UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SISTEMA PARA EPITAXIA POR FEIXE
MOLECULAR

Artemis Marti Ceschin

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof.Dr. Heitor Cury Basso

SÃO CARLOS - 1988

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Artemis Marti Ceschim

APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI

DADE DE SÃO PAULO, EM 11 DE outubro DE 1988.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Heitor Cury Basso Orientador

Dr. Máximo Siu Li

Dr. Alfredo Gontijo de Oliveira

AGRADECIMENTOS .

Ao Professor Máximo Siu Li por todo o apoio e pelas discussões .

Ao Professor Heitor Cury Basso pela orientação .

Ao Professor Lidério pelo incentivo .

Ao Carlos e ao Haroldo pelo auxílio no laboratório.

Ao Aldionso da Telebrás pelas medidas de espessura e mobilidade dos filmes e pelas discussões.

Ao Ayrton da Unicamp pelos espectros de fotoluminescência .

Aos funcionários da Oficina Mecânica e da Oficina de ótica .

Aos amigos pelo companherismo e amizade .

As secretárias e bibliotecárias .

A Fapesp e o CNPq pelo apoio financeiro .

íNDICE .

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO 1 - FILMES EPITAXIAIS DE GaAs	1
1.1) Introdução	1
1.2) Ultra-Alto-Vácuo (UHV)	3
1.2.1) Bomba de Sorção	5
1.2.2) Bomba de Sublimação de Ti	6
1.2.3) Bomba Iônica	7
1.3) Célula de Efusão	8
1.4) Sistema de EFM	13
1.4.1) Características	13
1.4.2) Considerações Gerais	13
1.4.3) Tecnologia do Sistema de EFM	15
1.4.4) Configuração	17
1.4.5) Porta-Substrato	18
1.4.6) Carrossel de Substrato	20
1.5) Mecanismo de Crescimento dos compostos III-V	22
1.5.1) Introdução	22
1.5.2) Modelo para Crescimento	23
1.5.3) Taxa de Crescimento	25
1.5.4) Temperatura de Crescimento	26
1.6) Materiais da Fonte (Evaporantes)	28

1.7) Limpeza do Substrato	29
CAPÍTULO 2 - ALGUNS MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO	31
2.1) Introdução	31
2.2) Medida Hall	32
2.3) Fotoluminescência (PL)	38
2.3.1) Luminescência de Camadas de GaAs não dopadas	40
2.3.2) Luminescência relacionada a defeitos no GaAs	41
CAPÍTULO 3 - SISTEMA DE EFM NO DFEM	46
3.1) Descrição do sistema	46
3.2) Instalação	52
3.2.1) Limpeza da Sala e Sala de Química	53
3.3) Preparação do Sistema para Operação	54
3.3.1) Eletropolimento de Peças de Aço Inox	54
3.3.2) Desgasificação das Células de Efusão	55
3.3.2.1) Introdução	55
3.3.2.2) Procedimento de desgasificação	56
3.3.2.3) Resultados	59
3.3.3) Desgasificação do Sistema de EFM	60
3.4) Operação do Sistema	61

3.4.1) Limpeza do Substrato e Bloco de Molibdênio	61
3.4.2) Procedimento para Deposição	64
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E CONCLUSÕES	65
4.1) Introdução	65
4.2) Morfologia da Superfície	68
4.2.1) Primeiro Grupo	68
4.2.2) Segundo Grupo	74
4.3) Caracterização	76
4.3.1) Introdução	76
4.3.2) Primeiro Grupo	76
4.3.3) Segundo Grupo	78
4.4) Conclusão	82
REFERÊNCIAS	85

RESUMO

Este trabalho apresenta a instalação e operação de um sistema de Epitaxia por Feixe Molecular (EFM). Para tanto , foi necessário um estudo da literatura existente , a qual serviu também posteriormente para a comparação de alguns resultados obtidos .

A condição de Ultra-Alto-Vácuo (UHV) da ordem de 5.10^{-11} mbar necessária para o crescimento de filmes de GaAs por EFM foi alcançada bombeando-se o sistema após a utilização de técnicas de limpeza de aço inox (eletropolimento) e degasificação .

As superfícies dos filmes de GaAs obtidos foram examinadas por microscopia ótica , e revelou a existência de : defeitos ovais , defeitos do tipo agulha , regiões de crescimento policristalino , regiões da superfície ricas em Ga e interface substrato-filme .

Além disso fizemos medidas da mobilidade Hall e alguns espectros de fotoluminescência .

ABSTRACT

This work presents the installation and operation of a MBE system . To do so , it was necessary a study of the literature , which was also necessary to compare the results obtained here .

The UHV (5.10^{-11} mbar) necessary for the growth of the GaAs films by MBE has been reached after the utilization of electropolishing of stainless steel and outgassing of the system

The GaAs films obtained here had their surface analysed by an optical microscope , which showed : oval defect , needles , polycrystalline growth , surface caused by Ga-rich evaporation condition and substrate-film interface .

The characterization of the films were obtained by Hall effect and by photoluminescence .

CAPÍTULO 1 - FILMES EPITAXIAIS DE GaAs .

1.1 INTRODUÇÃO .

O método de Epitaxia por Feixe Molecular (EFM) é uma técnica de crescimento epitaxial relativamente nova se comparada com outros métodos como VPE (Epitaxia por Fase Vapor) e LPE (Epitaxia por Fase Líquida). EFM 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 (UHV) (1) . O UHV é uma condição requerida do início ao fim do processo de crescimento , por isso o sistema de EFM é basicamente um aparelho de evaporação a vácuo.

A idéia original do EFM foi estabelecida por Günther (2) em 1958. Ele usou o método de crescimento de cristais a três temperaturas que baseado no fato de a pressão de vapor do grupo V ser muito mais elevada do que a do composto III-V. A fonte do elemento do grupo V era mantida a uma temperatura T_1 para garantir uma pressão estacionária na câmara de vácuo. A fonte do elemento do grupo III em uma temperatura T_3 maior do que T_1 fornecia um fluxo de átomos incidentes sobre o substrato, ajustado para uma taxa de condensação ótima. O substrato era mantido em uma temperatura intermediária T_2 entre T_1 e T_3 . Na experiência de Günther o crescimento não era epitaxial pois o

filme foi crescido sobre um substrato de vidro e por isso , policristalino.

Dez anos mais tarde Davey e Pankey (3) usando o método de Günther alcançaram o crescimento epitaxial para o GaAs. Trabalhos visando a construção de dispositivos foi a consequência imediata .

Atualmente as inovações permitidas por EFM têm sido muito rápidas. O maior avanço é na fabricação de dispositivos tais como FET; diodos VARACTOR, IMPATT e Mixer; lasers de injeção CW; guias de onda ótico etc... .

O trabalho aqui desenvolvido será particularizado aos compostos semicondutores do tipo III-V, em especial GaAs .

1.2 - ULTRA-ALTO-VACUO (UHV) .

O ultra-alto-vácuo necessário para um crescimento por EFM de boa qualidade, implica em pressões da ordem de 10^{-11} mbar. As câmaras de ultra-alto-vácuo são de aço inoxidável convencional. A câmara de preparação é separada da câmara de crescimento por uma válvula tipo gaveta (fig.(1)). Todos os componentes dessas câmaras devem resistir a um cozimento em aproximadamente 200° C.

fig.(1) - Sistema de ultra-alto-vácuo para EFM com três câmaras .

Metais ou isolantes próximos as áreas que atinjam altas temperaturas (mais de 200° C), devem ser de materiais refratários para minimizar a desgasificação, por exemplo os obturadores das células de efusão que podem reagir quimicamente com a carga da fonte nesta temperatura se não forem feitos de material refratário.

O bombeamento primário é realizado por duas bombas de sorção colocadas em paralelo, as quais conseguem uma pressão de 10^{-8} mbar. A partir daí um bombeamento secundário é realizado por uma bomba iônica e nos fornece uma pressão de 10^{-9} a 10^{-7} mbar. Para se conseguir diminuir ainda mais esta pressão é usado um painel criogênico de nitrogênio líquido, que envolve a câmara de crescimento, junto com uma bomba de sublimação de titânio (TSP), alcançando-se assim uma pressão de até 10^{-11} mbar.

As eventuais contra-indicações em se usar outro conjunto de bombas para obtenção do UHV (bomba turbomolecular, bomba de difusão), é a contaminação por óleo. Abaixo damos uma descrição das bombas iônica, de sorção e de sublimação de titânio.

1.2.1 - BOMBA DE SORÇÃO .

A bomba de sorção consiste de um corpo de aço inoxidável com palhetas de cobre internas para facilitar a transferência de calor para a carga de zeolitas. Um recipiente para nitrogênio líquido envolve a bomba . Quando a bomba de sorção é aberta para o sistema e esfriada com nitrogênio líquido, os zeolitas começam a adsorver e absorver (sorção) o gás do sistema, causando assim uma redução na pressão do mesmo. Quando o zeolita estiver saturado, inicia-se a sua reativação. Primeiramente fecha-se a válvula que liga a bomba ao sistema, retira-se o recipiente contendo nitrogênio líquido e deixa-se a bomba ficar à temperatura ambiente. A remoção da rolha de borracha permite a liberação do gás que se desprende do zeolita quando este se acha à temperatura ambiente.

Muitas vezes a temperatura ambiente não é suficiente para que a bomba esteja preparada para o próximo bombeamento, uma vez que a água adsorvida não é liberada do zeolita.

Torna-se então necessário aquecer a bomba em temperaturas mais altas, usando-se para isso uma unidade de aquecimento, a qual é ajustada em volta da bomba de sorção e que atinge até 300° C.

As bombas de sorção são geralmente usadas para bombear o sistema desde a pressão atmosférica até aproximadamente

100 mbar. Para obter-se um bombeamento contínuo emprega-se duas bombas consecutivamente, uma bombeando enquanto a outra está sendo reativada.

1.2.2 - BOMBA DE SUBLIMAÇÃO DE TITÂNIO.

Sempre é usada simultaneamente com uma outra bomba, como por exemplo, a bomba iônica. A grande vantagem deste arranjo é a ausência de vapor de óleo. Por isso o mesmo é utilizado quando se necessita um sistema ultra-limpo e não contaminado.

O titânio tornou-se o "getter" principal para aplicações no bombeamento de vácuo porque tem uma pressão de vapor relativamente baixa e possui um largo espectro de reação, principalmente com O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , CO e vapor de água.

Um evaporador de titânio pode ser feito enrolando-se simultaneamente um fio de titânio de 0.25 mm de diâmetro e um fio de tungstênio de 0.1 mm de diâmetro sobre uma haste de tungstênio. O fio de tungstênio mantém por tensão superficial as gotas de titânio que vão ser evaporadas.

Este dispositivo consiste de filamentos (liga Ti-W) que são aquecidos resistivamente.

Bombeamento por sublimação é baseado na ação absorvedora do titânio evaporado. A fonte de titânio é aquecida à uma temperatura de sublimação, por volta de $1500^\circ C$, o que

fornece um filme de titânio altamente ativo que é depositado sobre as superfícies do sistema . As moléculas de gás que colidem com esse filme, reagem com o titânio formando compostos sólidos estáveis. Essa transformação de moléculas gasosas em sólidas diminui altamente a pressão do sistema.

1.2.3 BOMBA IÔNICA .

O funcionamento das bombas iônicas é baseado na absorção das moléculas na presença de uma descarga elétrica do tipo Penning (4). A bomba é composta de um anodo colocado entre dois catodos paralelos . Uma tensão de alguns kV é aplicada entre o anodo e o catodo e provoca uma descarga elétrica. A câmara de descarga se encontra em um campo magnético B (1 a 2kG) perpendicular aos eletrodos. Criado por um ímã permanente este campo serve para aumentar o percurso dos elétrons que oscilam várias vezes ao longo de trajetórias helicoidais entre os catodos antes de atingir o anodo. Graças a isso a probabilidade de ionização aumenta bastante e a descarga pode ser mantida a pressões bastante baixas.

As moléculas dos gases ionizados são acelerados para os catodos e o atingem com uma energia suficiente para penetrar e se alojar na rede cristalina do material do catodo, usualmente de titânio.

1.3 - CÉLULA DE EFUSÃO .

A principal exigência quando se constrói uma célula de efusão, é que o material empregado tenha baixa taxa de desgasificação e que a reação entre a carga e o material da célula seja desprezível, de modo a se minimizar a concentração de impurezas nos feixes moleculares.

Os materiais geralmente usados são o grafite de alta pureza e o nitreto de boro pirolítico (PBN). As vantagens de se usar o grafite são o seu baixo custo e fácil modelagem, o que permite uma boa estabilidade térmica e um controle de temperatura exato. Infelizmente o grafite é muito difícil de desgasificar, além de ser quimicamente mais reativo do que o PBN. Por isso, apesar do seu alto custo, pouca maleabilidade e medidas de temperatura não tão acuradas quanto aquelas obtidas para o grafite, o PBN é o material mais usado.

Muitas células atualmente usadas são aquecidas por resistência. A fig. (2) mostra esquematicamente uma célula de efusão para o sistema de EFM, a qual preenche os seguintes requisitos: resposta térmica rápida, aquecimento uniforme e pouca perda de calor por radiação.

O fio de tântalo é suportado por dois cilindros concêntricos de Al_2O_3 (alumina) um dos quais em forma de H, de modo que o cadinho, também em forma de H, possa ser bem encaixado. A parte superior do cadinho contém a carga do elemento

- A carga
- B cadinho
- C orifício colimador (em algumas células)
- D termopar
- E cilindros concêntricos de alumina
- F condutor de tântalo
- G folha de tântalo corrugado para blindagem térmica
- H suporte de molibdênio

fig.(2) - Esquema de uma célula de efusão para o sistema de EFM .

que se quer evaporar e na parte inferior é ligado um termopar de tungstênio e renio (W-5%Rh , W-26%Rh) que toca o fundo do cadinho. Com esta configuração a leitura do termopar difere por mais ou menos 1°C da temperatura real do cadinho (1). O cilindro de alumina mais externo é circundado por muitas voltas de folhas de tântalo corrugado para isolar melhor termicamente cada célula. A célula é montada sobre um suporte de molibdênio.

Para elementos do grupo III e elementos dopantes é usado um cadinho com volume de $2,5\text{ cm}^3$ e para os elementos do grupo V um cadinho de 20 cm^3 . O diâmetro dos orifícios é de 3 mm para o cadinho menor e de 5 mm para o cadinho maior (1).

As temperaturas nas quais as células de efusão podem operar vão desde 250°C até 1500°C (1).

Crescimento de boa qualidade do filme semiconductor, requer uma boa isolamento térmica do conjunto de todas as células de efusão do resto da câmara de vácuo, para minimizar a desgaseificação das paredes da mesma.

As células de efusão podem ser colocadas bem próximas uma da outra, de modo que o ângulo do feixe que colide com o substrato seja menor do que 10° (fig.(3)). Isto garante um crescimento uniforme, e reduz a distância entre a abertura da célula o substrato, que é de aproximadamente 70 mm (1).

A isolamento térmica entre as células é feita com nitrogênio líquido. Para melhorar essa isolamento pode-se em vez de isolar o conjunto das células como um todo, isolar cada uma

separadamente, garantindo assim que não haverá transferência de calor entre elas, de modo que o ângulo de incidência do feixe no substrato será maior do que 15° . Logo, para que o crescimento continue uniforme, aumenta-se a distância entre a célula e o substrato para aproximadamente 100 mm. O aumento desta distância, como é visto na eq. (1), diminui bastante o fluxo do feixe, diminuindo também a taxa de crescimento.

fig.(3) - Ilustração esquemática da posição das células de efusão em relação ao substrato.

Portanto , para se manter o fluxo deve-se aumentar a temperatura da célula de efusão já que p , é uma função de T .

Para se medir o fluxo do feixe, pode-se usar um "ion gauge móvel", o qual é inicialmente posicionado frontal aos feixes para medir a densidade do feixe direto e depois tirado dessa posição para medir a densidade do feixe de fundo.

Os obturadores das células de efusão (shutters) são feitos de material refratário, para minimizar a reação entre eles e o material que está sendo evaporado.

1.4 - SISTEMA DE EFM .

1.4.1 - CARACTERÍSTICAS .

- Taxa de crescimento baixa (entre 1 a 3Å² /s ou 1Å/h para GaAs).
- Temperatura crítica de crescimento ($T_s < 630^\circ \text{C}$ para o GaAs).
- Capacidade para iniciar ou cessar abruptamente o crescimento.
- A superfície crescida é suave (lisa).
- Facilidade para análise "in situ".

1.4.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS .

Com a técnica de EFM o filme semiconductor é crescido a partir de um feixe de moléculas ou átomos dos elementos constituintes gerados termicamente que colidem com a superfície cristalina do substrato aquecido (fig.(3)).

Os feixes são gerados nas células de efusão, cuja temperatura é controlada a mais ou menos 1° C, na câmara de UHV. Cada célula tem um obturador (shutter) individual, que permite uma troca rápida da espécie do feixe incidente para alterar abruptamente a composição ou dopagem do filme que está sendo

crescido .

As intensidades dos fluxos dos feixes incidentes no substrato aquecido a temperatura T_s , são controladas pela temperatura das células de efusão (1) .

O fluxo F do feixe incidente é dado por:

$$F_i = a.p_i.\cos\theta / [\pi.d^2.2.m_i.k.T]^{1/2} \quad [\text{moléc./cm}^2 \text{ s}] \quad \text{eq.(1)}$$

onde:

F_i - é o fluxo de moléc. da espécie (i) por unidade de área.

a - área da abertura da célula em cm^2 .

p_i - pressão de vapor no equilíbrio, $p_i(T)$.

d - distância da abertura (a) ao substrato.

m_i - massa da espécie em efusão.

θ - ângulo entre o feixe e a normal ao substrato.

k - constante de Boltzmann

T - temperatura em Kelvin (K)

A composição química desejada pode ser obtida com a escolha apropriada das temperaturas da célula de efusão e do substrato.

O parâmetro conhecido como coeficiente de fixação (S), descreve os processos de absorção, difusão e crescimento. (S) é a fração do número de moléculas total que colidem com o substrato e se fixam na superfície, sendo incorporados ao filme.

A pureza e qualidade do filme a ser crescido por EFM está relacionado à capacidade de reação do substrato com as espécies de gases de fundo, que é fornecido pelo coeficiente de fixação.

1.4.3 - TECNOLOGIA DO SISTEMA DE EFM .

Os elementos básicos de um sistema moderno de EFM são:

- Sistema de Ultra Alto Vácuo (UHV). O UHV é conseguido com um arranjo de bombas de vácuo tais como: bomba de sorção, bomba iônica, bomba criogênica, bomba de sublimação de titânio e bomba turbomolecular. Este sistema tem dois estágios. O primeiro é câmara de introdução e o segundo é a de crescimento. Separando estas duas câmaras existe uma válvula tipo gaveta. Um sistema de UHV é esquematizado na fig.(1).

- Bloco de molibdênio aquecido utilizado como porta substrato. A distância da abertura da célula de efusão até a superfície do substrato é de 70 mm a 100 mm dependendo do sistema e da taxa de crescimento desejada, como pode ser visto na eq.(1).

- Células de Efusão. Até seis células de efusão podem ser instaladas na câmara de crescimento, contendo os seguintes elementos: As, Ga e Al além dos dopantes tipo p (Be) e tipo n (Si ou Ge). As células são isoladas umas das outras por algumas folhas de tântalo. Cada célula tem seu próprio obturador (shutter). O conjunto completo das seis células é envolvido por um painel criogênico contendo nitrogênio líquido, para minimizar a desgasificação das mesmas no interior da câmara, evitando-se assim que o filme a ser crescido seja contaminado por impurezas indesejáveis. A temperatura das células é medida por termopares de W-5%Rh , W-26%Rh e pode ser monitorada, por exemplo, por um sistema de controle de temperatura via computador.

Além desses elementos essenciais , podemos adaptar componentes para a análise da superfície da amostra e do gás residual , tais como :

- RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) que é usado para monitorar a estrutura da superfície dos filmes crescidos. Este monitoramento é realizado "in situ" (1).

- SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Determina a composição química do substrato e da superfície do filme crescido (1) .

-AES (Auger Electron Spectroscopy). Caracteriza a superfície do substrato, analisa e determina a composição do filme crescido (1).

- ESPECTRÔMETRO QUADRUPOLAR DE MASSA . Monitora gases residuais existentes na câmara de crescimento , em adição às espécies dos feixes moleculares de interesse .

1.4.4 - CONFIGURAÇÃO .

As configurações existentes de diferentes sistemas de EFM são : vertical, horizontal e semi-horizontal com respeito às posições das células de efusão e do substrato .

A configuração vertical é aquela na qual os feixes moleculares gerados nas células são dirigidos verticalmente para cima até colidir quase perpendicularmente com o substrato. Nesta configuração as células podem ser ajustadas de tal modo , que os feixes moleculares tenham uma boa superposição sobre a superfície do substrato , além de poderem ser carregadas com o máximo de seu volume , reduzindo-se assim a frequência de recarga . Contudo , existe a contaminação da carga pelos flocos de elementos que caem , os quais se depositaram sobre os obturadores e paredes da câmara em um crescimento anterior .

As configurações horizontal e semi horizontal , apesar de não poderem ser carregadas com seu volume total , são

as preferidas , pois não possuem qualquer risco de serem contaminadas pelos flocos dos elementos que se desprendem da parede da câmara .

1.4.5 - PORTA-SUBSTRATO .

O requisito principal de um porta-substrato para a produção de camadas uniformes é que a temperatura através do substrato seja constante em $\pm 5^{\circ} \text{C}$. O porta-substrato é feito de um bloco de metal refratário (usualmente Molibdênio - Mo), o qual é aquecido resistivamente ou por radiação . O substrato é preso ao bloco usualmente utilizando-se uma solda de índio . O índio prende o substrato ao bloco por tensão superficial e é um ótimo condutor térmico . A pureza do bloco de molibdênio é de 99,97 % . O elemento aquecedor tanto resistivo como radiativo são feitos de tântalo de alta pureza (99,97 %) .

Um pirômetro de infravermelho pode ser usado para medidas diretas da temperatura do substrato , através de uma das janelas da câmara de crescimento , permitindo a calibração do termopar .

O aquecedor e o termopar permanecem na câmara de crescimento quando o porta-substrato é removido para a câmara de introdução . Para remoção é utilizado um sistema de encaixe de pinos, tipo baioneta , que se unem ao bloco e são puxados para a câmara introdução por uma haste com acoplamento magnético (linha

de transferência) .

Desenvolvimentos recentes permitem ao substrato ter um movimento de rotação no plano ortogonal à direção dos feixes incidentes , como mostrado na fig. (4) . Esta rotação garante um crescimento mais uniforme , tanto na espessura quanto na composição do filme .

fig.(4) - Componentes principais para a rotação do substrato .

1.4.6 - CARROSSEL DE SUBSTRATO .

Um sistema de vácuo com uma pré-câmara (câmara de introdução) para rápida introdução de amostras no UHV tem despertado grande interesse devido à redução no tempo total de bombeamento após o carregamento . Isto é especialmente importante para o sistema de EFM , onde várias amostras são carregadas em um só dia . Além do que , evita-se a contaminação da câmara de crescimento quando o substrato é trocado . Sistemas comerciais de EFM são hoje equipados com muitas câmaras , entre elas uma câmara para estoque . Nesta câmara é colocado um carrossel (fig.(5)) o qual tem uma capacidade de estocagem de até seis blocos de Mo , além de possuir um aquecedor do tipo que é usado para aquecimento do substrato durante o crescimento . Este aquecedor permite que se faça uma desgasificação do bloco antes que este seja transportado para a câmara de crescimento , minimizando assim a contaminação da mesma pelos gases desadsorvidos durante o aquecimento naquele local .

fig.(5) - a) Vista lateral de um carrossel .

b) Vista de cima de um carrossel com
seis posições para os substratos .

1.5 - MECANISMO DE CRESCIMENTO DOS COMPOSTOS III-V .

1.5.1 - INTRODUÇÃO .

Um conhecimento das interações cinéticas das espécies dos elementos dos grupos III-V, que estão sendo evaporados, com a superfície do substrato é de importância fundamental para o entendimento do mecanismo de crescimento dos filmes finos destes materiais.

O primeiro modelo de crescimento para semicondutores compostos, foi estabelecido por Günther (1). Ele propôs que a concentração do composto III-V deveria ser proporcional ao produto das concentrações dos elementos dos grupos III e V adsorvidos. Na prática, contudo, este modelo falhou, porque era baseado simplesmente em considerações termodinâmicas.

O modelo que prevalece atualmente foi desenvolvido de estudos das taxas de crescimento, morfologias das superfícies e reações cinéticas.

O mecanismo de crescimento que será estudado aqui é baseado nos trabalhos de Foxon e Joyce (5,6).

1.5.2 - MODELO PARA CRESCIMENTO .

Usando-se a técnica do feixe molecular modulado (5,6) conseguiu-se fazer um modelo para o mecanismo de crescimento dos compostos III-V, o qual é atualmente aceito.

Os sistemas Ga-As₂-(100)GaAs e Ga-As₄-(100)GaAs são considerados. A evaporação do As pode ser dimérica (As₂) ou tetramérica (As₄).

Quando o GaAs é crescido com fontes de Ga e As₂ (fig.(6a)) a reação é uma adsorção química dissociativa das moléculas de As₂ sobre os átomos de Ga (6). O coeficiente de fixação do As₂ é proporcional ao fluxo de Ga (processo de primeira ordem). O excesso de As₂ é reevaporado, conduzindo a um crescimento estequiométrico do GaAs. A dissociação das moléculas de As₂ adsorvidas só ocorre quando elas encontram um par de Ga nos sítios da rede durante sua migração, sobre a superfície. O coeficiente de fixação do As₂ ($S_{A_{22}}$) é por isso uma função da taxa de chegada do Ga (J_{Ga}), sendo um somente para monocamadas dos átomos de Ga ou para $2J_{Ga} > J_{A_{22}}$, onde $J_{A_{22}}$ é a taxa de chegada das moléculas de As₂.

Para GaAs crescidos com fontes de Ga e As₄ (fig.(6b)), o processo é mais complexo (5). Pares das moléculas de As₄ viajam sobre os sítios adjacentes do Ga. Quando há excesso de Ga, existe um fluxo de As₄ desadsorvido.

fig.(6) - a) Modelo para crescimento de GaAs por Ga e As_2 (1).
 b) Modelo para crescimento de GaAs por Ga e As_4 (1).

Um resultado importante é que o coeficiente de fixação do As_4 (S_{As_4}) nunca pode exceder o valor de 0,5 quando a superfície do GaAs estiver coberta por uma monocamada de átomos de Ga (S). Este comportamento pode ser explicado pelo processo de interação de pares das moléculas de As_4 adsorvidas quimicamente sobre os sítios da rede adjacentes ao Ga, o qual está envolvido na reação química da superfície. Análises de superfícies usando difração de elétrons mostram que em temperaturas do substrato muito baixas e em alto fluxo As/Ga a reconstrução da superfície estabilizada por As (2X4) é observada, enquanto que em temperaturas do substrato altas e baixo fluxo de As/Ga a reconstrução da superfície se dá por Ga (4X2).

1.5.3 - TAXA DE CRESCIMENTO .

A taxa de crescimento é controlada pelo fluxo do feixe de Ga (eq. (1)) :

$$R = S.F \quad \text{eq. (2)}$$

onde S é o coeficiente de fixação do Ga , este será 1 quando a temperatura do substrato for de 450 a 650° C e a superfície do substrato for estabilizada por As.

Quando as áreas do substrato são pequenas deve-se levar em conta o efeito de difusão da superfície e para isso

modifica-se a eq.(2) introduzindo outros parâmetros e :

$$R = S.\beta.F = \gamma F \quad \text{eq.(3)}$$

onde: γ = coeficiente de fixação efetivo da face
 β = áreas de superfícies grandes
 $\beta \leq 1$ crescimento nas faces adjacentes é mais favorável
 $\beta \gg 1$ crescimento nas faces adjacentes é menos favorável

1.5.4 - TEMPERATURA DE CRESCIMENTO .

A variação da temperatura do substrato para crescimento de filmes de GaAs monocristalinos por EFM é aparentemente grande. Contudo, as temperaturas mínimas citadas por vários autores (7,8,9) diferem consideravelmente. A razão para essas diferenças é provavelmente o estado da superfície do substrato sobre a qual o crescimento foi iniciado. A consideração de que a limpeza química da superfície do substrato está envolvida na temperatura de crescimento do GaAs por feixes de Ga e As₄ sobre (100)GaAs, levou a conclusão (5) que o GaAs deveria ser formado em temperaturas do substrato não inferiores a 180° C, já que a adsorção das moléculas de As₄ torna-se não dissociativa em temperaturas do substrato menores ou iguais 180° C. Desde

que as superfícies dos substratos estejam suficientemente limpas e perfeitas, filmes monocristalinos e lisos de GaAs podem ser crescidos em temperaturas do substrato variando de 630° C até 90° C, com taxas de crescimento de 0,5 a 1 μ m/h.

Apesar dos filmes de GaAs permanecerem monocristalinos para temperaturas do substrato tão baixas quanto 90° C, as propriedades óticas e elétricas do filme, se deterioram drasticamente quando a temperatura é menor ou igual 420° C. Os filmes de GaAs crescidos abaixo de 400° C são altamente compensados e exibem baixa mobilidade, além de fotoluminescência muito pobre.

Na prática, portanto, os filmes de GaAs podem ser crescidos por EFM em temperaturas do substrato variando de 450° C a 630° C. O limite da temperatura mais alta para crescimento por EFM é dado pela evaporação congruente do GaAs a qual ocorre entre 625° C e 635° C.

Geralmente os filmes de GaAs são crescidos com reconstrução da superfície estabilizada por As (excesso de As), porque este procedimento requer condições de crescimento mais fáceis de serem mantidas. Para estabilizar a superfície usando-se Ga é necessário um controle preciso da razão As/Ga, o qual atualmente ainda não foi alcançado.

1.6 - MATERIAIS DA FONTE (EVAPORANTES) .

Os feixes moleculares são gerados por materiais de alta pureza (99,9999%). Os evaporantes usados são os elementos do grupo V (As) e do grupo III (Ga) além dos dopantes tipo p (Be) e tipo n (Si). O feixe térmico molecular dos elementos do grupo III consiste de espécies monoatômicas, enquanto que os do grupo V são sempre compostos de moléculas tetraméricas (P_4 , As_4 , Sb_4).

Além da fonte de As usada para gerar o feixe molecular, pode-se usar o composto GaAs como fonte. Quando o composto GaAs é aquecido a aproximadamente $630^\circ C$, o As evapora antes que o Ga por ter uma pressão de vapor muito mais alta , deixando assim uma solução rica em Ga dentro da célula de efusão. O feixe de As evaporado deste modo é composto principalmente de moléculas diméricas (As_2).

A vantagem de se usar uma fonte contendo GaAs em vez de uma de As é que o composto GaAs oxida menos do que o As quando manuseado e exposto ao ar. Para remover os óxidos da fonte de As é muitas vezes necessário aquecer a fonte acima de sua temperatura de operação um certo período de tempo antes do crescimento. A menos dessa dificuldade o As produz filmes mais puros e com uma dopagem não intencional de fundo mais baixa do que quando GaAs é usado como fonte pois este composto geralmente apresenta uma concentração de Si de $10^{14}/cm^3$.

1.7 - LIMPEZA DO SUSTRATO .

A preparação da face do substrato sobre a qual vai ser crescido o filme semiconductor, desde o estágio de polimento até o de limpeza "in situ", é muito importante para a técnica de EFM como o é para qualquer outra técnica de crescimento epitaxial.

Os substratos orientados na direção (100) são os mais usados para o crescimento por EFM, pois a face de orientação (100) possui dois planos ortogonais de clivagem o que conduz a uma boa morfologia da camada, além de ser uma das faces mais fáceis para se limpar quimicamente (etching).

Os substratos de GaAs são polidos (etch-polished) usando-se solução de bromo-metanol (2% - 5% de bromo). Este tratamento é seguido por um desengraxamento (degrease) usando-se acetona, propanol-2 e metanol. Depois de polido e limpo, o substrato é submetido a um ataque químico (etching) em uma mistura preparada de H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O por 2 a 4 min. em um becker de teflon. As proporções de cada "etch" podem variar de 3:1:1 até 10:1:1 . O "etching" remove 1 - 2,5 μm de GaAs da superfície do substrato pelo processo de oxidação, eliminando qualquer estrago residual do polimento, deixando a superfície limpa e com baixa densidade de defeitos.

A mistura "etching" é então progressivamente diluída com água deionizada (DI) deixando-se o substrato oxidado submerso em água DI pura. O substrato é então soprado a seco com

gas nitrogênio filtrado e é montado sobre o bloco de molibdênio (o bloco é inicialmente limpo usando-se HCl e bromo-metanol) e conduzido para a câmara de preparação.

Inicia-se então o estágio de limpeza do substrato "in situ". Uma vez no interior da câmara de preparação, o substrato é aquecido a aproximadamente 400°C por alguns minutos. Esta desgasificação inicial do substrato e do bloco de molibdênio promove a desadsorção do vapor de água e de outros contaminantes voláteis. O substrato é então transferido para a câmara de crescimento para o tratamento térmico principal. Isto é feito sob um fluxo de arsênio (As). O substrato é aquecido a 600 - 630°C para desadsorver os óxidos nativos. Durante este processo o substrato é examinado usando-se o RHEED. Depois de aquecer o substrato a 580°C e observar a formação dos padrões do RHEED (10,11), o qual mostra que o substrato está atômicamente limpo e pronto para o crescimento epitaxial, inicia-se o crescimento. Examinando-se a superfície do substrato do GaAs antes e depois do tratamento térmico usando-se AES (1) verificar-se-á uma redução nos picos de impurezas (carbono e oxigênio) quase sempre abaixo do limite de detecção do AES (10^{-2} monocamadas), embora o carbono possa ainda estar presente após o aquecimento.

CAPÍTULO 2 - ALGUNS MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE GaAs .

2.1 INTRODUÇÃO .

As principais propriedades do material que está sendo crescido e que são de grande interesse tanto para o crescedor como para o projetista de dispositivos são perfil de portadores, grau de compensação, concentração de níveis profundos, vida média do portador e profundidade de difusão. De especial interesse para estudar estas propriedades são os métodos não destrutivos e que são aceitáveis para camadas muito finas (menor ou igual a 5 μ m), cujo crescimento é a força real da técnica de EFM.

Para examinar a morfologia da superfície e a espessura da camada é utilizado a interferência Nomarski e microscopia eletrônica por varredura (SEM) (1) . Os valores da concentração, mobilidade, razão de compensação, níveis profundos e perfil versus profundidade dos portadores majoritários podem ser obtidos por : medidas da constante Hall, técnica C-V (1)(capacitância - voltagem), DLTS (17) (Deep Level Transient Spectroscopy) e espalhamento Raman (18) .

Medidas de fotoluminescência (portadores minoritários) são usadas para detecção e reconhecimento de impurezas intencionais e residuais, dando assim uma mostra da

qualidade do filme crescido.

2.2 MEDIDA DA MOBILIDADE HALL .

Desde os primórdios os filmes semicondutores crescidos pela técnica de EFM têm sido caracterizados pelos valores da concentração de portadores e mobilidade, obtidos do efeito Hall e medidas de condutividade em camadas uniformemente dopadas.

A mobilidade Hall (μ_H) e a concentração de portadores (n), podem ser calculados por:

$$\mu_H = R_H / \rho \quad \text{eq.(4)}$$

$$n = r / eR_H \quad \text{eq.(5)}$$

onde: e = carga eletrônica
 r = fator de espalhamento
 R_H = coeficiente Hall
 $1 / \rho$ = condutividade

Para aceitadores e doadores rasos (até 50 meV), 300 K é suficiente para se conseguir uma ionização completa . Por isso a densidade de portadores medida à temperatura ambiente pelo efeito Hall é igual à densidade de impurezas ($N_D - N_A$) ou ($N_A - N_D$).

Se a compensação é pequena, este valor dá o número de impurezas total da amostra. Se a compensação é grande, pode-se estimar o grau de compensação pela redução da mobilidade ($\mu_{com} - \mu_{com}$).

Geralmente filmes de GaAs não dopados intencionalmente crescidos por EFM, usando-se como fonte o arsênio puro (As), dopados do tipo p, com uma concentração de buracos de $N_A - N_D = 1.10^{15}/cm^3$ e mobilidade de 360 a 400 $cm^2/V.s$ à temperatura ambiente. A principal impureza residual é o carbono, o que apresenta um nível aceitador raso em torno de 26 meV. Utilizando-se painéis criogênicos e o sistema com a pré-câmara para reduzir a concentração dessa impureza, consegue-se atingir uma concentração de buracos de $N_A - N_D < 5.10^{14}/cm^3$ (1).

A fonte de carbono em filmes de GaAs crescidos por EFM ainda não é totalmente conhecida. O carbono poderia vir a ser um aceitador raso ideal para o GaAs, se sua incorporação fosse intencional. Tentou-se introduzir o carbono deliberadamente na zona de crescimento durante a deposição de GaAs, contudo, nenhuma mudança nas propriedades elétricas e óticas da camada de GaAs foi detectada. Isto aconteceu devido ao baixo coeficiente de fixação das espécies de carbono neutro. Existem resultados (12) indicando que a célula de efusão de Ga, por si mesma já é uma fonte de carbono durante o crescimento.

Quando usa-se como fonte de As o GaAs, os filmes crescidos exibem sempre uma condutividade tipo n com concentração de $10^{15}/cm^3$ e mobilidade à temperatura ambiente de 5.000 a 7.000

$\text{cm}^2/\text{V.s.}$. Esta condutividade residual resulta da contaminação por Si, já que a fonte policristalina de GaAs contém Si em cerca de $(10^{16}/\text{cm}^3)$.

A fig.(7) mostra a mobilidade do elétron a 300 K como função da concentração de portadores para vários filmes tipo n de GaAs de 1 a 4 μm de espessura e dopados com Si, Ge e Sn. A concentração de portadores varia entre $5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ e $5 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$. A linha sólida segue os cálculos teóricos de Rode e Knight (15) para diferentes razões de compensação. A razão de compensação é definida como :

$$\frac{\text{conc. de centros ionizados fixos}}{\text{conc. de cargas móveis}} = \frac{N_A + N_D}{n} \quad \text{eq.(6)}$$

Pode-se notar na fig.(7) que para uma dada concentração, as camadas de GaAs dopadas com Si e Sn exibem mobilidades levemente mais altas do que as camadas dopadas com Ge. Este efeito é causado pelo forte caráter anfotérico do Ge, o qual produz um aumento da compensação em concentrações de impurezas maiores do que $8 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$. O desvio entre os valores experimentais e a curva teórica para concentrações de $10^{16}/\text{cm}^3$ e $10^{15}/\text{cm}^3$, deve-se ao fato de que para pequenas concentrações as impurezas aceitadoras não intencionais tem uma influência

significante na mobilidade dos portadores majoritários e para grandes concentrações o semiconductor torna-se degenerado.

fig.(7) - Mobilidade Hall à 300 K como função da concentração de elétrons livres em GaAs dopado com Si, Ge e Sn crescidos por EFM. A curva sólida mostra o resultado teórico (15).

A fig.(8) mostra a dependência da mobilidade Hall com a temperatura para amostras de GaAs crescidas por EFM. As curvas (a), (b) e (c) são de amostras tipo n e as curvas (d) e (e) de amostras tipo p.

Geralmente, a mobilidade em GaAs perfeitamente puros (intrínseco) é governada por três tipos de espalhamento: 1) modo polar ótico; 2) modo acústico e espalhamento piezoelétrico;

3) espalhamento por impurezas ionizadas. Estes espalhamentos tornam-se dominantes em diferentes regiões de temperatura.

fig.(8) - Mobilidade Hall como função da temperatura , para alguns filmes de GaAs dopados tipo n e tipo p crescidos por EFM .

A curva (a) na fig.(8) ilustra uma grande variação da mobilidade com a temperatura, indicando a influência de diferentes mecanismos de espalhamento em diferentes regiões de temperatura. Nas curvas (b) e (c) o espalhamento por impurezas ionizadas domina, uma vez que a concentração de doadores é maior ou igual a $10^{16}/\text{cm}^3$.

A fig.(9) mostra a dependência da mobilidade com a temperatura para filmes de GaAs tipo p dopados com Be e Ge com

uma espessura de 1 a 4 μ m e alguns valores da mobilidade para GaAs dopado não intencionalmente com carbono.

fig.(9) - Mobilidade Hall à 300 K como função da concentração de buracos em filmes de GaAs dopados com C,Be e Ge crescidos por EFM . A curva sólida representa uma curva empírica (14) .

Por causa da complexidade do estudo de um modelo de transporte na banda de valência, um modelo teórico como aquele da fig.(A) não foi estabelecido. A linha sólida na fig.(9) é só uma adaptação e não tem qualquer significado teórico real.

Os gráficos aqui mostrados foram feitos com dados obtidos em 1980, portanto não mostram os resultados quantitativos das mobilidades atualmente alcançadas.

2.3 - FOTOLUMINESCENCIA (PL).

É uma técnica muito poderosa para a identificação de níveis baixos de impurezas residuais rasas em camadas epitaxiais e cristais. As impurezas dão origem a estados dentro do gap proibido do semiconductor, que podem se ligar a elétrons, buracos ou exciton (par elétron buraco ligado por interação coulombiana). A recombinação envolvendo tais portadores ligados pode dar origem a linhas de emissão luminescente estreitas em temperaturas baixas (4 K). Os diferentes tipos de transição, como mostra a fig.(10), de interesse primário são :

fig.(10) - Representação esquemática de vários processos de recombinação radiativa induzidos por impurezas doadoras e aceitadoras .

- Emissão excitônica : é devida a recombinação de um par elétron-buraco. As energias mais altas caracterizadas no espectro de fotoluminescência (PL) são devido a recombinação de excitons livres (símbolo X), seguidas pelas linhas devido a recombinação de exciton ligado a doador neutro ou ionizado ou a aceitador neutro (símbolos D^0,X ; D^+,X ; A^0,X respectivamente).

- Emissão banda-impureza : é devida a recombinação de um elétron da banda de condução com um buraco ligado a um aceitador neutro (símbolo e,A^0) ou a recombinação de um elétron ligado ao doador neutro com um buraco da banda de valência (símbolo D^0,h).

- Emissão doador-acceptor : é devida a recombinação entre um elétron ligado ao átomo doador e um buraco ligado ao átomo acceptor (símbolo D^0,A^0).

A energia de uma dada linha de emissão é característica para átomos das impurezas envolvidos nas transições e permite a identificação do centro. A intensidade da transição, contudo, depende de uma maneira muito complexa de diferentes fatores tais como a força do oscilador, a qual é determinada pela superposição espacial entre as funções de onda do elétron e do buraco, nível de excitação, reflexão da superfície, posição do nível de Fermi, a presença simultânea de muitos processos de recombinação paralelos e competitivos etc. é muito difícil portanto estabelecer uma correlação confiável entre a intensidade do pico de emissão e a concentração dos centros

responsáveis pela transição.

2.3.1 - LUMINESCÊNCIA DE CAMADAS GaAs NÃO DOPADAS INTENCIONALMENTE .

Os espectros de PL a baixa temperatura de camadas epitaxiais de GaAs de alta pureza crescidos por EFM são similares aqueles medidos em amostras de alta qualidade crescidas por outras técnicas.

Um espectro típico para camadas de GaAs de alta pureza é mostrado na fig.(11). As características principais do espectro são: exciton livre (X) em 1,5156 eV, exciton ligado a doador neutro (D^0, X) em 1,5140 eV, exciton ligado a doador ionizado (D^+, X) em 1,5134 eV, exciton ligado a acceptor neutro (A^0, X) em 1,5122 eV. Os picos em energia mais baixa 1,493 eV e 1,490 eV são devidos a elétron livre ligado a acceptor neutro (e, A^0) e doador ligado a acceptor (D^0, A^0). A energia de transição concorda com a energia de ligação (26,4 meV) do carbono acceptor. Baixa intensidade da linha de transição (A^0, X) indica que a amostra que está sendo caracterizada possui baixa concentração de carbono (C).

Como podemos ver na fig.(11), a intensidade de PL da transição (D^0, X) é muito maior do que (A^0, X); isto reflete simplesmente que há uma razão muito maior de doadores neutros do que aceptores neutros nesta camada, e obviamente não nos dá

qualquer informação sobre a concentração total de doadores.

As energias de ionização dos doadores rasos pertencentes aos grupos IV e VI no GaAs estão muito próximos, o que impede a identificação dos doadores pela técnica de luminescência. Então outras técnicas tais como fotoexcitação do doador no infravermelho distante devem ser usadas. As impurezas aceitadoras por outro lado, podem ser corretamente observadas por suas energias de ionização diferentes. O aceitador residual dominante identificado em camadas de GaAs de alta pureza crescidas por EFM em vários laboratórios é o carbono, o qual incorpora-se exclusivamente como um aceitador substitucional simples sobre os sítios de As (1).

2.3.2 - LUMINESCÊNCIA RELACIONADA A DEFEITOS NO GaAs.

Uma série de picos de transição que aparecem quando o filme é caracterizado por luminescência e que não podem ser atribuídos a transições simples como aceitador ou doador ligados, foram observados em camadas tipo p não dopadas de alta pureza de GaAs e crescidas por feixes de As_4 . As energias relativas a estas linhas variam de 1,511 a 1,504 eV e são rotuladas por (d,X), como pode ser visto na fig.(12), e foram primeiro observadas (13) em camadas não dopadas com uma concentração líquida residual de aceitadores $10^{18}/cm^3$ crescidas

com fontes de As_4 e em temperaturas relativamente baixas, tal como $530^\circ C$. Estas linhas adicionais desaparecem completamente quando o crescimento é realizado em temperaturas do substrato acima de $600^\circ C$ ou quando é usado As_2 em vez de As_4 . Os picos estreitos e as posições das energias das linhas, indicam que elas se originaram da recombinação de defeitos ligados a excitons.

fig.(11) - Espectro de PL à baixa temperatura para o GaAs de alta pureza ($n = 5,5 \cdot 10^{14} / cm^3$ $\mu = 78.100 \text{ cm}^2/V.s$ em 77 K) crescidos em $600^\circ C$ (20).

fig.(12) - Luminescência de exciton ligados à defeitos induzidos (d,X) medidos em GaAs não dopados ($p \sim 1.10^{10}/\text{cm}^3$) crescidos em 530°C em fluxo de As_4 (20) .

Observou-se (20) uma segunda série de linhas de transição situadas em 1,471 eV até 1,491 eV que ocorre juntamente com as linhas de exciton-defeito descritas acima, em amostras não dopadas de GaAs do tipo n crescidas em temperaturas de substrato de 545°C à 625°C . As intensidades e energias de transição destas linhas de baixa energia, chamadas de linhas d na fig.(13), foram relacionadas com aquelas linhas de defeito-exiton, chamadas d,X na mesma figura, o que sugere que estas duas séries tenham uma

origem comum.

fig.(13) - Espectro de PL (5 K) de GaAs dopado com Si crescido por EFM em 585°C com razão de fluxo de As_4/Ga 1:1 ,mostrando claramente transições exciton-aceitador (C), exciton-defeitos induzidos (d,X) e linhas de baixa energia (20).

Atualmente, a natureza dos diferentes centros de defeitos e condições nas quais eles aparecem não estão ainda completamente estabelecidos, mas parecem estar envolvidos complexamente entre recombinações das vacâncias de Ga e As com certas impurezas não identificadas. O fato de que estas mesmas

linhas podem ser detetadas em camadas obtidas por diferentes sistemas de crescimento (19) sugere que os aceitadores carbono devam ser provavelmente os responsáveis, talvez em conjunção com outras impurezas dependendo do sistema.

CAPÍTULO 3 - SISTEMA DE EFM NO DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

3.1 - DESCRIÇÃO DO SISTEMA .

O sistema de EFM instalado no DFCM , é um da Meca 2.000 (fig.14) , o qual é relativamente pequeno e barato quando comparado aos outros disponíveis no mercado. Este sistema chegou ao DFCM em junho de 1986 e desde então seguiu-se a rotina necessária para sua implantação e funcionamento , como será visto no itens 3.2 e 3.3 .

O sistema consiste de duas câmaras de ultra-alto-vácuo acopladas : câmara de introdução ou carga e câmara de crescimento . As câmaras são bombeadas independentemente , a câmara de introdução por uma bomba iônica de 50 l/s e a de crescimento por uma de 400 l/s . Elas são ligadas por uma válvula tipo gaveta .

O UHV é conseguido através de duas bombas de sorção ligadas em paralelo , uma bomba iônica de 50 l/s, uma bomba iônica de 400 l/s e uma bomba de sublimação de titânio (BST) de 2.000l/s . A câmara de crescimento , as células de efusão e a parte inferior da câmara de crescimento, onde se localiza a bomba de sublimação , são envolvidas por um painel criogênico . Esta se usando aqui uma bomba turbomolecular para

aumentar a velocidade de bombeamento na câmara de introdução .

Existem ainda outras flanges que servem para acoplar instrumentos de análise de superfície e de gás residual , como o canhão de elétrons (RHEED) , o quadrupolo de massa e o SIMS . Janelas são estrategicamente colocadas para observação das células e do substrato durante o crescimento.

A configuração do sistema é do tipo semi horizontal como pode ser visto na fig.(14) e como discutido no capítulo 1 . As células são separadas três a três em duas flanges cf150 . Cada célula é colocada em uma flange cf35 e possuem obturadores individuais . As duas células carregadas com Ga e As , são células adquiridas no comércio . As outras quatro que serão carregadas com Si , Be , Al e As extra foram construídas no DFCM temperatura (Si e Al).A célula de As extra serve para diminuir a frequência de abertura do sistema para recarga . As células com Ga e As com cadinho de PBN têm a mesma configuração e possuem as dimensões mostradas na fig.(16) . Para leitura da temperatura são usados termopares de tungstênio-renio (W-5%Rh , W-26%Rh) .

Para introdução do porta-substrato (bloco de molibdênio-Mo) na câmara de crescimento é utilizada uma haste com acoplamento magnético (linha de transferência) na ponta da qual existe um sistema de encaixe de três pinos tipo baioneta (fig.15). Dentro da câmara de crescimento encontra-se o receptor do porta-substrato Este receptor tem liberdade para girar 180 ° e assim posicionar o porta-substrato diretamente sob o fluxo

molecular . O aquecedor é do tipo resistivo e é de fio de tântalo (Ta) de alta pureza . A medida da temperatura é feita por meio de um termopar de cromel-alumel que está em contato direto com o porta-substrato .

Na câmara de introdução foi instalado um carrossel de porta-substratos (fig.(17)) para otimizar a utilização do equipamento , uma vez que o mesmo pode estocar até quatro porta-substratos e tendo numa das posições um aquecedor resistivo torna possível a desgasificação das amostras fora da região de crescimento (câmara de crescimento) , minimizando assim a introdução de impurezas no filme que vai ser crescido .

Fig. (14) - Sistema de EFM (Meca 2.000)

fig.(15) - Sistema de encaixe com pinos para o porta-substrato .

fig.(16) - Cadinho de PBN .

fig.(17) - Carrossel de porta-substratos .

3.2 - INSTALAÇÃO .

A alimentação e o controle das temperaturas das células de efusão é conseguido através de um controlador de temperaturas do tipo PID (proporcional integral diferencial) , o qual mantém a temperatura estabilizada em mais ou menos 1°C nas temperaturas usuais de trabalho . Esse controlador foi totalmente construído no DFCM .

O aquecimento do porta-substrato é feito através de uma fonte de corrente de 20 A . Encontra-se em construção um controlador do tipo PID .

A temperatura da célula de efusão do gálio não pode ser inferior a 30°C , pois abaixo dessa temperatura o gálio torna-se sólido e nesta transição o cadinho que o contém pode se rachar. Para evitar que isto aconteça durante uma interrupção no fornecimento de energia elétrica, foi construído um sistema "no break" usando-se 4 baterias de 180 A.h .

Para a adaptação de um canhão de elétrons (RHEED) e de um sistema SIMS com um espectrometro quadrupolar de massa foram construídos redutores de flanges na Oficina Mecânica do DFCM . Utilizou-se aço inoxidável 304 sem costura . Para o RHEED o redutor foi de uma flange cf63 para uma cf35 e para o SIMS uma de cf100 para cf63 .

3.2.1 - LIMPEZA DA SALA E SALA DE QUÍMICA .

Para iniciar a operação desse sistema , a limpeza a temperatura , a pressão e a umidade relativa do ar da sala são fundamentais . Por isso um sistema de ar condicionado com temperatura e umidade controláveis foi instalado , e a pressão é mantida positiva em relação à vizinhança .

O procedimento de limpeza de amostras e blocos de Mo são realizadas em uma sala de química que contém todas as facilidades , como um circuito para deionização da água , capela caixa com fluxo de nitrogênio para colagem do substrato no bloco de Mo além de todos os reagentes necessários para a limpeza (ácido , álcool , acetona , bromo , água oxigenada etc) .

O gás nitrogênio é filtrado duas vezes . A água para limpeza é deionizada utilizando-se uma coluna de resina mista . Para manter a resistividade da mesma quando estocada , foi instalado uma bomba que faz a água circular e passar mais vezes na coluna de resina . A resistividade alcançada é de mais ou menos 8M .

3.3 - PREPARAÇÃO DO SISTEMA PARA OPERAÇÃO .

3.3.1 - ELETROPOLIMENTO DE PEÇAS DE AÇO INOX .

Os redutores de flanges citados no item 3.2 são instalados no sistema após estarem limpos. O procedimento de limpeza adotado foi o eletropolimento seguido de ultra-som , banho térmico e desgasificação (item 3.3.2) .

O eletropolimento foi realizado usando-se uma solução de 15% de H_2SO_4 , 63% de H_3PO_4 e 22% de água destilada. A densidade de corrente aplicada era de 54 A/m² (CC) . O tempo de eletropolimento variava de 2 a 12 minutos dependendo do tamanho da peça. Esse procedimento de limpeza retira do material de 2,5 a 65 μ m .

Quando o eletropolimento é feito em peças que possuem flanges, deve-se evitar que a solução ácida ataque os cantos vivos das mesmas, para tanto pode-se utilizar anéis de borracha e flanges cegas de teflon para isolar essas áreas. A agitação da solução é conveniente, seja por bolhas de ar ou movimento mecânico das peças, para que não haja formação de bolhas na superfície do material que está sendo limpo , já que estas podem conter os reagentes da solução ou mesmo ar , e que podem ser liberadas no interior da câmara de crescimento sob UHV contaminando o sistema . Foi utilizado um borbulhador de aço inox ligado ao ar comprimido.

O polo positivo deve ser ligado à peça que vai ser polida e o polo negativo em algum eletrodo de aço inox. Ligou-se o polo negativo no próprio borbulhador, tendo o cuidado de não encostá-lo na peça que estava ligada ao polo positivo.

3.3.2 - DESGASIFICAÇÃO DAS CÉLULAS DE EFUSÃO .

3.3.2.1 - INTRODUÇÃO .

Quando um material é colocado em um sistema de vácuo , o gás previamente adsorvido ou absorvido no mesmo, começa a desadsorver, isto é, a sair. A desadsorção é influenciada pela pressão, pela temperatura, pelo formato do material e pelo tipo de superfície.

A pressão tem uma influência básica sobre o fenômeno de desadsorção, pois quando a pressão de equilíbrio aumenta ou diminui, o fenômeno de sorção ou desadsorção aparece.

A desadsorção é endotérmica, por isso ela é acelerada com o aumento da temperatura.

A forma do material influencia na desadsorção dependendo se o gás foi absorvido ou adsorvido. Se ele foi adsorvido, então somente a superfície do material influi na desadsorção. Caso contrário, deve-se levar em conta a espessura do material, pois o gás tem que se difundir do interior para a superfície.

Já que os fenômenos de desadsorção estão relacionados com a superfície física do material, a velocidade de desadsorção está correlacionada com a história do tratamento (polimento, limpeza, etc ...) da superfície. Por isso uma boa limpeza é fundamental. A geração de gás resultante da desadsorção é conhecido como degasificação.

3.3.2.2 - PROCEDIMENTO DE DEGASIFICAÇÃO.

Antes de se iniciar a degasificação do sistema de EFM como um todo (cozimento à 250°C), é necessário fazer uma pré-degasificação das células de efusão. Isto, porque as temperaturas alcançadas pelas células com cadinho de PBN podem ir até 1500°C, como é o caso da evaporação de silício (Si). As células muito antes desta temperatura começam a desadsorver CO, CO₂ e H₂. Durante o crescimento estes gases são incorporados ao filme como impurezas não intencionais, o que prejudica a qualidade do mesmo. Além disso não se pode fazer essa degasificação dentro da câmara de crescimento do sistema, pois quando instaladas as células, elas já devem estar contendo os elementos (As e Ga) necessários para o crescimento, os quais tem temperaturas de evaporação bem menores do que 1500°C.

Foi necessário portanto, a construção de uma câmara (fig.18), para degasificar as células de efusão. Essa câmara foi feita de aço inoxidável e submetida ao seguinte

processo de limpeza : foi mergulhada em uma solução de 1-3% HNO_3 com 25% HCl diluídos em água destilada ; enxaguada com água destilada e secada com ar quente; para retirar a gordura, óleo ou graxa existente, a câmara foi colocada em banho de ultra-som (água destilada + detergente) e banho térmico (vapor de álcool isopropílico).

Após este tratamento foi feito um teste com a câmara para verificar se não havia vazamento , seguindo se o seguinte processo de desgasificação : com uma bomba de vácuo turbomolecular ligada à câmara elevou-se a temperatura até um certo limite e depois deixou-se esfriar até a temperatura ambiente.

A seguir a célula é introduzida na extremidade oposta da câmara descrita acima . O sistema utilizado está esquematizado na fig.18 . O aquecimento da célula foi feito por meio de um variador de tensão (varivolt) e a corrente aplicada era lida por um amperímetro. A temperatura era dada por um termopar de W-5%Rh , W-26%Rh ligado à célula .

Foram feitas várias medidas da pressão, variando-se a temperatura. Após atingida uma temperatura máxima de aproximadamente 990°C deixou-se o sistema voltar à temperatura ambiente.

O gráfico (1) mostra o comportamento da pressão em função do tempo e variação da temperatura .

fig. (18) - Esquema do sistema de degasificação da
célula de efusão .

Gráfico (1) - Pressão versus tempo .

3.3.2.3 - RESULTADOS .

Como esperado, à medida que a temperatura aumenta, a pressão também aumenta . Isto ocorre porque quanto mais quente a célula, maior a velocidade de desadsorção . Após algumas horas a pressão começa a cair indicando que o processo de desadsorção terminou .

3.3.3 - DESGASIFICAÇÃO DO SISTEMA DE EFM .

Depois da instalação das células de efusão contendo Ga e As, a máquina é fechada e inicia-se a evacuação do sistema. A partida é dada usando-se bombas de sorção seguidas da bomba turbo molecular (acelerar o processo), e quando a pressão de 10^{-8} mbar é atingida , aciona-se as bombas iônicas.

O procedimento de aquecimento do sistema é iniciado quando o vácuo já tiver atingido mais ou menos 10^{-8} mbar. O aquecimento foi feito por meio de fitas térmicas resistivas . O aquecimento é feito durante 72 horas .

Durante a desgasificação do sistema , é feita paralelamente a desgasificação dos elementos evaporantes contidos nas células de efusão . As temperaturas das células são elevadas até o valor máximo de operação , no caso do Ga , 1100°C por uma hora , e abaixadas depois disso para uma temperatura de 600°C . Para o As seria necessário um medidor de fluxo , com a ajuda do qual poderia-se elevar a temperatura de sua célula durante alguns minutos , não deixando a pressão ficar maior do que 10^{-8} mbar , e então diminuiria-se a temperatura mantendo-a em 120°C . Como não se possui um medidor de fluxo , apenas deixou-se o As a 120°C . O processo de desgasificação do sistema deve seguir mais ou menos a mesma curva de desgasificação da célula , ou seja , após a desgasificação a pressão final tem que ser menor do que a inicial. Quando isto não acontece , deve-se suspeitar de que haja

vazamentos . A detecção deles varia de acordo com o tamanho . Para vazamentos grandes pode-se usar acetona e para vazamentos pequenos usa-se gás hélio ou argônio .

O sistema apresentou dois vazamentos , um dos quais pode ser fechado sem ser necessário levar a câmara à pressão atmosférica .

3.4 - OPERAÇÃO DO SISTEMA .

3.4.1 - LIMPEZA DO SUBSTRATO E DO BLOCO DE MOLIBDÊNIO

Existem diversas receitas para limpeza do substrato , mas todas tem a mesma finalidade , que é deixar a superfície do substrato sobre a qual vai ser crescido o filme , o mais limpa e lisa possível . Para tanto segue-se o procedimento descrito no item 1.6 , variando-se apenas os reagentes utilizados

Os substratos usados neste trabalho são orientados (100) , semi-isolantes (dopados com cromo) e já estão polidos . O passo seguinte é o desengraxamento , que foi feito utilizando-se tricloroetileno, acetona e metanol em ebulição . O substrato é enxaguado em água deionizada corrente (RDIW 8 M Ω), sendo então submetido a um ataque químico (etching) com $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$ (7 : 1 : 1) por dois minutos a 70°C e depois enxaguado em RDIW por alguns minutos . O processo de desengraxamento sofreu algumas

mudanças , mas o ataque químico continuou nas mesmas proporções .

Para secar o substrato usou-se um jato de gás nitrogênio soprado perpendicularmente à superfície. Durante a passagem do substrato pelo ar até que o mesmo seja soprado , deve-se deixar formar um menisco de água sobre a sua superfície , o que evita que grãos de pó do ar se depositem sobre a mesma . Qualquer impureza sobre a superfície compromete a qualidade do filme .

A limpeza do bloco de Mo antes de qualquer crescimento é somente um ataque químico com $H_2O_2/HNO_3/HCl$ (1 : 2 :3) . Após o crescimento, deve-se retirar o índio com o qual o substrato é soldado ao bloco , usando-se HCl concentrado . Além do índio deve existir sobre o bloco GaAs resultante do crescimento , e para removê-lo usa-se o mesmo ataque químico do substrato , ou seja , $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$ na proporção 3 : 1 : 1 .

Terminada a limpeza , passa-se ao procedimento de colagem do substrato ao bloco . Isto é feito utilizando-se uma câmara com atmosfera de nitrogênio e um aquecedor que possa atingir os $160^{\circ}C$ necessários para que o ponto de fusão do índio seja ultrapassado . O índio prende o substrato ao bloco por tensão superficial . É muito importante que a camada de índio seja espalhada uniformemente , pois a falta de índio conduz a pontos mais frios sobre a superfície do substrato , que são ótimos nucleadores de defeitos .

A atmosfera de nitrogênio é necessária para

diminuir a oxidação do substrato durante o aquecimento e também evitar a contaminação do mesmo com o ar.

O conjunto (bloco mais substrato) é então transportado para a câmara de introdução e instalado na linha de transferência . A pré câmara é fechada e evacuada até aproximadamente $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Então , a válvula tipo gaveta que está entre as duas câmaras é aberta e o conjunto é introduzido na câmara de crescimento e é colocado sobre a resistência de tântalo que fará o aquecimento do mesmo.

Inicia-se então a desgasificação e desoxidação do conjunto . O tempo de desgasificação e desoxidação varia de crescedor para crescedor e de amostra para amostra . Contudo , as temperaturas são praticamente as mesmas . Para desgasificação , usa-se 350°C e para a desoxidação , que é feita em dois estágios (uma para liberar o óxido de As e outra para liberar o óxido de Ga), usa-se 400°C e 600°C respectivamente . Deve-se ter o cuidado de quando elevar a temperatura do substrato acima de 350°C , colocar o substrato sob um fluxo de As , pois a partir desta temperatura o mesmo começa a desadsorver As deixando a superfície rica em Ga .

Quando existe um fluxo de As sobre o substrato maior do que de Ga , dizemos que a superfície está estabilizada por As .

3.4.2 - PROCEDIMENTO PARA DEPOSIÇÃO .

O primeiro passo é encher os painéis criogênicos com nitrogênio líquido , mantendo-os cheios durante todo o processo de crescimento . Estes painéis reduzem bastante a pressão base devida às impurezas como CO , CO₂ , O e H₂O.

A pressão no sistema com a utilização dessas painéis chega a $3 \cdot 10^{-11}$ mbar , que é o valor padrão para o sistema Meca 2.000 .

Após a desoxidação do substrato sob um fluxo de As o crescimento pode ser iniciado . (A pressão de fundo do sistema agora é quase toda devida ao As) .

A temperatura do substrato é abaixada para a temperatura de crescimento desejada e o obturador da célula de Ga é aberto . Como já visto no capítulo 1 , é o fluxo de Ga que determina o crescimento , portanto quando deseja-se pará-lo basta fechar o obturador da célula de Ga . A taxa de crescimento é diretamente proporcional ao fluxo de Ga ; portanto maior fluxo maior taxa de crescimento . Os elementos utilizados para a evaporação são de alta pureza (7N) .

Para se retirar o substrato do bloco de molibdênio após o crescimento utiliza-se o processo inverso da soldagem . Cuidados são tomados para que não sejam criados defeitos após o crescimento , como arranhões na superfície do substrato durante a retirada do mesmo .

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E CONCLUSÕES .

4.1 - INTRODUÇÃO .

As amostras obtidas estão divididas em dois grupos. Esta divisão foi necessária , pois durante as deposições realizadas , o sistema foi aberto uma vez (câmara de crescimento levada a pressão atmosférica) , o que levou a diferentes parâmetros de ajuste para o crescimento . O primeiro grupo consta das amostras 1 até 26 e o segundo das amostras 27 a 38 .

Foi necessário levar a câmara de crescimento para a pressão atmosférica por dois motivos : recarregar a célula de As e fechar um vazamento .

As amostras do primeiro grupo foram crescidas com uma pressão base de 10^{-7} mbar e as do segundo com uma pressão base de 5.10^{-11} mbar .

A pressão de fundo devida ao As , varia de amostra para amostra e pode ser vista na tabela 1 a qual mostra alguns parâmetros utilizados para crescimento e os resultados obtidos .

As fotografias das superfícies foram tiradas no DFCEM utilizando-se um microscópio ótico . As fotografias das interfaces substrato-filme e medida da mobilidade Hall foram feitas na Telebrás e os espectros de fotoluminescência foram feitos na Unicamp .

A fotografia (4) foi feita na UFMG , utilizando -
se um microscópio eletrônico de varredura (SEM) .

Todas as amostras crescidas são dopadas tipo p não
intencional , pois a fonte de arsênio usada é As_2 .

amostra	05*	17*	19*	23*	26*	27	31	35
tempo de deposição(h)	2	3	3	2	1	2	3	1,5
T (°C) Ga	900	900	950	1100	950	900	900	1000
T (°C) As	290	250	250	300	300	300	300	320
T (°C) substrato	598	500	500	550	500	550	550	550
P (mbar) antes do crescimento	10^{-10}	10^{-10}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-10}
P (mbar) durante o crescimento	10^{-7}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}
mobilidade (cm ² /V.s)	+	-	+	-	+	53	-	+
espessura do filme (Å)	+	2	+	1	+	1	0.5	1.5
fotoluminescência	+	-	sim	-	+	-	-	sim

Tabela 1 - Parâmetros de crescimento de algumas amostras de GaAs e alguns resultados .

* - ver fotografias .

+ - medidas não realizadas .

- - medidas não observadas .

4.2 - MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE .

4.2.1 - AMOSTRAS DO PRIMEIRO GRUPO .

As amostras do primeiro grupo foram somente examinadas observando-se a superfície , pois tratando-se dos primeiros filmes , o primeiro passo é conseguir uma superfície espelhada e lisa pelo menos como a do substrato .

As superfícies das primeiras amostras estão cobertas por manchas brancas e algumas vezes são totalmente opacas . A origem dessas manchas pode não estar ligada diretamente a técnica de crescimento , mas sim ao procedimento antes da deposição , como por exemplo a limpeza do substrato e contaminação da superfície com pó . As superfícies dos substratos antes dos crescimentos já se mostravam bastante rugosas , devido a velocidade do ataque químico . Além de estarem rugosas as superfícies ficavam durante algum tempo expostas ao ar no trajeto entre a soldagem do substrato ao bloco e a montagem do mesmo na linha de transferência , permitindo assim o acúmulo de pó sobre a superfície .

Na fotografia (1a - amostra 12) pode-se ver defeitos causados pelo pó existente sobre a superfície antes do crescimento e na fotografia (1b - amostra 5) pode-se ver um crescimento policristalino que resulta da contaminação e rugosidade da superfície .

Fotografia (1a) - Defeitos devido a contaminação
da superfície com pó .

Fotografia (1b) - Crescimento policristalino da
amostra 5 devido a rugosidade e
contaminação da superfície .

A partir da amostra 14 , aumentou-se o tempo de desgasificação que era de 30 min para 1 hora e eliminou-se parcialmente a exposição da amostra ao ar . Obteve-se uma superfície sem manchas e muito parecida com o substrato , lisa e espelhada . Para comprovar-se a existência de um filme depositado nestas condições , foi colocado um fio de tântalo sobre as amostras 16 e 17 , para que o mesmo funcionasse como uma máscara . Esse fio foi submetido a um ataque químico com ácido fluorídrico , enxaguado em água deionizada e secado com um jato de nitrogênio seco e filtrado . Como resultado , obteve-se um filme no qual aparecem duas sombras do fio , uma devida ao fluxo de Ga e outra devida ao fluxo de As (fotografia 2 - amostra 17) . Com isto teve-se certeza de que houve realmente uma deposição de material sobre o substrato .

As outras amostras foram crescidas conservando-se os mesmos passos de limpeza mencionados aqui , mudando-se somente os parâmetros de crescimento (temperatura do substrato , temperatura das células) . Não houve mudança alguma nas superfícies , continuando as mesmas lisas e espelhadas .

Clivando-se as amostras e submetendo-as a um ataque químico (HFl , H_2O_2 , H_2O - 1,1,20) pode-se definir a interface entre o substrato e o filme crescido . Observando-as no microscópio ótico as espessuras do filme puderam ser medidas . As espessuras variam de menos do que 1 m a 2 μm . Dividindo-se a espessura pelo tempo de deposição tem-se um valor para a taxa de

crescimento . Contudo , esta não coincide com aquela calculada pela equação da taxa de crescimento (eq.2) utilizando-se o fluxo de Ga . Isto acontece porque não temos um medidor de fluxo posicionado perto do substrato durante o crescimento , e o fluxo calculado pela equação está longe do real por vários motivos , entre os quais a geometria do sistema (distância do substrato à célula) , o gradiente de temperatura na célula de Ga , o qual provoca a formação de gotas de Ga no topo do cadinho , diminuindo assim a área da abertura

A fotografia (3) mostra a interface substrato - filme tirada da amostra 17 , a espessura do filme é de $2\mu\text{m}$.

A fotografia (4) mostra a superfície da amostra 19 vista por um microscópio eletrônico de varredura (SEM) . A superfície é bem lisa e apresenta alguns defeitos ovais com buracos .

A fotografia (5) mostra a superfície da amostra 23 Os pontos pretos são sujeiras na superfície antes do crescimento e as setas indicam dois outros tipos de defeitos : os chamados agulhas que são originados devido a estragos feitos na superfície como arranhões e riscos antes do crescimento e os chamados defeitos ovais originados durante o crescimento . Os defeitos ovais tem tamanhos variando de 4 a $10\mu\text{m}$ e sempre possuem uma mesma orientação .

Durante a deposição da amostra 26 , notou-se que a pressão de fundo começou a cair . Quando retirou-se a amostra da

câmara , sua superfície estava totalmente branca com alguns pontos escuros . Isso aconteceu devido a falta de As . Quando examinada no microscópio ótico (fotografia 6) essa amostra apresentou-se toda cheia de montes , que são devidas a dissolução do GaAs por gotas de Ga que colidem com a superfície .

Fotografia 2 - Sombra no filme feito por uma máscara de fio de Ta (amostra 17)

Fotografia 3 - Interface substrato-filme da amostra 17 . Espessura $2\mu\text{m}$.

Fotografia (4) - Superfície da amostra 19 vista com SEM . Defeitos ovais com buracos são observados .

A falta de As aconteceu , devido a um mau contato do termopar com a parte inferior do cadinho , isto é , em vez da leitura ser feita por contato ela estava sendo feita por radiação .

Após a recarga de As o sistema foi desgasificado novamente (capítulo 3) e reiniciadas as deposições , sendo agora as amostras do segundo grupo .

4.2.2 - AMOSTRAS DO SEGUNDO GRUPO .

A amostra 27 , que é a primeira deste segundo grupo , sofreu um processo de limpeza diferente daqueles até então utilizados . Deixou-se a mesma desgasificando por 12 horas Apesar de alguns pontos brancos sobre sua superfície ela estava espelhada e lisa . Essa desgasificação teve que ser feita no interior da câmara de crescimento , o que aumentou muito a sua pressão , além de contaminar o sistema com as espécies que estavam sendo desadsorvidas , pois o sistema não estava frio Portanto , as amostras seguintes não foram submetidas a este tratamento térmico . As suas superfícies no entanto também ficaram espelhadas . A amostra 31 foi examinada com microscópio e mostrou uma superfície lisa com alguns defeitos ovais originados durante o crescimento (o aparecimento desses defeitos é uma indicação de que houve realmente um crescimento) . Os tamanhos dos defeitos variam de 5 a 10 μ m .

Fotografia (5) - Defeitos observados na amostra 23 .
As setas indicam as agulhas e os
defeitos ovais .

Fotografia (6) - Crateras de Ga formadas sobre a
superfície devido a falta de As .

A origem dos defeitos ovais , ainda hoje é muito discutida . A densidade dos defeitos ovais aumenta quando : a distância do substrato à célula de Ga diminui , a taxa de crescimento aumenta (maior fluxo de Ga) e a razão As_4/Ga aumenta (19) . O óxido de Ga também é apontado como um dos responsáveis pelo aparecimento desses defeitos . Precauções simples (19) como manter o cadinho de Ga completamente cheio , fazer a recarga em atmosfera de alta pureza e limpar bem o cadinho podem diminuir a densidade de defeitos ovais resultantes do óxido de Ga .

Uma desgasificação insuficiente do sistema pode contribuir para a formação dos defeitos ovais . A temperatura de desgasificação é da ordem de 200°C nas paredes da câmara , contudo as partes mais internas do sistema , como as janelas das células , podem estar em temperaturas mais baixas e não desgasificam totalmente . Quando as temperaturas das células são elevadas para as temperaturas de crescimento , as janelas desgasificam durante a deposição , contribuindo assim para a formação dos defeitos .

4.3 - CARACTERIZAÇÃO .

4.3.1 - INTRODUÇÃO .

Para caracterização destes filmes utilizou-se dois métodos : fotoluminescência e medida da mobilidade Hall . Ambos foram discutidos no capítulo 2 . A separação das amostras em grupos utilizada no item acima prevalece aqui também .

A fotoluminescência foi realizada na Unicamp e as medidas de mobilidade Hall foram feitas na Telebrás .

Mostra-se aqui os resultados dessas medidas e algumas explicações de porque as amostras as apresentaram .

4.3.2 - AMOSTRAS DO PRIMEIRO GRUPO .

Os espectros de fotoluminescência (PL) mostrados nas figuras 19 e 20 , referem-se à amostra 19 . Comparando-os com o espectro mostrado na fig.(11) do capítulo 2 , pode-se ver que os picos de exciton livre (X) , doador neutro ligado a exciton livre (D^0-X) e defeitos ligados a exciton livre (d-X) os quais aparecem na fig.(11) também aparecem na amostra 19 , o que indica que o filme depositado sobre a mesma está em boas condições . Na fig.(13) do capítulo 2 pode-se ver a região aceitador-doador , apesar deste espectro ter sido tirado de uma

fig.(19) - Espectro de PL na região excitônica do GaAs não dopado . Amostra 19 .

fig.(20) - Espectro de PL na região doador - aceitador do GaAs não dopado . Amostra 19 .

amostra dopada tipo n , pode-se fazer uma análise comparativa com o espectro da fig.(20) . As posições dos picos de elétron ligado a aceitador carbono no sítio de As ($e-C_{As}$) e doador neutro ligado a carbono no sítio de As (D^0-C_{As}) concordam com o espectro da fig.(13) .

Pode-se observar que a intensidade dos picos referentes ao carbono são bastante intensos na amostra 19 , indicando uma alta contaminação .

O nível de carbono pode ser diminuído , tomando - se certos cuidados durante a limpeza da amostra , contudo ainda hoje não se sabe ao certo qual é a sua origem , pois por melhores que sejam as condições de crescimento sempre existe a contaminação .

4.3.3 - AMOSTRAS DO SEGUNDO GRUPO .

As amostras deste segundo grupo foram crescidas em pressões mais baixas ($5 \cdot 10^{-11}$ mbar) do que as do primeiro grupo (10^{-9} mbar) , contudo isto não foi suficiente para eliminar o carbono presente nos filmes . Apesar disto , foi possível obter-se um resultado quanto ao tratamento térmico a que foi submetida a amostra 27 . Esta amostra foi crescida com os mesmos parâmetros utilizados para as outras , com exceção do tratamento térmico . De todo o segundo grupo , ela foi a única amostra a apresentar mobilidade Hall (300K) , apesar de ser bastante baixa (53

$\text{cm}^2/\text{V.s})$. Como a caracterização dessa amostra só foi realizada após as outras deposições , não foi possível obter-se qualquer sinal de mobilidade nas outras , pois como já foi dito , esse tratamento térmico contamina muito o sistema e não foi realizado para as amostras posteriores . Após o conhecimento deste resultado , começou-se a fazer este tipo de tratamento térmico para as demais amostras , as quais ainda não foram caracterizadas

A concentração de portadores da amostra 27 é de $5.10^{17}/\text{cm}^3$. A amostra é do tipo p e esses portadores são devido ao carbono . Essa concentração é bastante alta quando comparada com o valor encontrado na literatura ($10^{16}/\text{cm}^3$) .

As figuras 21 e 22 mostram os espectros de fotoluminescência da amostra 35 . Comparando-se outra vez com as figuras 11 e 13 pode-se notar que os picos de(X) , (D^0-X) e $(d-X)$ na fig.(21) e os picos de $(e-C_{A_m})$ e $(D^0-C_{A_m})$ na fig.(22) estão em bom acordo com as mesmas .

Apesar da amostra 27 apresentar resultados da medida de mobilidade ela não mostrou nenhum sinal de fotoluminescência .

fig.(21) - Espectro de PL na região excitônica do GaAs não dopado . Amostra 35 .

fig.(22) - Espectro de PL na região doador - aceitador do GaAs não dopado . Amostra 35 .

4.4 - CONCLUSÃO .

A sequência de resultados aqui mostrada é o procedimento normal de análise de primeiros filmes crescidos quando se inicia trabalhos em Epitaxia por Feixe Molecular , isto é , primeiras deposições e ajuste de parâmetros (temperaturas das células de efusão e temperatura do substrato) .

A primeira análise a ser feita é a análise visual da amostra , a qual permite saber se o crescimento foi monocristalino , se a superfície crescida está lisa , que defeitos existem sobre a superfície e medida de espessura .

O procedimento seguinte é a caracterização que dê informações sobre a qualidade do filme crescido . Utilizou - se dois métodos : a medida de mobilidade Hall e fotoluminescência .

Os resultados obtidos mostraram que as amostras estão bastantes contaminadas com carbono , a origem , provavelmente de contaminação do substrato durante sua preparação desgasificação das paredes da câmara de crescimento , filamentos quentes e a própria célula de efusão . Cuidados estão sendo tomados na preparação da amostra visando reduzir esta contaminação mas se o carbono resultar da própria câmara o procedimento para diminuí-lo torna-se mais difícil .

A caracterização das amostras foi realizada fora do DFCEM , o que dificulta a otimização do processo de crescimento uma vez que o ideal é ter , logo após uma deposição uma

caracterização rápida para que se possa repetir as condições de um bom crescimento feito anteriormente . Os defeitos ovais que apareceram nas amostras crescidas , servem como indicação de que houve realmente um crescimento , já que esses defeitos são típicos de crescimento por MBE e são originados durante a deposição .

Os defeitos de superfície , originados antes do crescimento , tais como riscos e sujeiras sobre a mesma , são bastante fáceis de se eliminar , pois dependem somente do cuidado e da limpeza do procedimento de preparação da amostra .

O trabalho até agora realizado foi a implantação do sistema de EFM e início de sua operação . O UHV ($5 \cdot 10^{-11}$ mbar) necessário para um bom crescimento foi alcançado , possibilitando a deposição de alguns filmes . Os ajustes de parâmetros (temperaturas das células e do substrato) ainda não estão bem estabelecidos , mas isso se conseguirá após mais algumas deposições .

Todos os reparos que foram necessários fazer no sistema foram executados no próprio DFCM . As oficinas de ótica e mecânica mostraram-se bem preparadas para esse fim . A instrumentação eletrônica (fonte e controlador de temperatura das células e sistema "no break") foi totalmente desenvolvida no DFCM .

Para se obter amostras de melhor qualidade é necessário melhorar o procedimento de preparação das mesmas e

colocar em funcionamento o sistema RHEED para análise "in situ" dos filmes que estão sendo crescidos .

A longo prazo , a automatização do sistema para controlar a temperatura das células e do substrato , a abertura dos obturadores das células , a taxa de crescimento e principalmente as oscilações dos padrões RHEED na tela ,será necessário .

Paralelamente a todos esses melhoramentos , avançar-se-á também na área de crescimento propriamente dita , ou seja , crescimento de estruturas mais complexas como ligas de $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ dopado com Be e Si , heterojunções , superredes e dispositivos (transistor ,diodos e lasers) .

REFERÊNCIAS .

- 1) Ploog, K. (1980): "Crystals, Growth, Properties and Applications", H.C. Freyhardt Ed., Springer-Verlag, vol. 3.
- 2) Gunther, K.G., (1958): Z. Naturforsch. 13a, (1981).
- 3) Davey, J.E. and Pankey, T. (1968): J. Appl. Phys. 39, 1941.
- 4) Methods of Experimental Physics - Vacuum Physics and Technology (Academic Press 1979) vol. 14.
- 5) Foxon, C.T. and Joyce, B.A. (1975): Surf. Sci. 50, 434
- 6) Foxon, C.T. and Joyce, B.A. (1977): Surf. Sci. 64, 293
- 7) Arthur, J.R. and Lepou, J.J. (1969): J. Vac. Sci. Technol. 6, 545.
- 8) Cho, A.Y. (1971): J. Appl. Phys. 42, 2074.
- 9) Chang, L.L., Esaki, L., Howard, W.E., Ludeke, R. and Schul, G. (1973): J. Vac. Sci. Technol. 10, 655.
- 10) Neave, J.H. and Joyce, B.A. (1978): J. Cryst. Growth 44, 387.
- 11) Cho, A.Y., Thin Solid Films, 100, 291.
- 12) Matsunaga, N., Suzuki, T. and Takahashi, K. (1978): J. Appl. Phys. 49, 5710.
- 13) Kunzel, H. and Ploog, K. (1980): Appl. Phys. Lett. 37, 416.
- 14) Bhattachacaya, P.K., Buhlmann, H.J., Ilegems, M. and Staelli, J.L. (1982): J. Appl. Phys. 53, 6391.

- 15) Rode, D.L. and Knight, S. (1971): Phys. Rev. B3, 2534.
- 16) Wiley, J.D.: Semiconductors and Semimetals
vol. 10, 91. R.K. Willardson and A.C. Beer, eds. New York: Academic
(1975).
- 17) Lang, D.V. (1974): J. Appl. Phys. 45(7), 3023.
- 18) Abstreiter, G., Bauser, E., Fischer, A. and Ploog, K. (1978): Appl. Phys. 16, 345.
- 19) Chai, Y.G. and Chow, R. (1981): Appl. Phys. Lett. 38(10), 796.