

FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS PARA O
INFRAVERMELHO TERMAL POR EPITAXIA DE PAREDES
QUENTES - HWE

C. Boschetti, S.P. da Cunha e I.N. Bandeira

Instituto de Pesquisas Espaciais, Conselho Nacional
de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Caixa
Postal 515, 12200 São José dos Campos, SP

Semicondutores de bandas proibidas estreitas dos grupos IV-VI e II-VI são muito importantes em optoeletrônica, principalmente para detectores e lasers semicondutores no infravermelho. O desenvolvimento destes semicondutores é estimulado por aplicações na detecção e emissão de radiação infravermelha, tais como: sensores de radiação térmica, comunicações por laser, radares de lasers, espectroscopia de alta resolução, controle de atitude de satélites, monitoração de poluição. Neste trabalho é descrita a técnica de epitaxia por vapor termicamente colimado - "Hot Wall Epitaxy" (HWE) - bem como a construção de um sistema de HWE, pelo crescimento de multicamadas, com ênfase no composto $Pb_{1-x}Sn_xTe$, levando em consideração que a mesma técnica é também utilizada, entre outros, para ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, PbS e PbTe.

I - INTRODUÇÃO

Camadas epitaxiais de semicondutores de bandas proibidas estreitas dos grupos IV-VI e II-VI são muito utilizadas em optoeletrônica, principalmente para detectores fotovoltaicos e lasers semicondutores no infravermelho.

O desenvolvimento destes semicondutores é grandemente estimulado por suas aplicações na detecção e emissão de radiação infravermelha, tais como sensores de radiação térmica em geral, comunicações por laser, radares de laser, espectroscopia de alta resolução, controle de atitude de satélites e de poluição.

Dois exemplos típicos de compostos ternários utilizados são o $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ e o $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, devido à vantagem de terem largura de bandas proibidas dependentes da composição x (Figura 1). O comprimento de onda da detetividade de pico dos detetores ou do pico de emissão estimulada dos lasers é determinado pela porcentagem de átomos de estanho que substituem os de chumbo. Isto se deve ao fato de o PbTe (PbSe) ser um semiconductor com banda proibida direta e com os extremos das bandas de condução e de valência nos pontos L_6^- e L_6^+ da zona de Brillouin, respectivamente, enquanto o SnTe (SnSe), também com banda proibida direta, tem os extremos de suas bandas invertidos em relação ao PbTe (PbSe). Desta maneira, a banda de energia proibida da liga pseudobinária $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (Se) inicialmente de cresce com a adição de SnTe (SnSe) quando os estados L_6^- e L_6^+ se aproximam um do outro, para depois aumentar novamente, agora com o extremo da banda de condução no estado L_6^+ e o da banda de valência no estado L_6^- . Durante este processo os estados L_6^- e L_6^+ cruzam-se (para $x(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}) \sim 0,40$ e $x(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}) \sim 0,20$ a 77K), resultando numa banda proibida nula (Figura 2).

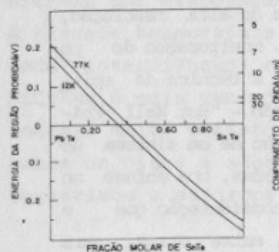


Fig. 1 - Intervalo de energias proibidas do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ em função da fração molar, x , do SnTe .

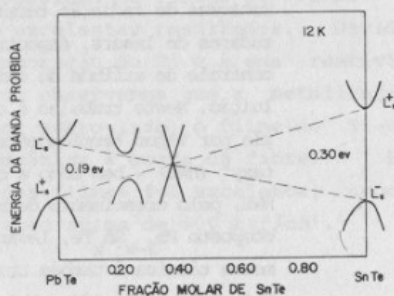


Fig. 2 - Representação esquemática das bandas de valência e condução, a 12K, do PbTe e do SnTe .

Várias técnicas para crescimento de camadas epitaxiais foram empregadas nestes últimos dez anos em que essas ligas se revelaram importantes para a fabricação de dispositivos infravermelhos.

Na formação de junções p-n, tanto de homo como de heteroestruturas, as técnicas mais utilizadas são as de epitaxia por feixe molecular (MBE)¹, epitaxia a partir de fase líquida (LPE)² e epitaxia por vapor termicamente colimado - epitaxia de paredes quentes (hot wall epitaxy - HWE)³. Essas técnicas possuem vantagens e desvantagens que vão desde a qualidade

das camadas crescidas até o custo de instalação e operação do processo.

Neste trabalho é descrita a técnica de epitaxia por vapor termicamente colimado (HWE), bem como a construção de um sistema para crescimento de multicamadas, com ênfase no composto $Pb_{1-x}Sn_xTe$ tendo-se, porém, em mente que a mesma técnica já foi utilizada para: ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, PbS, PbSe e outras ligas.

II - CRESCIMENTO EPITAXIAL POR HWE

No processo de evaporação o material fonte é transformado no estado gasoso através de um aumento de temperatura que eleva sua pressão de vapor, condensando-se, a seguir, num substrato que se encontra a uma temperatura mais baixa. O ideal é que a temperatura do substrato seja suficientemente alta para que os átomos ou moléculas incidentes tenham mobilidade suficiente para formar uma estrutura ordenada.

Numa evaporação convencional, no entanto, esta temperatura é limitada, pois as moléculas incidentes no substrato aquecido serão reevaporadas condensando-se nas partes frias do sistema, o que leva a uma grande perda de material. Isto poderia ser contornado se a temperatura da fonte fosse muito alta, criando grandes pressões de vapor. Porém, aí, a grande diferença de temperatura fonte-substrato levará a um crescimento em condições bem distantes do equilíbrio termodinâmico.

A técnica de HWE propõe-se, justamente, a resolver estes problemas, e uma definição simples desta seria que é um processo de evaporação cuja principal característica é de crescer camadas epitaxiais sob condições o mais próximas possível do equilíbrio termodinâmico com uma mínima perda de material.⁴

A técnica utiliza um colimador aquecido (hot wall) cujo propósito é confinar e dirigir o vapor da fonte para o substrato. Com isto, consegue-se: a) evitar perdas do material evaporado, b) manter altas as pressões de vapor do material ou de seus constituintes, c) reduzir a um mínimo a diferença de temperatura fonte e substrato.

O processo de formação de uma camada epitaxial em um substrato através da condensação de partículas provenientes da fase vapor consiste em uma série de eventos.

Uma fração das partículas incidentes são adsorvidas na superfície do substrato, onde perdem a maior parte de seu excesso de energia e, rapidamente, equilibram-se termicamente para, em seguida, difundirem-se pela superfície do substrato. Se o vapor e o substrato forem de materiais diferentes, as partículas ou são reevaporadas ou interagem umas com as outras até formarem núcleos estáveis. Estes núcleos crescem pela subsequente captação de outras partículas incidentes, tanto diretamente do vapor como da superfície do substrato, até a coalescência, formando uma camada contínua. Quando o vapor e o substrato são do mesmo material não ocorre nucleação e o crescimento ocorre pela adsorção direta das partículas em sítios de baixa energia.

Na Figura 3 tem-se um esquema típico de formação de um filme.

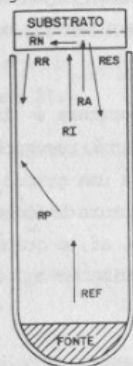


Fig. 3 - Processo de formação de uma camada epitaxial por HWE.

A taxa de incidência das moléculas, RI (em moléculas/unidade de área e de tempo), é igual à taxa de evaporação de fonte, REF , menos a taxa de moléculas perdidas, RP (por exemplo, devido à deposição nas paredes do tubo):

$$RI = REF - RP \quad (1)$$

Por outro lado, a taxa de moléculas adsorvidas pelo substrato, RA , é igual à taxa de moléculas incidentes menos a taxa de moléculas refletidas, RR , por ele:

$$RA = RI - RR \quad (2)$$

Finalmente, a taxa de moléculas nucleadas, RN , é igual à taxa de moléculas adsorvidas menos a taxa de moléculas reevaporadas, RES , pelo substrato:

$$RN = RA - RES \quad (3)$$

De (1), (2) e (3) tem-se,

$$RN = REF - RP - RR - RES,$$

e se RP e RR forem desprezíveis:

$$RN = RE_F - RE_S \quad (4)$$

A taxa de moléculas evaporadas de uma superfície por unidade de área e por unidade de tempo é dada pela equação de Hertz-Knudsen-Langmuir:

$$RE = \frac{dN}{A dt} = \alpha (2\pi m k T)^{-1/2} (P_e - P_h) \quad (5)$$

onde N é o número de moléculas evaporadas, A a área da superfície, t o tempo, m a massa da molécula, k a constante de Boltzman, P_e a pressão de equilíbrio do material evaporado a uma temperatura superficial T , P_h a pressão hidrostática sobre a superfície (proporcional ao número de moléculas que retornam à superfície) e α o coeficiente de condensação (dependente das condições da superfície).

Considerando P_h desprezível e o coeficiente de condensação da fonte, α_F , igual ao coeficiente de condensação do substrato, α_S , obtém-se a substituição de (5) em (4):

$$RN = \alpha \left[\frac{P_F}{(2\pi m k T_F)^{1/2}} - \frac{P_S}{(2\pi m k T_S)^{1/2}} \right] \quad (6)$$

que dá a taxa de nucleação.

A taxa de crescimento, RC (em unidades de comprimento/unidade de tempo), pode ser calculada por

$$RC = \frac{m}{\rho} RN \quad (7)$$

onde ρ é a densidade do material evaporado.

A Figura 4 é um gráfico de RN máximo ($\alpha = 1$) e RC para uma fonte de PbTe com temperatura variável e um substrato de PbTe a $T_S = 350^\circ\text{C}$. P_F e P_S são calculados pela expressão⁵ $\log P \text{ (mm Hg)} = - [11.430/T(K)] + 10,612$.

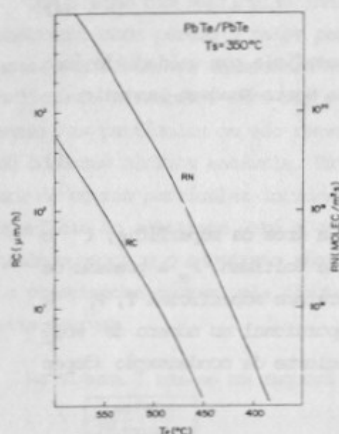


Fig. 4 - Resultado teórico das variações da taxa de moléculas nucleadas, R_N , e da taxa de crescimento, R_C , em função da temperatura da fonte, T_F , com a temperatura do substrato, T_S , fixa em 350°C .

Normalmente as temperaturas da fonte são mantidas mais altas para aumentar a taxa de crescimento.

III - COMPOSTOS IV-VI E II-VI

Chumbo e estanho combinam-se com telúrio (selênio) para formar os compostos PbTe (PbSe) e SnTe (SnSe) que se cristalizam numa estrutura de sal de rocha cúbica ou NaCl . O diagrama de fase (Figura 5a) mostra o intervalo composicional em que o PbTe existe como uma fase sólida única, o qual é tão estreito que é representado por uma linha em 50% at. Te. A largura da região de existência do composto é muito importante porque o cristal com composição não-estequiométrica contém excesso de Pb ou Te, os quais contribuem com elétrons ou buracos, respectivamente, para os processos de condução elétrica. A escala expandida (Figura 5b), onde aparece o desvio da estequiometria do composto, mostra claramente que a composição do ponto de fusão máximo é rica em telúrio, isto é, o portador é do tipo-p.

Os valores reais para R_C são sempre menores que os valores calculados por (7), ou seja, a equação (6) deve ser multiplicada por um fator γ (coeficiente efetivo de condensação) que leva em conta as condições de crescimento para cada sistema particular.

De acordo com Halloway⁶, o crescimento em condições de quase-equilíbrio requer que a taxa de reevaporação do substrato seja a mais próxima possível da taxa de crescimento, isto é, $R_{ES} \sim R_N$ e da equação (4) vem $R_{EF} \sim 2R_{ES}$. Considerando os cálculos para a Figura 4 com essa condição, obtém-se $T_F \sim 360^\circ\text{C}$ e, portanto, $R_C \sim 35 \text{ \AA/h}$, o que possibilita o crescimento de camadas epitaxiais para fabricação de super-redes.

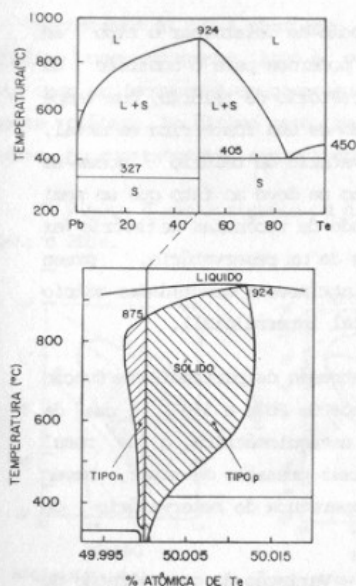


Fig. 5 - (a) Diagrama de fase do binário PbTe.

(b) Vista expandida do diagrama do PbTe nas vizinhanças da composição estequiométrica.

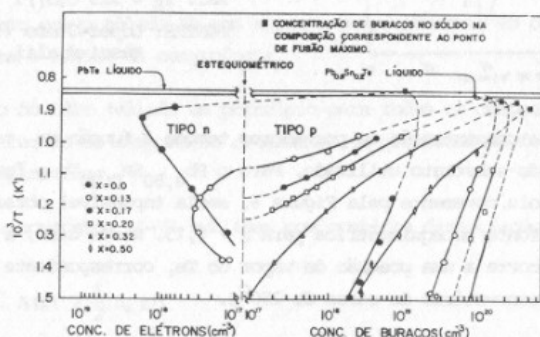


Fig. 6 - Concentração de portadores medidos por efeito Hall a 77K em função da temperatura de recozimento isotérmico para várias composições da liga de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

FONTE: Harman (1973).

Na Figura 6 é apresentada a mesma expansão da Figura 5b, agora em termos de concentração de portadores em função de temperatura para vários valores de x sólido da liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Constata-se que se for utilizada uma fonte estequiométrica a 500°C no HWE, um filme de PbTe será tipo-n, enquanto um de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ será tipo-p. Se, no entanto, a fonte tiver um excesso de metal, isto é, $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1+\delta}Te_{1-\delta}$ com $\delta > 0$ podem-se obter cristais do tipo-n. Kasai et alii⁸ obtiveram, para $x = 0,17$ e 0,20, um $\delta \geq 0,01$ como limite para crescimento de cristais do tipo-n.

Assim, através da preparação da fonte pode-se determinar o tipo de portador da camada. Uma maneira muito mais poderosa para o controle da estequiometria é pela colocação de um reservatório de telúrio, com temperatura variável, no sistema de HWE. Partindo de uma fonte rica em metal, pelo controle da pressão de vapor do reservatório de telúrio podem-se crescer camadas do tipo-n ou do tipo-p. Isto se deve ao fato que um semicondutor de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ é do tipo-n em virtude de vacâncias de telúrio (excesso de metal). Ao suprir telúrio, através de um reservatório, preenchem-se estas vacâncias até tornar a liga intrínseca; quantidades adicionais de Te tornam a liga do tipo-p (não-metal intersticial).

Na Figura 7 tem-se a variação da concentração de portadores em função da pressão de vapor do telúrio para uma fonte de $PbTe$ a $560^{\circ}C$ e uma de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ a $490^{\circ}C$. A fonte de $PbTe$ é estequiométrica, o que resulta, pela Figura 6, em cristais tipo-n a baixas pressões de vapor, havendo mudança do tipo de portador para uma temperatura do reservatório de telúrio em torno dos $300^{\circ}C$.

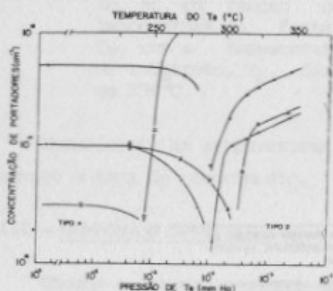


Fig. 7 - Variação da concentração de portadores em função da pressão de vapor do telúrio para uma fonte de $PbTe$ a $560^{\circ}C$ (substrato $NaCl$: $T_S = 380^{\circ}C[o]$, $T_S = 400^{\circ}C[\Delta]$; substrato BaF_2 : $T_S = 380^{\circ}C[o]$) e de uma fonte de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ a $490^{\circ}C$ (substrato KCl : $T_S = 325^{\circ}C[\square]$).

FONTES: Lopez-Otero (1978); Kasai et alii (1975).

Nota-se que a concentração de portadores também é função da temperatura e material do substrato utilizado. Para o $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ a fonte é rica em metal, pois, novamente pela Figura 6, seria impossível obter cristais tipo-n com fonte estequiométrica para $x > 0,13$. Nesse caso, a transição n para p ocorre a uma pressão de vapor do Te_2 correspondente a uma temperatura do reservatório de cerca de $250^{\circ}C$.

Assim, a técnica de HWE permite a escolha do tipo de condução das camadas crescidas pelo controle da estequiometria, e se o sistema possuir dois ou mais fornos de crescimento, os quais permitem a utilização de fontes diferentes (por exemplo: $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Pb_{1-y}Sn_yTe$) torna-se possível a fabricação de detectores⁹, lasers¹⁰ e super-redes¹¹.

O processo de HVE é eficiente se o material, $AB(s)$, a ser evaporado sublima congruentemente, isto é, ou o vapor está em forma molecular $AB(g)$ ou, caso se decomponha em componentes $A(g) + B(g)$, estes devem ser igualmente voláteis. No último caso, requer-se ainda que, ao chegar ao subtrato, os constituintes sejam absorvidos e recombinados na mesma razão.

Na Figura 8 são mostrados os diagramas P-T para três materiais: $CdTe$, $GaAs$ e $PbTe$.

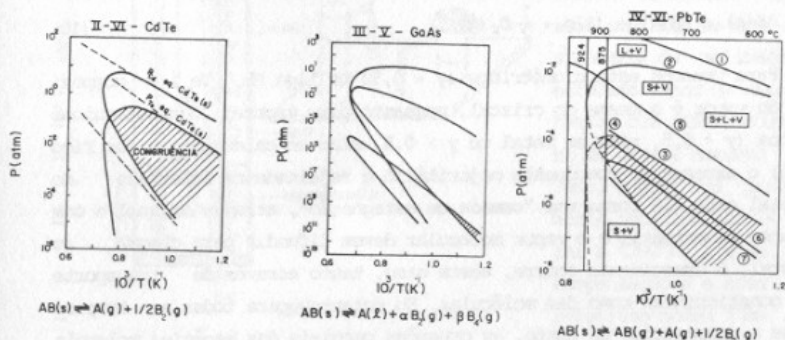


Fig. 8 - Diagramas de fase Pressão-Temperatura para $CdTe$, $GaAs$ e $PbTe$. 1 P_{Te} eq. $Te(S)$; 2 P_{Te_2} eq. $PbTe(S)$; 3 P_{Pb} eq. $PbTe(S)$; 4 P_{Pb} eq. $Pb(S)$; 5 P_{PbTe} eq. $PbTe(S)$; 6 P_{Pb} estequiométrico; 7 P_{Te_2} estequiométrico.

A intersecção da curva de pressão parcial de vapor do constituinte A, em equilíbrio com o sólido AB com a curva correspondente do constituinte B, determina a região de congruência.

No caso do $CdTe$ (válido em princípio para todos os compostos II-VI) existe uma região de evaporação congruente em praticamente todo o intervalo de temperaturas.

Como os compostos II-VI sublimam com completa dissociação dos elementos:



é necessário também que ambos os constituintes tenham alta pressão de vapor, o que é o caso (duas linhas tracejadas superiores) para o Cd e o Te_2 .

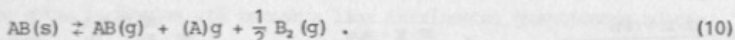
Já para compostos III-V, exemplo $GaAs$, nota-se que a região de congruência é limitada a temperaturas abaixo de $650^\circ C$ onde as pressões de vapor envolvidas são muito baixas para resultados práticos. Nessas temperaturas

o aquecimento do GaAs resulta na vaporização do arsênico altamente volátil sobrando uma solução líquida rica em gálio:



o que significa que o GaAs não é um candidato para HWE e sim para MBE.

Para o PbTe (exemplo típico do grupo IV-VI) a evaporação se dá com a presença de moléculas na fase vapor, numa proporção que depende da temperatura de sublimação:



Para vapores estequiométricos ($y = 0,50$ na liga $Pb_{1-y}Te_y$) a composição do vapor é a mesma do cristal, enquanto para vapores não-estequiométricos ($y < 0,5$, rico em metal ou $y > 0,5$, rico em calcogênio - ver Figura 5) o excesso do componente majoritário é rejeitado na interface do cristal onde ele forma uma "camada de estagnação", através da qual o componente minoritário e o vapor molecular devem difundir para chegar ao cristal. O crescimento ocorre, neste caso, tanto através de transporte dos constituintes como das moléculas. No entanto, para todas as temperaturas e composições da fonte, as pressões parciais das espécies moleculares, $PbTe(g)$, são muito maiores que as dos constituintes. A maior contribuição dos elementos constituintes ocorre no vapor estequiométrico e, da Figura 8, vê-se que, para $850^\circ C$, a pressão parcial do $PbTe$ é de $3,6 \times 10^{-3} atm$, enquanto a do Pb é de $8 \times 10^{-5} atm$ e a do $Te_2 + Te$ é de $4 \times 10^{-5} atm$. Isto significa uma contribuição de apenas 2% das espécies constituintes e, para vapores não-estequiométricos, a contribuição é ainda menor. Assim, no caso do $PbTe$, pode-se considerar que o crescimento ocorre através da incorporação apenas de espécies moleculares:



o que é válido para a maioria dos compostos IV-VI, tornando-os ótimos candidatos ao HWE.

IV - MONTAGEM EXPERIMENTAL

O sistema de HWE é montado sobre uma base de evaporação de aço inoxidável, medindo $15 \times 500 \times 500 mm$, e com furação para conexões e passantes, com padrão Varian. A base foi adaptada a uma unidade de bombeamento Varian 3307, que consiste em uma difusora de 2", uma armadilha de IN_2 e uma bomba mecânica de duplo estágio.

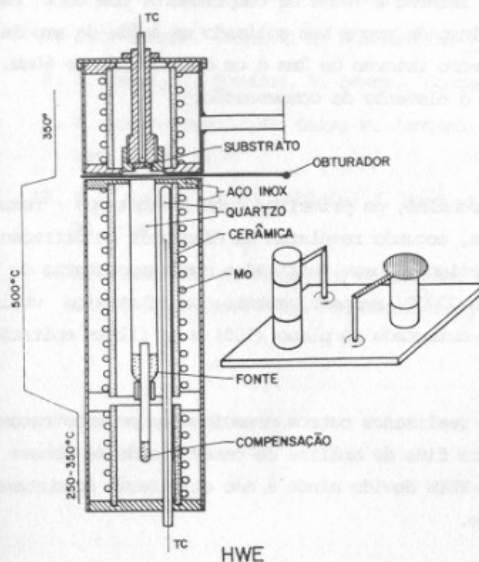


Fig 9 - Esquema do reator de HWE construído. À direita, dois reatores com a zona do substrato móvel, os quais permitem o crescimento de heterojunções.

O reator ou forno de HWE propriamente dito (Figura 9) é constituído por três fornos de aquecimento independentes: zona de compensação de calcogênio, zona do material fonte com colimador térmico e zona do substrato. Cada zona consiste em uma resistência de molibdênio enrolada sobre um tubo cerâmico com diâmetro interno de 29mm e externo de 35mm, o qual foi previamente recozido por 24 horas a 1300°C. A zona de compensação e a zona de substrato medem 57mm de comprimento e possuem uma resistência de 1Ω a 20°C, enquanto a zona de fonte e colimador mede 115mm de comprimento, e sua resistência é de 3Ω a 20°C.

A zona do substrato é acoplada a um passante rotativo que permite deslocá-la para um segundo forno que, quando incorporado ao sistema, possibilita o crescimento de heteroestruturas sem quebra de vácuo. O obturador mecânico, interposto entre a zona de fonte e a zona de substrato, tem a finalidade de impedir a deposição antes que o sistema tenha atingido o equilíbrio térmico nas temperaturas desejadas.

A temperatura do sistema é medida por meio de dois termopares do tipo K, um fixo no suporte do substrato e outro móvel no interior de um tubo de quartzo colocado ao longo das zonas de compensação e de fonte.

Os fornos são alimentados, individualmente, por controladores de corrente, estando prevista sua troca por controladores tiristorizados.

A ampola mostrada na Figura 9 é feita de quartzo com a secção maior medindo 10mm de diâmetro interno e 100mm de comprimento. Com esta razão de 10:1 assegura-se um fluxo de vapor bem colimado na saída da ampola³. A secção menor tem um diâmetro interno de 2mm e um comprimento de 60mm, no fundo da qual é colocado o elemento de compensação.

V - CONCLUSÃO

Na fase inicial do trabalho, os primeiros crescimentos que resultaram em camadas epitaxiais, segundo revelaram os diagramas de difração de raios X (Laue Back reflection), foram realizados com temperaturas de fonte e substrato de 512°C e 330°C, respectivamente; os substratos utilizados foram de PbTe tipo p orientado no plano (100) e os filmes epitaxiais obtidos foram do tipo n.

Posteriormente foram realizados outros crescimentos em substratos monocristalinos de KCl, para fins de análise de camada, onde se obteve camadas policristalinas de PbTe devido ainda à não otimização do sistema para este tipo de substrato.

Os objetivos futuros deste trabalho são, além da obtenção de camadas epitaxiais para caracterização sobre KCl, NaCl e BaF₂, sendo que este último proporciona um excelente casamento entre os parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica com o PbTe, obter junções p-n com substratos de PbTe para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

VI - AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos técnicos: A. Franzan, J.C. Silva e J. Peixoto pela ajuda prestada e ao Eng. J.C. Araújo, Neide R.N. Cavalcanti e Márcia Perez

VII - REFERÊNCIAS

1. J.N. Walpole, A.R. Calawa, T.C. Harman, S.H. Groves. Appl. Phys. Lett., 28, 1976.
2. L.R. Tonasetta, C.G. Fonstad. Appl. Phys. Lett., 24, 1974.
3. A. Lopez-Otero. Thin Solid Films, 49, 1978.
4. H. Clemens, E.J. Pantner, G. Bauer. Rev. Sci. Instrum., 54, 1983.
5. J. Zoutendyk, W. Akutagawa. Journal of Crystal Growth, 56, 1982.

6. H. Holloway. In: Physics of Thin Films, ed. G. Haas and M.H. Francombe (Academic Press, NY, 1980).
7. T.C. Harman. Journal of Non-Metals, 1, 1973.
8. I. Kasai, J. Hornung, J. Baars. Journal Elect. Mat., 4, 1975.
9. A. Lopez-Otero, L.D. Hass, W. Jantsch, K. Lischka. Appl. Phys. Lett., 28, 1976.
10. F.J. Bryant, M. Ekin-Uddin, J. Reed, E.L. Thomas. Infrared Phys., 22, 1982.
11. H. Kinoshita, H. Fujiyasu, A. Ishida, H. Kuwabara. 4th Int. Conf. on Phys. of Narrow Gap Semiconductors, Linz, 1981.