do substrato encontrada foi de

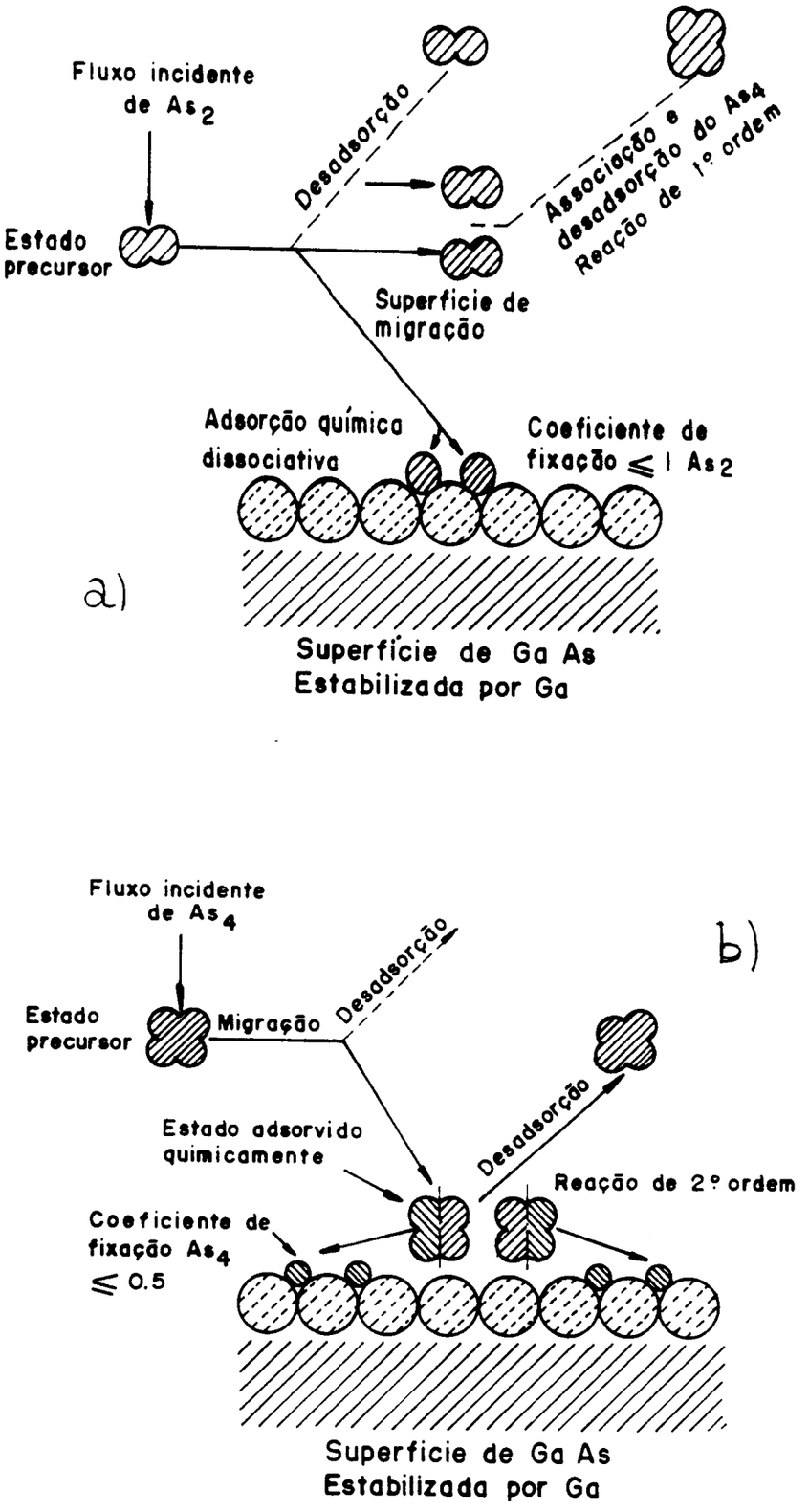



Figura 1.19: Modelo esquemático da interação do fluxo de As com a superfície terminada por um plano de Ga. **a)** caso do $As_2$ (coeficiente de incorporação igual a 1); **b)** caso do $As_4$ (coeficiente de incorporação igual a 0,5) [12].

540°C, como mostrado no ítem 1.2.5.

# Capítulo 2

# EPITAXIA DE MATERIAIS COM DESACORDO DE PARÂMETRO DE REDE. APLICAÇÃO AO $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.

## 2.1 INTRODUÇÃO

Dizemos que um corpo está em um estado tensionado quando ele é submetido à ação de forças exteriores, ou quando um dos seus elementos exerce uma força sobre os elementos vizinhos. Quando crescemos um material que possui parâmetro de rede diferente daquele do substrato, estamos fazendo um crescimento tensionado. Esse crescimento pode ser tensionado uniaxial ou biaxial. Ele é uniaxial quando não existe a pressão hidrostática, somente existe uma força uniaxial. O sistema tensionado tanto pode estar sendo comprimido como estirado, dependendo da direção das forças que atuam sobre ele. Na figura 2.1 é mostrado como exemplo um sistema tensionado biaxialmente, tanto no estado de compressão como no estado de estiramento.

Quando o parâmetro de rede do material crescido for maior do que àquele do substrato, o material crescido estará em compressão em relação ao substrato, caso contrário, se o parâmetro de rede do material depositado for menor do que o do substrato ele estará em estiramento. A figura 2.2 mostra que o parâmetro de rede do $In_xGa_{1-x}As$ aumenta linearmente com x (lei de Vegard - $a(In_xGa_{1-x}As) = (1\text{-}x)a(GaAs) + (x)\ a(InAs)$).

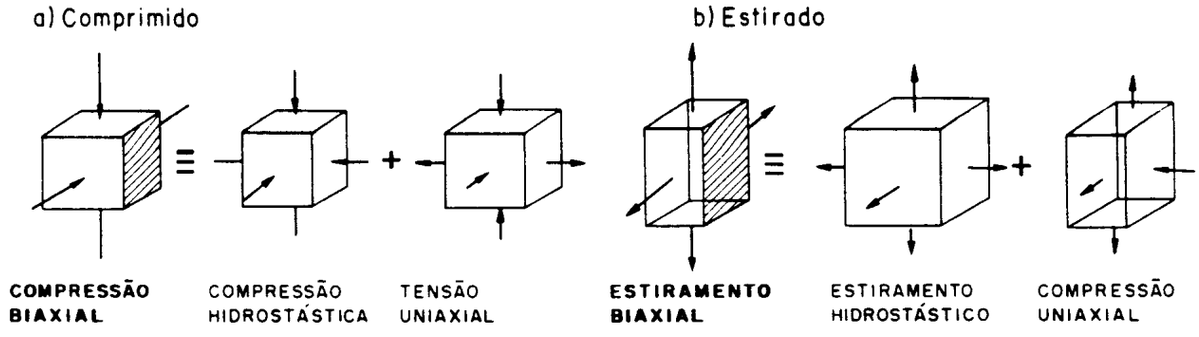



Figura 2.1: Sistema no estado tensionado biaxial **a)** comprimido e **b)** estirado.

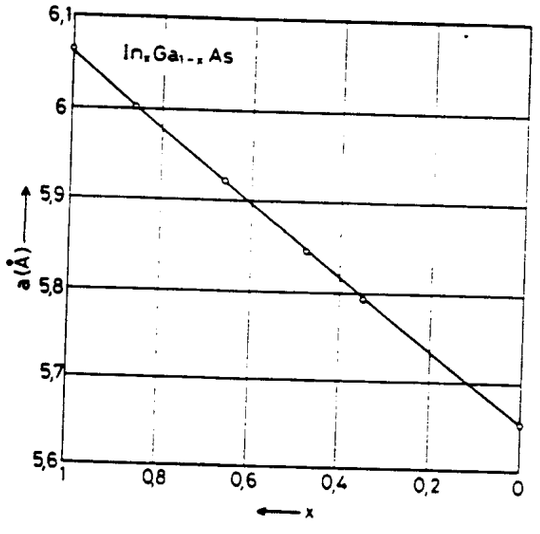



Figura 2.2: Parâmetro de rede do $In_xGa_{1-x}As$ em função de x [23].

A saber, o parâmetro de rede do GaAs é 5,6535 Åe do InAs é 6,0584 Å, determinados à temperatura ambiente. A adaptação do parâmetro de rede do $In_xGa_{1-x}As$ àquele do GaAs no plano de crescimento (001), plano x,y, resulta em uma deformação elástica tetragonal da rede, o que leva a uma compressão biaxial.

## 2.2 DEFORMAÇÃO TETRAGONAL

A figura 2.3 mostra um esquema da deformação tetragonal sofrida pela camada de $In_xGa_{1-x}As$ após o crescimento tensionado sobre GaAs. Seu estado de deformação é caracterizado por:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_r = \frac{(a_1 - a_2)}{a_2} \tag{11}$$

onde $\varepsilon_{xx(yy)}$ é a deformação na direção x(y), $\varepsilon_r$ é a deformação radial no plano x,y e $a_{1(2)}$ é o parâmetro de rede do GaAs ($In_xGa_{1-x}As$) não tensionado.

O cálculo completo da deformação é baseado na teoria da elasticidade. Em um cristal cúbico, as tensões $\sigma_{ij}$ são ligadas às deformações $\varepsilon_{ij}$ pelo seguinte tensor:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yz} \end{pmatrix}$$

onde os $C_{ij}$ são os módulos de elasticidade.

No caso do $In_xGa_{1-x}As$/GaAs (compressão biaxial) $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} = \sigma_{zz} = 0$ , $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_r$ e $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_r = (a_1\text{-}a_2)/a_2$. Da equação $\sigma_{zz} = 0$, deduzimos que:

$$\varepsilon_{zz} = -(\frac{2C_{12}}{C_{11}})\,\varepsilon_r \tag{13}$$

além disso o parâmetro de rede do $In_xGa_{1-x}As$ na direção z elasticamente deformado é:

Tabela 2.1: Valores para os $C_{ij}$

| | $C_{11}(10^{10}Pa)$ | $C_{12}(10^{10}Pa)$ |
|---|---|---|
| GaAs | 11,88 | 5,37 |
| InAs | 8,33 | 4,53 |
| $In_{0,15}Ga_{0,85}As$ | 11,35 | 5,24 |

$$a_{2z} = a_1 + (1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}})\Delta ax \tag{14}$$

onde $\Delta a$ = 0,405Åé a diferença do parâmetro de rede entre o InAs e o GaAs.

Como um exemplo, calculamos $a_{2z}$ para x = 15% ($\varepsilon_r$ = 1%). $C_{11}$ e $C_{12}$ são calculados para esta composição por interpolação linear entre os valores de GaAs e InAs medidos por Hornstra e Bartels [22], que são mostrados na tabela 2.1 acima.

Deduzimos então, que para x = 15% onde $\varepsilon_r$ = 1% e $a_{2z}$ = 5,7701Å, que $a_2$ = 5,7140Å, ou seja, um aumento de 2% do parâmetro de rede do $In_xGa_{1-x}As$ na direção z aparece quando este é tensionado. Para dar uma idéia da importância dessa deformação, seu valor corresponde à uma pressão equivalente a 12kbar aproximadamente.

## 2.3 ENERGIA ARMAZENADA

O processo de deformação leva ao armazenamento de energia elástica no filme crescido. A quantidade de energia elástica armazenada corresponde ao trabalho das forças que deveria ser aplicado sobre o material não tensionado para levá-lo ao seu estado final deformado. A energia elástica armazenada por unidade de volume tem como expressão [23,24]:

$$\frac{dE}{dV} = C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{12}^2}{C_{11}}\varepsilon_r^2 = 2G\frac{1-\nu}{1+\nu}\varepsilon_r^2 \tag{15}$$

onde $\nu$ é o coeficiente de Poisson e G é o módulo de cisalhamento.

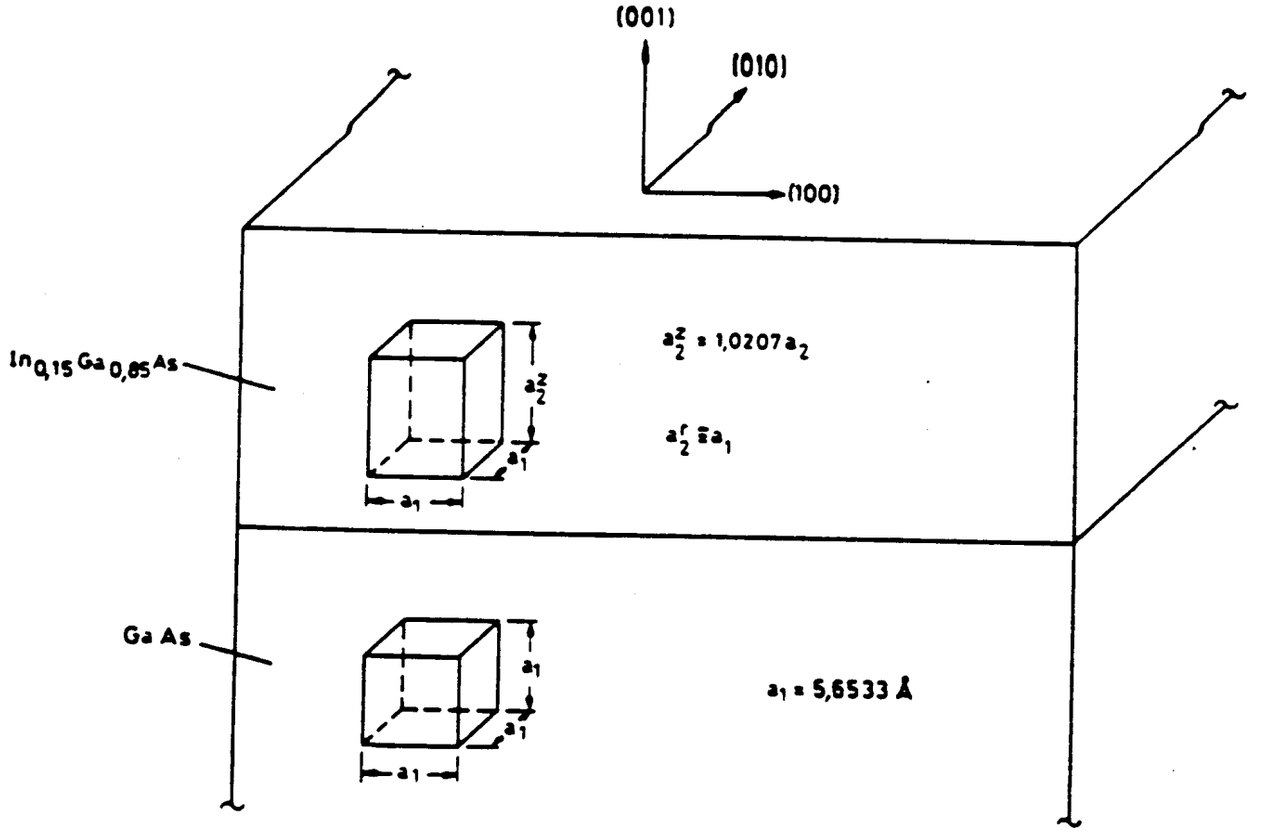



Figura 2.3: Esquema da deformação tetragonal da camada de $In_{0,15}Ga_{0,85}As$ tensionada sobre GaAs [23].

A energia armazenada por unidade de área será então:

$$\frac{dE}{dS} = C_{11} + C_{12} - 2\frac{C_{12}^2}{C_{11}}\varepsilon_{\nu}^2 h \qquad (16)$$

onde h é a espessura do filme crescido.

Se levarmos em conta a lei de Vegard e a pouca variação de $C_{11}$ e $C_{12}$ esta espessura variará principalmente com o quadrado da composição de In.

## 2.4 ESPESSURA CRÍTICA

A energia elástica da interface entre diferentes materiais relaxados depende do descasamento de parâmetros de suas redes. Durante o crescimento heteroepitaxial, se o descasamento de parâmetros entre o substrato e a camada crescida é pequeno, as primeiras camadas atômicas depositadas serão tensionadas elasticamente e casarão exatamente com a rede do substrato e uma interface dita coerente será formada. Contudo, à medida que a espessura das camadas depositadas forem aumentando, a energia elástica na interface devido à tensão aumentará. Para camadas com espessuras maiores do que a espessura crítica ($h_c$) a energia elástica devida à tensão se tornará grande o suficiente (energia elástica não pode mais ser armazenada) e a interface relaxará por meio da nucleação de dislocações energéticamente favoráveis.

A figura 2.4 mostra as redes dos materiais $In_xGa_{1-x}As$ e GaAs em diferentes situações: a) materiais relaxados (não tensionados); b) quando a espessura do $In_xGa_{1-x}As$ depositado é inferior à espessura crítica, o material é perfeitamente tensionado; c) se essa espessura é superior à espessura crítica, haverá a criação de dislocações na interface entre os dois materiais para liberar a energia elástica armazenada e o material é dito parcialmente relaxado. A relaxação total acontecerá quando o parâmetro de rede do material que se está crescendo tornar-se igual àquele do mesmo material relaxado. A existência da espessura crítica foi primeiro considerada por Franck e Van der Merwe [25] e mais tarde por outros autores incluindo Mathews e Blakeslee [26] e People e Bean [27]. Franck e Van der Merwe determinaram a espessura crítica comparando a densidade de energia elástiça por unidade de superfície e a energia de uma rede de dislocações na interface entre a camada

crescida e o substrato. Na espessura crítica, essas duas energias serão iguais. A espessura crítica nesse modelo é dada por:

$$h_c = \frac{1}{8\pi^2}\left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)\frac{a_o}{\varepsilon_r} \tag{17}$$

onde $a_o$ é o parâmetro de rede do substrato.

Contudo este modelo conduz à espessuras críticas menores do que àquelas observadas experimentalmente [29-31].

Mathews e Blakeslee [26], estudando a epitaxia do Ge sobre GaAs, desenvolveram um modelo onde eles consideram que as dislocações da interface são formadas a partir daquelas já existentes no substrato (figura 2.5). O raciocínio deles é baseado sobre o equilíbrio mecânico de uma linha de dislocações submetidas à força $F_\varepsilon$ devido ao campo de força do material deformado à qual ele opõe sua linha de tensão $F_t$. A espessura crítica é alcançada quando $F_\varepsilon$ torna-se igual à $F_t$. Teremos então:

$$h_c = \frac{b}{\varepsilon_r 4\pi(1+\nu)}\, Log\left(\frac{h_c}{b}+1\right) \tag{18}$$

onde b = $a$ /2 é o módulo do vetor de Burgers da dislocação e $a$ é o parâmetro de rede da camada crescida.

Essa fórmula dá valores de $h_c$ superiores àqueles calculados por Van der Merwe e está em bom acordo com alguns resultados experimentais [29-31].

Seguindo seus estudos sobre a epitaxia de $Ge_xSi_{1-x}$ sobre Si, People e Bean propuseram um novo cálculo da espessura crítica. Esse cálculo considera a formação de dislocações na interface mesmo na ausência de dislocações no substrato. Eles chegaram a uma espessura crítica dada por:

$$h_c = \frac{b^2}{16\pi^2 a\varepsilon_r^2}\left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) Log\left(\frac{h_c}{b}\right) \tag{19}$$

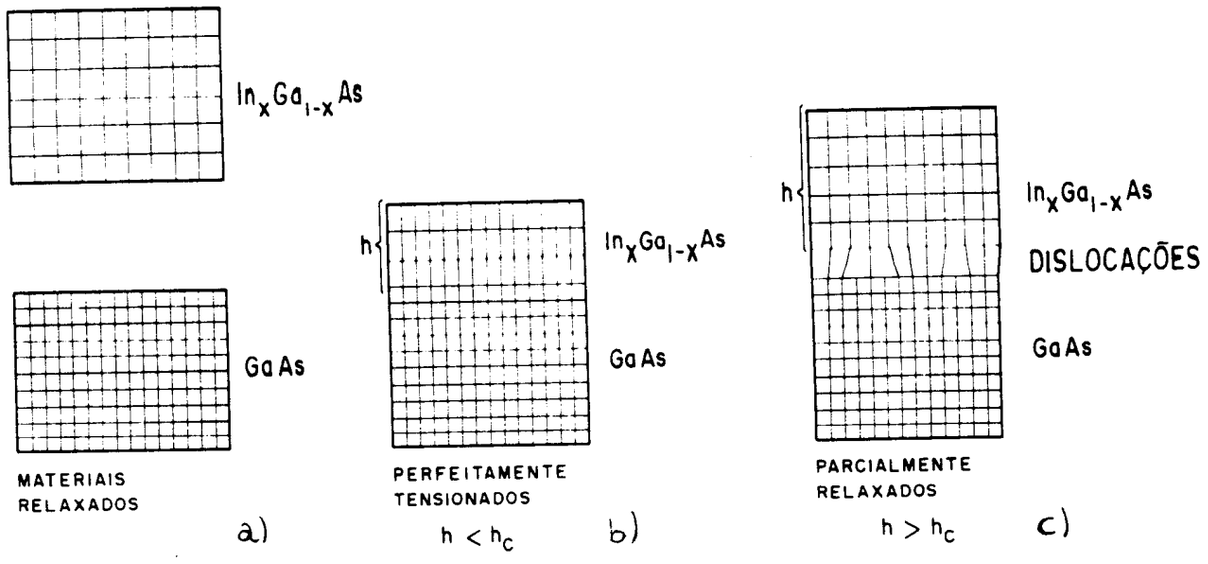



Figura 2.4: **a)** materiais relaxados; **b)** perfeitamente tensionados; **c)** parcialmente relaxados.

Os modelos de Mathews e Blakeslee e People e Bean conduzem a valores de $h_c$ consistentes com dados experimentais para $\varepsilon_r > 1\%$. Para $\varepsilon_r < 1\%$ a teoria de People e Bean superestima o valor de $h_c$, enquanto que a $h_c$ é maior do que àquela predita por Mathews. Do ponto de vista prático, as teorias de Mathews e People são suficientes para predições qualitativas pré-experimentais.

Entretanto, P.L.Gourley *et al*[38] mostraram que usando-se diferentes técnicas para caracterização da espessura crítica, chega-se a resultados bastante distintos. Eles mostraram que a sensibilidade das medidas realizadas por RX, fotoluminescência, TEM e RHEED, diferem entre si. Por exemplo, RX e PL não são suficientemente sensiveis a baixas densidades de dislocações na interface, mascarando assim a verdadeira $h_c$. Os valores de $h_c$ encontrados por RX e PL estão em bom acordo com a teoria de People e Bean, enquanto que medidas de $h_c$ realizadas por TEM e RHEED concordam com a teoria de Mathews e Blakeslee.

A figura 2.6 mostra o comportamento de cada modelo descrito acima para a $h_c$ calculada para o $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ e alguns resultados experimentais, dentre os quais os resultados por nós obtidos com o RHEED que serão mostrados no capítulo 3.



SERVIÇO DE BIBLIOTECA - IFUSP

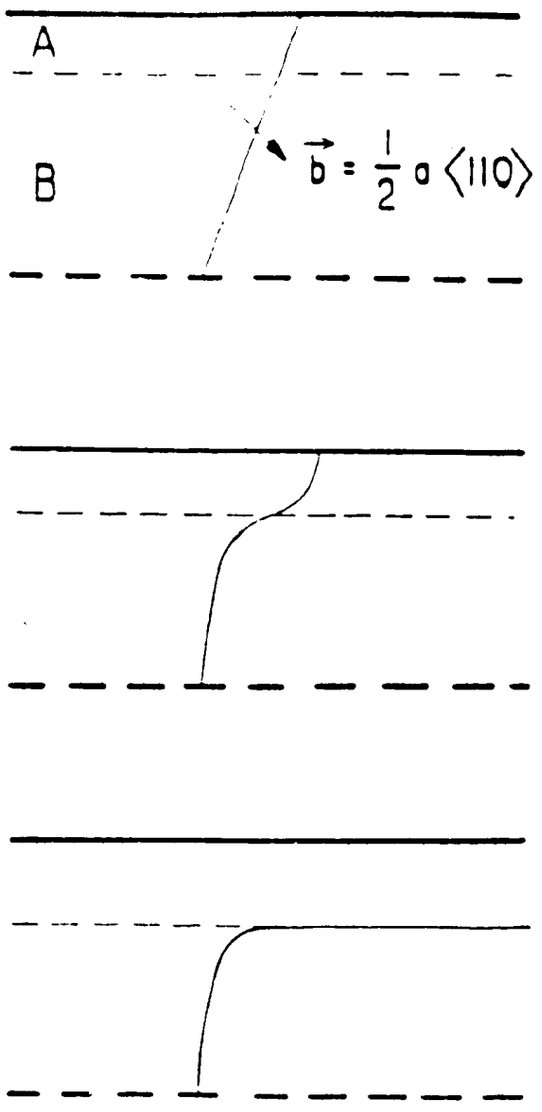



Figura 2.5: Representação esquemática da formação de uma dislocação de interface pela inclinação de uma dislocação já existente [24].

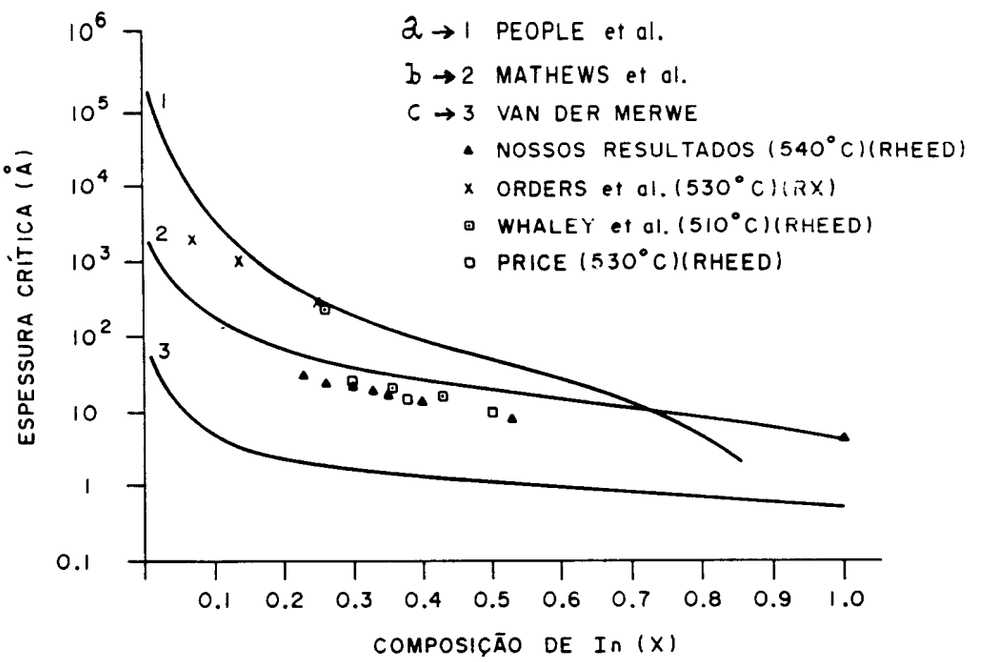



Figura 2.6: Espessura crítica em função da composição de In, calculados pelas teorias de **a)** Franck e Van der Merwe; **b)** Mathews e Blakeslee e **c)** People e Bean. Alguns resultados experimentais são mostrados para comparação.

## 2.5 $h_c$ COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CRESCIMENTO

Os modelos teóricos citados acima não mostram nenhuma dependência da espessura crítica em função da temperatura de crescimento; contudo,essa dependência tem sido observada experimentalmente e alguns modelos apareceram recentemente para tentar explicá-la. Os dois modelos mais aceitos atualmente são os de Dobson e Tsao [32] e de G.L.Price [33] e serão descritos abaixo.

A influência da temperatura de crescimento descreve essencialmente a metaestabilidade das estruturas com camadas tensionadas, as quais podem ser crescidas em temperaturas relativamente baixas, de forma que a relaxação da tensão é limitada pela barreira de ativação para nucleação e propagação das dislocações.

O modelo de Dobson e Tsao descreve a relaxação como uma função do tempo $\gamma(t) = [a(t)\text{-}a_o]$, onde $a(t)$ e $a_o$ são os parâmetros de rede relaxados e não relaxados, que implica:

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = C\,[f_o - \gamma(t) - r(h)]^2\,[\gamma(t) + \gamma_o] \tag{20}$$

onde $f_o$ é a diferença relativa dos parâmetros de rede relaxados do filme, r(h) é uma tensão crítica que é função da espessura do filme (encontrado a partir do modelo teórico de Mathews e Blakeslee [26]), C é o coeficiente de relaxação e $\gamma_o$ representa a relaxação inicial. Na forma proposta por Dobson e Tsao, o coeficiente de relaxação C, depende da temperatura de crescimento, de acordo com a expressão exp(-U/kT) onde U é a energia de ativação para a dislocação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura de crescimento. Esse modelo está em bom acordo com os resultados experimentais de Whaley e Cohen [31]. A dependência na temperatura esta correta, contudo a dependência da relaxação com o tempo desvia abruptamente para condições de não crescimento como mostrado por Whaley e Cohen na figura 2.7. O modelo de Price é baseado na teoria de Mathews [24] do equilíbrio das forças que tem a forma:

$$F_\varepsilon - F_l - F_s = 0 \tag{21}$$

onde $F_\varepsilon = B\ h\ f \cos\theta$ é a força que tende a mover as dislocações, b é o vetor de Burgers da dislocação, B uma constante dependente das constantes elásticas $C_{ij}$ [22], f é o descasamento de parâmetros de rede e $\theta$ é o ângulo entre a direção de deslize (glide) e a direção na interface que é perpendicular a linha de intersecção do plano de deslize e a interface. $F_l = D\,b(1 - \nu \cos\alpha)[\ln(h/b) + 1]$ é a força devido a linha de tensão da dislocação onde $D = G_o G_s/(G_o+G_s)$ e $G_o$ e $G_s$ são os módulos de cisalhamento dos dois materiais envolvidos, $\nu$ é o coeficiente de Poisson e $\alpha$ é o ângulo entre a dislocação e seu vetor de Burgers. $F_s = \Gamma_o\, b \,\mathrm{sen}\alpha$ é a força na superfície criada pela migração das dislocações onde $\Gamma o$ é a energia da superfície (parâmetro ajustável e determinado experimentalmente [35]).

Price adicionou uma outra força a essa teoria, chamada força friccional que tem uma dependência na temperatura de crescimento da forma $A\,h \exp(U/kT)$ onde A é uma constante, h é a espessura e U é da ordem da energia de Peirls para semicondutores (da ordem de alguns eV). A forma original dessa força foi dada por Mathews como sendo $F_f = (h\,v\,kT/\cos\Phi\, b\, D_o) \exp(U/kT)$ onde v é a velocidade das dislocações e $D_o \exp(U/kT)$ é o coeficiente de difusão. A forma utilizada por Price despreza a dependência na velocidade das dislocações, pois o seu modelo sendo válido somente na região de grandes descasamentos de parâmetros (maiores do que 2%, ou seja x(In)> 0,28), onde a espessura crítica é de poucas monocamadas ( da ordem de dez), a velocidade deve ser quase constante para todas as composições acima desse valor. O modelo de Mathews acrescido da força $F_f$ torna-se então:

$$F_\varepsilon - F_l + F_s - F_f = 0 \qquad (22)$$

O maior efeito desse modelo é predizer um rápido aumento da espessura crítica para o infinito quando a temperatura de crescimento é suficientemente baixa para ativar o movimento das dislocações (figura 2.8). Veremos mais adiante que os resultados experimentais apresentados no próximo capítulo e os resultados obtidos por Whaley e Cohen [31] estão em bom acordo com esse modelo.

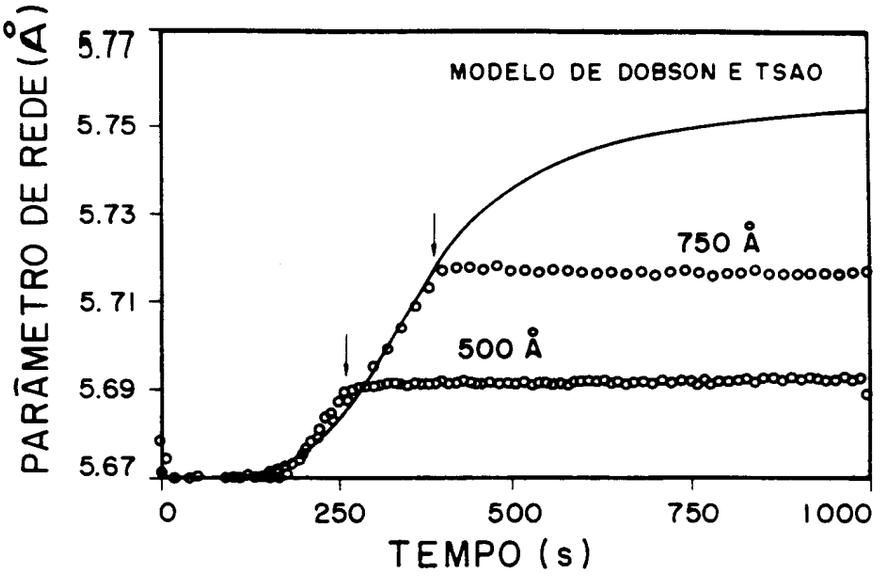



Figura 2.7: Medida do parâmetro de rede de dois filmes de $In_xGa_{1-x}As$, com x = 0,26 crescido à $T_s = 450^o$ C. O crescimento é interrompido depois da deposição de 500 e 750 Å. A curva sólida é o ajuste feito pelo modelo de Dobson e Tsao para o filme de 750 Å. As setas mostram o ponto onde o crescimento foi interrompido [31].

## 2.6 RAIO DE CURVATURA

A energia elástica armazenada leva a uma curvatura da amostra. Reinhart e Logan [34] calcularam o raio de curvatura de uma amostra elasticamente deformada. No caso de um substrato muito mais espesso do que a camada crescida, o resultado torna-se:

$$R = \frac{1}{6}\left(\frac{a}{a - a_o}\right)\frac{L_s^2}{l} \tag{23}$$

onde $a_o$ é o parâmetro de rede do substrato, $a$ é o parâmetro de rede da camada crescida, $L_s$ é a espessura do substrato e l é a espessura da camada.

Como um exemplo, a espessura crítica de uma camada de $In_{0,15}Ga_{0,85}As$ crescida sobre GaAs, calculada a partir da fórmula de People e Bean é de aproximadamente 1000Å. O raio de curvatura de tal camada pode ser calculado, por exemplo, para uma espessura do substrato de 350 $\mu$m. Para x = 0,15, temos $(a\text{-}a_o)/a = 1\%$. Então, o raio de curvatura será igual a 32 metros, o que nos dá uma curvatura muito aberta na escala das dimensões do substrato (alguns centímetros). No presente trabalho, portanto, como usaremos substratos pequenos (alguns centímetros) o raio de curvatura não será importante.

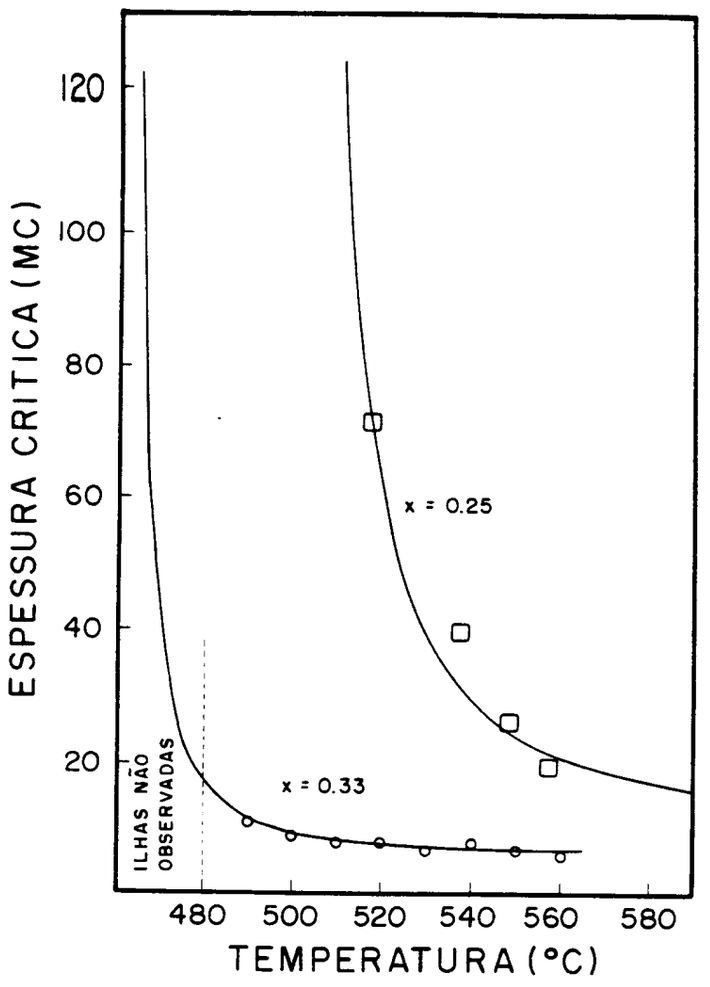



Figura 2.8: Comparação da $h_c$ da eq. 22 com alguns resultados experimentais. Os pontos são dados da ref.[31] para x=0,33 e os quadrados da ref.[57] para x=0,25. As curvas sólidas são dadas pela eq. 22 com U=1,0 e 2,3 eV para x=0,25 e x=0,33 respectivamente.

# Capítulo 3

# ESTUDO EXPERIMENTAL DO CRESCIMENTO DE $In_xGa_{1-x}As$/ GaAs.

*PARTE A : TRANSIÇÃO 2D - 3D E ESPESSURA CRÍTICA.*

## 3.1 INTRODUÇÃO

No capítulo 1, ítem 1.2.5, mostramos como fazer a calibração das células de efusão, e como determinar o coeficiente de incorporação do material que se quer crescer. Como vimos, para o In a temperatura de crescimento não pode ser superior a 540° C quando a pressão de As for da ordem de $10^{-6}$ Torr. Tomaremos esta condição como sendo a condição ótima de crescimento para o $In_xGa_{1-x}As$, uma vez que ela se ajusta razoavelmente às condições de crescimento do GaAs ($T_s$=580° C e $P_{As_4}=10^{-7}$ Torr) e menos bem, mas ainda de maneira aceitável, com o crescimento de AlGaAs. Esses materiais serão usados como barreiras para os poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As$ e por isso é importante que tenham condições de crescimento mais ou menos compátiveis com o material do poço.

Neste capítulo mostraremos os resultados obtidos através da análise da relação da espessura crítica e da espessura para a transição 2D-3D e de seus comportamentos como função da composição do In e da temperatura de crescimento.

O crescimento de $In_xGa_{1-x}As$ sobre GaAs foi realizado no sistema Riber 1001, já descrito no capítulo 1. Este sistema possui um canhão de elétrons (RHEED) até 30keV, que foi utilizado para realizar todas as determinacões *"in situ"*, tais como velocidade de

crescimento, coeficiente de incorporação, espessura crítica e espessura para a transição 2D -3D.

## 3.2 PREPARAÇÃO PARA O CRESCIMENTO

As camadas de $In_xGa_{1-x}As$ foram crescidas sobre substratos de GaAs (100) dopados tipo n (Si). Estes substratos foram limpos utilizando-se um procedimento conhecido, a saber, desengraxamento com tricloroetileno e metanol em ebulição e ataque químico com a mistura de $H_2SO_4$:$H_2O_2$:$H_2O$ na proporção 5:1:1. Antes do crescimento, os óxidos de As e Ga foram desadsorvidos termicamente sob um fluxo de $As_4$ . O óxido de As é desadsorvido a temperaturas superiores a 330° C. A temperatura de desadsorção do óxido de Ga é de 580° C e é utilizada como referência para a calibração do pirômetro ótico que faz a leitura da temperatura do substrato. Quando se atinge a temperatura de desoxidação do Ga, uma mudança repentina no diagrama do RHEED é observada. O diagrama que antes mostrava uma luminosidade intensa de fundo, sem qualquer região de maior intensidade luminosa, agora transforma-se em pontos muito brilhantes. Quando todo o óxido é eliminado, o diagrama do RHEED é geralmente constituído de pontos mais ou menos alongados. Isto é devido a rugosidade da superfície do substrato em uma escala microscópica. Essa rugosidade pode ser eliminada com a deposição de algumas monocamadas de GaAs. O diagrama do RHEED transforma-se então em raias (linhas) que são características de um crescimento bidimensional (camada por camada) como já explicado no capítulo 1. Depois da desoxidação do substrato, pode-se iniciar o crescimento propriamente dito e determinar-se as taxas de crescimento e composição de In. Uma camada "buffer" (tampão) de GaAs de aproximadamente 0,3$\mu$m é crescida antes e depois de cada deposição de $In_xGa_{1-x}As$. Ela serve para minimizar os efeitos da tensão e de uma possível rugosidade que pode existir quando crescimentos de materiais com grandes desacordos de parâmetros de rede é realizado. Para realizar mais rapidamente este tipo de alisamento da superfície, costuma-se usar o seguinte procedimento: eleva-se a temperatura do substrato muito acima de 540° C (temperatura máxima de crescimento das camadas de $In_xGa_{1-x}As$) o que provoca uma desadsorção do In, livrando-se assim a superfície desse material e consequentemente de possíveis tensões e rugosidades.

A passagem da temperatura de crescimento do GaAs (580° C) para a temperatura de crescimento do $In_xGa_{1-x}As$ (540° C) é realizada com uma interrupção do crescimento. Essa interrupção varia de acordo com a estrutura que se está crescendo, e é deduzida do tempo de recuperação da intensidade do feixe especular (é o tempo que a intensidade do feixe especular leva para atingir o valor máximo que tinha antes do crescimento ser começado).

## 3.3 TRANSIÇÃO 2D - 3D E ESPESSURA CRÍTICA

Transição 2D - 3D é a passagem do modo de crescimento bidimensional (padrão de linhas no diagrama do RHEED) para o crescimento tridimensional (padrão de pontos). Essa transição causa uma queda (aumento) na intensidade do feixe especular (ponto de Bragg).

A espessura crítica, definida no capítulo 2, é a espessura máxima que um filme pode ser crescido sobre um substrato com desacordo de parâmetro de rede, antes da formação das dislocações na interface entre eles para liberação da energia armazenada devido à tensão. A espessura crítica pode ser determinada pelo RHEED, registrando-se a mudança no parâmetro de rede do filme crescido (as distâncias entre as linhas de difração do volume, são inversamente proporcionais ao parâmetro de rede, como mostrado no capítulo 1). Quando a distância entre as linhas muda, o parâmetro de rede também muda. Essa mudança de parâmetro de rede está diretamente associada a relaxação da rede, que ocorre através da formação de dislocações.

Uma certa controvérsia gira em torno dessas duas definições: a espessura determinada pela transição 2D - 3D é igual ou não à espessura crítica? Nakao *et al.* [30] e Whaley e Cohen [31] reportaram que a transição 2D - 3D ocorre simultâneamente à mudança no prâmetro de rede, i.é. na espessura que corresponde à espessura crítica. Por outro lado, Price [35] encontrou que a mudança no parâmetro de rede ocorre antes da transição 2D - 3D. Elman *et al.* [36] mostraram que a espessura para a transição 2D - 3D é a mesma que a espessura crítica determinada através das propriedades de fotoluminescência de poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.

Nós investigamos a transição 2D - 3D durante o crescimento de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ e a comparamos com resultados previamente reportados [31,35] da espessura crítica. Esta

transição de modo de crescimento foi estudada como função da composição do In e da temperatura do substrato ($T_s$). Este estudo foi realizado com o intuito de desfazer a controvérsia que ainda existia entre a transição 2D - 3D e a espessura crítica. Esta controvérsia fica esclarecida no final do presente capítulo a partir dos resultados por nós obtidos.

### 3.3.1 COMPORTAMENTO DAS INTENSIDADES DE OSCILAÇÃO DO RHEED DURANTE O CRESCIMENTO DE $In_xGa_{1-x}As/GaAs$

As medidas foram realizadas utilizando-se um canhão de elétrons (RHEED) de 20keV com um feixe de elétrons incidente ao longo do azimute [110] e com um ângulo de incidência de 1°. Com a utilização de uma câmera de vídeo toda a experiência é registrada, o que nos permitiu refazer as medidas sobre diferentes lugares do diagrama de difração (no nosso caso, registrar as intensidades de oscilação sobre o feixe especular e sobre uma posição de Bragg). A figura 3.1 mostra um esquema do diagrama do RHEED que aparece quando $In_xGa_{1-x}As$ é crescido sobre GaAs, e a transição 2D - 3D ocorre (a figura mostra a evolução do diagrama para diferentes composições de In). As zonas contornadas em traço contínuo e tracejado, respectivamente, mostram as regiões de medida sobre o feixe especular (crescimento 2D) e sobre o ponto de Bragg (crescimento 3D). O comportamento do feixe especular e do ponto de Bragg são complementares, i.é., quando a intensidade do feixe especular diminui a intensidade do ponto de Bragg aumenta e vice-versa. Baseado nesse comportamento, podemos deduzir que existe uma ligação entre a transição 2D - 3D e a espessura crítica. As medidas realizadas sobre o ponto de Bragg são medidas inéditas.

A figura 3.2 mostra a dependência típica das intensidades do feixe especular (a) e do ponto de Bragg na posição 006 (b) durante o crescimento de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. Quando a transição do modo de crescimento 2D - 3D ocorre, uma diminuição da intensidade é observada no feixe especular (e um aumento da intensidade é observado no ponto de Bragg). Isso é uma consequência direta do aumento da rugosidade da superfície associada com a formação de ilhas tridimensionais.

Na realidade, os detalhes das variações de intensidade dependem fortemente do grau de tensão. Como pode ser visto na figura 3.2a, para camadas de $In_xGa_{1-x}As$ altamente

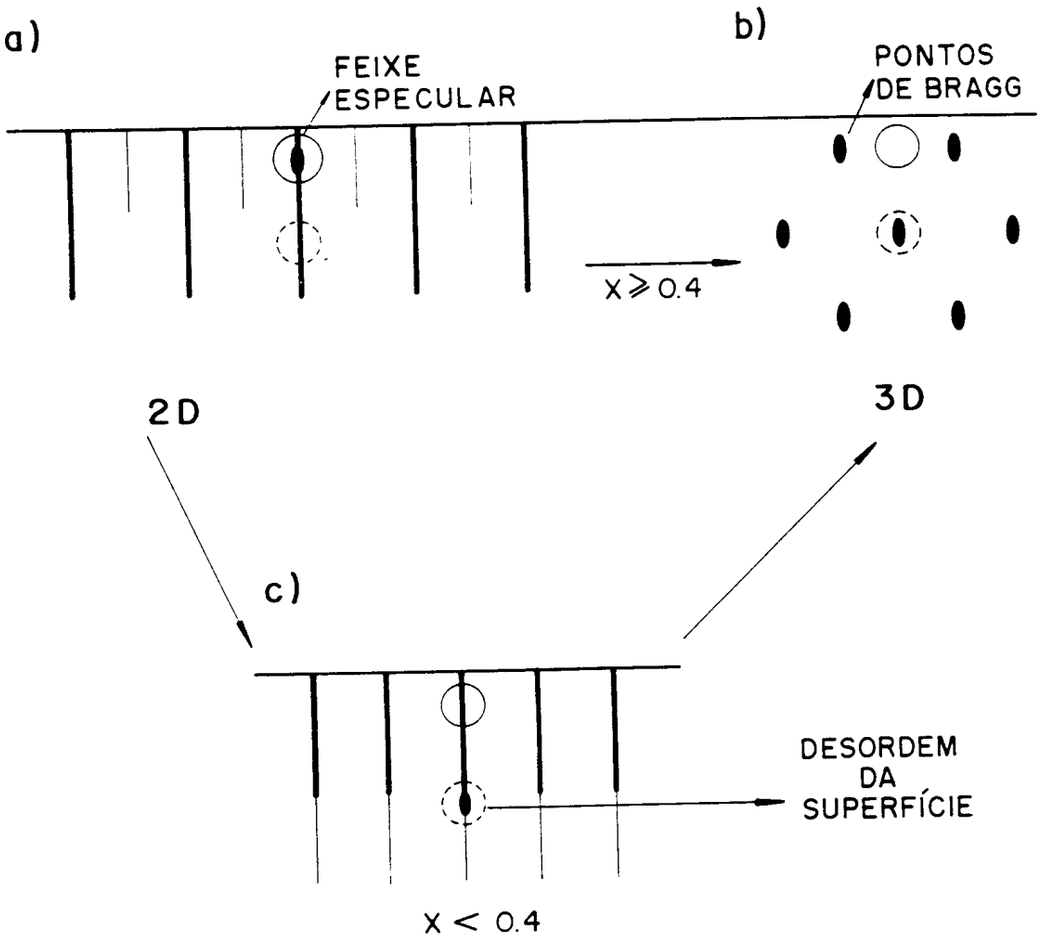



Figura 3.1: Esquema do diagrama do RHEED para o **a)** crescimento bidimensional (padrão de linhas); **b)** crescimento tridimensional (padrão de pontos) e **c)** diagrama intermediário mostrando os efeitos de desordem de superfície.

tensionadas (x=0,4), uma drástica variação na intensidade ocorre para ambos (feixe especular e ponto de Bragg), indicando a transição 2D - 3D. Quando a tensão é menor (figura 3.2b), a intensidade do ponto de Bragg começa a aumentar lentamente para espessuras significativamente menores do que aquelas correspondentes à transição 2D - 3D ($h_t$), as quais ainda estão correlacionadas com a queda de intensidade do feixe especular. Este aumento da intensidade observado sobre o ponto de Bragg é devido a um alargamento e alongamento da linha de difração onde se encontra o feixe especular até onde o ponto de Bragg (006) aparece. Este alargamento da linha está relacionado à desordem da superfície, como já explicado no capítulo 1. Daqui para frente, chamaremos o ponto onde a intensidade do ponto de Bragg começa a aumentar de *limite de desordem* ($h_d$). Esta espessura de desordem corresponde ao início da relaxação da tensão na camada de $In_xGa_{1-x}As$. O aumento da espessura da camada depositada conduz à transição 2D - 3D e a um rápido aumento da intensidade do ponto de Bragg que é observado (figura 3.2b), como no caso onde a composição do In é grande (figura 3.2a). Quando as medidas são realizadas sobre o feixe especular, o efeito de desordem não é detectado, já que um aumento significante da intensidade ocorre somente para a transição 2D - 3D (figura 3.2b).

### 3.3.2 $h_t$ e $h_d$ COMO FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE In

A espessura para a transição do modo de crescimento 2D - 3D ($h_t$) e a espessura determinada pelo limite de desordem ($h_d$) foram obtidas observando-se as variações de intensidade do RHEED para o crescimento de $In_xGa_{1-x}As$ sobre GaAs na temperatura de substrato de 520° C e com a composição do In (x) variando de 0,23 a 1,0. O primeiro ponto importante a ser notado é que a transição 2D - 3D não ocorre para $x \leq 0,2$, mesmo para espessuras excedendo largamente a espessura crítica estimada pelas recentes teorias [26, 27]. A espessura para o limite de desordem só é observado para $0,2< x< 0,4$. Os resultados completos são mostrados na figura 3.3. O valor de $h_t$ é o mesmo para as medidas realizadas sobre o feixe especular e o ponto de Bragg. A linha sólida corresponde aos valores médios de diferentes resultados experimentais previamente reportados [31,35] concernentes à espessura crítica para vários valores de x numa mesma região de temperatura (510 a 530° C) e obtidas pela medida do parâmetro de rede através do RHEED, como explicado anteriormente. A espessura crítica é então determinada exatamente como a

espessura para qual o parâmetro de rede do filme tensionado começa a mudar, o que corresponde ao início da relaxação da rede pela formação de dislocações.

Os dados na figura 3.3 mostram que para camadas altamente tensionadas ($x \geq 0{,}4$), $h_t$ tem o mesmo valor que a espessura crítica. Em outras palavras, a transição 2D - 3D coincide com o início da formação das dislocações. A situação é completamente diferente para $x < 0{,}4$. Nesta região, $h_t$ começa a divergir dos valores da curva experimental da espessura crítica (figura 3.3). A diferença entre essas duas espessuras aumenta com a diminuição da composição de In, variando de 1 até 5 monocamadas para x variando de 0,38 até 0,23. O resultado mais interessante é que a espessura para o limite de desordem ($h_d$) corresponde muito bem à espessura crítica (curva sólida na figura 3.3). Isto mostra claramente que a origem do efeito de desordem da superfície está relacionado ao início da relaxação da rede.

Nossos resultados são resumidos abaixo:

i) a transição 2D - 3D ocorre somente para $x > 0{,}2$;

ii) esta transição é simultânea com o início da relaxação da rede, e portanto corresponde à espessura crítica somente para camadas altamente tensionadas ($x \geq 0{,}4$). Na região intermediária ($0{,}2 < x < 0{,}4$), ilhas tridimensionais aparecem para espessuras maiores do que a espessura crítica;

iii) para $0{,}2 < x < 0{,}4$, o efeito de desordem da superfície ocorre antes da transição 2D - 3D e está bem correlacionado ao início da relaxação da rede.

### 3.3.3 $h_t$ e $h_d$ COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CRESCIMENTO

A influência da temperatura de crescimento sobre as espessuras para as quais a transição 2D - 3D e o limite de desordem ocorrem são investigadas registrando-se as oscilações da intensidade do RHEED sobre o feixe especular e sobre o ponto de Bragg (006) durante o crescimento de $In_xGa_{1-x}As$ com x=0,35. Os resultados correspondentes a diferentes experiências são mostrados na figura 3.4 para a região de temperaturas de 460 a 540° C. Como na figura 3.3 os triângulos e os quadrados se referem a valores de $h_t$ e $h_d$ respectivamente. O primeiro ponto importante a notar é que as espessuras aumentam com a diminuição da temperatura. Isto está de acordo com alguns resultados recentemente

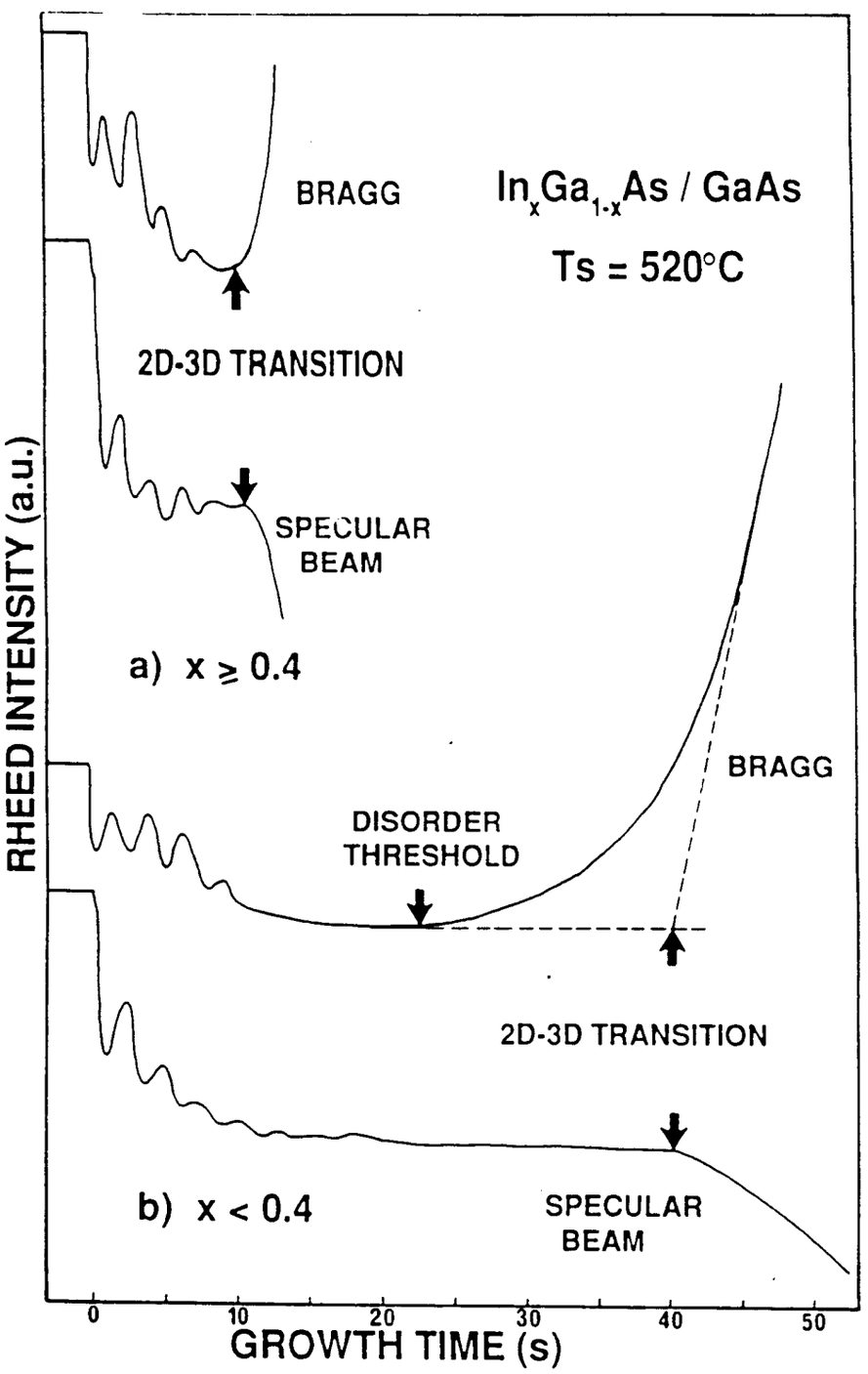



Figura 3.2: Variação da intensidade do RHEED medidas sobre o feixe especular e o ponto de Bragg (006) durante o crescimento de $In_xGa_{1-x}As$/ GaAs a $T_s$= 520° C observados sobre o azimute (110). a) para x = 0,4 e b) para x = 0,26 [29].

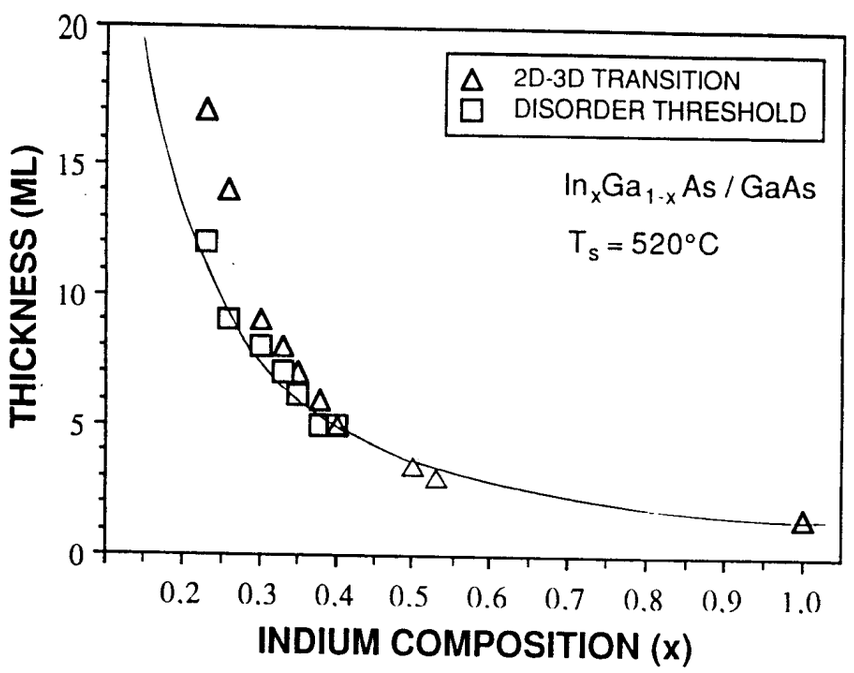



Figura 3.3: Espessuras (em monocamadas) associadas com a transição 2D - 3D (triângulos) e com o limite de desordem (quadrados) deduzidas da variação da intensidade do feixe especular e do ponto de Bragg (006) respectivamente ($T_s$ = 520° C). A curva sólida é um ajuste de resultados experimentais préviamente reportados para a espessura crítica obtidas pela determinação do parâmetro de rede na mesma região de temperatura (510 - 530° C) [29].

publicados [31,33 37],que indicam que a espessura crítica aumenta quando a temperatura de crescimento do $In_xGa_{1-x}As$ diminui. O segundo ponto importante é que $h_t$ é sempre maior do que $h_d$. Deve ser enfatizado aqui que a diferença entre os valores de $h_d$ e $h_t$ é significativamente maior do que a incerteza experimental, a qual não excede 1 monocamada, como estimado dos dados experimentais (figura 3.4). Os valores médios de $h_d$ e $h_t$ para toda a região de temperaturas investigadas é dado na tabela 3.1.

Essa influência da temperatura de crescimento sobre a espessura crítica já foi explicada no capítulo 2, utilizando-se as teorias de Dobson e Tsao e de Price. Em baixas temperaturas a relaxação da tensão é limitada pela barreira de ativação para a nucleação e propagação das dislocações.

### 3.3.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS POR RHEED E POR FOTOLUMINESCÊNCIA

A caracterização por fotoluminescência (PL) tem sido muito usada para determinar a espessura crítica de $In_xGa_{1-x}As$ crescido sobre GaAs, através das propriedades de emissão dos poços quânticos [39,43]. A geração de dislocações quando a espessura crítica é alcançada tem efeitos importantes sobre as propriedades de fotoluminescência dos poços quânticos. As dislocações atuam como centros de recombinação não radiativas, diminuindo assim a intensidade da luminescência. Além disso, devido à redução da tensão de compressão as linhas de emissão são deslocadas para energias mais baixas. Linhas de emissão geralmente muito largas são observadas, devido a uma liberação não homogênea da tensão e/ou aumento da rugosidade na interface do filme/substrato [44].

Para comparar os resultados anteriormente observados por RHEED com as propriedades óticas dessas camadas, nós temos estudado estruturas do tipo poço quântico de $In_xGa_{1-x}As$/-GaAs por fotoluminescência. Essas estruturas possuem poços quânticos de $In_{0,35}Ga_{0,65}As$ com larguras variando de 4 a 11 monocamadas e isoladas por 1000 Åde barreiras de GaAs (esta espessura de GaAs é suficiente para eliminar os efeitos residuais da tensão). As barreiras e os poços foram crescidos a 580 e 520° C respectivamente. Para evitar a desadsorção do In, somente após a deposição de mais ou menos 10 monocamadas de GaAs sobre o topo do poço é que a temperatura de crescimento foi aumentada de 520° C para 580° C. No fim de cada barreira, a temperatura foi abaixada para 520° C durante

o crescimento das últimas 10 monocamadas de GaAs,além de uma interrupção no crescimento de 60s na interface. As medidas de fotoluminescência foram realizadas a 2K com fotoexitação em 514,5 nm de um laser de argônio . A densidade de potência de exitação foi de $1W/cm^2$. A luminescência foi dispersada por meio de um monocromador de distância focal de 1m e detetada por uma fotomultiplicadora de GaAs resfriada e um sistema de contagem de fótons. Os espectros típicos obtidos sobre as estruturas com poços quânticos de 5, 7, 9, 11 monocamadas e 6, 8, 10 monocamadas são mostrados nas figuras 3.5a e 3.5b respectivamente. Esta caracterização por PL foi realizada em colaboração com G. Neu [44].

Do alargamento, do deslocamento para o vermelho e da baixa intensidade das linhas de emissão dos poços de 10 e 11 monocamadas, quando comparados com os poços mais finos, pode ser concluído que a espessura crítica é menor ou igual a 10 monocamadas. Isto é mais facilmente observado considerando-se as variações da energia e da largura das linhas de emissão como função da largura do poço, as quais são mostradas na figura 3.6 e na tabela 3.2. Como pode ser visto na figura 3.6a, uma descontinuidade na variação da energia de emissão aparece quando a largura do poço excede 9 monocamadas. Também, a largura de linha correspondendo ao poço de 10 monocamadas diverge do comportamento quase linear observado até essa espesssura (figura 3.6b). Surpreendentemente a largura de linha é menor para o poço de 11 monocamadas. Isto poderia ser devido a liberação não homogênea da tensão (ou um efeito mais complexo de rugosidade na interface) quando a espessura do poço excede muito a espessura crítica [44].

Considerando-se que o início da degradação ótica corresponde à espessura crítica, pode-se concluir que a espessura crítica é alcançada entre 9 e 10 monocamadas. Isto concorda muito bem com a espessura crítica de 30Ådeterminada por Ekenstedt *et al.* [37] das propriedades de fotoluminescência de poços quânticos de $In_{0,36}Ga_{0,64}As/GaAs$ crescidos a 530° C. Contudo, as análises do RHEED indicam, por meio da observação do limite de desordem da superfície, que o início da relaxação da rede ocorre para espessuras de aproximadamente 6,5 monocamadas, i.é., aproximadamente 3 monocamadas menos do que a espessura crítica deduzida das análises do espectro de fotoluminescência. O valor observado para a transição 2D - 3D (8,5 monocamadas) é o que melhor concorda com o início da degradação ótica observada nos poços. Isto indica claramente que a

degradação das propriedades de fotoluminescência acontece depois da espessura crítica ter sido alcançada. Isto também foi concluído por Grundmann *et al.* [45] de uma investigação comparativa entre as propriedades óticas e estruturais de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. O fato de a FWHM aumentar a medida que a largura do poço aumenta, edevido ao fato de termos uma liga no poço. Quando o poço é fino a função de onda extende-se essencialmente nas barreiras de GaAs, por outro lado, quando este se toena mais largo, a função de onda estará mais dentro do poço e consequentemente o efeito da liga será mais forte.

Tabela 3.1: Valores médios de $h_t$ e $h_d$ obtidos dos dados experimentais da figura 3.4 em função das temperaturas de crescimento.

| Temperatura do substrato (°C) | $h_t$(+0,5 MC) | $h_d$(+0,5 MC) |
|---|---|---|
| 460 | 12,6 | 9,2 |
| 480 | 10,2 | 7,5 |
| 500 | 9.0 | 6,9 |
| 520 | 8,4 | 6,5 |
| 540 | 7,7 | 5,6 |

Tabela 3.2: Energia da linha de emissão, variação da linha de energia ($\Delta E = E_{n-1} - E_n$), e largura de linha como função da largura do poço (em monocamadas) para os poços quânticos de $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$.

| largura do poço | E(ev). | $\Delta$E(eV) | FWHM(meV) |
|---|---|---|---|
| 4 | 1,488 | - | 6,1 |
| 5 | 1,471 | 17 | 10,8 |
| 6 | 1,448 | 23 | 11,7 |
| 7 | 1,425 | 23 | 17.5 |
| 8 | 1,402 | 23 | 18,3 |
| 9 | 1,374 | 28 | 25,0 |
| 10 | 1,301 | 73 | 45,8 |
| 11 | 1,289 | 12 | 33,3 |

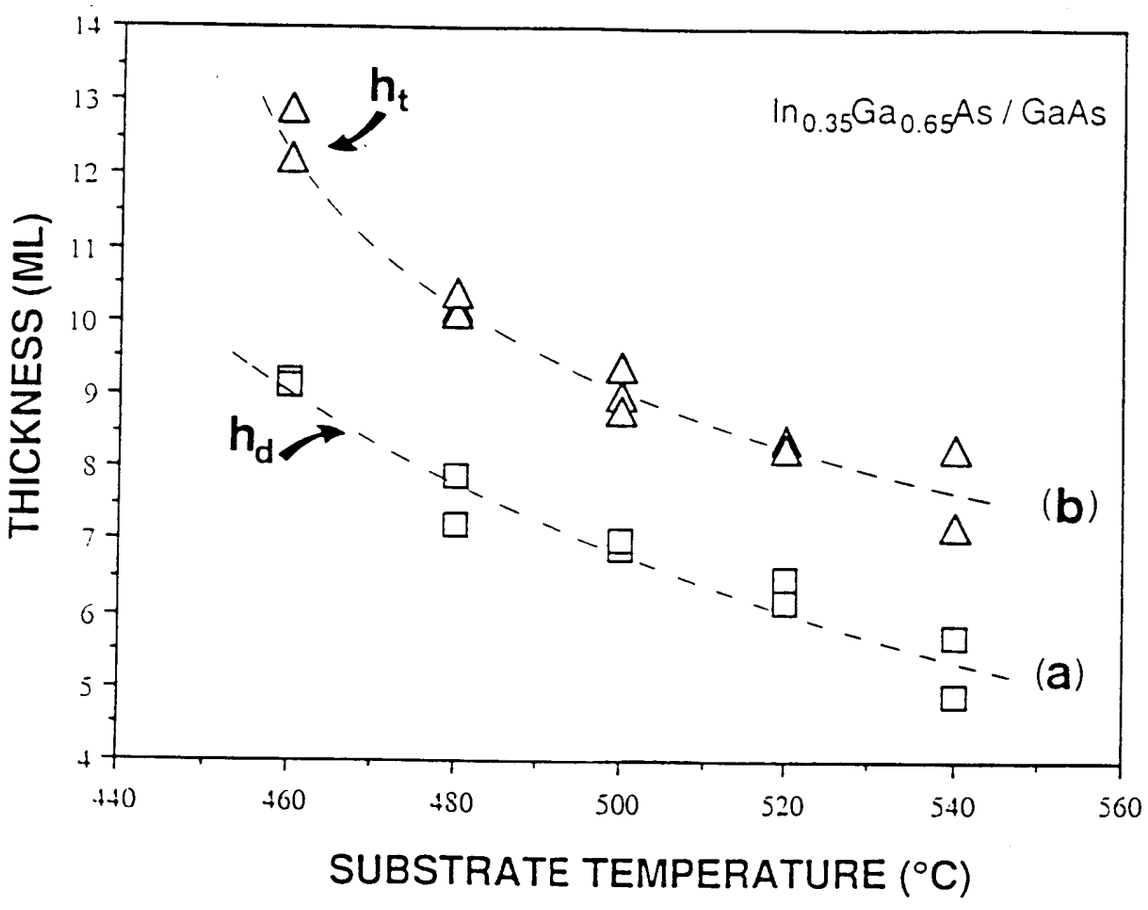



Figura 3.4: Espessura para transição 2D - 3D ($h_t$) e espessura do limite de desordem ($h_d$) em função de diferentes temperaturas de crescimento para $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$ [29].



SERVIÇO DE

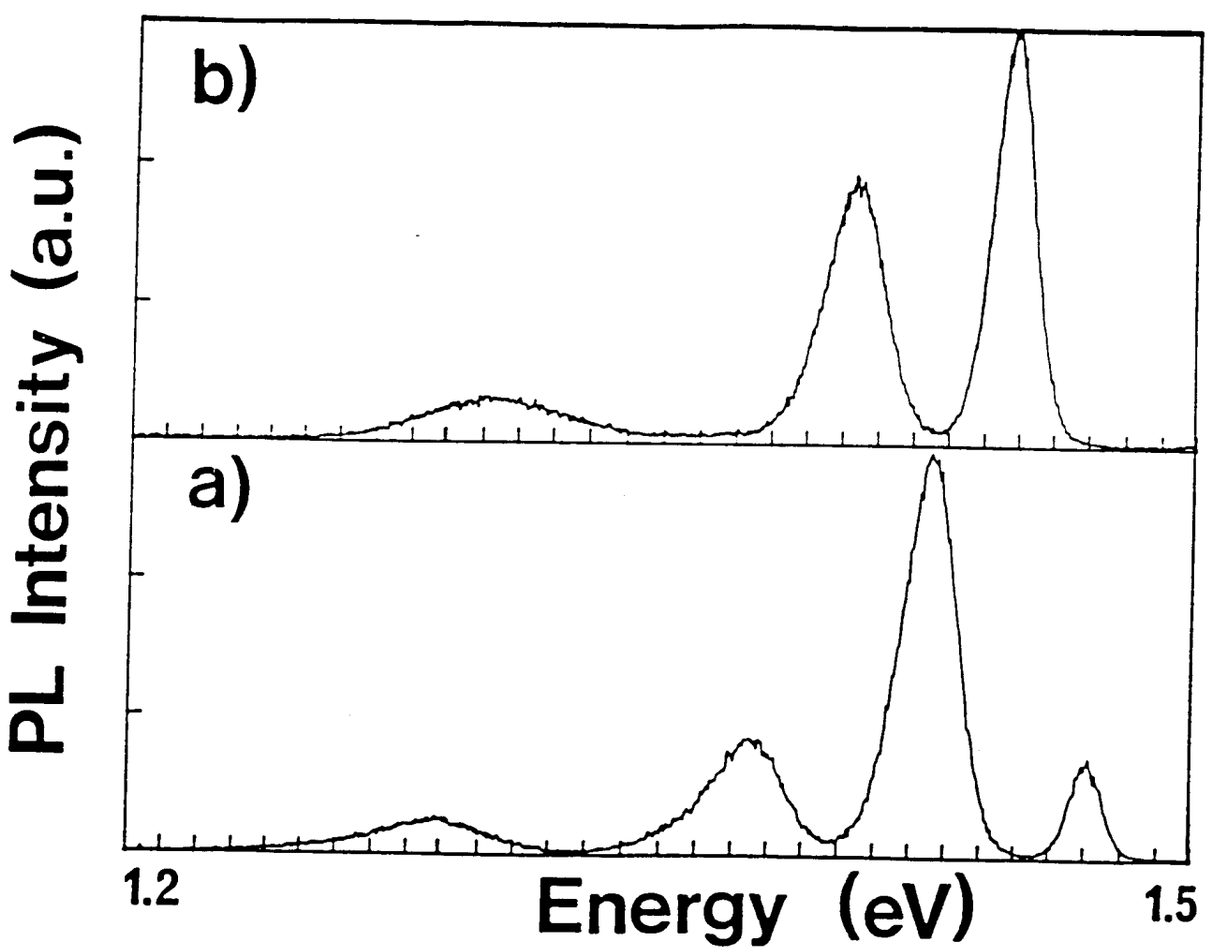



Figura 3.5: Espectros de fotoluminescência a 2K associados aos poços quânticos de $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$ com diferentes larguras de poço **a)** 5, 7, 9 e 11 monocamadas; **b)** 6, 8 e 10 monocamadas [29].

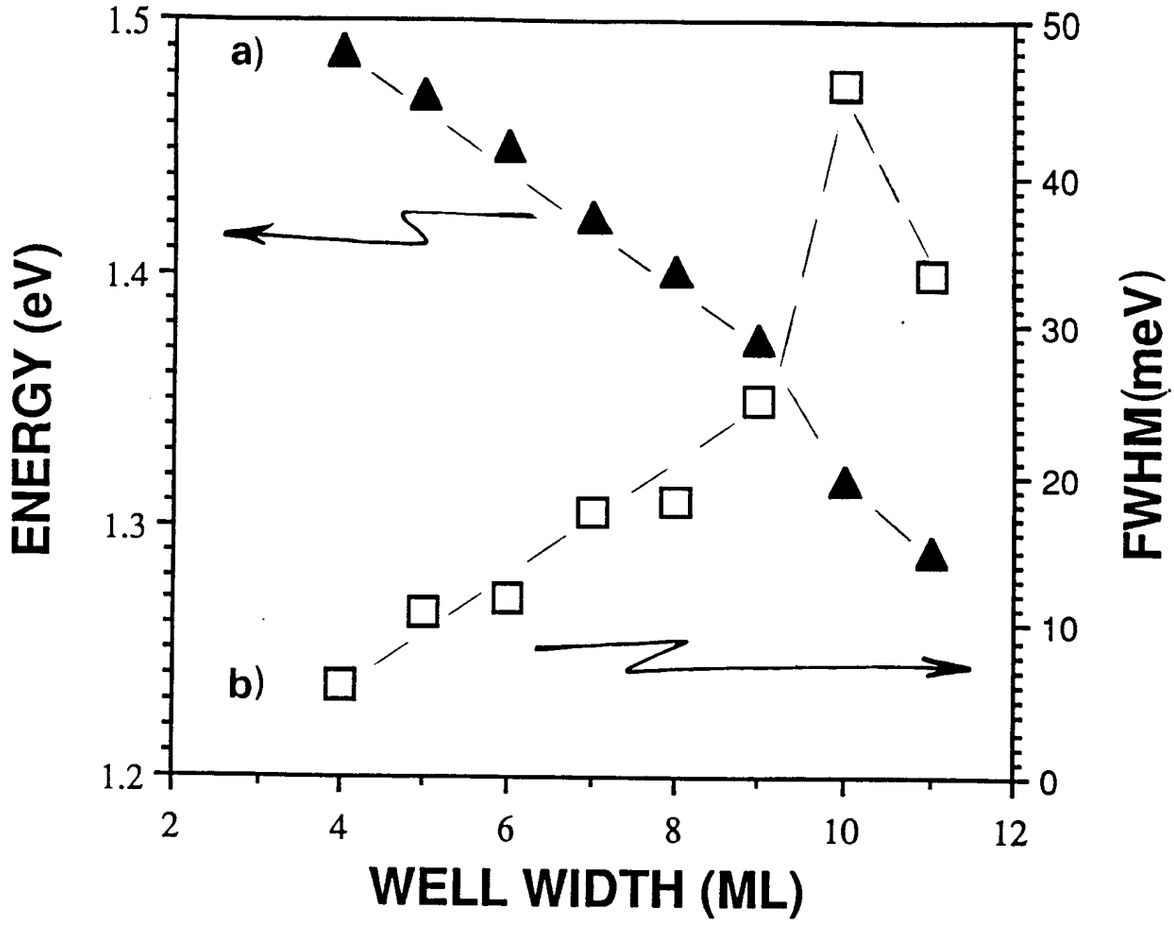



Figura 3.6: Dados obtidos dos espectros de fotoluminescência a 2K. **a)** posição em energia da linha de emissão; **b)** largura da linha em função da largura dos poços de $In_{0,35}Ga_{0.65}As/GaAs$ crescidos a 520° C [29].

### 3.3.5 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para investigar a morfologia e a estrutura atômica das interfaces dos poços quânticos de $In_{0.35}Ga_{0.65}As/GaAs$ e $In_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs$. A relação entre os parâmetros de crescimento (composição do In e espessura dos poços) e a rugosidade da interface tem sido determinada através das observações da técnica de fundo escuro (dark field).

As imagens TEM mostradas nas fotos 3.1, 3.2 e 3.3 foram feitas por C. Delamarre no Laboratoire de Physique du Solide (LPS) de L' Ecole Supérieure de Physique Chimie Industrielle de Paris (ESPCI) com um microscópio JEOL 100 CX (tensão de aceleração de 120 kV). As imagens foram feitas em fundo escuro 200. A técnica de fundo escuro é explicada detalhadamente em um artigo de C.Delamarre [61], que também explica porque certos feixes (no caso o 200) são utilizados na teoria cinética. Essa teoria é suficiente para se estudar o sistema GaAs/(AlGa)As; por outro lado, a teoria dinâmica, que leva em conta a espessura da lâmina (conjunto do porta amostra), é indispensável no caso do sistema de GaAs/(GaIn)As. Os cálculos foram feitos por simulação "multislier" [61] e confirmam que os fundos escuros 200 dão um melhor contraste entre as camadas para as espessuras observadas.

A foto 3.1 mostra a imagem TEM de uma sequência de poços quânticos simples de $In_{0.35}Ga_{0.65}As/GaAs$ com espessuras de 5,7,9 e 11 monocamadas crescidos a 520 °C e separados por barreiras de GaAs de 1000 Å crescidas a 600 °C. Da esquerda para a direita vemos a camada tampão de GaAs, o poço com espessura de 11, 9, 7 e 5 monocamadas, todos separados por 1000 Å de GaAs. Os poço de 11, 9 e 7 monocamadas são rugosos,como pode ser visto na foto, enquanto que o poço de 5 monocamadas é liso. Essa diferença de morfologia nos dá um limite para a espessura crítica, ou seja, ela é menor do que 7 monocamadas e maior do que 5 monocamadas. A foto 3.2 coloca em evidência a rugosidade dos poços de 11 e 9 monocamadas.

**FOTO 3.1 -** Imagem TEM em fundo escuro 200 de poços quânticos de $In_{0.35}Ga_{0.65}As/GaAs$ com espessuras de 5, 7, 9 e 11 monocamadas separados por barreiras de GaAs de 1000 A. Da esquerda para a direita vemos a camada tampão de GaAs e os poços de 11, 9, 7 e 5 monocamadas.

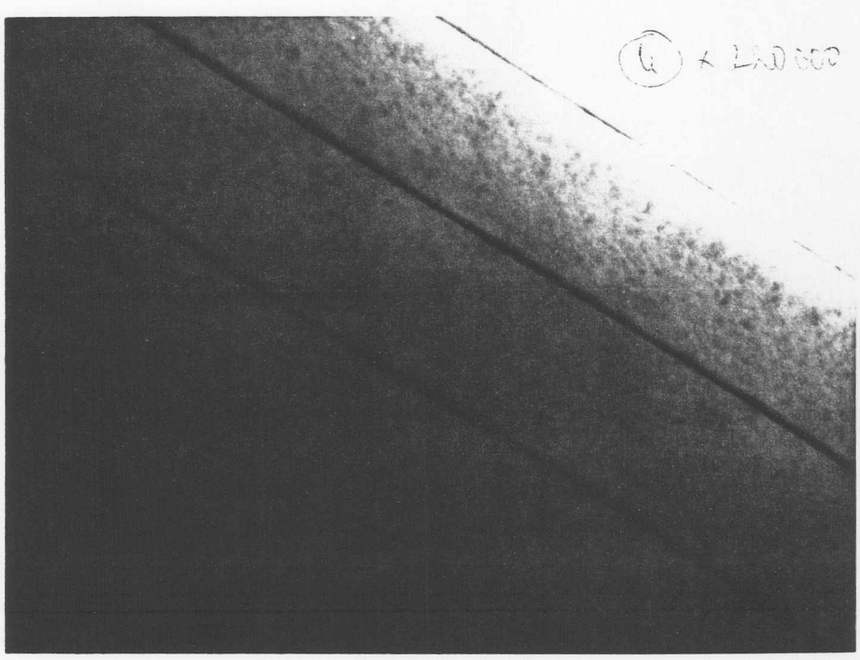
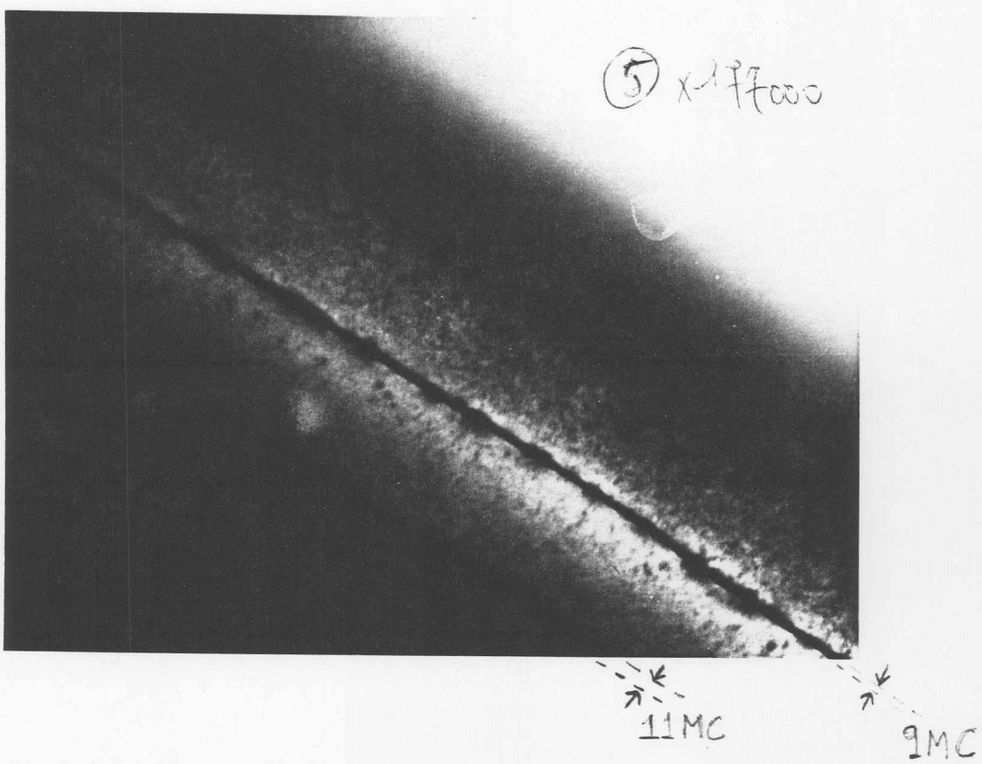


**FOTO 3.2 -** Imagem TEM em fundo escuro 200 colocando em evidência a rugosidade dos poços quânticos de $In_{0.35}Ga_{0.65}As/GaAs$ com espessura de 11 e 9 monocamadas.



A amostra caracterizada por TEM com poços quânticos de $In_{0.35}Ga_{0.65}As$/ GaAs é a mesma que anteriormente foi caracterizada por PL e RHEED e utilizada para fazer-se a comparação entre os dois no ítem 3.3.4. Temos agora portanto, mais um resultado que pode ser utilizado para comparação. Dos valores encontrados no ítem anterior temos que a espessura crítica determinada por RHEED é de 6,5 monocamadas e a encontrada por PL é de 8,5 monocamadas, sendo assim vemos que o TEM mostra uma verificação dos resultados determinado por RHEED.

Uma outra sequência de nove poços quânticos de $In_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs$ com espessuras de 5,7,9,11,13,15,17,19e 21 monocamadas crescidos a 520°C e separados por barreiras de GaAs de 500Åcrescidas a 600°C foi também examinada por TEM. Na figura 3.7 mostramos o resultado obtido por PL. Os valores das meias larguras (FHWM) e a intensidade dos picos mostram que a transição 2D - 3D ainda não ocorreu. Como visto no ítem anterior, a espessura crítica é inferior a transição 2D - 3D para composições de In menores do que 0,4, sendo assim, a PL não pode nos dar uma informação sobre o valor da espessura crítica. Tampouco o RHEED pode nos mostrar esse resultado, pois não é possível notar nenhuma mudança no diagrama de difração quando composições de In são inferiores a 0,2. Nesse caso a caracterização por TEM torna-se uma ferramenta bastante útil, mostranto a morfologia das interfaces. A título indicativo, o valor teórico da espessura crítica para uma composição de In de 0,17 determinado a partir da teoria de Mathews [26] é de aproximadamente 200Å( cerca de 570 monocamadas).

A foto 3.3 mostra a imagem TEM dos nove poços de $In_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs$ descritos acima. Da direita para a esquerda vemos a camada tampão, os poços de 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19 e 21 monocamadas separados por barreiras de GaAs de 500 Å, com exceção da barreira entre o poço de 15 e de 17 monocamadas que possui uma largura de aproximadamente 400 Å (isto pode ser devido a algum problema na abertura ou fechamento dos obturadores das células; contudo, isto não traz problemas para a amostra, pois trata-se somente da barreira de poços quânticos simples e não de multipoços quânticos, nas quais o período tem que ser sempre o mesmo). Os poços mostram espessuras variando de 30 a 40 Å (com 10% de erro) e sem proporção visível das espessuras dos nove poços. Esse resultado está em desacordo total com a PL, que mostrou a existência de nove poços de espessuras diferentes (figura 3.7). Essa diferença de resultados pode ser devida a uma

falha na observação ou posicionamento da amostra, acarretando assim erros nas medidas das espessuras dos nove poços. Apesar da discordância entre TEM e PL quanto às espessuras dos poços, os resultados concordam quanto à morfologia das camadas, i.é., os poços são lisos sem nenhuma rugosidade aparente, o que mostra que a espessura crítica é superior as 21 monocamadas (60 Å).

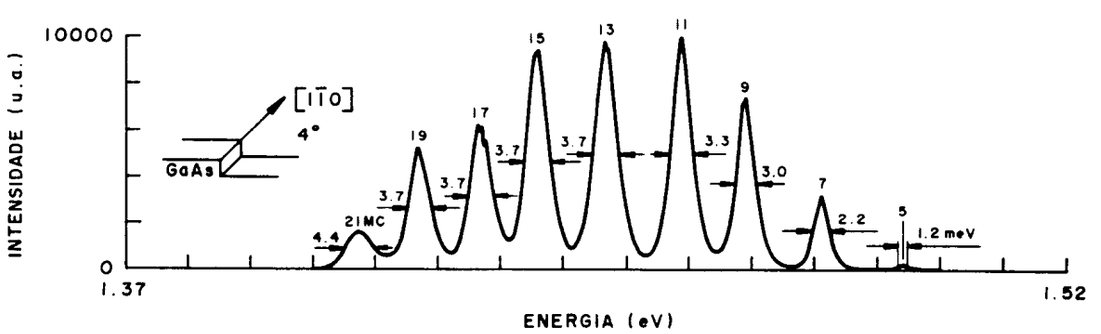
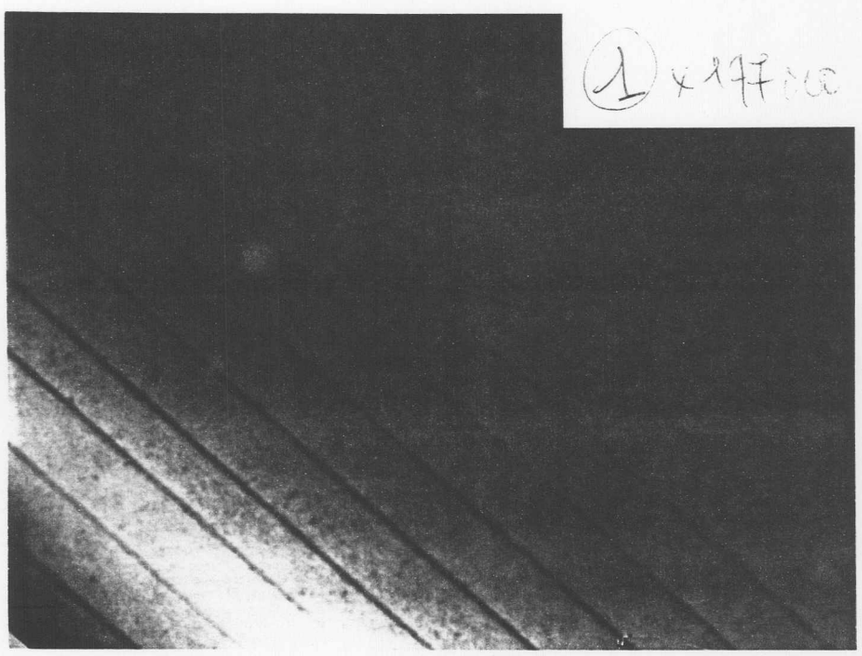



Figura 3.7: Espectro de PL de uma amostra com nove poços quânticos de $In_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs$. Da direita para a esquerda os valores dos poços são 5,7,9,11,13,15,17,19 e 21 monocamadas.

**FOTO 3.3 -** Imagem TEM em fundo escuro 200 de nove poços quânticos de $In_{0.17}Ga_{0.83}As$/-GaAs. Da direita para a esquerda temos: a camada tampão de GaAs, os poços de 5,7,9,11,13,15,17,19 e 21 monocamada, separados entre si por barreiras de GaAs de 500 Å, com exceção da barreira entre os poços de 15 e 17 monocamadas que tem aproximadamente 400 Å.



### 3.3.6 CONCLUSÃO

A transição do modo de crescimento 2D-3D que ocorre durante o crescimento de $In_xGa_{1-x}As$ sobre GaAs foi estudada com auxílio do RHEED. O início do crescimento 3D, i.é., a formação de ilhas, foi relacionado a uma forte diminuição da intensidade do feixe especular do RHEED (e a um aumento de intensidade do ponto de Bragg). Para camadas altamente tensionadas ($x \geq 0{,}4$), a transição do modo de crescimento é muito rápida, e ocorre para uma espessura que corresponde bem à espessura crítica. Para uma região intermediária de tensão ($0{,}2 < x < 0{,}4$) as ilhas aparecem para espessuras maiores do que a espessura crítica e o efeito de desordem da superfície é observado antes da transição do modo de crescimento. Este efeito está relacionado à relaxação da rede e aparece em espessuras que correspondem muito bem com a espessura crítica. A diferença entre as espessuras que correspondem ao início do crescimento 3D e a relaxação da rede, aumentam a medida que x diminui (de uma monocamada até cinco monocamadas para x diminuindo de 0,38 até 0,23). Na realidade, a transição 2D-3D torna-se menos perceptível quando a tensão diminui, e finalmente desaparece quando $x \leq 0{,}2$. Foi mostrado também que a transição 2D-3D depende fortemente da temperatura de crescimento: para x = 0,35 ela diminui de 12 monocamadas em $460^{\circ}$ para 8 monocamadas em $540^{\circ}$ ; contudo, permanece sempre maior do que a espessura crítica (9 monocamadas e 5 monocamadas respectivamente). Os estudos de fotoluminescência de poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ de várias espessuras indicaram uma degradação das propriedades óticas em espessuras maiores do que a espessura crítica, a qual corresponde de fato a espessura observada para a transição 2D-3D. Os resultados obtidos através da microscopia eletrônica por transmissão (TEM) das amostras com poços quânticos de 5,7,9 e 11 monocamadas de $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$ para determinar a espessura crítica mostraram boa concordância com os valores determinados por RHEED. Para os poços quânticos de $In_{0,17}Ga_{0,83}As/GaAS$ com 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19 e 21 monocamadas, contudo, não foi possível observar-se a distinção entre as diferentes espessuras das camadas crescidas, como determinado por PL (figura 3.7). Esta distinção pode não ter sido observada devido a um erro no posicionamento da amostra e consequentemente na medida das espessuras dos poços. Apesar desta discordância, ambas (PL e TEM) concordam com o fato de que a espessura crítica não foi ultrapassada.

*PARTE B: EFEITO DA DESORIENTAÇÃO DO SUBSTRATO*

# 3.4 INTRODUÇÃO

O interesse em se utilizar substratos desorientados para o crescimento de semicondutores pela técnica de epitaxia por feixe molecular é muito recente. Esse interesse evoluiu muito a partir da demonstração, realizada pela primeira vez por Tsui *et al.* [46], do aprimoramento da qualidade das camadas crescidas sobre superfícies ligeiramente desorientadas. Muitos trabalhos realizados após Tsui confirmaram que a desorientação do substrato de alguns graus, tem um efeito muito importante sobre as propriedades morfológicas [47], óticas [48] e eletrônicas [49] dos materiais crescidos. A utilização desses substratos desorientados, permite a realização de novas estruturas quânticas de baixa dimensionalidade tais como super-redes laterais (SRL), fios quânticos, caixas quânticas segundo o conceito proposto por Petroff [50] (figura 3.8).

Para a fabricação de dispositivos, o exemplo mais significativo do efeito da desorientação do substrato, é a redução do limiar para laser em estruturas feitas com poços quânticos de AlGaAs/GaAs obtidas por Chen *et al.* [51].

O sistema $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ tem recentemente recebido grande atenção por parte dos pesquisadores, na intenção de chegar-se às boas condições de crescimento e alta qualidade dos materiais. Heterojunções desse tipo, de alta qualidade podem ser obtidas quando as camadas epitaxiais são acomodadas elasticamente, isto é, sem a criação de dislocações na interface. A espessura para a qual as dislocações aparecem é conhecida como espessura crítica e já foi estudada na parte A deste capítulo, em função da composição de In e da temperatura do substrato. Foi visto que a espessura crítica aumenta à medida que a composição do In e/ou a temperatura de crescimento diminuem.

Seria interessante obter-se heterojunções de alta qualidade sem alterar muito as condições de crescimento, isso porque como já explicado anteriormente, não seria compatível com as condições de crescimento dos materiais utilizados como barreira (por exemplo, GaAs e AlGaAs). Um modo de obter-se heterojunções de alta qualidade sem mexer nesses dois parâmetros (composição do In e temperatura de crescimento), seria a utilização de substratos desorientados. Como será mostrado mais adiante, as estruturas crescidas sobre

estes substratos, mostraram qualidades óticas (determinadas por fotoluminescência) superiores àquelas crescidas sobre substratos perfeitamente orientados. Estes resultados ainda são inéditos, hipóteses sobre o porque deste comportamento serão levantadas e discutidas no final deste capítulo. Vale a pena comentar aqui, que o mesmo comportamento face às qualidades óticas são observadas para o sistema AlGaAs/GaAs, contudo de forma menos intensa.

*Substratos desorientados*

A figura 3.9 mostra dois tipos de desorientação em relação ao GaAs (001): um em direção ao plano (111)Ga e o outro em direção ao plano (111)As. Estes dois tipos de desorientação apresentam interesse devido às diferentes naturezas dos átomos na borda dos degraus. A desorientação na direção do plano (111)Ga tem as bordas do degrau orientadas segundo a direção [-110] enquanto que a desorientação na direção do plano (111)As tem as bordas do degrau orientadas segundo a direção [110]. As bordas dos degraus são constituídas seja por átomos de Ga ((111)Ga) seja de átomos de As ((111)As), por isso a utilização dos termos "superfícies com degrau Ga" e "superfícies com degrau As".

Uma superfície desorientada é constituída de terraços dispostos regularmente em forma de escada e formam uma rede ordenada. A largura de cada terraço é definida pelo ângulo de desorientação em relação ao plano (001), considerando-se que a altura dos degraus para o GaAs é igual à uma monocamada molecular ($a/2 = 2{,}83$ Å).

Uma superfície desorientada nem sempre se enquadra no caso ideal mencionado acima. As larguras dos terraços podem flutuar mais ou menos em torno de um valor médio fixado pelo ângulo de corte, ou ainda, as bordas dos degraus apresentarem dentes ao invés de serem perfeitamente retas .

Um estudo completo sobre as irregularidades dessas superfícies desorientadas foi mostrado por C.Deparis [21] utilizando a técnica de análise *"in situ"* RHEED.

Na tabela 3.3 podemos ver alguns valores para as densidades de degraus e larguras dos terraços calculados para diversos graus de desorientação do substrato.

Neste capítulo, nós mostraremos os resultados obtitos com o crescimento de poços quânticos de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ e estruturas simples de InGaAs tensionados e não tensionados, sobre substratos de GaAs(100) perfeitamente orientados e desorientados $2^o$, $3^o$, $4^o$ e $6^o$ nas direções [-110] (degrau Ga) e [110] (degrau As). As amostras foram caracterizadas por fotoluminescência (PL).

## 3.5 QUALIDADE x DESORIENTAÇÃO DO SUBSTRATO; UMA CERTA CONTROVÉRSIA

Alguns resultados recentemente reportados, sobre o crescimento de sistemas tensionados sobre substratos desorientados mostraram algumas divergências quanto à qualidade da interface *versus* grau de desorientação dos mesmos.

A.S.Brown *et al.* [52] cresceram InGaAs e AlInAs sobre substratos de InP desorientados. Eles observaram que para os dois materiais , as qualidades da liga e da interface eram melhoradas (em relação ao substrato perfeitamente orientado) quando o ângulo de desorientação do substrato era de 4° na direção [100] (degrau In). Por outro lado, quando esses materiais eram crescidos sobre substratos com ângulo de desorientação de 2° na direção [100] (degrau In), essas qualidades se degradaram rapidamente em relação às estruturas crescidas sobre substratos perfeitamente orientados: K.H.Chang *et al.* [53] observaram um aumento na intensidade e na FHWM das linhas de emissão de fotoluminescência, quando poços quânticos multiplos não tensionados dessas mesmas ligas mencionadas acima eram crescidos sobre substratos desorientados 2° e 4°. Além disso um deslocamento para baixas energias foi observado quando o grau de desorientação aumentava.

Para heteroestruturas simples de InGaAs crescidas simultaneamente sobre substratos exatamente orientados e desorientados 2° [-110](degrau Ga), D.Morris *et al.* [42] obtiveram resultados completamente diferentes. Eles observaram através de fotoluminescência que as estruturas crescidas sobre substratos orientados apresentavam uma qualidade muito melhor do que àquelas crescidas sobre substratos desorientados 2°. Utilizando a caracterização por PL, mostraremos o efeito da desorientação do substrato do GaAs sobre sistemas de InGaAs tensionados, parcialmente tensionados e completamente relaxados, tanto em função da natureza dos degraus (Ga ou As) como em função do grau de desorientação.

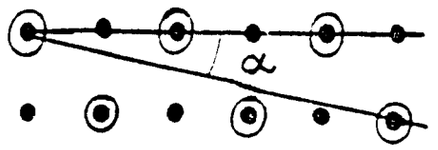
## 3.6 CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS

Poços quânticos simples de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ foram crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular (descrita no capítulo 1).Os substratos usados foram GaAs (100) dopados tipo n orientados e desorientados 2°, 4° e 6° na direção [-110] (degrau Ga), desorientado 4° na direção [110] (degrau As) e substrato de GaAs semi isolante (SI) desorientado 3° na direção [-110] (degrau Ga). A preparação dos substratos é a mesma citada no ítem 3.2. As taxas de crescimento e a composição do In foram determinadas utilizando-se as oscilações de intensidade do RHEED. As composições de In utilizadas foram: 0,17; 0,21; 0,25; e 0,35. As barreiras de GaAs possuem 1000 Åe 500 Åpara isolar os poços quânticos quando $x \geq 0,3$ e $x < 0,3$ respectivamente. Uma camada tampão de GaAs de 0,8$\mu$m foi crescida sistematicamente antes de cada estrutura. A temperatura dos substratos foi medida por um pirômetro ótico préviamente calibrado usando a temperatura de desadsorção do óxido de Ga da superfície do substrato. As barreiras de GaAs foram crescidas a 580°C e os poços a 520°C. A mudança das temperaturas de crescimento foi realizada como já explicado no ítem 3.3.4. As amostras foram fixadas sobre o molibloco com índio. Para garantir uma boa uniformidade das camadas, utilizamos a rotação continua do molibloco durante o crescimento.

## 3.7 RESULTADOS

### 3.7.1 EFEITO DA DIREÇÃO DO DEGRAU NO SUBSTRATO DESORIENTADO

A figura 3.10 mostra os espectros de fotoluminescência (PL) de poços quânticos de $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$ crescidos simultâneamente sobre substratos de GaAs desorientados 4° nas direções [-110] (degrau Ga) e [110] (degrau As). Uma forte degradação das propriedades óticas (alargamento e deslocamento para baixas energias das linhas de emissão) foi observada quando os poços (tensionados ou parcialmente relaxados) eram crescidos sobre os substratos com degrau As. Por exemplo, observemos o poço quântico de 5 monocamadas crescido sobre o substrato com degrau Ga. Ele apresenta a linha de emissão intensa e fina (FWHM de 2,6 meV) enquanto que um poço de mesma espessura crescido




$$\alpha = \mathrm{Arctg}\frac{\text{nombre de rangées atomiques de la marche}}{\text{nombre de rangées atomiques de la terrasse}}$$

Largeur des terrasses
Hauteur des marches
= (nombre de rangées atomique) · $a_0$ / 2 où $a_0$ est le paramètre cristallin (= 5,6533 Å)

$\Delta\Theta = \Theta_{réel} - \Theta_{cal}$ avec $\Theta_{cal}$ déterminé à partir du nombre de rangées atomiques entier.

| α | TERRASSE | | MARCHE | | ΔΘ (°) |
|---|---|---|---|---|---|
| | nbre rangées atomiques | largeur (Å) | nbre rangées atomiques | largeur (Å) | |
| 10' (0.16°) | 344 | 972 | 1 | 2.8 | 0,0001 |
| 30' (0,5°) | 115 | 325 | 1 | 2.8 | 0.002 |
| 1° | 57 | 161 | 1 | 2.8 | 0,005 |
| 2° | 29 | 82 | 1 | 2.8 | 0,025 |
| 3° | 21 | 54 | 1 | 2.8 | 0,01 |
| 4° | 14 | 40 | 1 | 2.8 | 0.09 |
| 10° | 6 | 17 | 1 | 2.8 | 0,54 |

Tabela 3.3: Densidade de degraus e largura dos terraços em função do grau de desorientação do substrato.

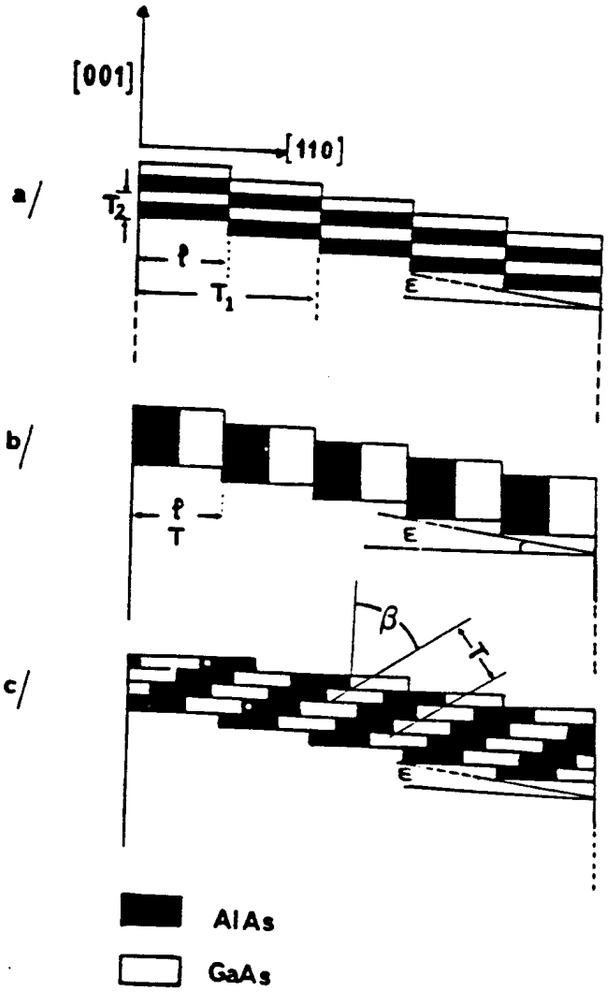



Figura 3.8: Exemplo de estrutura de baixa dimensionalidade proposta por Petroff [50] utilizando substratos desorientados: **a)** fio quântico; **b)** superrede lateral e **c)** superrede inclinada. Em cada um dos casos a periodicidade da estrutura é fixa pelo tamanho dos terraços e pela soma dos depósitos de Al + Ga crescido a cada ciclo. onde: $T_2$= período da superrede. $T_1$= período do fio quântico. l= tamanho dos terraços. T= período da superrede inclinada. $\varepsilon$ = ângulo de desorientação. $\beta$ = ângulo de inclinação da superrede = p-l/tg$\alpha$, onde p=m+n sendo m e n, monocamadas fracionárias.

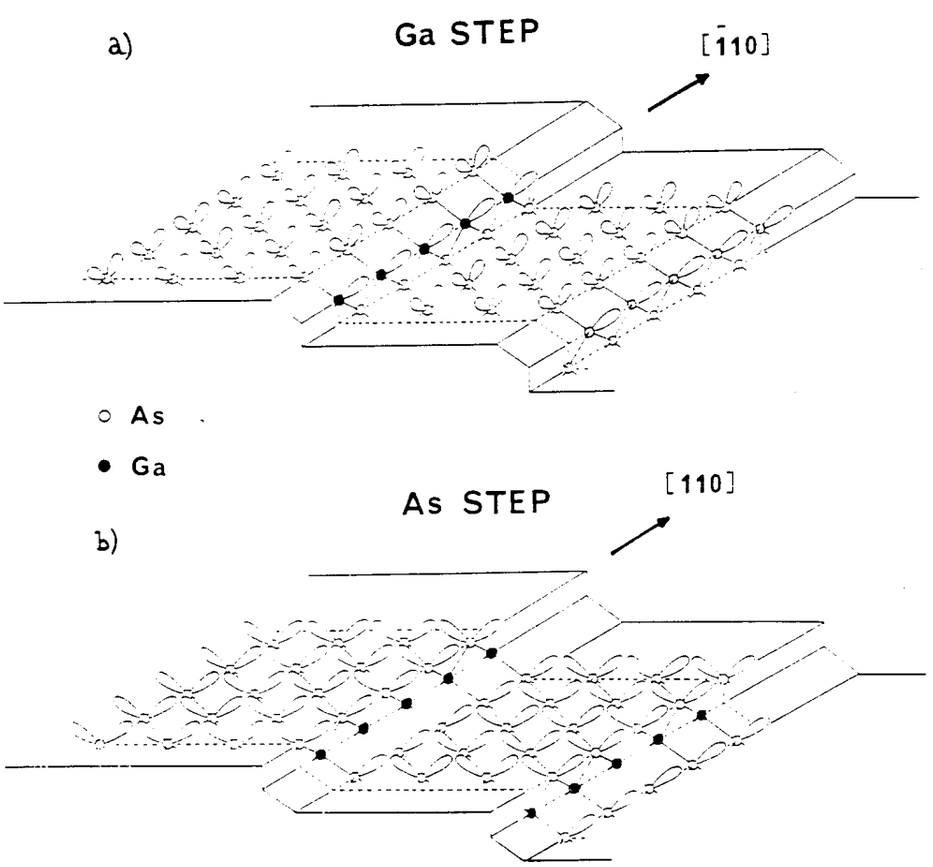



Figura 3.9: Representação esquemática da posição dos átomos sobre os dois tipos de degraus que nós vamos utilizar: a) degrau Ga e b) degrau As [21].

sobre o substrato com degrau As apresenta linha de emissão muito larga (FHWM de 18,3 meV) e menos intensa.

A degradação das propriedades óticas de poços quânticos de GaAs/AlGaAs quando crescidos sobre substratos de GaAs desorientados [110] (degrau As) também foi observada por C.Deparis [21] que mostrou que esta degradação das propriedades óticas é uma função da pressão de $As_4$ (alta pressão-pior qualidade) e da temperatura de crescimento (baixa temperatura-pior qualidade).

Como para o sistema de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ as condições ótimas de crescimento são justamente alta pressão de As e baixa temperatura de crescimento, fica muito difícil obter-se estruturas de boa qualidade quando essas são crescidas sobre substratos desorientados na direção [110] (degrau As). Portanto, todos os resultados que serão apresentados daqui para frente, referem-se somente às amostras crescidas sobre substratos desorientados na direção [-110] (degrau Ga).

### 3.7.2 POÇOS QUÂNTICOS TENSIONADOS DE $In_xGa_{1-x}As/-GaAs$

Chamamos de poços quânticos tensionados aqueles poços cuja largura é inferior à espessura para a transição 2D - 3D. As medidas de fotoluminescência foram realizadas conforme descrito no ítem 3.3.4. A energia de emissão (figura 3.11a) e a largura a meia altura (FHWM) (figura 3.11b) como função da espessura dos poços de $In_{0,21}Ga_{0,79}As/GaAs$ são mostradas. As estruturas foram crescidas em duas séries: primeiramente sobre os substratos de GaAs (100) perfeitamente orientado e desorientado 2° e 3° na direção [-110] (marcha Ga) e depois as mesmas estruturas foram reproduzidas sobre outro substrato de GaAs (100) orientado e desorientado 4° e 6° na direção [-110] (degrau Ga). Os substratos de GaAs perfeitamente orientados utilizados nas duas séries serviram para a comparação entre as mesmas. O espectro obtido para ambos mostrou diferenças desprezíveis e, por isso, mostraremos aqui somente um dos espectros referentes a este tipo de substrato.

O deslocamento para energias mais baixas observado em todas as amostras quando a largura dos poços aumenta é o comportamento normal, pois as linhas de emissão tendem a aproximar-se daquela do volume do material. Contudo, para uma mesma largura dos poços, as linhas de emissão dos poços crescidos sobre substratos desorientados foram

deslocadas para energias mais altas em relação às linhas de emissão dos poços crescidos sobre substratos perfeitamente orientados. Além disso, os deslocamentos são mais importantes para ângulos de desorientação maiores. Como um exemplo, tomemos o poço de 9 monocamadas de largura (precisão de mais ou menos 0,5 MC, determinada através do RHEED). Ele apresenta um deslocamento em energia de 4 meV em relação ao substrato orientado quando crescido sobre o substrato desorientado de 2° e de 15 meV quando crescido sobre o substrato desorientado 6°.

Além desses deslocamentos em energia, foi observado uma diminuição na largura a meia altura (FHWM) da linha de emissão em relação a substratos de GaAs (100) perfeitamente orientados quando substratos desorientados são utilizados. Essa diminuição na FHWM é mais acentuada quanto maior for o ângulo de desorientação (pelo menos até 6°). A FHWM dá indicações importantes quanto à qualidade da interface, quanto menor o seu valor, melhor é o material crescido.

Os mesmos comportamentos mencionados acima, foram observados para poços quânticos com diferentes composições de In (0,17; 0,25 e 0,35) quando esses eram tensionados. Contudo os deslocamentos das linhas de emissão para energias mais altas torna-se menos importante, à medida que a composição de In diminui. Como um exemplo, para um poço de 11 monocamadas com 0,21 de In, o deslocamento da linha de emissão entre o substrato orientado e desorientado 3° é de 4 meV, enquando que para um poço da mesma largura mas com uma composição de In de 0,17, esse deslocamento é de somente 1meV.

Estes resultados podem encontrar uma explicação considerando-se duas hipóteses: a) o coeficiente de incorporação do In deixa de ser igual a 1 quando crescido sobre substratos desorientados; b) a tensão induzida sobre os substratos desorientados é mais forte do que aquela observada sobre substratos orientados.

A hipótese a) surge dos resultados apresentados por S. Guha et. al.[54], que realizou o crescimento de $In_xGa_{1-x}As$ sobre substratos de GaAs gravados. Estas amostras foram caracterizadas por TEM, que mostrou que a região da mesa teve crescimento normal, mas a borda em volta da mesa não mostrou sinal de nenhuma deposição. Se a borda do degrau de um substrato desorientado possui o mesmo comportamento que a borda em torno da mesa, nós podemos explicar o porque do deslocamento para altas energias quando o grau de desorientação aumenta. Como visto na tabela 3.3, maior o ângulo de

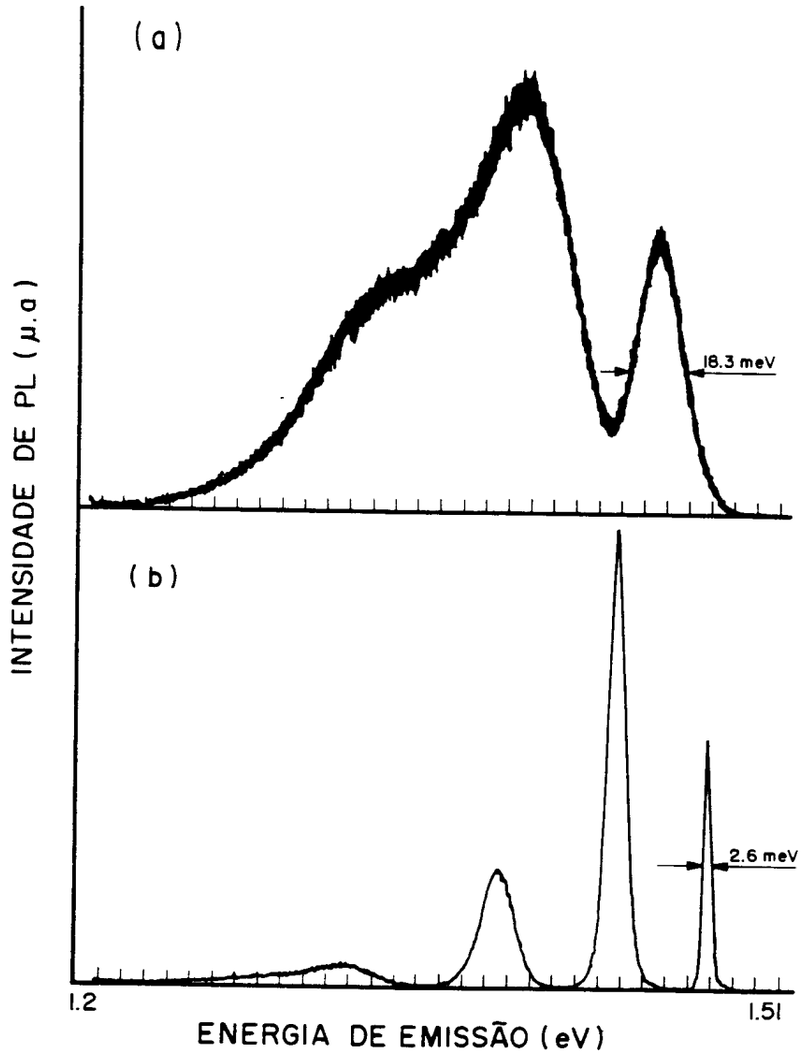



Figura 3.10: Espectro de fotoluminescência de estruturas de poços quânticos de $In_{0,35}Ga_{0,65}As/GaAs$ com espessuras de 5, 7, 9 e 11 monocamadas crescidos sobre substratos desorientados **a)** 4° na direção [110] (degrau As) e **b)** 4° na direção [-110] (degrau Ga).

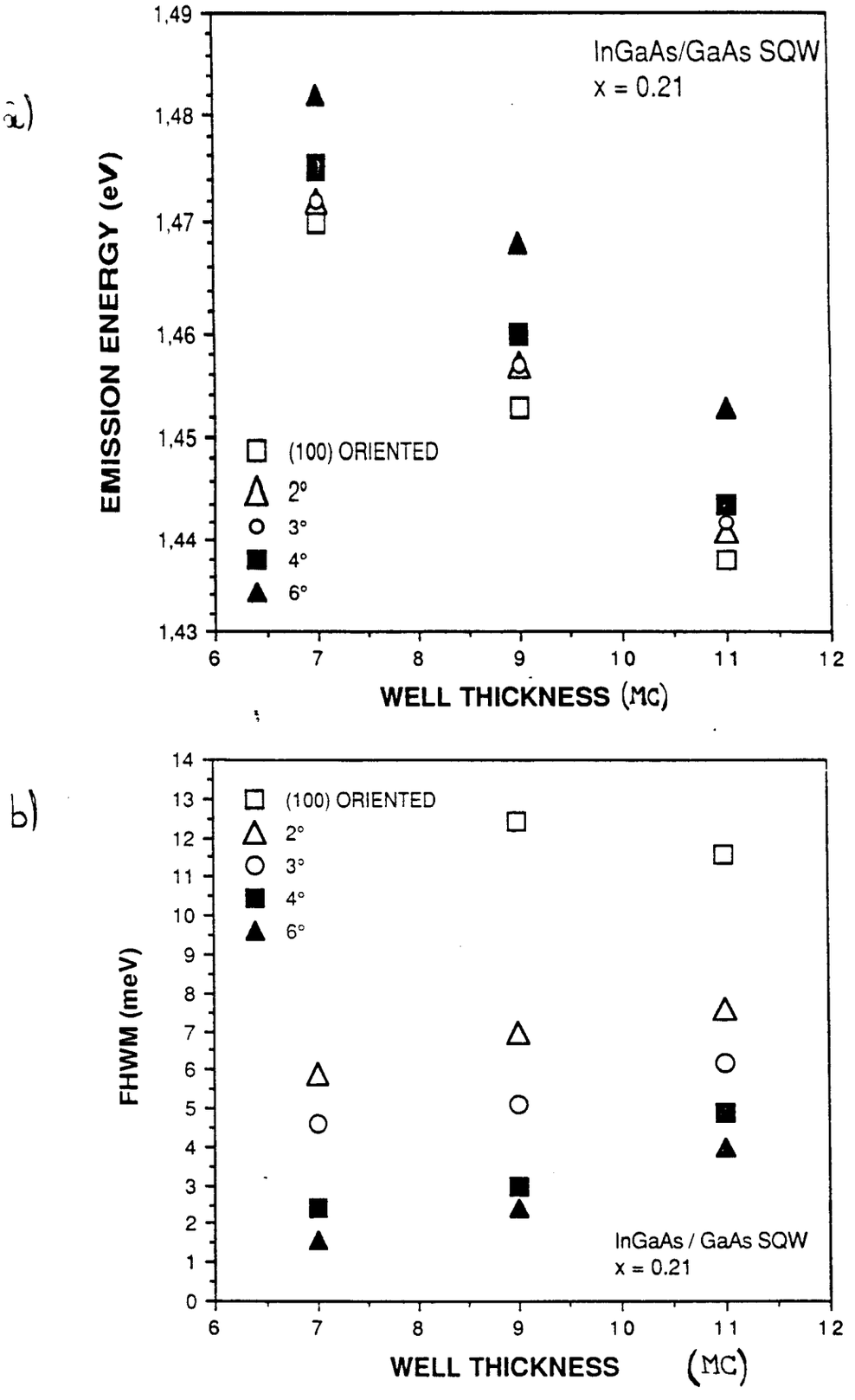



Figura 3.11: Valores obtidos do espectro de fotoluminescência **a)** energia de emissão (eV) *versus* largura do poço (MC) e **b)** FHWM como função do ângulo de desorientação do substrato para poços de$In_{0,21}Ga_{0,79}As/GaAs$ com larguras de 7, 9 e 11 monocamadas.

desorientação, menor é a largura dos terraços, consequentemente maior a densidade de degraus. Assim, quanto mais degraus, menor a quantidade de In sobre a superfície, em relação a um substrato de menor ângulo de desorientação. Podemos dizer então que o coeficiente de incorporação de In deixou de ser igual a 1.

A hipótese b) diz que o processo de relaxação (liberação da tensão) ocorre mais rapidamente sobre um substrato orientado do que sobre um substrato desorientado. Esta hipótese pode ser explicada utilizando-se uma nova interpretação para o crescimento de materiais tensionados, proposto por C.W.Snyder *et al.* [55]. Estes autores consideram que durante o modo de crescimento por nucleação 2D, existe um aumento de energia devido a tensão, toda a vez que uma camada é depositada, sendo assim, os átomos pertencentes a camada mais externa estarão mais relaxados do que aqueles das camadas inferiores. Lembrando-se de que o modo de crescimento é feito por nucleação 2D sobre substratos orientados e que sobre substratos desorientados o modo de crescimento é realizado por avanço de degrau, podemos concluir que os substratos orientados apresentam uma relaxação mais rápida quando comparada aos substratos desorientados que possuem as mesmas camadas depositadas.

### 3.7.3 POÇOS QUÂNTICOS PARCIALMENTE RELAXADOS

Para estudar o efeito da desorientação do substrato sobre poços quânticos parcialmente tensionados (quando a espessura do poço é superior à espessura para a transição 2D-3D), crescemos uma série de 10 poços quânticos de $In_{0,25}Ga_{0,75}As/GaAs$ com larguras de 3, 7, 9, 11, 13, 15, 21, 27 e 31 monocamadas sobre substratos de GaAs (100) perfeitamente orientado, 3° e 6° desorientados na direção [-110] (degrau Ga). Essas larguras foram escolhidas por serem menores e maiores do que a espessura para a transição 2D-3D obtida a partir da análise do RHEED. A espessura para a transição 2D-3D para uma composição de In de 0,25 e temperatura de crescimento de 520°C é de 16 monocamadas.

A figura 3.12 mostra os FHWM (obtidos do espectro de fotoluminescência) como função da largura do poço. Para larguras menores do que 15 monocamadas, o mesmo comportamento face ao ângulo de desorientação observado no ítem anterior é obtido. Por outro lado, quando esta largura ultrapassa 15 monocamadas, uma inversão nesse comportamento é observado, i.é., para poços parcialmente relaxados a FHWM aumenta quando

o ângulo de desorientação aumenta. A diminuição da FHWM para amostras crescidas sobre substratos perfeitamente orientados quando a espessura crítica era ultrapassada já foi observada [29]. Além do mais, quando os poços já não são mais tensionados, os valores em energia das linhas de emissão são trocados quando comparados àquelas observadas para poços tensionados. Aqui, os poços crescidos sobre substratos orientados aparecem em energias maiores do que àqueles crescidos sobre substratos desorientados. Esse comportamento está em bom acordo com os resultados reportados por K.H.Chang *et al.* [53] sobre o crescimento de multipoços quânticos não tensionados de AlInAs/InGaAs crescidos sobre substratos orientados e desorientados.

A inversão na posição das linhas de energia e o alargamento das mesmas está em controvérsia com a hipótese a) proposta no ítem acima; podemos portanto eliminar essa hipótese. Quanto à segunda hipótese, ela nos parece mais razoável e será melhor examinada abaixo.

Se, como explicado no ítem b, a tensão é liberada (sem a formação de dislocações) durante a deposição das camadas antes que a transição 2D-3D ocorra, o efeito devido a esta transição será quase desprezível e as camadas mostrarão valores mais estáveis para a energia de emissão (espectro de PL). Por outro lado, quando a relaxação da tensão ocorre somente a partir da transição 2D-3D esse efeito será mais importante e o processo de relaxação durará mais tempo. Em ambos os casos o processo de relaxação deverá ocorrer até que uma interrupção no crescimento seja feita ou a espessura do filme seja suficientemente grande para que o valor da constante de rede do volume do material que se está crescendo seja alcançada. Por exemplo, uma camada espessa de $In_{0,25}Ga_{0,75}As$ possui a energia de *gap* em 1,15 eV (medida a 2K). O poço quântico mais largo crescido aqui, possui uma espessura de 31 monocamadas e apresenta a linha de emissão em 1,24 e 1,25 eV para substratos 6° desorientado na direção [-110] (degrau Ga) e orientado respectivamente, então 31 monocamadas não são suficientes para uma relaxação total.

### 3.7.4 HETEROESTRUTURAS SIMPLES DE $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ NÃO TENSIONADAS

Heteroestruturas simples de $In_{0,14}Ga_{0,86}As/GaAs$ com espessuras de 1,5$\mu$m foram crescidas sobre substratos de GaAs (100) perfeitamente orientado e 3° desorientado na direção

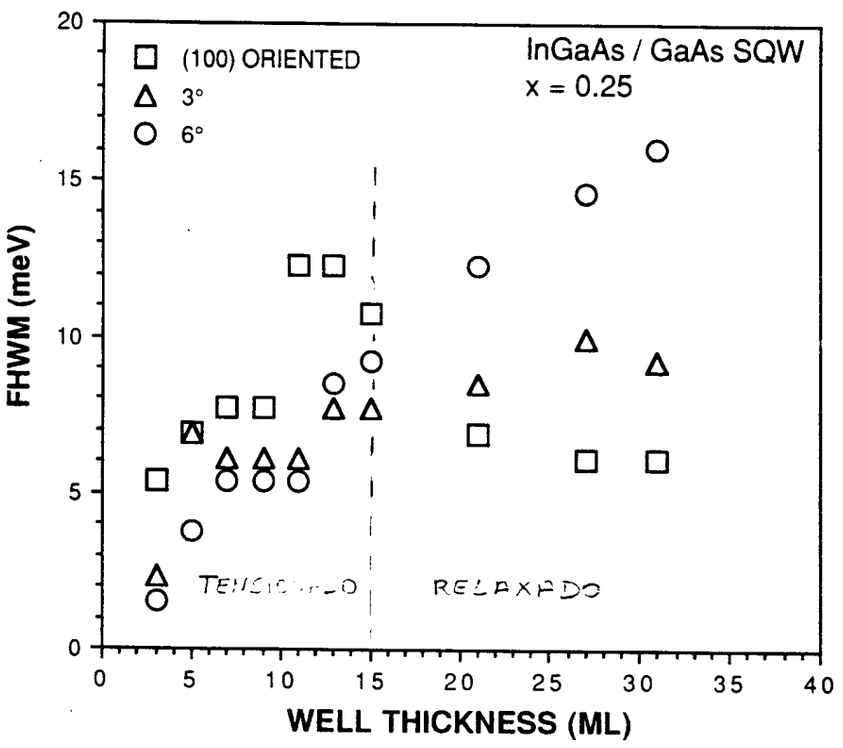



Figura 3.12: FHWM (meV) versus largura dos poços como função do ângulo de desorientação dos substratos para $In_{0,25}Ga_{0,75}As/GaAs$.

[-110] (degrau Ga). Sobre o topo de cada estrutura algumas camadas de GaAs e AlGaAs foram depositadas para evitar-se a formação de centros de recombinação não radiativa sobre a superfície do InGaAs [44]. A espessura de 1,5$\mu$m é largamente superior à espessura crítica proposta por Mathews *et al.* [26], i.é., aproximadamente 200 Åpara a composição de In aqui examinada. Nesse caso, esperamos que a estrutura esteja completamente relaxada (livre de qualquer tensão). Para essas amostras, nenhum deslocamento em energia em relação aos diferentes substratos foi observado (figura 3.14). Isso prova que a asserção acima é verdadeira e que as camadas de $In_{0,14}Ga_{0,86}As$ estão realmente relaxadas. Esse resultado, está em discordância com os obtidos por D.Morris *et al.* [42], que encontrou um deslocamento muito grande entre a linha de emissão de um filme de $In_{0,07}Ga_{0,93}As$ crescido sobre um substrato de GaAs (100) perfeitamente orientado e um desorientado $2^o$ na direção [-110] (degrau Ga), mesmo para espessuras do filme excedendo largamente a espessura crítica e estando assim completamente relaxado. Nós não conseguimos ententer esse resultado, pois uma vez que o parâmetro de rede do volume é alcançado, a energia do *gap* não pode ser diferente para os dois substratos, consequentemente, as energias das linhas de emissão devem ter o mesmo valor.

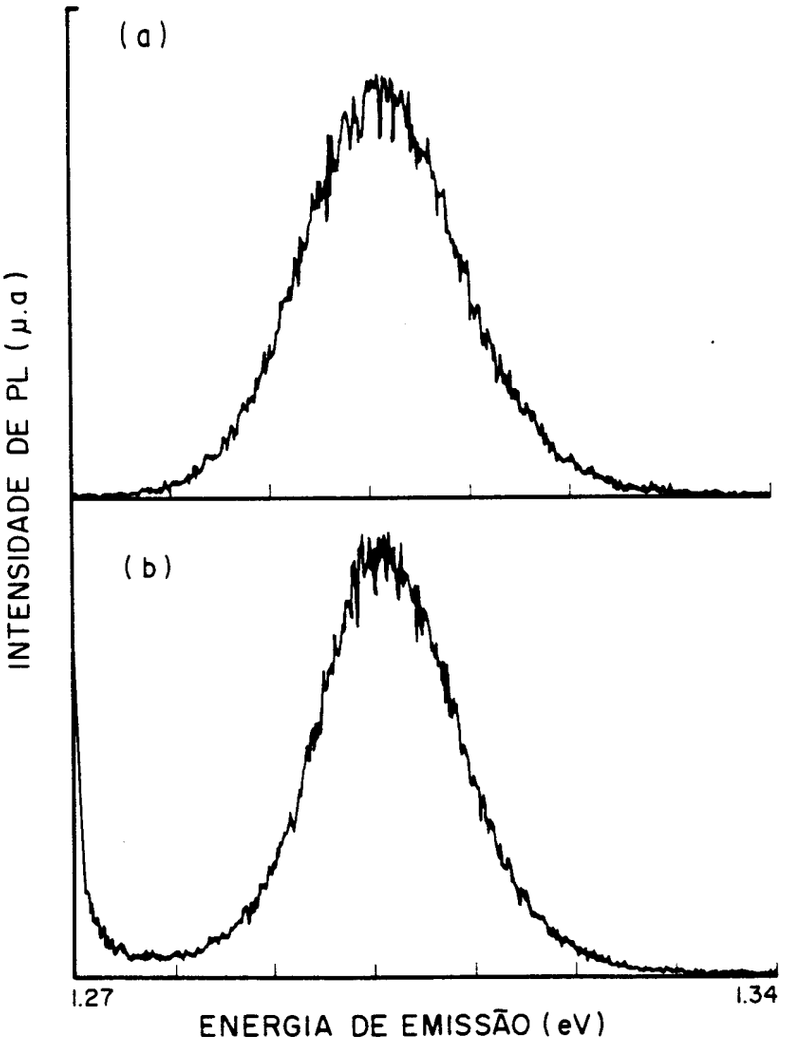



Figura 3.13: Espectro de fotoluminescência a 2K de heteroestruturas de $In_{0,14}Ga_{0,86}As$ crescidas sobre substratos de GaAs **a)** perfeitamente orientado e **b)** 3° desorientado na direção [-110] (degrau Ga).

## 3.8 CONCLUSÃO

A evolução da relaxação foi estudada como função do ângulo de desorientação do substrato de GaAs em relação ao substrato orientado. Para os poços quânticos tensionados, as amostras crescidas sobre os substratos orientados mostraram uma relaxação parcial (sem a geração de dislocações) devido ao modo de crescimento por nucleação 2D antes que a espessura para a transição 2D-3D ocoresse. Por outro lado as amostras crescidas sobre substratos desorientados permaneceram tensionadas até que a transição 2D-3D ocorresse. Quando a espessura para essa transição é ultrapassada, essa situação muda, e o substrato desorientado mostra uma relaxação da tensão mais importante e mais forte do que àquela observada sobre o substrato orientado.

Heteroestruturas simples de InGaAs crescidas sobre os dois diferentes tipos de substratos, orientado e desorientado mostraram os mesmos valores para as energias de emissão quando a relaxação total é alcançada. A pobre qualidade dos poços quânticos crescidos sobre substratos desorientados na direção [110] (degrau As) tem como responsáveis as condições de crescimento (baixa temperatura e alta pressão de $As_4$).

# Capítulo 4

# INTRODUÇÃO AO CRESCIMENTO DE ESTRUTURAS DESTINADAS À CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS

## 4.1 INTRODUÇÃO

Após estudarmos as estruturas tensionadas de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ sob diversos aspectos (transição 2D-3D, espessura crítica, qualidade das amostras em função da temperatura de crescimento, composição de In e desorientação do substrato), estamos aptos a iniciar o crescimento de heteroestruturas mais complexas (tais como multipoços quânticos e estruturas de dupla barreira) que podem ser destinadas à confecção de dispositivos optoeletrônicos. Contudo, apesar de nosso esforço, o tempo de estadia no LPSES chegou ao fim antes de iniciarmos um estudo mais aprofundado destas heteroestruturas (medidas elétricas) por isso, mostraremos aqui somente alguns resultados parciais (medidas óticas).

## 4.2 CRESCIMENTO DE MULTIPOÇOS QUÂNTICOS DE $In_xGa_{1-x}As/GaAs$

Existem autores que definem estes multipoços quânticos (MQ) como sendo superredes, contudo, nós preferimos usar o termo multipoço pois a largura das barreiras (maiores do que 100Å) não permite que haja acoplamento entre os poços, que caracteriza de fato

o termo superrede.

### 4.2.1 CASO DO MULTIPOÇO QUÂNTICO DE $In_xGa_{1-x}As$/-GaAs TENSIONADO

Um multipoço de $In_xGa_{1-x}As$/GaAs tensionado não apresenta nenhuma dislocação nas interfaces e se negligenciarmos a influência do raio de curvatura, o parâmetro de rede no plano xy será constante e igual àquele do GaAs.

As sub-camadas de $In_xGa_{1-x}As$ tensionadas tem uma deformação:

$\varepsilon_r = (a_1 - a_2)/a_2$ no plano (001)

$\varepsilon_z = -(2C_{12}/C_{11})\varepsilon_r$ perpendicular ao plano (001)

ao passo que as camadas de GaAs permanecem no seu estado intrínseco. O caso de um MQ tensionado é mostrado na figura 4.1b.

*Espessura crítica*

Como para uma camada única de $In_xGa_{1-x}As$/GaAs, existe uma espessura crítica para a qual o fenômeno de relaxação pela formação de dislocações aparece. Um cálculo para a espessura crítica de uma superrede foi feito por Mathews [26], que diz respeito a uma superrede em "equilíbrio energético", quer dizer, onde as camadas se sucedem uma comprimida e outra estirada. Nesse caso a espessura crítica independe do número de períodos da superrede, uma vez que o próprio período está em equilíbrio energético.

O caso de um MQ de $In_xGa_{1-x}As$/GaAs é diferente:a cada novo período a camada de InGaAs aumenta a energia elástica armazenada e por isso se aproxima da espessura crítica. Podemos estimar o limite inferior da espessura crítica como sendo a espessura de uma camada de $In_xGa_{1-x}As$ correspondendo à espessura total dos MQ. De fato a introdução de camadas intermediárias de GaAs entre as camadas de $In_xGa_{1-x}As$ deve não mudar a espessura crítica, ou deve aumentá-la diminuindo a densidade volumétrica

da energia elástica, se opondo assim à relaxação. Um trabalho realizado por J.H.van der Merwe *et al.* [58] mostra que para uma tensão fixa, a espessura crítica de uma superrede é de 4 a 5 vezes maior quando comparada a uma camada simples de $In_xGa_{1-x}As$ crescida sobre um substrato espesso. Isto ocorreria por que no caso da superrede, cada camada acomoda somente metade da tensão.

### 4.2.2 CASO DE UM MULTIPOÇO QUÂNTICO DE $In_xGa_{1-x}As$/GaAs RELAXADO

Este caso se refere a um MQ que possui a espessura total de $In_xGa_{1-x}As$ maior do que a espessura crítica. Devido ao grande número de camadas crescidas epitaxialmente, o problema é muito mais complexo do que aquele de uma camada única, onde as dislocações aparecem localizadas na interface camada/substrato e relaxam a tensão da camada.

*Dois modos de relaxação possíveis*

Quando a espessura torna-se superior à espessura crítica, dislocações na interface aparecem do mesmo modo que nas camadas únicas. Essas dislocações produzem um aumento do parâmetro de rede no plano xy e por isso provocam a relaxação da tensão da camada de $In_xGa_{1-x}As$. Ao mesmo tempo, as camadas de GaAs crescidas sobre as camadas de $In_xGa_{1-x}As$ parcialmente relaxadas, são também elasticamente deformadas: seu parâmetro de rede no plano (001) aumenta e aquele que é perpendicular ao plano (001) diminui, conforme pode ser visto na figura 4.2.

Apesar de compreendermos esses princípios básicos da relaxação, é difícil prevermos o lugar onde estão situadas as dislocações. É razoável pensar que elas se encontram na interface $In_xGa_{1-x}As$/GaAs, quer dizer, nas interfaces material tensionado e não tensionado.

Os dois casos de relaxação possível são mostrados na figura 4.1c e d:

- uma relaxação com as dislocações reunidas na primeira interface (substrato/MQ), onde o MQ guarda sua coerência própria.

- uma relaxação progressiva ao longo de toda a espessura do MQ com dislocações a

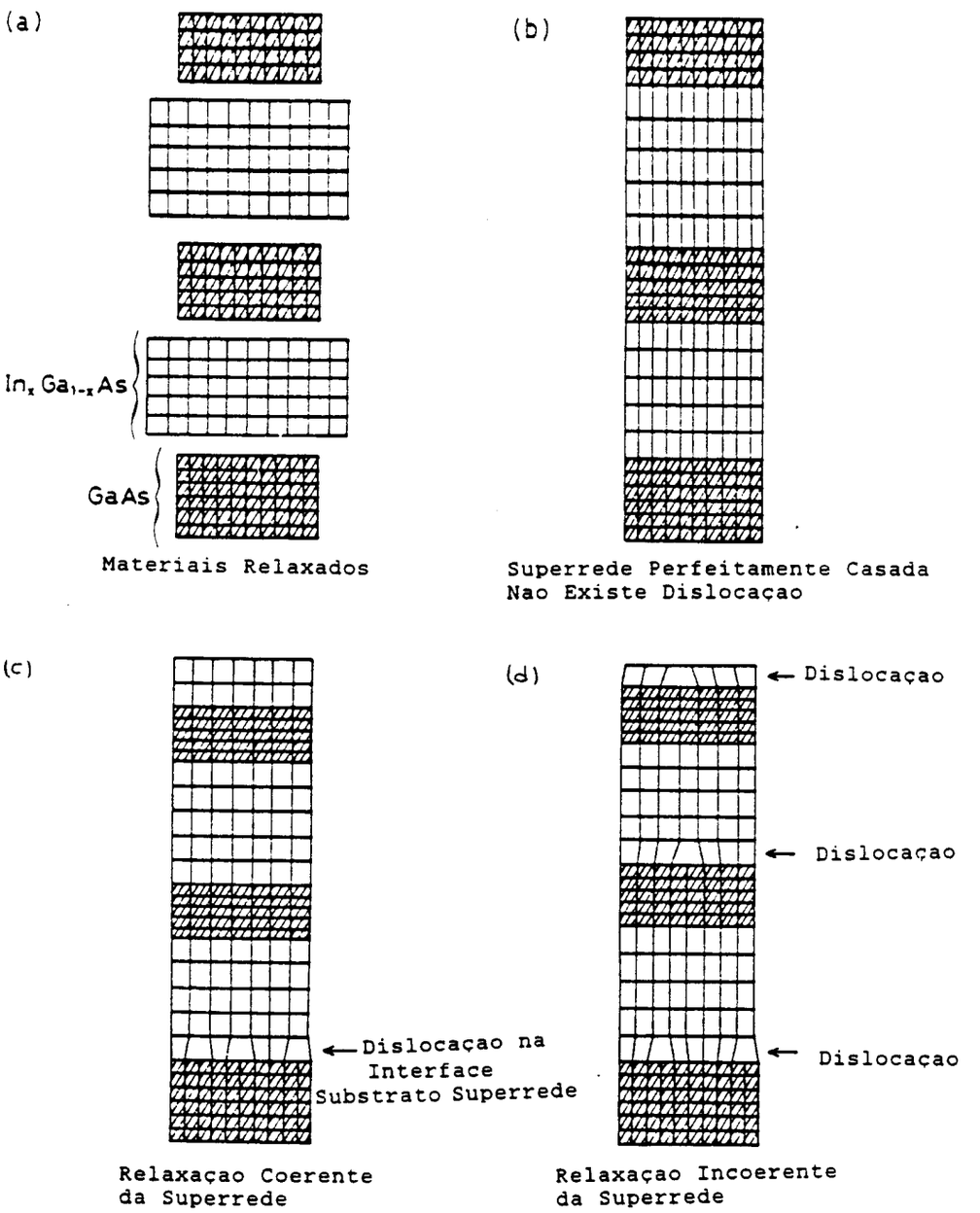



Figura 4.1: **a)** materiais relaxados; **b)** superrede perfeitamente casada (não existem dislocações nas interfaces); **c)** relaxação coerente da superrede; **d)** relaxação incoerente da superrede.

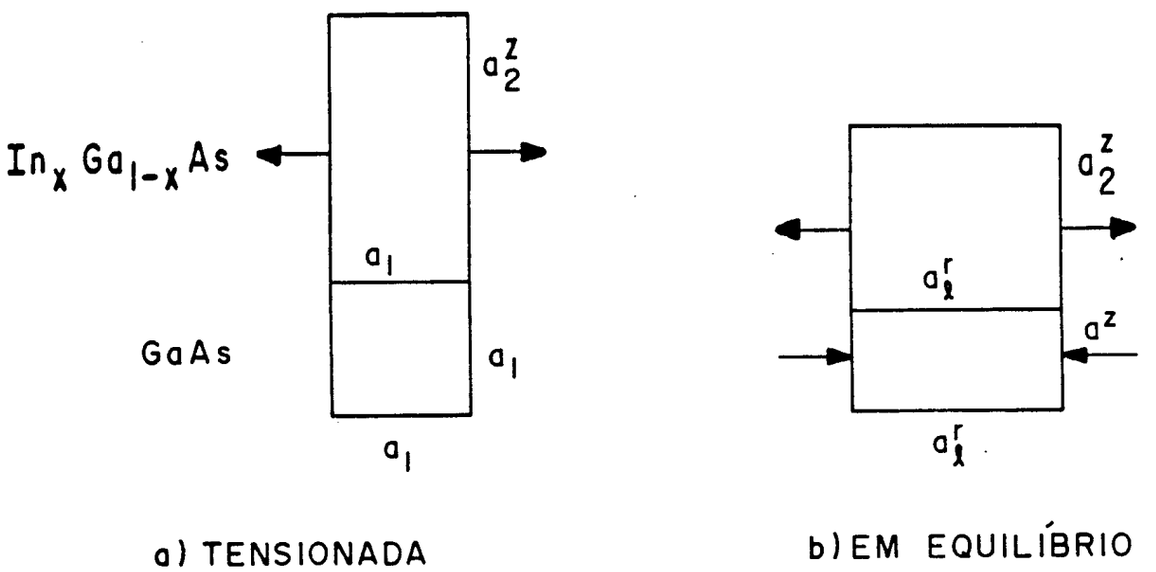



Figura 4.2: Estado de deformação das redes do GaAs e $In_xGa_{1-x}As$ no caso de uma superrede perfeitamente tensionada e de uma em equilíbrio energético. As setas representam as tensões.

cada interface de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.

É possível que esses fenômenos de relaxação sejam menos críticos do que no caso de uma camada única, pois a estrutura compreende camadas tensionadas de $In_xGa_{1-x}As$ e camadas não tensionadas de GaAs, o que pode reduzir o processo de relaxação.

### 4.2.3 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO DE MQ DE $In_xGa_{1-x}As$/GaAs

Como já determinado anteriormente, as condições ótimas para o crescimento de $In_xGa_{1-x}As$/-GaAs são: $T_{cr}$ menor ou igual a 540°C e pressão de $As_4$ da ordem de $10^{-6}$Torr. Os poços e as barreiras foram crescidos a 520°C, pois a temperaturas inferiores à 520°C as camadas de GaAs, quando observadas com o RHEED mostraram um crescimento 3D.

A preparação dos substratos é a mesma já descrita no ítem 3.2. Utilizamos substratos

orientados e desorientados (3 e 6 °) de GaAs (100). Uma camada tampão de GaAs de aproximadamente 0,7 $\mu$m é sempre crescida antes do início do crescimento dos multipoços à uma $T_{cr}$ = 580°C, depois essa temperatura é abaixada para 520°C para iniciarmos o crescimento dos multipoços propriamente ditos. As composições de In e as velocidades de crescimento foram determinadas a partir das oscilações do RHEED. Um micro computador controla os motores que abrem e fecham as células de efusão para garantir uma perfeita periodicidade dessas ações.

Antes de realizar as estruturas propriamente ditas, nós a simulamos sobre um substrato de calibração ( o substrato de calibração é um substrato de GaAs(100) perfeitamente orientado sobre o qual realizamos medidas de velocidade, composição, espessura etc., utilizando o RHEED. Sobre ele podemos depositar qualquer quantidade de material tais como GaAs, InGaAs, AlAs, AlGaAs etc..Mantendo-se sua superfície lisa e limpa ele pode durar mais ou menos dois meses.) E dessa maneira que podemos determinar qual é o melhor modo de crescimento, isto é, tentamos o crescimento dos multipoços sem parada de crescimento entre as interfaces, como mostra o esquema abaixo:

$$N \times \begin{cases} \text{instante 0 In fechado Ga aberto crescimento de GaAs} \\ \\ \text{instante } t_1 \text{ In aberto Ga aberto crescimento de } In_xGa_{1-x}As \end{cases}$$

onde N é o número de períodos.

Observando as oscilações do RHEED, notamos que a recuperação da intensidade da oscilação quando o crescimento de GaAs era retomado, era muito lento e nunca conseguia atingir a intensidade inicial, levando-nos a concluir que existe uma rugosidade grande na interface.

Para tentar solucionar esse problema, resolvemos introduzir paradas de crescimento [60] entre as interfaces GaAs e $In_xGa_{1-x}As$ como mostra o esquema abaixo:

| | | | |
|---|---|---|---|
| N x | instante 0: | Ga aberto | crescimento de GaAs |
| | instante $t_1$ : | Ga fechado | parada de crescimento |
| | instante $t_2$ : | Ga + In abertos | crescimento de $In_xGa_{1-x}As$ |
| | instante $t_3$ : | Ga + In fechados | parada de crescimento |

Os tempos $t_1$ e $t_3$ foram otimizados utilizando-se as oscilações do RHEED, a saber, eles são o tempo necessário para que a intensidade retorne ao seu valor inicial. O tempo $t_1$ (60s), no nosso caso foi sempre maior do que o tempo $t_3$ (30s). A figura 4.3 mostra o registro da intensidade do feixe especular do RHEED durante o crescimento de multipoços com parada de crescimento nas interfaces.

As espessuras totais dos MQ de $In_xGa_{1-x}As$ foram mantidas menores do que a espessura crítica, caracterizando desse modo MQ tensionados.

*Fotoluminescência*

Estes MQ de $In_xGa_{1-x}As$ foram caracterizados por fotoluminescência (PL). A figura 4.4 mostra o espectro de PL obtido de 3 amostras crescidas simultâneamente sobre substratos de GaAs (001) orientado e desorientado 3° e 6° na direção [1-10] (degrau Ga). Essas amostras são MQ de $In_{0.16}Ga_{0.84}As$ com 16Åde espessura separados por barreiras de GaAs de 100Å, crescidas a 520°C. A espessura total é de aproximadamente 2.300 Å, o que corresponde a 20 períodos. As linhas de emissão são bastante finas (2,2 meV; 1,6 meV e 0,96 meV para os substratos orientado, e desorientados 3° e 6° respectivamente) o que mostra a boa qualidade das mesmas(ou seja, os períodos possuem todos a mesma espessura, o que faz com que a intensidade fique mais forte, e as meias larguras finas indicam que as interfaces são lisas e sem contaminantes). Outra vez o mesmo efeito observado para poços quânticos simples tensionados é observado, isto é, existe um deslocamento para energias maiores à medida que o ângulo de desorientação aumenta.

Um outro conjunto de amostras possuindo as mesmas características que as antecedentes, mas com espessura total maior (30 períodos = 3.480Å) foi crescido sobre substrato de GaAs orientado e desorientado 6°. Os picos das energias de emissão dessas amostras

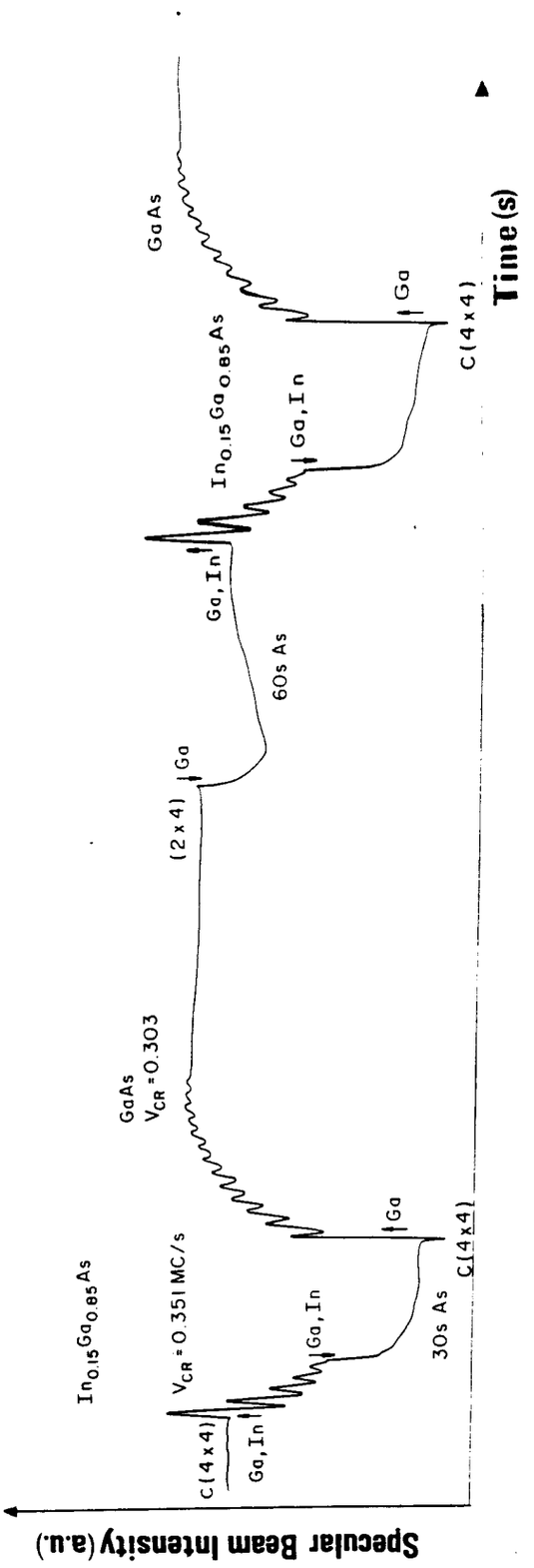



Figura 4.3: Registro das oscilações do feixe especular do RHEED obtidas durante o crescimento de multipoços quânticos com interrupção de crescimento nas interfaces.



SERVIÇO DE BIBLIOTECA ... IFGW

(figura 4.5) aparecem em energias um pouco mais baixas e possuem FHWM um pouco maiores do que as amostras com espessura total menor. Isto pode ser interpretado ( com muito cuidado) como sendo um início de relaxação do tipo coerente. Nada pode ser afirmado com certeza, uma vez que os resultados que esperávamos obter por TEM e RX ainda não estão prontos.

## 4.3 CRESCIMENTO DE ESTRUTURAS DE DUPLA BARREIRA (CASO DO POÇO ENTERRADO)

O estudo teórico sobre este tipo de estrutura foi abordado por O. Vanbésien [59] no seu trabalho de tese intitulado "Simulação e caracterização elétrica de diodos dupla barreira à efeito túnel ressonante".

Abaixo fazemos um resumo do que é esperado teoricamente de um poço enterrado de InGaAs entre as barreiras de GaAs e AlGaAs, obtido a partir da tese de O. Vanbésien.

No caso de uma perturbação de potencial bem localizada (figura 4.6 a e b), a posição no centro do poço permite a modulação da energia de confinamento do nível fundamental, sem contudo modificar a energia do primeiro nível excitado. De fato, no meio do poço, a probabilidade de presença eletrônica relativa ao primeiro nível é máxima, ao passo que a probabilidade no segundo nível passa por zero. No caso do poço enterrado, o nível ressonante fundamental será deslocado para baixas energias. Para a tripla barreira, o efeito é inverso.

No caso do poço enterrado, é preciso enfatizar que, se a largura do poço é pequena (da ordem de 10Å), nenhum nível ligado existirá nessa perturbação. Para compreender melhor, observemos o caso de um poço simples de InGaAs, de largura L, dentro do GaAs. Quando L tende a zero, o primeiro nível ressonante desloca-se para o alto do poço. O fato de reforçar o confinamento por duas barreiras, aqui de AlGaAs, tem por efeito fazer o nível fundamental sair do poço enterrado. O primeiro nível é então acessível aos elétrons pela condição de polarização próxima do equilíbrio. A conclusão importante desse estudo teórico é que as perturbações de potencial do tipo poços enterrados permite atrair para baixas energias o estado fundamental de maneira significativa (localizar mais fortemente

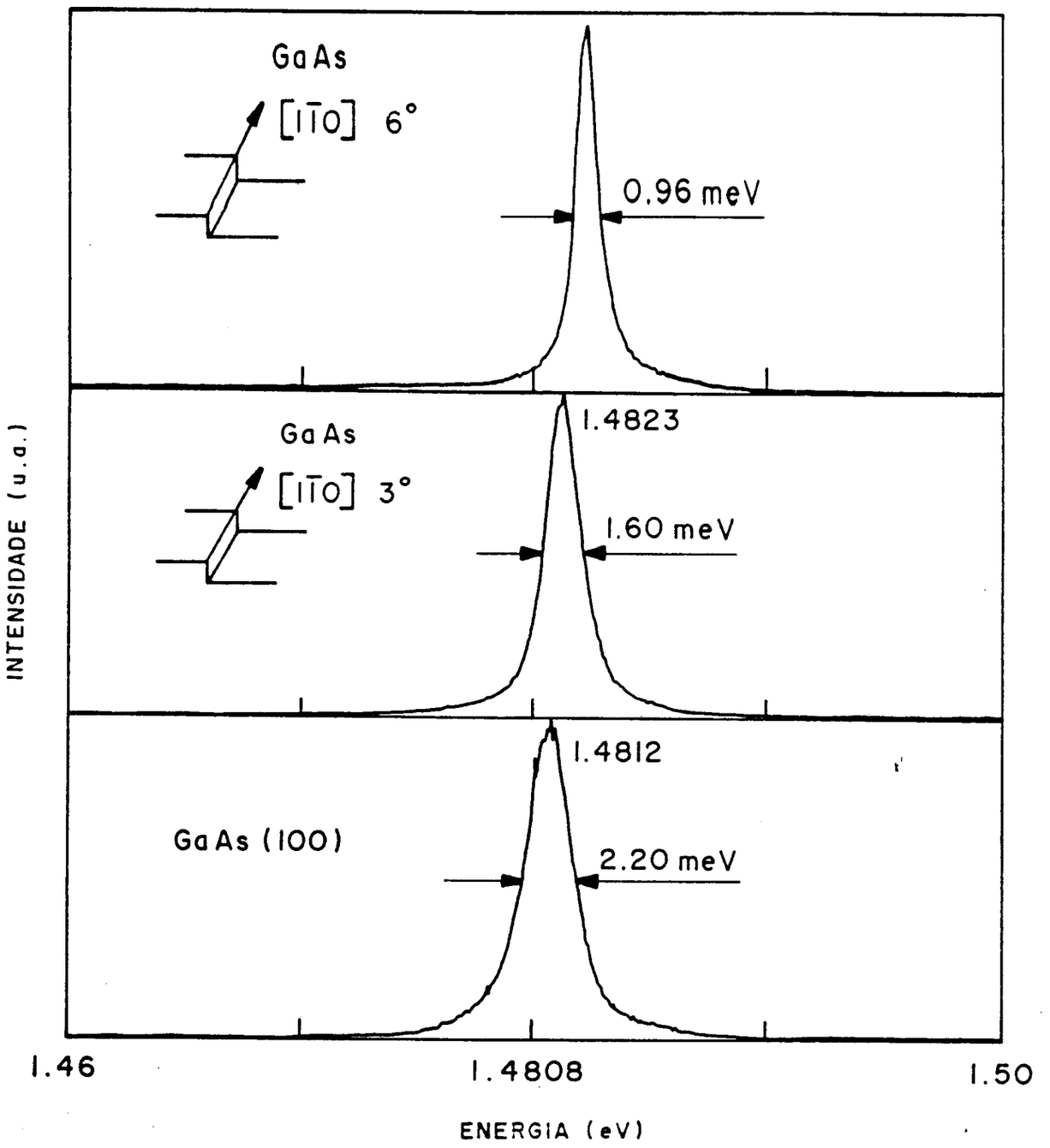



Figura 4.4: Espectro de PL de MQ (20 períodos) de $In_{0,16}Ga_{0,84}As$ com 16 Åde espessura e separados por barreiras de GaAs de 10 Åcrescidos simultâneamente sobre substratos de GaAs (100) orientado e desorientado 3° e 6° na direção [1-10].

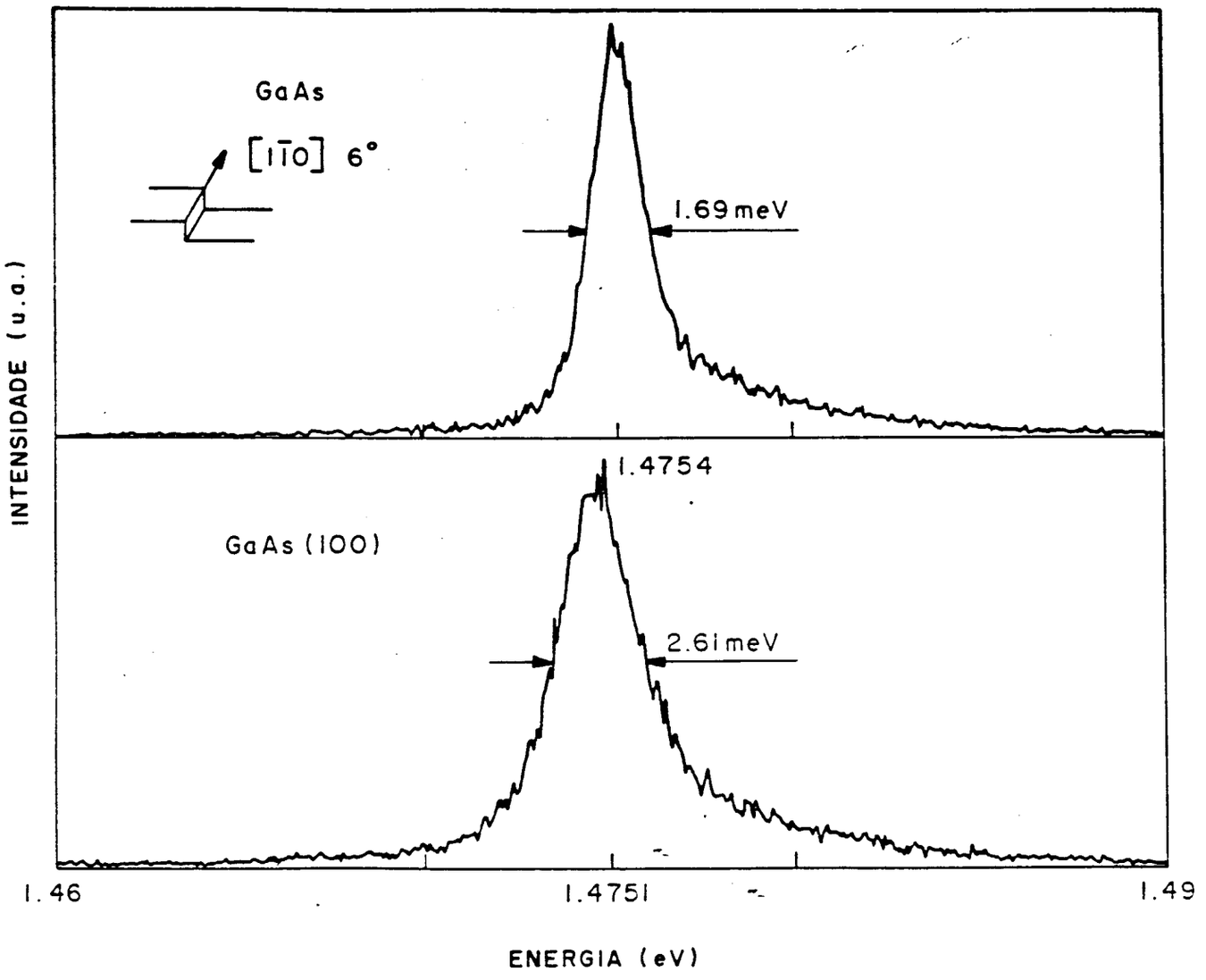



Figura 4.5: Mesma estrutura crescida na figura 4.4 mas com MQ de 30 períodos.

os portadores) tornando assim a condução mais instantânea em função da polarização. Além disso, como o primeiro estado excitado não muda, esse deslocamento para baixas energias se traduz igualmente por uma melhor razão corrente pico sobre corrente vale. Do ponto de vista tecnológico, este sistema (poço enterrado) permite diminuir a espessura da camada de InGaAs e então trabalhar com concentrações de In mais altas, antes do aparecimento das dislocações resultantes do desacordo de parâmetros de rede do InAs e GaAs. De fato, nós construímos estruturas desse tipo usando a concentração de In igual a 1, quer dizer, InAs, como será mostrado abaixo.

### 4.3.1 CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO DE $Al_yGa_{1-y}As$/ - GaAs/InAs/GaAs/$Al_yGa_{1-y}As$.

As amostras de poço enterrado foram crescidas nas mesmas condições de $P_{As_4}$ já descritas anteriormente. Contudo as temperaturas de crescimento utilizadas tiveram que ser reconsideradas. Para crescer-se InAs sobre GaAs deve-se utilizar temperaturas bastante baixas e mesmo assim a espessura crítica ainda é muito pequena (da ordem de 2 monocamadas) devido ao grande descasamento de parâmetros de rede existente entre esses dois materiais (da ordem de 7%). Por isso, várias tentativas de crescimento foram realizadas para otimizar-se as condições de crescimento. A condição que melhor resultado (obtido por PL) apresentou foi a seguinte: as barreiras de $Al_yGa_{1-y}As$ foram crescidas a 550°C, com parada de crescimento de 60 s na interface com o GaAs para abaixar-se a temperatura à 420°C; na interface GaAs/InAs fizemos uma parada de crescimento de 60 s para alisamento da superfície de GaAs e na interface InAs/GaAs a parada de crescimento foi de 20 s. Deve-se enfatizar aqui, que este tipo de crescimento não é muito fácil de realizar, uma vez que a qualidade das barreiras depende muito das temperaturas usadas, as quais no caso do GaAs e do AlGaAs estão longe das temperaturas ótimas, ou seja, 600°C. As camadas de InAs devem ser crescidas a baixas temperaturas para evitar-se a reevaporação do In da superfície. A composição de Al utilizada foi de 0,3 e a largura da barreira de AlGaAs foi de 300Å. A barreira de GaAs foi dividida ao meio pelo poço de InAs, ou seja, depositamos 5 monocamadas de GaAs, 1 monocamada de InAs e mais 5 monocamadas de GaAs. Um poço simples de GaAs dentro do $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ com espessura total de 11

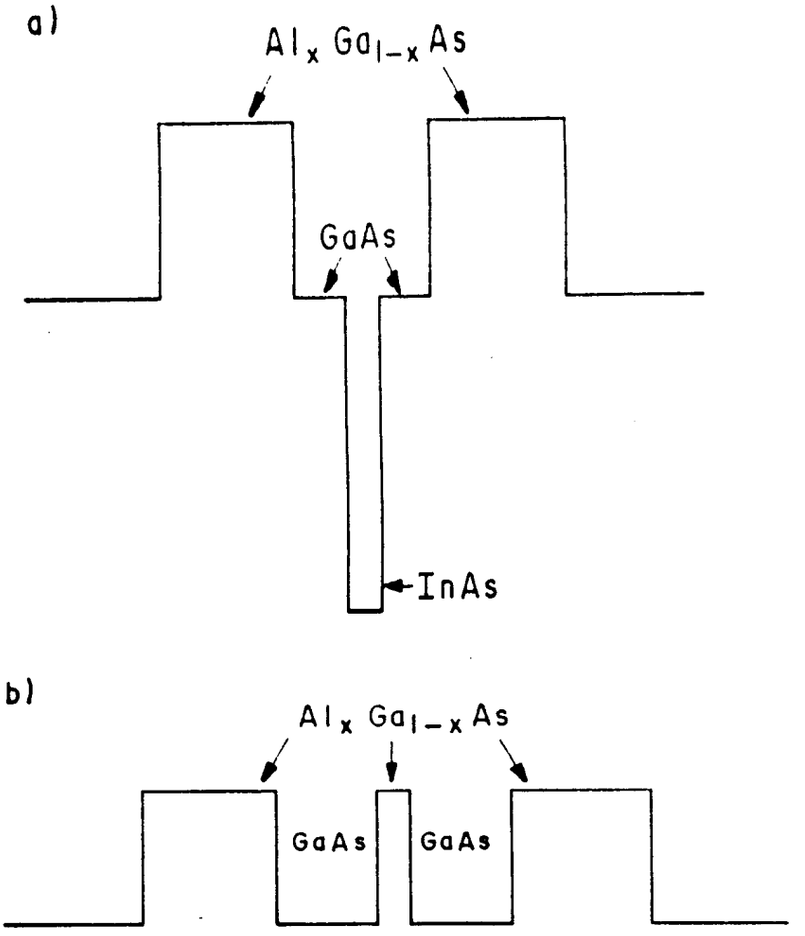



Figura 4.6: Exemplos de estruturas: a) poço enterrado com dupla barreira e b) tripla barreira.

monocamadas foi crescido como referência a uma temperatura de 580°C. A figura 4.7 mostra um esquema da estrutura crescida.

*Fotoluminescência*

Utilizando-se a caracterização por PL, observou-se o que predizia a teoria apresentada no ítem 4.3, ou seja, a inclusão de um poço enterrado tem como resultado abaixar o nível fundamental. Como pode ser visto na figura 4.8, o poço de referência mostra a linha de energia de emissão em 1,622 eV enquanto que, o poço enterrado está em 1,569 eV. A largura à meia altura do poço enterrado é maior do que a do poço de refereência, 15,5 meV e 13,3 meV respectivamente. Isto pode ser devido principalmente à qualidade da interface, uma vez que 420°C é uma temperatura muito baixa para obter-se filmes de GaAs de boa qualidade.

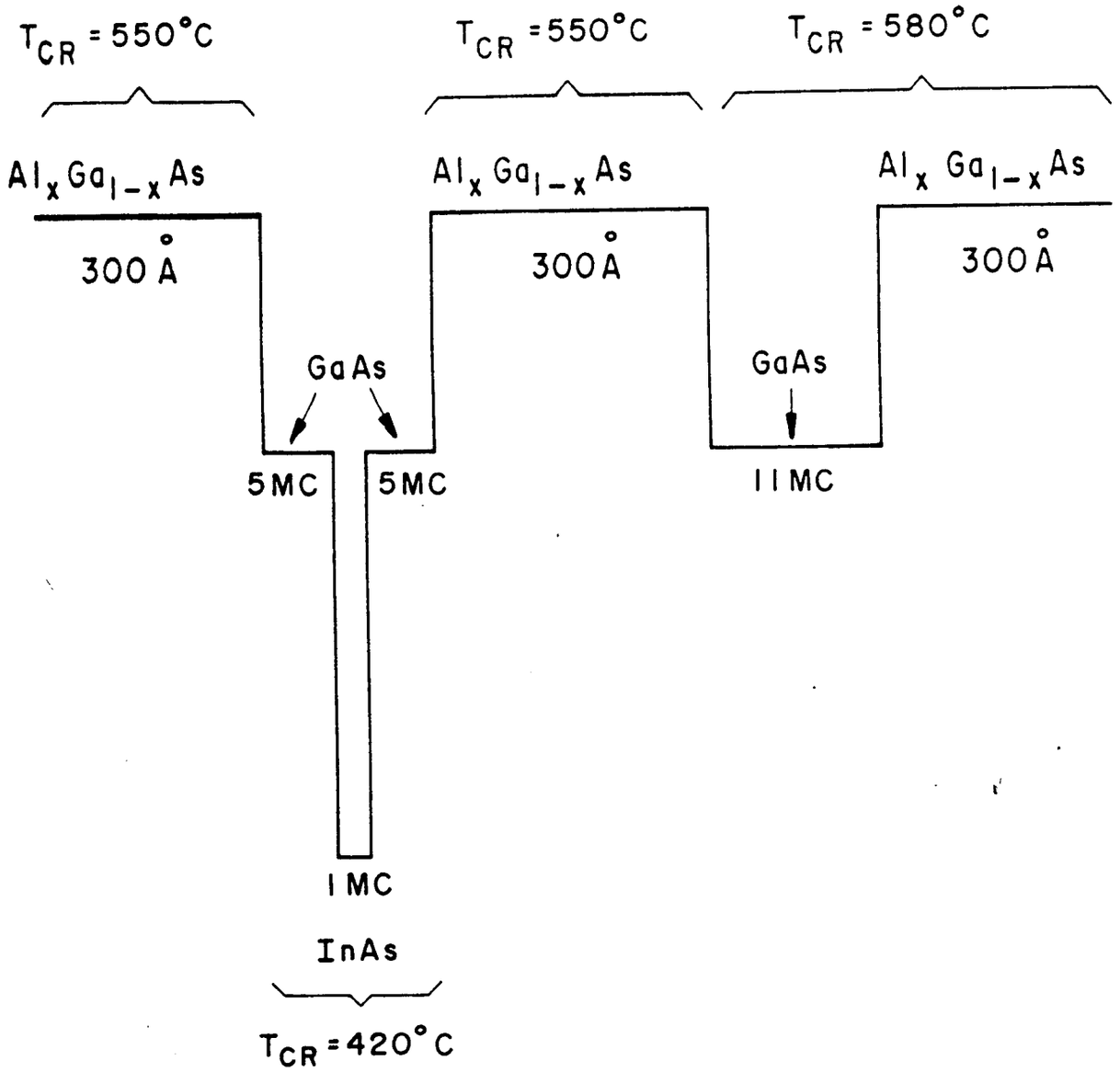



Figura 4.7: Esquema de estrutura do poço enterrado de InAs e uma estrutura de referência $Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As$.

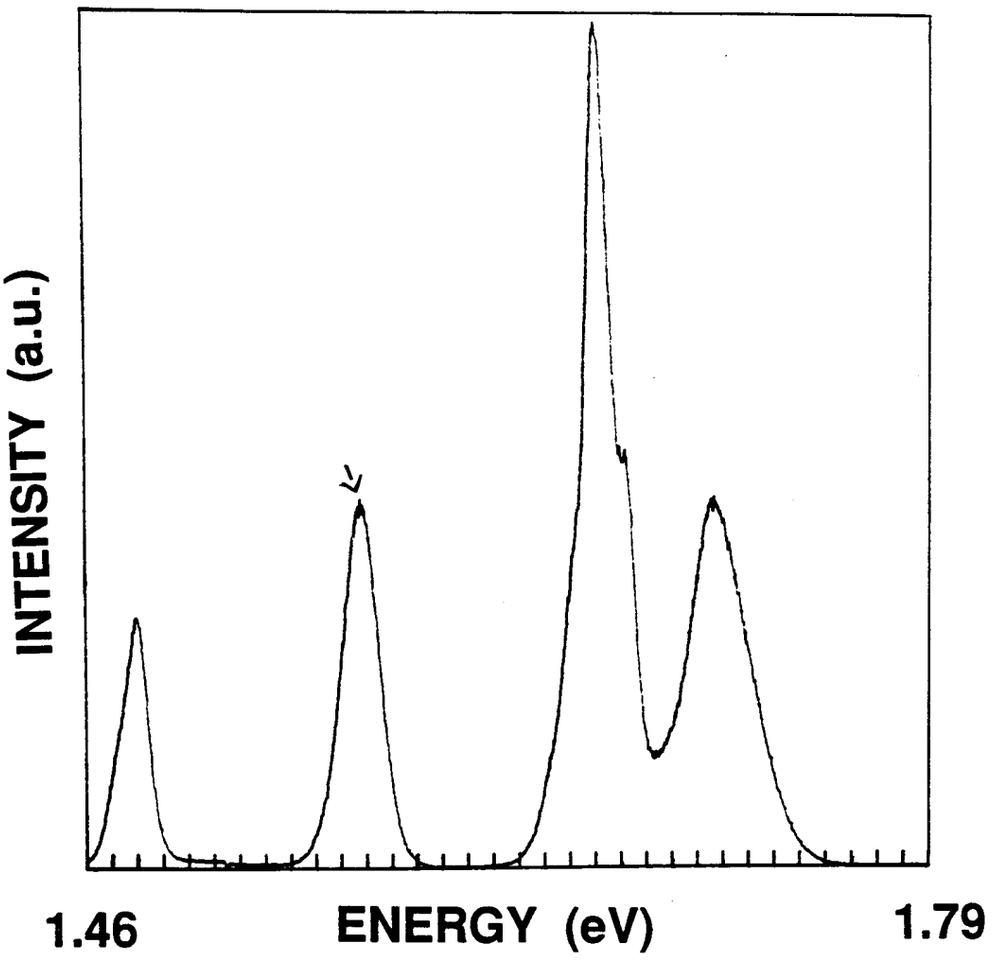



Figura 4.8: Espectro de PL da estrutura de poço enterrado e uma estrutura de refêrencia como mostrado na figura 4.7.

# Conclusão

O objetivo deste trabalho, o crescimento e caracterização de sistemas tensionados de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, foi atingido.

O estudo do crescimento de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ a partir das oscilações do RHEED nos mostrou que, dependendo da concentração de In e da temperatura de crescimento (temperatura do substrato), é possível crescer esse material de forma bidimensional. Com a ajuda do RHEED, foi também possível mostrar que para evitar a reevaporação do In na superfície, a temperatura do substrato ($T_s$) deve ser igual ou menor do que 540°C, para uma pressão de arsênio ($P_{As}$) da ordem de $10^{-6}$Torr. Devemos enfatizar aqui que $T_s$= 540°C e $P_{As} = 10^{-6}$Torr são os valores ótimos para tal tipo de crescimento (InGaAs/GaAs) sendo também os mais próximos dos valores ótimos de crescimento para o GaAs e o AlGaAs ($T_s$= 600°C e $P_{As} = 10^{-7}$ ou $10^{-8}$ Torr.)

A espessura crítica e a espessura para a transição 2D-3D foram diferenciadas e mostramos que seus valores dependem da composição do In (x) e da temperatura de crescimento. Para $x \geq 0{,}4$ a espessura crítica apresenta o mesmo valor que a espessura para a transição 2D-3D. Por outro lado, para $x < 0{,}4$ a espessura crítica é inferior à espessura para a transição 2D-3D. Estes resultados foram obtidos através da observação simultânea do feixe especular e do ponto de Bragg do padrão de difração do RHEED. Esse tipo de observação, inédito até o momento, prova que se as oscilações do diagrama de difração do RHEED forem sempre registradas sobre o ponto de Bragg, teremos sempre o valor correto para a espessura crítica. Estes valores foram comparados com valores da espessura crítica obtidos através da observação da mudança no parâmetro de rede do material que se está crescendo, e mostraram bons acordos entre si. Observamos também que a espessura crítica é uma função da temperatura de crescimento; quanto mais baixa a temperatura de crescimento maior será a espessura crítica. Isto acontece por que as dislocações que aparecem na

interface do InGaAs/GaAs são termicamente ativadas.

Uma comparação entre as técnicas de RHEED, PL e TEM nos permitiu concluir que para 0,2 < x < 0,4 os valores da espessura crítica determinados por RHEED e TEM estão em bom acordo, enquanto que os determinados por PL são superiores à espessura crítica e concordam melhor com os valores da espessura para transição 2D-3D. Isto se deve possivelmente à falta de sensibilidade da PL pra detectar baixa densidade de dislocações na interface e, consequentemente,não consegue "enxergar" as pequenas rugosidades das mesmas.

Outro ponto deste trabalho que mostrou resultados bastante interessantes foi a relação obtida entre a qualidade ótica das heteroestruturas e o grau de desorientação dos substratos. Nós observamos que para filmes de $In_xGa_{1-x}As$ tensionados (espessura inferior à espessura crítica) crescidos sobre substratos de GaAs desorientados de alguns graus (2°, 3°, 4° e 6°) na direção [1-10] (degrau Ga), a qualidade ótica (determinada por PL) é melhorada em relação ao mesmo filme crescido sobre substrato de GaAs perfeitamente orientado. À medida que aumenta o ângulo de desorientação do substrato (pelo menos até 6°), melhor a qualidade da amostra. Mostramos também que para heteroestruturas crescidas sobre substratos desorientados na direção [110] (degrau As) a qualidade ótica é fortemente inferior em relação àquela das heteroestruturas crescidas sobre substratos de GaAs perfeitamente orientados, devido principalmente às condições de crescimento não ideais (para obter-se um melhor resultado, deveria-se usar temperaturas de crescimento da ordem de 600°C e pressões de As relativamente baixas da ordem de $10^{-8}$Torr).

Depois de atingido o objetivo do presente trabalho e tendo em vista os resultados obtidos, foi iniciado o crescimento de multipoços quânticos de $In_xGa_{1-x}/GaAs$ e estruturas de dupla barreira $Al_yGa_{1-y}As/GaAs/In_xGa_{1-x}As/GaAs/Al_yGa_{1-y}As$, dos quais apresentamos resultados parciais. Estas estruturas são de interesse tecnológico, uma vez que o uso das mesmas é importante para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos de alta performance tais como FET, HEMT, diodos túnel, detectores e lasers.

# Referências


[1] E.A.Wood, J.Appl.Phys. 35, 1306 (1964)

[2] B.A.Joyce, J.H.Neave e P.J.Dobson, Phys.Rev. B29, 814 (1984)

[3] J.H.Neave, B.A.Joyce, P.J.Dobson e N.Norton, J.Appl.Phys. A31, 1 (1983)

[4] J.H.Neave, B.A.Joyce e P.J.Dobson, J.Appl.Phys. A34, 179 (1984)

[5] B.F.Lewis, R.Fernandez, A.Madhukar e F.J.Grunthaner, J.Vac.Sci.Technol. B4, 560 (1986)

[6] J.C.Garcia, C.Neri e J.Massies, J.Cryst.Growth 98, 511 (1989)

[7] J.C.Harmand, tese apresentada na Universidade Paris VI (1988)

[8] R.Kern, Bull.Mineral 101, 202 (1978)

[9] J.W.Mathews, Epitaxial Growth, Parts A e B, Material Science Series, Acad.Press (1975)

[10] E.Bauer, Z.Krist. 110, 372 (1958)

[11] W.Kossel, Gottingen Nachr.Ges.Wirs.Math.Phys. K1, 135 (1927)

[12] C.T.Foxon e B.A.Joyce, Surf.Sci. 50, 434 (1975)

[13] S.Nakata e T.Tanaka, J.Appl.Phys. 48, 940 (1977)

[14] J.H.Neave, P.J.Dobson, B.A.Joyce e J.Zhang, Appl.Phys.Lett. 47, 100 (1985)

[15] F.Turco, tese apresentada no Institut National Polytech

nique de Grenoble (1988)

[16] J.C.Mikkelson e Jr.Boyce, Phys.Rev. B28, 7130 (1983)

[17] B.A.Joyce, Molecular Beam Epitaxial and Heterostruc

tures, NATO Asi series, E 87, 37 (1985)

[18] A.Y.Cho, Thin Solid Films, 100 (1983)

[19] C.Deparis, DEA en Physics (1989)

[20] J.Massies, curso ministrado sobre a técnica do RHEED (comunicação pessoal)

[21] C.Deparis, tese apresentada no LPSES (1991)

[22] J.Hornstra e W.J.Bartels, J.Crystal Growth 44, 513 (1978)

[23] M.N.Charasse, tese apresentada na Universidade de Paris
VI (1985)

[24] Epitaxial Growth, Part B, edited by J.W.Mathews,
Acad.Press (1975)

[25] F.C.Franck e J.H.Van der Merwe, Proc.Roy.Soc. (London)
A198, 216 (1949)

[26] J.W.Mathews e A.E.Blakeslee, J.Crystal Growth 27, 118
(1974)

[27] R.People e J.C.Bean, Appl.Phys.Lett. 49, 229 (1986)

[28] J.H.Van der Merwe, Single Crystal Films, edited por
M.H.Francombe e H.Sato, Pergamon Press, Oxford 139 (1964)

[29] A.M.Ceschin e J.Massies, J.Crystal Growth 114, 693
(1991)

[30] H.Nakao e T Yao, Japan.Appl.Phys. 28, L352 (1989)

[31] G.J.Whaley e P.I.Cohen, Appl.Phys.Lett. 57, 144 (1990)

[32] B.W.Dobson e T.Y.Tsao, Appl.Phys.Lett. 51, 1325 (1987)

[33] G.L.Price, Phys.Rev.Lett. 66, 469 (1991)

[34] F.K.Reinhartdt e E.A.Logan, J.Appl.Phys. 44, 3171
(1973)

[35] G.L.Price, Appl.Phys.Lett. 53, 1288 (1988)

[36] B.Elman, E.S.Koteles, P.Melman, C.Jaganath, J.Lee e
D.Drugger, Appl.Phys.Lett. 55, 1659 (1989)

[37] M.J.Ekenstedt, S.M.Wang e T.G.Anderson, Appl.Phys.Lett. 58, 854 (1991)

[38] P.L.Gourley, I.J.Fritz e L.R.Dawson, Appl.Phys.Lett. 52, 377 (1988)

[39] I.J.Fritz, S.T.Picraux, L.R.Dawson, T.J.Drumond, W.D.Laidig e N.G.Anderson, Appl.Phys.Lett. 46, 967 (1985)

[40] N.G.Anderson, W.D.Laidig, R.M.Kolbas e Y.C.Lo, J.Appl. Phys. 60, 2361 (1986)

[41] T.G.Anderson, Z.G.Chen, V.D.Kulakovskui, A.Uddin e J.T.Vallin, Appl.Phys.Lett. 51, 752 (1987)

[42] D.Morris, A.P.Roth, R.A.Masut, C.Lacelle e J.L.Brebner, J.Appl.Phys. 64, 4135 (1988)

[43] S.L.Weng, J.Appl.Phys. 66, 2217 (1989)

[44] G.Neu, comunicação pessoal

[45] M.Grundmamm, U.Lienert, J.Christen, D.Bimberg, A.Fischer-Colbrie e J.N.Miller, J.Vac.Sci.Technol. B8, 751 (1990)

[46] R.K.Tsui, J.A.Curless, G.D.Kramer, M.S.Peffley e D.L.Rode, J.Appl.Phys. 58, 2570 (1985)

[47] R.K.Tsui, J.A.Curless, G.D.Kramer, M.S.Peffley e G.W.Wicks, J.Appl.Phys. 59, 1508 (1986)

[48] R.K.Tsui, G.D.Kramer, J.A.Curless e M.S.Peffley, Appl.Phys.Lett. 48, 940 (1986)

[49] D.C.Radulescu, G.W.Wicks, W.J.Schaff, A.R.Calawa e L.F.Eastman, J.Appl.Phys. 63, 5115 (1988)

[50] P.M.Petroff, A.C.Gossard e W.Wiegmann, Appl.Phys.Lett. 45, 620 (1984)

[51] H.Z.Chen, A.Ghaffani, H.Morkoç e A.Yariv, Appl.Phys.Lett. 51, 2094 (1987)

[52] A.S.Brown, U.K.Mishra, J.A.Henige e M.Delaney, J.Appl.Phys. 64, 3476 (1988)

[53] K.H.Chang, P.R.Berger, J.Singh e P.K.Bhattacharya,

Appl.Phys.Lett. 51, 261 (1987)
[54] S.Guha, A.Madhukar, K.Kaviani e R.Kapre, J.Vac.Sci.Technol. B8,149 (1989)
[55] C.W.Snyder, B.G.Our, D.Kessler e L.M.Sander, Phys.Rev.Lett.
66, 3032 (1991)
[56] N.Chand e S.N.G.Chu, Appl.Phys.Lett. 57, 1796 (1990)
[57] D.C.Radelescu, J.Vac.Sci.Technol.B7,111 (1989)
[58] J.H.van der Merwe e W.A.Jesse, J.Appl.Phys. 63, 1509 (1987)
[59] O.Vanbésien, tese apresentada na Université des Sciences et
Techniques de Lille - Flanders Artois em 03/04/91
[60] H.Sakaki, M.Tanaka e J.Yoshino, J.Appl.Phys. 24, 6 1417 (1985)
[61] J.Y.Laval e C.Delamarre, Le vide, les couches minces, 247 mai-juin-juillet
(1989).