

CRESCIMENTO EPITAXIAL DE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ EM GaAs COM QUALIDADE OPTOELETRÔNICA

Paulo R. F. Ribas

Seção de Eng. Mec. e de Materiais
Instituto Militar de Engenharia
Praça Gen. Tibúrcio, 80 Urca
22290 - Rio de Janeiro - RJ

RESUMO:

A heteroestrutura $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ apresenta grande interesse pois abrange uma faixa ampla de bandas diretas de energia e possui grande mobilidade eletrônica, tendo, portanto, emprego potencial em dispositivos optoeletrônicos na faixa do infravermelho próximo e em circuitos integrados de alta velocidade. Entretanto, a diferença entre as constantes de rede cristalina de InAs e GaAs faz surgir defeitos estruturais que causam a deterioração do desempenho dos dispositivos eletrônicos e fotônicos. No presente trabalho, foi desenvolvido um método para crescer, por epitaxia por feixe molecular, camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ em substratos de GaAs , utilizando um sistema tipo "buffer" de múltiplos estágios para alívio das tensões. Microscopia eletrônica de transmissão revelou que camadas produzidas após a introdução desse "buffer" apresentaram drástica redução na densidade de discordâncias. Medidas de efeito Hall realizadas à temperatura ambiente em camadas dopadas não intencionalmente indicaram uma concentração de elétrons em torno de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ enquanto a mobilidade eletrônica atingiu $5.200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, indicando que $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com espessura de alguns microns pode ser produzido com qualidade adequada para emprego em dispositivos optoeletrônicos.

1. INTRODUÇÃO

Estruturas compostas de semicondutores com espessura maior que algumas centenas de angstroms exigem que as constantes da rede cristalina das diversas camadas sejam muito próximas da do substrato, para que se obtenha material de alta qualidade estrutural. Os defeitos associados à diferença entre aquelas constantes causam, em geral, deterioração completa no desempenho dos dispositivos que empregam tais estruturas. Assim, grande interesse tem sido despertado quanto a métodos que possam prevenir a formação de tais defeitos ou a sua propagação para a região ativa dos dispositivos.

Acima de uma dada espessura crítica, a deformação elástica associada ao descasamento das redes é relaxada completamente ou parcialmente pela geração de discordâncias. Por outro lado, é possível crescer, com boa qualidade, multicamadas com espessura total relativamente grande, desde que as camadas individuais tenham pequena espessura, como nas super-redes tensionadas. Tais estruturas são produzidas pelo crescimento de camadas alternadas de materiais com diferentes constantes de rede, com cada camada tendo espessura pequena o suficiente para assegurar-se que as diferenças nas constantes de rede sejam acomodadas por deformações elásticas [1,2].

As super-redes tensionadas podem atuar como filtros de discordâncias, impedindo a sua propagação do substrato ou de interfaces entre outras camadas para a camada ativa dos dispositivos. Isto ocorre sempre que a constante de rede média da super-rede é igual à do substrato ou da camada "buffer". A maior parte da super-rede é livre de discordâncias porque as primeiras camadas da mesma atuam como barreira. Tal ação processa-se como consequência dos campos alternados de tensão e compressão nas camadas da super-rede, que forçam as discordâncias oriundas do substrato ou de camadas anteriores a inclinar-se e propagar-se lateralmente para fora das camadas [3,4].

O sistema $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ tem grande interesse tecnológico por possibilitar uma ampla variação no valor da banda direta de energia (desde 0.36 eV, para $x = 1$ até 1.43 eV para $x = 0$), tendo aplicações na faixa do infravermelho próximo, por exemplo, na optoeletrônica. O sistema $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ [5] e o $\text{In}_{0.74}\text{Ga}_{0.26}\text{As}_{0.58}\text{P}_{0.42}/\text{InP}$ [6-8], com perfeito casamento de rede cristalina, têm sido empregados em camadas ativas de lasers e detectores de sistemas de comunicação por fibra óptica. No entanto, existe a séria dificuldade de controlar a razão entre as quantidades de As e P incorporadas aos filmes de modo a obter-se uma composição uniforme no composto quaternário. Por outro lado, substratos de InP , apesar de terem uma constante de rede apropriada para essas

ligas, apresentam densidades de defeitos consideravelmente maiores que substratos de GaAs, além de serem mais caros. Em complemento, a integração de dispositivos preparados em InP com circuitos integrados em GaAs é ainda um problema de difícil solução. Dessa forma, lasers e detectores operando na faixa de comprimento de onda entre 1.0 e 1.7 μm que possam ser integrados monoliticamente com circuitos em GaAs são tecnologicamente interessantes.

Super-redes tensionadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ com e sem uma camada "buffer" intermediária entre a super-rede e o substrato têm sido empregadas para investigar-se a geração e propagação de discordâncias. Uma rede de discordâncias é gerada na interface entre a camada "buffer" e o substrato. A acomodação elástica que ocorre na super-rede, cuja constante de rede média é igual à da camada "buffer", dependerá do teor de índio e da espessura das camadas individuais da super-rede. Como cada uma dessas camadas é menos espessa que o valor crítico para geração de discordâncias, essas não são geradas na super-rede. Por outro lado, pouquíssimas discordâncias são observadas em estruturas sem a camada "buffer", mostrando que a super-rede produzida diretamente sobre o substrato permanece elasticamente deformada [9].

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Na preparação das estruturas do presente estudo, foi empregado o método da epitaxia por feixe molecular (MBE), uma forma sofisticada de evaporação sob ultra-alto vácuo em que fluxos de átomos ou moléculas dos elementos constituintes e dopantes, controlados precisamente, são direcionados para um substrato monocristalino convenientemente aquecido onde ocorre o crescimento epitaxial. Como as taxas de crescimento empregadas são relativamente pequenas (2 a 6.5 Å/s), e é possível a operação individual, controlada por computador, dos anteparos colocados em frente aos cadinhos de cada elemento, estruturas complexas de multicamadas podem ser produzidas, permitindo variação abrupta da composição de cada camada pela abertura e/ou fechamento dos anteparos individuais. Variação gradual da composição química e dos níveis de dopagem de cada camada podem ser obtidas precisamente pelo controle da razão entre os fluxos de cada elemento. Todas as estruturas a que se refere o presente trabalho foram produzidas num equipamento Varian Gen II modular.

As diversas camadas epitaxiais foram depositadas em substratos de (100) GaAs semi-isolantes previamente preparados

utilizando-se a técnica de luz ultravioleta e exposição ao ozônio [10], seguida da remoção dos óxidos formados, imediatamente antes do crescimento se iniciar, na câmara de crescimento do sistema. Antes de todas as estruturas, uma camada de 0.5 μm de GaAs foi depositada a 600°C.

Uma estrutura complexa, composta de vários estágios, cada um compreendendo uma camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e uma super-rede tensionada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, foi preparada para tirar vantagem do processo de alívio de tensões que deve ocorrer por etapas [11]. Para assegurar-se que a diferença de composição (Δx) não excedesse o valor crítico de 0.16 [12], foi usado o valor de $\Delta x = 0.14$. Tal valor deve ser o maior possível, para reduzir-se o número de estágios. A estrutura inicialmente preparada é apresentada esquematicamente na figura 1. Uma segunda estrutura foi preparada substituindo-se o alumínio pelo gálio, nas camadas da super-rede com maior teor de índio.

Para crescer a estrutura de múltiplos estágios, um número de interrupções foi necessário durante o crescimento, a fim de se alterar a temperatura do substrato ou o fluxo dos elementos do grupo III de modo a se obter a composição desejada. No crescimento da primeira camada, GaAs, o substrato foi mantido a 600°C. Seguiu-se uma interrupção antes do crescimento da segunda camada, de $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}$, crescida a 520°C. Seguindo-se uma segunda interrupção, a primeira super-rede foi crescida a 480°C, bem como a camada seguinte, de $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}$. O crescimento da estrutura foi novamente interrompido, de modo que a segunda super-rede foi preparada a 440°C e, finalmente, tanto a temperatura do substrato como os fluxos dos elementos foram ajustados para o crescimento da última camada de $\text{In}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{As}$.

As propriedades eletrônicas foram determinadas pela medida da resistividade e do efeito Hall, utilizando-se o método Van der Pauw. Microscopia eletrônica de transmissão em amostras transversais e planares foi utilizada para investigar-se a presença e propagação das discordâncias geradas pelo relaxamento das tensões elásticas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fato de existir uma composição denominada "crítica", descrita em trabalho anterior [12], foi explorado para desenvolver-se um sistema de "buffer" multi-estágio que permitisse o crescimento de camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ relativamente espessas livres de discordâncias. Foi observado que, para valores de x entre zero e 0.16, em comple-

mento à alta densidade de discordâncias confinadas na interface entre $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e GaAs , as tensões oriundas do descasamento de rede são aliviadas parcialmente por deformação plástica no substrato de GaAs , permanecendo a camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ praticamente livre daquelas discordâncias.

A estrutura complexa foi idealizada para tirar vantagem do processo de alívio de tensões que se esperava ocorresse nas interfaces entre as super-redes tensionadas e as camadas "buffer" de modo que as discordâncias propagar-se-iam somente nas camadas precedentes [11].

Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de seções transversais da estrutura multi-estágio confirmou o processo de alívio de tensões esperado. A figura 2 mostra a acentuada redução na densidade de discordâncias quando comparada com camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crescidas diretamente em GaAs . A camada superior de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ parece estar livre de discordâncias, mas medições efetuadas por MET em seções planares indicaram uma densidade de discordâncias em torno de 10^6 cm^{-2} . O alívio de tensões ocorre quando parte das discordâncias

originadas na interface propaga-se nas camadas de "sacrifício", ou seja, na camada "buffer" de GaAs e nas camadas $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As}$ e $\text{In}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$, enquanto as poucas discordâncias observadas nas duas super-redes parecem propagar-se lateralmente.

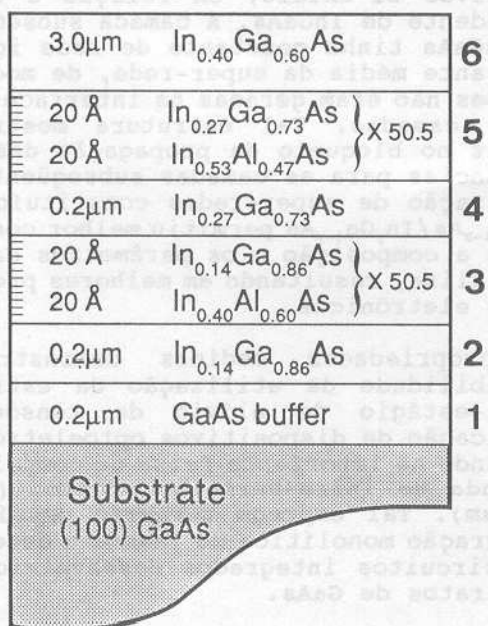
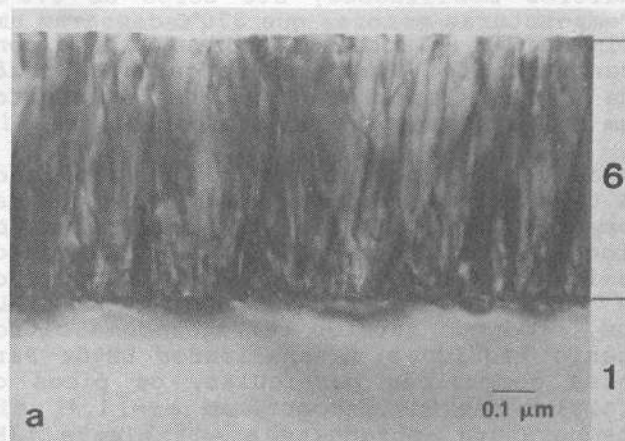


Fig. 1 - Diagrama esquemático do sistema multi-estágio de alívio de tensões.

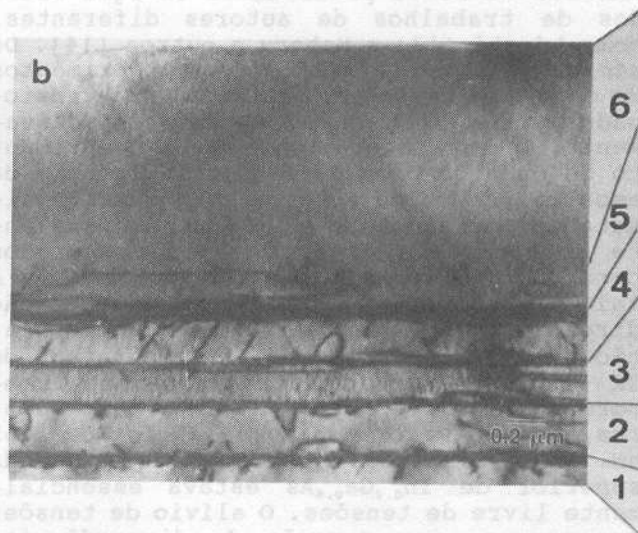


Fig. 2 - Micrografias obtidas por MET de seções transversais de (a) $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ crescida sobre GaAs e (b) camada de mesma composição praticamente livre de discordâncias, crescida sobre a estrutura multi-estágio.

Medidas de efeito Hall realizadas à temperatura ambiente em camadas de InGaAs dopadas não intencionalmente revelou que a densidade de elétrons situou-se na faixa de $\approx 1 \times 10^{15}$ a $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para este conjunto de amostras e a mobilidade eletrônica variou entre ≈ 3760 e $4670 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, de acordo com a temperatura do substrato e a razão de fluxo As/metall. Verificou-se que a redução na temperatura do substrato proporcionou maiores mobilidades, até cerca de 370°C . Temperaturas menores que 370°C causaram uma diminuição na mobilidade e aumento na concentração de portadores de carga. A razão de fluxo As/metall em torno de 10 resultou em melhores propriedades elétricas.

Análise por fotoluminescência foi realizada à temperatura ambiente e a 13K nas camadas produzidas. O aparato incluía um laser de íons de argônio com $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, potência de saída igual a 30 mW, diâmetro do feixe de $\approx 200 \text{ }\mu\text{m}$; um monocromador Instruments S.A., um fotodiodo detector refrigerado a nitrogênio líquido e um analisador EG&G. Para essa composição particular, os picos de fotoluminescência ocorreram a $\approx 1.4 \text{ }\mu\text{m}$ à temperatura ambiente e a $\approx 1.3 \text{ }\mu\text{m}$ a 13K. Tais valores podem variar significativamente se as camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ se encontrarem tensionadas.

Numa amostra cuja composição foi determinada por microsonda eletrônica da camada superior de $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$, com x sendo igual a 0.39, pôde ser feita uma comparação com os valores da banda proibida de energia obtidos de trabalhos de autores diferentes, como Adachi [13] e Nahory e outros [14]. De acordo com esses trabalhos, os comprimentos de onda esperados para material não tensionado seriam 1375 nm e 1369 nm, respectivamente, à temperatura ambiente. O comprimento de onda do pico de fotoluminescência da amostra produzida sobre a estrutura multi-estágio correspondeu a 1368 nm, em excelente concordância com os valores esperados para materiais não tensionados. Devido à falta de dados para 13K, uma comparação direta não pôde ser feita, mas uma comparação com o valor esperado na temperatura de 2K [13], 1274 nm, mostra que uma boa concordância ocorre também a baixas temperaturas, pois o valor medido a 13K foi de 1265 nm. Tais resultados indicam que a camada superior de $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ estava essencialmente livre de tensões. O alívio de tensões processa-se por geração de discordâncias nas interfaces entre as super-redes e as camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, com parte dessas discordâncias se propagando apenas nas camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ precedentes, reduzindo em muito as tensões que chegam à camada superior.

O uso de camadas alternadas contendo apenas In, Ga e As, isto é, de super-redes com camadas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, permitiu melhor controle sobre a composição e, conseqüentemente, sobre a constante de rede, permitindo eliminar-se mais efetivamente a tensão na camada superior, de acordo com o previsto na referência [15]. Camadas assim produzidas apresentaram as melhores propriedades eletrônicas, com a mobilidade dos elétrons situando-se acima de $5.000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

4. CONCLUSÕES

Um sistema multi-estágio de alívio de tensões foi idealizado de modo a permitir o crescimento de camadas epitaxiais de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com alto conteúdo de índio em substratos de GaAs. Comparação com camadas de mesma composição crescidas diretamente em GaAs ou em "buffers" de estágio único evidenciaram uma acentuada melhora nas propriedades do material. Menor densidade de discordâncias, mobilidade eletrônica maior e melhores características de fotoluminescência foram consistentemente encontradas nas camadas crescidas sobre o sistema multi-estágio.

A estrutura envolveu super-redes produzidas com camadas alternadas sujeitas, respectivamente, a nenhuma tensão e tensões compressivas bi-axiais, em relação à camada precedente de InGaAs. A camada subsequente de InGaAs tinha constante de rede igual à constante média da super-rede, de modo que tensões não eram geradas na interface entre essas camadas. Tal estrutura mostrou-se eficaz no bloqueio da propagação das discordâncias para as camadas subseqüentes. A utilização de super-redes constituídas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ permitiu melhor controle sobre a composição e os parâmetros da rede cristalina, resultando em melhores propriedades eletrônicas.

As propriedades medidas demonstram a possibilidade da utilização da estrutura multi-estágio de alívio de tensões na fabricação de dispositivos optoeletrônicos operando na importante faixa de comprimento de onda do infra-vermelho próximo (1.0 a 1.7 μm). Tal emprego tornaria possível a integração monolítica de lasers e detectores com circuitos integrados desenvolvidos em substratos de GaAs.

5. AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Dr. Robert M. Park e equipe, da University of Florida, onde o trabalho experimental foi desenvolvido.

6. BIBLIOGRAFIA

1. I. J. Fritz, L. R. Dawson, and T. E. Zipperian, J. Vac. Sci. Technol. B 1, 387 (1983).
2. W. D. Laidig, C. K. Peng, and Y. F. Lin, J. Vac. Sci. Technol. B 2, 181 (1984).
3. C. Herbeaux, J. Di Persio, and F. Lefebvre, Appl. Phys. Lett. 54, 1004 (1989).
4. E. A. Fitzgerald, D. G. Ast, Y. Ashizawa, S. Akbar, and L. F. Eastman, J. Appl. Phys. 64, 2473 (1988).
5. B. I. Miller, J. H. McFee, R. J. Martin e P. K. Tien, Appl. Phys. Lett. 33, 44 (1978).
6. S. Arai e Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron. QE-16, 197 (1980).
7. G. L. Olsen e M. E. Henberg, em **Crystal Growth**, edit. por C. H. L. Goodman (Plenum, New York, 1978), vol. 2, p. 1.
8. W. T. Tsang, F. K. Reinhart e J. A. Ditzenberger, Appl. Phys. Lett. 41, 1094 (1982).
9. K. H. Chang, P. K. Bhattacharya, and R. Gibala, J. Appl. Phys. 65, 3391 (1989).
10. C. F. Yu, M. T. Schmidt, D. V. Podlesnik, E. S. Yang, and R. M. Osgood Jr., J. Vac. Sci. Technol. A 6, 754 (1988).
11. P. Ribas, V. Krishnamoorthy e R. M. Park, Appl. Phys. Lett. 57, 1040 (1990).
12. P. Ribas, V. Krishnamoorthy e R. M. Park, Rev. Bras. Apl. Vácuo, 10, 69 (1991).
13. S. Adachi, J. Appl. Phys. 53, 8775 (1982).
14. R. E. Nahory, M. A. Pollack, W. D. Johnston Jr., and R. L. Barns, Appl. Phys. Lett. 33, 659 (1978).
15. P. Ribas, Tese de doutorado, University of Florida, 1990.