



**Jose Eduardo Ruiz Rosero**

**Avaliação de precursores para crescimento de  
GaInNAs pela técnica MOVPE para fabricação de  
células solares**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Elétrica.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Patrícia Lustoza de Souza

Rio de Janeiro

Abril de 2019



**Jose Eduardo Ruiz Rosero**

**Avaliação de precursores para crescimento de  
GalnNAs pela técnica MOVPE para fabricação de  
células solares**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da  
PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof.<sup>a</sup> Patrícia Lustoza de Souza**

Orientadora  
Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

**Prof.<sup>a</sup> Monica Alonso Cotta**

UNICAMP

**Prof. Fernando Massa Fernandes**

UERJ

**Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Jiang Kai**

Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de abril de 2019.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Jose Eduardo Ruiz Rosero**

Graduou-se em Engenharia Eletrônica pela Universidad de Nariño–San Juan de Pasto - Colombia 2013. Mestre em Engenharia Elétrica pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da PUC-Rio–Rio de Janeiro – Brasil 2015.

#### Ficha Catalográfica

Ruiz Rosero, Jose Eduardo

Avaliação de precursores para crescimento de GaInNAs pela técnica MOVPE para fabricação de células solares / Jose Eduardo Ruiz Rosero ; orientadora: Patrícia Lustoza de Souza. – 2019.  
138 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Elétrica – Teses. 2. Células solares. 3. Crescimento epitaxial. 4. GaInNAs. 5. Nitretos diluídos. I. Souza, Patrícia Lustoza de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. III. Título.

CDD: 621.3

## Agradecimentos

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Uma tese de doutorado não é um trabalho simples que se faz sozinho e de um dia para outro. O sucesso dessa pesquisa só foi possível com a ajuda de muitas pessoas, instituições e laboratórios que tive o privilégio de conhecer ao longo dessa fascinante etapa da minha vida.

À minha orientadora Professora Patrícia, pelo apoio durante meu mestrado e doutorado, por seu empenho para que todos os estudantes aproveitemos ao máximo cada experiência e também, seu interesse na formação acadêmica dos seus orientados. Por me ensinar que o trabalho na pesquisa é um mundo muito interessante e cheio de vivências incríveis. A ela minha total admiração por sua paciência, entrega, parceria e por me ensinar a sempre ter uma atitude positiva ante tudo na vida.

Ao meu orientador, Dr. Frank Dimroth, no Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE-Fraunhofer) na Alemanha pela oportunidade de trabalhar em conjunto com um dos melhores laboratórios na área de energia solar e assim, possibilitando-me a oportunidade de conhecer um novo mundo e cultura de trabalho, pesquisa e vida. À sua motivação e todos os ensinamentos fornecidos durante os dois anos da minha estadia no ISE e, especialmente, pelo amor à ciência e à pesquisa, me ensinando que não há limites quando se deseja ser o melhor.

A todos meus colegas do LabSem, Álvaro Maia, Amanda Hermann, Beatriz Vargas, Carlos Pejendino, Christian Schlegel, Dani Szwarcman, Daniel Micha, Edgard Winter, Elaine Nunes, Eleonora Weiner, Eliseu Palmares, Eric Hermann, Germano Penello, Guilherme Torelly, Janeth Collazos, Lesslie Guerra, Luciana Dornelas, Marcelo , Marcelo Lessa, Maurício Pires, Naiara Klein, Paulina, Pedro Pereira, Renato Mourão, Roberto Jakomin, Rogério Póvoa, Rudy Kawabata, Victor Cunha e Vitor Bento que brindaram-me com sua ajuda, apoio, conhecimentos e amizade.

A todos os meus amigos do ISE-Fraunhofer, o departamento de materiais III-V e concentradores fotovoltaicos, especialmente aos meus colegas do grupo de epitaxia de materiais III-V e células solares sob a liderança do Dr. David Lackner. E principalmente, ao Dr. Jens Ohlmann pelo apoio, amizade, parceria, total interesse, por seu senso de humor que alegra o ambiente e pela disponibilidade de me ajudar e orientar em cada etapa da minha pesquisa durante e depois a minha estadia no ISE.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Elétrica (DEE) pelos ensinamentos e ajuda.

A todos meus amigos e colegas do Laboratório de Inteligência Computacional Aplicada (ICA) da PUC-Rio.

A todos os meus amigos e familiares que de uma forma ou de outra me estimularam e me ajudaram nessa trajetória.

Aos professores que participaram da comissão examinadora.

A todas as entidades que fizeram possível a minha formação com suas ajudas, oportunidades, projetos e financiamentos:

- A Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).
- O Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).
- A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).
- O Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanodispositivos Semicondutores (DISSE).
- O Instituto Fraunhofer para Sistemas de Energia Solar (ISE-Fraunhofer, “*Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme*”).
- O Ministério Federal de Economia e Energia alemã (BMWi, “*Bundesministerium für Wirtschaft und Energie*”).
- A AZUR SPACE Solar Power GmbH.

## Resumo

Ruiz Rosero, Jose Eduardo; Souza, Patrícia Lustoza de. **Avaliação de precursores para crescimento de GaInNAs pela técnica MOVPE para fabricação de células solares.** Rio de Janeiro, 2019. 138p. Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Se faz um estudo detalhado sobre o crescimento de GaInNAs pela técnica de *metalorganic vapor phase epitaxy* (MOVPE) com o objetivo de diminuir a contaminação residual do carbono no material. Para isso se pesquisa a influência dos precursores assim como dos diferentes parâmetros de crescimento na morfologia, na contaminação residual e na incorporação de diferentes elementos nos materiais. A temperatura, a taxa de crescimento, a razão As/III, o conteúdo do nitrogênio e os diferentes precursores são os parâmetros alterados de uma amostra para a outra. Como alguns precursores não foram usados antes para este material semicondutor, inicialmente apenas o GaAs foi examinado, passando posteriormente aos materiais ternários GaInAs e GaNAs, para finalmente obter o GaInNAs. Através da caracterização das amostras obtém-se a qualidade dos materiais assim como a contaminação residual do carbono. São utilizadas técnicas de difração de raios-X de alta resolução (HR-XRD), microscopia de força atômica (AFM), perfil eletroquímico de capacitância-tensão (ECV), espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), fotoluminescência (PL) e técnicas *in-situ* próprias do reator MOVPE para avaliar o efeito dos parâmetros de crescimento epitaxial sobre a qualidade das estruturas obtidas, assim como sobre a incorporação dos diferentes elementos nos materiais. O crescimento do GaInNAs no reator CRIUS foi bem sucedido com algumas combinações dos precursores. Se confirmou que o alto nível do carbono está relacionado à quantidade do nitrogênio no cristal e que o carbono é fornecido pelos grupos metil dos precursores, principalmente pelo TMGa, seguido do TMIn. Todas as medidas para reduzir a incorporação residual do carbono foram bem sucedidas. O uso de precursores do grupo III sem grupo metil reduz significativamente a dopagem residual do carbono. Finalmente foram crescidas células solares para avaliar o material no dispositivo.

## Palavras-chave

Células solares; crescimento epitaxial; GaInNAs; nitretos diluídos.

## Abstract

Ruiz Rosero, Jose Eduardo; Souza, Patrícia Lustoza de (Advisor). **Precursors evaluation for GaInNAs growth by MOVPE technique for solar cells production.** Rio de Janeiro, 2019. 138p. Ph.D. Thesis—Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A detailed investigation the GaInNAs growth by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) is performed in order to reduce the carbon background in the material. For this, the precursors', as well as the different growth parameters' influence on crystal morphology, carbon background and the incorporation of different elements on the semiconductor material, are investigated. The temperature, the growth rate, the As/III ratio, the nitrogen content, and the different precursors were varied from one sample to another. Particularly, since some precursors were never used for this semiconductor material, initially, only GaAs was examined, later the GaInAs and the GaNAs ternary materials were grown, to finally obtain the GaInNAs. The samples characterization was used to assess materials' quality, as well as the carbon background incorporation. Different characterization techniques such as High-Resolution X-Ray Diffraction (HR-XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), Electrochemical Capacitance-Voltage (ECV) and In-Situ measurements were used to evaluate the effect of the epitaxial growth parameters on the quality of the obtained structures, as well as on the different elements' incorporation in the semiconductor material. GaInNAs was successfully grown in the MOVPE reactor with particular precursors' combinations. The relation between the high carbon level and the nitrogen amount in the crystal was confirmed, as well as the fact that carbon is supplied by methyl-groups of the precursors, especially TMGa, followed by TMIIn. All measures to reduce carbon background incorporation were successful. The use of methyl group free III precursors significantly reduces the carbon background incorporation. Finally, solar cells were grown to evaluate the material in the device.

## Keywords

Solar cells; epitaxial growth; GaInNAs; dilute nitrides.

# Sumário

1	Introdução	20
2	Conceitos envolvidos no desenvolvimento da tese	26
2.1	MOVPE	26
2.1.1	Eliminação de $\beta$ -hidrogênio	29
2.1.2	Sistemas de distribuição dos precursores	31
2.1.3	Precursores	33
2.1.4	Reator	34
2.2	Técnicas de caracterização	37
2.2.1	Difração de raios-X de alta resolução (HR-XRD)	37
2.2.2	Microscopia de força atômica (AFM)	38
2.2.3	Perfil eletroquímico de capacitância-tensão (ECV)	39
2.2.4	Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)	39
2.2.5	Fotoluminescência (PL)	40
2.3	Precursores	40
2.3.1	Decomposição	43
2.3.2	Pressão de vapor	46
3	Crescimento do material	49
3.1	GaAs	49
3.1.1	Comparação da eficiência de crescimento para os diferentes precursores do gálio	50
3.1.2	Influência da taxa de crescimento na rugosidade	51
3.1.3	Contaminação residual do oxigênio e do carbono	53
3.2	GaNAs	56
3.2.1	Comparação entre os diferentes coeficientes de distribuição	59
3.2.2	Rugosidade e morfologia da superfície	60
3.2.3	Contaminação residual do oxigênio e do carbono	62
3.3	GaNAs	65



3.3.1	Teoria de <i>band anticrossing</i>	65
3.3.2	Influência da temperatura e do precursor do nitrogênio	68
3.3.3	Influência da taxa de crescimento	70
3.3.4	Rugosidade e morfologia da superfície	71
3.3.5	Contaminação residual do carbono	73
3.4	GaNAs	77
3.4.1	Influência da concentração do índio	77
3.4.2	Influência da taxa de crescimento	78
3.4.3	Influência da razão As/III	80
3.4.4	Influência da temperatura	82
3.4.5	Influência do precursor do índio	83
3.4.6	Influência do precursor do nitrogênio	84
3.4.7	Contaminação residual do carbono	85
4	Células solares	93
5	Conclusões e trabalhos futuros	99
6	Referências bibliográficas	103
	Apêndice A – Inhomogeneidade no susceptor	114
	Apêndice B – Difração de raios-X de alta resolução (HR-XRD)	117
	Apêndice C – Microscopia de força atômica (AFM)	123
	Apêndice D – Perfil Eletroquímico de Capacitância-Tensão (ECV)	128
	Apêndice E – Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)	132
	Apêndice F – Fotoluminescência (PL)	136

## Lista de Figuras

- Figura 1 - Progresso das melhores eficiências das células de pesquisa com o tempo e a tecnologia. Todas as eficiências acima de 28% foram alcançadas com células multi-junção III-V, onde as eficiências ainda estão sendo aumentadas com uma taxa de cerca de 1% absoluta por ano, em média, nos últimos 15 anos (National Center for Photovoltaics 2019). 20
- Figura 2 - Direita: princípio de funcionamento de um módulo concentrador baseado em lente Fresnel. A área da célula III-V é de ordens de grandezas menores que a abertura. Esquerda: wafer de 4" com cerca de 800 dispositivos de células solares concentradoras. 21
- Figura 3 – Energia da banda proibida em função do parâmetro de rede para alguns semicondutores. A linha pontilhada vermelha indica o parâmetro da rede do germânio. 22
- Figura 4 – Estado da arte da célula de quatro junções com sub-célula GaInNAs crescida com MOVPE. Esquerda: eficiência quântica externa da célula de quatro junções. A célula GaInNAs está claramente com um desempenho baixo. Direita: Em uma célula multi-junção crescida monoliticamente, as sub-células são conectadas em série através de diodos de túnel. Assim, a sub-célula com a menor fotocorrente limita toda a pilha. Isto pode ser visto nas características de tensão de corrente das quatro células de junção (vermelho) em comparação com a célula de junção tripla sem a junção GaInNAs (azul) sob um espectro solar AM0. A densidade de corrente de curto-circuito é significativamente reduzida, enquanto apenas um pequeno aumento na tensão de circuito aberto é medido (Ouweland 2011). 23
- Figura 5 – Esquema de um reator MOVPE. 27
- Figura 6 – Diagrama das principais reações químicas no sistema MOVPE. As ligações químicas nas moléculas dos gases precursores são quebradas pela alta temperatura dentro do reator. Na parte de baixo vemos a formação de uma camada epitaxial de GaAs sobre o substrato. As moléculas precursoras

são a arsina ( $\text{AsH}_3$ , fonte do arsênio), e o trimetil-gálio (TMGa, fonte do gálio).	28
Figura 7 – (a) decomposição do TEGa mediante a eliminação de $\beta$ -hidrogênio sem formação de radicais. (b) decomposição do TMGa, as moléculas de metil separadas do TMGa formam radicais de metil.	31
Figura 8 – Reator Aixtron Crius Close Coupled Showerhead (CCS).	34
Figura 9 – Exemplo de uma medida de XRD.	38
Figura 10 – Precursores convencionais usados para o crescimento de GaInNAs.	42
Figura 11 - Precursores propostos para serem testados com os precursores convencionais para o crescimento de GaInNAs.	43
Figura 12 – Possíveis moléculas geradas na decomposição do TIPIn.	44
Figura 13 - Processo de decomposição de TBHy a (a) 400 °C e (b) 700 °C.	44
Figura 14 – Diferentes valores de conversão de TEGa e TMGa em função da temperatura e da atmosfera.	45
Figura 15 – $T_{50}$ para os diferentes precursores.	46
Figura 16 – Comparação da pressão de vapor dos precursores do gálio, do índio e do nitrogênio.	47
Figura 17 – Etapas de crescimento dos materiais com as estruturas para cada tipo de amostra, se identificam as camadas com a espessura. Se indicam os precursores de interesse avaliados em cada estrutura.	49
Figura 18 – Eficiência de crescimento em função da razão As/III para os diferentes precursores do gálio. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.	51
Figura 19 – Eficiência de crescimento em função da temperatura para os diferentes precursores do gálio. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.	51
Figura 20 – Rugosidade das amostras de GaAs crescidas com taxa de crescimento de 1.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ e diferentes precursores do gálio. a. TMGa b. TEGa.	52
Figura 21 – Rugosidade das amostras de GaAs crescidas com baixa taxa de crescimento e diferentes precursores do gálio. a. TTBGa b. TEGa.	53

- Figura 22 – Medidas SIMS das camadas 8 a 10 da amostra. As camadas 8 e 10 são as camadas de AlGaAs e a camada 9 é de GaAs. 55
- Figura 23 – Medidas SIMS das camadas 3 à 7 da amostra. As camadas 3, 5 e 7 são de GaAs e as camadas 4 e 6 são de AlGaAs. 56
- Figura 24 – Comportamento para diferentes coeficientes de distribuição entre a quantidade do material na fase gasosa e no sólido. 58
- Figura 25 – Conteúdo do índio no sólido em função da razão In/III para o material crescido com TIPIn, TEGa e TBAs a 520 °C e uma razão As/III de 5. É mostrada a curva fitada do coeficiente de distribuição e foi encontrado um valor de 0.45 para estas amostras. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. O gráfico está plotado em escala completa. 58
- Figura 26 – Coeficientes de distribuições para as amostras de GaInAs. 60
- Figura 27 - Rugosidade das amostras de GaInAs crescidas com TMIn. 61
- Figura 28 – Rugosidade das amostras de GaInAs crescidas com TIPIn. 62
- Figura 29 – Medidas SIMS das camadas 5 a 8 da amostra. 64
- Figura 30 – Medidas SIMS das camadas 1 a 4 da amostra. 65
- Figura 31 – Reestruturação da banda de condução de acordo com o modelo BAC para  $\text{GaN}_{0.005}\text{As}_{0.995}$  (Wu et al. 2002). 66
- Figura 32 – Energia de banda de condução para  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  em função do conteúdo do nitrogênio no material para  $T = 300 \text{ K}$ . 68
- Figura 33 – Influência da temperatura no conteúdo da composição do nitrogênio em GaNAs para o UDMHy e o TBHy como precursores do nitrogênio. Todas as amostras foram cultivadas com TEGa e TBA como precursores do gálio e arsênio respectivamente, relação As/III de 5 e taxa de crescimento de  $1.5 \mu\text{m/h}$ . As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 70
- Figura 34 – Influência da taxa de crescimento no conteúdo do nitrogênio em GaNAs. Todas as amostras foram crescidas com TBHy, TEGa e TBAs como precursores do nitrogênio, gálio e arsênio, respectivamente, temperatura de 520 °C e razão As/III de 5. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 71

- Figura 35 – Influência da composição do nitrogênio na rugosidade das amostras para os diferentes precursores do gálio. As amostras foram crescidas com o TBHy e o TBAs como precursores do nitrogênio e arsênio. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 72
- Figura 36 - Rugosidade das amostras de GaNAs. 73
- Figura 37 – Medidas SIMS para camadas de GaNAs com barreiras de GaAs. 74
- Figura 38 – Medidas SIMS para camadas de GaNAs com barreiras de GaAs. 75
- Figura 39 – Medidas SIMS para camadas de GaNAs com barreiras de GaAs. 75
- Figura 40 – Valores de incorporação do carbono para diferentes precursores e parâmetros de crescimento para amostras de GaNAs. 77
- Figura 41 – Influência do conteúdo do índio na incorporação do nitrogênio para diferentes séries de amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TMIn-TIPIn, TBHy-UDMHy e TBAs, como precursores do gálio, índio, nitrogênio e arsênio respectivamente, temperatura de 520 °C, razão As/III de 5 e uma taxa de crescimento de 1.5 µm/h. Foram incluídos valores reportados na literatura (Friedman et al. 1998b). As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 78
- Figura 42 – Influência da taxa de crescimento no conteúdo do nitrogênio para diferentes combinações de precursores do índio e nitrogênio em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, e TBAs como precursores do gálio e arsênio respectivamente, temperatura de 520 °C, razão As/III de 5, razão N/As de 3 e uma composição do índio de 6.0 % e 7.0 %. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 79
- Figura 43 – Influência da taxa de crescimento no conteúdo do nitrogênio para os dois precursores do nitrogênio (UDMHy e TBHy) em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TIPIn e TBAs como precursores do gálio, índio e arsênio respectivamente, temperatura de 560 °C, razão As/III de 5, razão N/As de 13.6 e uma composição do índio de 3.4 %. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 80

Figura 44 – Influência da razão As/III no conteúdo do nitrogênio para diferentes combinações de precursores em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TIPIn, TBHy-UDMHy e TBAs como precursores do gálio, índio, nitrogênio e arsênio respectivamente, temperatura de 520 °C, composição do índio de 3.4 e 6.0 % e taxas de crescimento de 0.75 e 1.50  $\mu\text{m/h}$ . As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 81

Figura 45 – Influência da temperatura de crescimento no conteúdo do nitrogênio em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TIPIn, UDMHy-TBHy e TBAs como precursores do gálio, índio, nitrogênio e arsênio respectivamente, razão As/III de 5, composição do índio de 3.4% e uma taxa de crescimento de 1.5  $\mu\text{m/h}$ . As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 82

Figura 46 – Influência do precursor do índio no conteúdo do nitrogênio em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, UDMHy-TBHy e TBAs como precursores do gálio, nitrogênio e arsênio respectivamente, temperatura de crescimento de 520 °C, razão As/III de 5 e 10, composição do índio de 7.0 e 3.4 %, taxas de crescimento de 0.75 e 1.50  $\mu\text{m/h}$  e razões N/As de 10 e 2. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 83

Figura 47 – Influência da razão N/As no conteúdo do nitrogênio para diferentes precursores do nitrogênio em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TIPIn e TBAs como precursores do gálio, índio e arsênio respectivamente, temperatura de crescimento de 520 °C, razão As/III de 5, composição do índio de 6.0% e uma taxa de crescimento de 1.5  $\mu\text{m/h}$ . As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. 85

Figura 48 – Valores de concentração do carbono no GaInNAs e como afeta cada parâmetro de crescimento; TBHy, TEGa e TBAs foram usados como precursores do nitrogênio, do gálio e do arsênio respectivamente. 88

Figura 49 – Valores de concentração do carbono no GaInNAs e como afeta cada parâmetro de crescimento; UDMHy, TEGa e TBAs foram usados como precursores do nitrogênio, do gálio e do arsênio respectivamente. 90

- Figura 50 – Valores de concentração do carbono no GaInNAs e como afeta o precursor do nitrogênio para cada combinação de condições em que foram crescidas as camadas; TEGa e TBAs foram usados como precursores do gálio e do arsênio respectivamente. 91
- Figura 51 – Estrutura usada em todas as células crescidas, só foi modificada a camada da base de GaInNAs para cada célula. 94
- Figura 52 – Curvas IV e eficiência quântica interna (IQE) das células solares crescidas com baixo conteúdo do nitrogênio e sem dopagem. Nas curvas IQE se mostra uma linha em 873 nm = 1.42 eV, correspondente ao *gap* do GaAs. 95
- Figura 53 – Curvas IV e eficiência quântica interna (IQE) das células solares crescidas com baixo conteúdo do nitrogênio e dopadas, assim como das células solares com maior conteúdo do nitrogênio. Nas curvas IQE se mostra uma linha em 873 nm = 1.42 eV, correspondente ao *gap* do GaAs. 96
- Figura 54 – Estruturas de 3 camadas com sua respectiva representação da estrutura de bandas. (a) estrutura *p-i-n*, (b) estrutura *n-n-p*, (c) estrutura *n-p-p*, (d) estrutura *p-gradiente-n*. As representações das bandas são aproximações simplificadas do modelo de bandas e são só utilizadas para esclarecer conceitos e entender melhor os resultados das células. 96
- Figura 55 - Configuração do *susceptor* com sete compartimentos, as diferentes zonas de cor corresponde às diferentes zonas de aquecimento. 114
- Figura 56 - Configuração do *susceptor* e a configuração EpiCurveTT, são representados os substratos de GaAs sobre os *pockets*. 115
- Figura 57 – Representação de um substrato e as temperaturas medidas para uma amostra de GaInNAs na parte interna e externa do substrato. 116
- Figura 58 – Esquema resumido de um sistema de medição de raios-X. 117
- Figura 59 – Reflexões de Bragg para uma família particular de planos em uma rede cristalina separados por uma distância *d*. Feixes incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos. A diferença de caminho ótico cria uma interferência construtiva de  $2d\sin\theta$ . 118
- Figura 60 – Quando em epitaxia, dois materiais com diferentes constantes de rede são crescidos um no outro, a camada será esticada. Assim, a  $\parallel$  da camada crescida é igual ao substrato, enquanto a  $\perp$  é alterado, devido à distorção tetragonal. 119

- Figura 61 – Gráfica de uma medida de HR-XRD para uma camada de GaInNAs de 250 nm crescida sobre substrato de GaAs e recoberta com uma camada de 50 nm de GaAs. O conteúdo do índio para é de 3.4 % e do nitrogênio é 0.6 %. Se observa o pico do substrato no  $\hat{\Omega}$ : 0 s, com o segundo pico maior pode-se calcular o conteúdo do nitrogênio sabendo o conteúdo do índio na amostra. As diferentes ondulações servem para calcular a espessura da camada. 120
- Figura 62 – Gráfica de três medidas de HR-XRD para camadas de GaInNAs de 250 nm crescidas sobre substratos de GaAs. O conteúdo do índio para todas as amostras é de 3.4 % e do nitrogênio é de 0.9, 1.0 e 1.5 % para a linha preta, vermelha e azul respectivamente. Claramente se observa o pico do substrato no  $\Omega$ : 0 s para as três medidas, com o segundo pico maior em cada medida serve para calcular o conteúdo do nitrogênio sabendo o conteúdo do índio na amostra. As diferentes ondulações podem server para calcular a espessura da camada. 122
- Figura 63 – Ilustração do princípio de funcionamento do AFM. 124
- Figura 64 – Energia potencial da interação entre dois objetos em função da distância. 126
- Figura 65 – Medida da superfície de uma camada de  $\text{GaIn}_{0.034}\text{N}_{0.012}\text{As}$  crescida casada com GaAs e recoberta por uma camada de 50 nm de GaAs. A mostra tem uma rugosidade de 0.163 nm. 127
- Figura 66 – Distribuição de portadores para a) um semiconductor tipo-*p*. b) um semiconductor tipo-*n*. Em uma junção semiconductor/eletrólito sob polarização reversa. 129
- Figura 67 – Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada no perfilador ECV. 131
- Figura 68 – Esquema dos elementos básicos que compõem a técnica SIMS. 133
- Figura 69 - Medida SIMS quantitativa para o carbono e O; qualitativa para N; medida de uma amostra de camadas de GaNAs (camadas 2 e 4) com camadas intermediarias de GaAs (camadas 1, 3 e 5). 135
- Figura 70 – Processo de fotoluminescência quando o material é irradiado com fótons de energia  $\hbar\omega$ . Em semicondutores maciços. 136
- Figura 71 – Montagem do experimento de fotoluminescência. 137



## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Referências dos estudos realizados para a decomposição dos materiais e onde se podem encontrar valores da temperatura para uma decomposição do 50 %.	45
Tabela 2 – Valor de pressão, constantes A e B, para cada precursor metalorgânico do gálio, do índio, do nitrogênio e do arsênio usados nesta tese, assim como a temperatura para os banhos para cada.	47
Tabela 3 – Amostras de GaAs crescidas com baixa taxa de crescimento.	52
Tabela 4 – Descrição da amostra para caracterização SIMS.	54
Tabela 5 – Descrição e resultados das medidas SIMS das camadas 8 e 10.	55
Tabela 6 – Descrição e resultados das medidas SIMS das camadas 3, 5 e 7 da amostra.	56
Tabela 7 – Descrição da amostra para caracterização SIMS.	63
Tabela 8 – Descrição e resultados das medidas SIMS das camadas 6 e 8 da amostra.	63
Tabela 9 – Descrição e resultados das medidas SIMS das camadas 2 e 4 da amostra.	65
Tabela 10 – Parâmetros do modelo Anticrossing para $Ga_{1-y}In_yN_xAs_{1-x}$ (Vurgaftman e Meyer 2003).	67
Tabela 11 – Parâmetros do modelo <i>Anticrossing</i> para $GaN_xAs_{1-x}$ (Vurgaftman e Meyer 2003; Shao et al. 2008; Vurgaftman et al. 2001).	68
Tabela 12 – Combinação de precursores e parâmetros de crescimento para as camadas de GaInNAs das células crescidas. Todas as células foram crescidas a 520 °C e foram usados o TEGa e o TBAs como precursores do gálio e do arsênio, respectivamente. O conteúdo do índio foi calibrado para casar o GaInNAs com o GaAs dependendo do conteúdo do nitrogênio. *A célula SC_B2 foi crescida com um gradiente na dopagem, sendo de $-1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ na parte superior próxima ao emissor e de $-1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ na parte inferior próxima ao BSF 1.	94

Tabela 13 – Constantes elásticas para os semicondutores binários relevantes neste trabalho. Os valores para semicondutores ternários podem ser interpolados linearmente (Vurgaftman et al. 2001).

119

## Lista de Abreviaturas

TMGa	Tri-metil-gálio
TEGa	Tri-etil-gálio
TTBGa	Tri-terc-butil-gálio
TMIn	Tri-metil-índio
TIPIn	Tri-isopropil-índio
UDMHy	Di-metil-hidrazina-assimétrica
TBHy	Terc-butil-hidrazina
AsH <sub>3</sub>	Arsina
TBAs	Terc-butil-arsina
MOVPE	Epitaxia metalorgânica na fase vapor ( <i>Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy</i> )
MOCVD	Deposição química de metalorgânica na fase vapor ( <i>Metal-Organic Chemical Vapor Deposition</i> )
MFC	Controlador de fluxo de massa ( <i>Mass Flow Controller</i> )
EPC	Controlador eletrônico de pressão ( <i>Electronic Pressure Controller</i> )
Ga	Gálio
In	Índio
N	Nitrogênio
As	Arsênio
Ge	Germânio
O	Oxigênio
C	Carbono
Al	Alumínio

# 1 Introdução

A Organização das Nações Unidas, em 2015, fez um acordo para minimizar a mudança climática onde 195 países se comprometeram em manter o aumento da temperatura média global em bem menos de 2°C acima dos níveis pré-industriais. Para que isso seja viável, as energias renováveis precisam ser totalmente integradas ao núcleo das estratégias de fornecimento. A União Europeia tem como meta uma oferta mínima de 27 % da demanda total de energia primária até 2030. Em 2014, apenas cerca de 14 % da energia foi colhida por meio de fontes renováveis. É claro que uma quantidade crescente precisa ser suprida pela conversão de energia solar. Na pesquisa com células solares, a fim de reduzir custos e economizar recursos, a eficiência é um tópico de pesquisa fundamental, gerando mais energia por área. A figura 1 mostra o progresso científico em relação à eficiência de conversão alcançada nas últimas décadas.

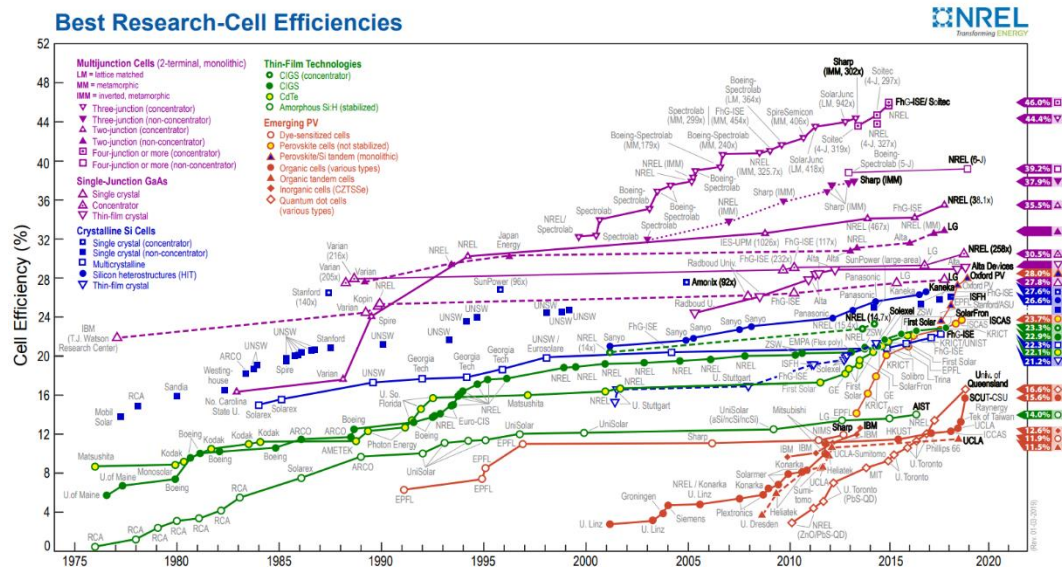


Figura 1 - Progresso das melhores eficiências das células de pesquisa com o tempo e a tecnologia. Todas as eficiências acima de 28% foram alcançadas com células multi-junção III-V, onde as eficiências ainda estão sendo aumentadas com uma taxa de cerca de 1% absoluta por ano, em média, nos últimos 15 anos (National Center for Photovoltaics 2019).

As altas eficiências são possíveis com os materiais III-V, como GaAs, GaInAs ou GaInP, pois *bandgaps* diferentes podem ser combinados para um uso

eficiente do espectro solar. Atualmente, a maior eficiência de conversão de 46 % é atingida por quatro junções feitas de GaInP/AlGaAs//GaInAsP/GaInAs pelo Fraunhofer ISE, CEA-Leti e Soitec, onde dois crescimentos separados em dois substratos diferentes foram fundidos por ligação direta de semicondutores (*bonding*) (Green et al. 2016).

No entanto, apesar da significativa vantagem da eficiência, o mercado principal para as células solares III-V são aplicações espaciais, pois praticamente todos os satélites de comunicações europeus são alimentados pela célula de junção tripla padrão da indústria, onde  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  e  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  são depositados diretamente em uma junção pn do germânio. Para aplicação terrestre, este tipo de célula é usado em módulos concentradores com proporções de concentração de luz solar entre 250 - 1000 para minimizar o uso real de material III-V. Com essa técnica (figura 2), eficiências de conversão de módulo acima de 35% foram alcançadas (Green et al. 2016). Em áreas com alta radiação direta, esta tecnologia pode ser competitiva com os módulos padrão de células solares Si (Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE). Assim, mais reduções de custo, especialmente aumentando as eficiências da célula solar são necessárias. Assim, há reduções de custo, especialmente aumentando as eficiências da célula solar.

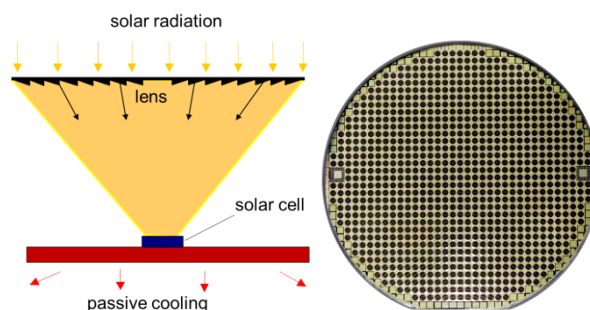


Figura 2 - Direita: princípio de funcionamento de um módulo concentrador baseado em lente Fresnel. A área da célula III-V é de ordens de grandezas menores que a abertura. Esquerda: wafer de 4 "com cerca de 800 dispositivos de células solares concentradoras.

GaInNAs (Kondow et al. 1996) com cerca de 3% do nitrogênio e 8% do índio é um dos poucos materiais que podem ser crescidos com o mesmo parâmetro de rede (casado) de GaAs ou Ge e ainda alcançar uma banda proibida de cerca de 1 eV (Geisz et al. 1998; Volz et al. 2008; Geisz e Friedman 2002). Por isso, este material é extremamente interessante para células solares de três ou quatro junções, pois forma uma combinação de bandas ideal com  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ ,  $\text{Ga}(\text{In}_{0.01})\text{As}$  e Ge (veja a figura 3)(Friedman e Kurtz 2002). Em teoria, sob concentração, eficiências acima

de 50% são esperadas se uma junção de GaInNAs de alta qualidade puder ser implementada (King et al. 2012).

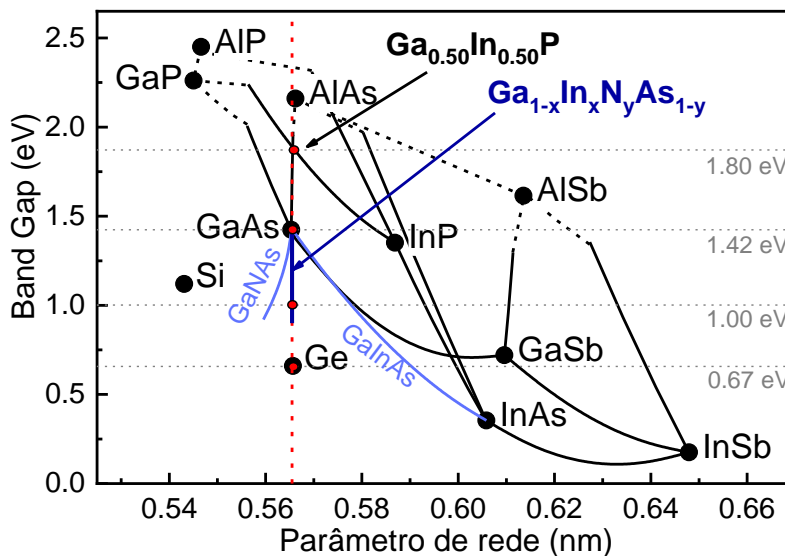


Figura 3 – Energia da banda proibida em função do parâmetro de rede para alguns semicondutores. A linha pontilhada vermelha indica o parâmetro da rede do germânio.

Geralmente as células comerciais multi-junção III-V são crescidas por epitaxia na fase vapor usando fontes metalorgânicas (MOVPE), os reatores de sistemas planetários são os mais comuns. Com MOVPE, no entanto, a qualidade do material é até agora insuficiente. Hoje, introduzir uma junção de GaInNAs em uma célula GaInP/GaAs/Ge para formar uma estrutura GaInP/GaAs/GaInNAs/Ge reduz a eficiência significativamente (veja a figura 4) devido à falta de fotocorrente e à baixa contribuição de tensão (Ouwehand 2011). Isso se deve à baixa mobilidade eletrônica (Fahy e O'Reilly 2003), ao curto tempo de vida dos portadores minoritários e ao baixo aumento de tensão devido à subcélula GaInNAs adicionada. No entanto, por epitaxia de feixe molecular (MBE) uma junção tripla GaInP / GaAs / GaInNAs com uma eficiência de conversão de 43.5% a 925 sóis foi alcançada em 2012 pela Solar Junction, uma eficiência de conversão recorde mundial na época (figura 1) (Sabnis et al. 2012).

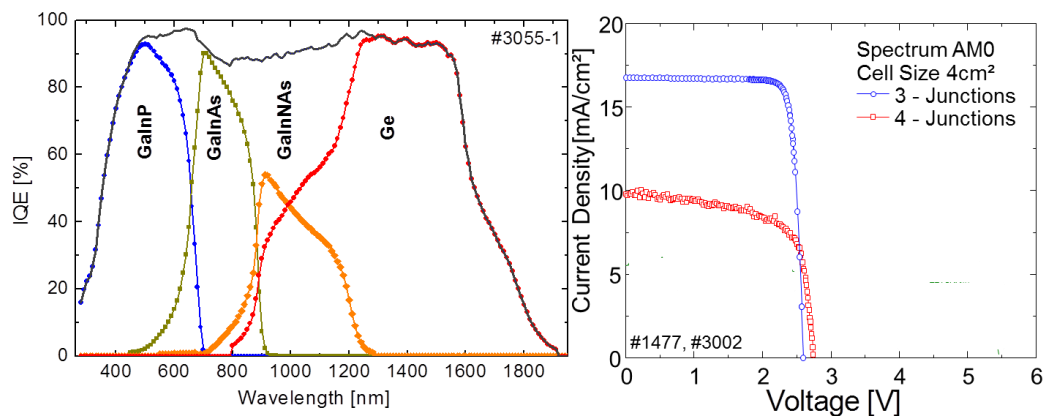


Figura 4 – Estado da arte da célula de quatro junções com sub-célula GaInNAs crescida com MOVPE. Esquerda: eficiência quântica externa da célula de quatro junções. A célula GaInNAs está claramente com um desempenho baixo. Direita: Em uma célula multi-junção crescida monoliticamente, as sub-células são conectadas em série através de diodos de túnel. Assim, a sub-célula com a menor fotocorrente limita toda a pilha. Isto pode ser visto nas características de tensão de corrente das quatro células de junção (vermelho) em comparação com a célula de junção tripla sem a junção GaInNAs (azul) sob um espectro solar AM0. A densidade de corrente de curto-circuito é significativamente reduzida, enquanto apenas um pequeno aumento na tensão de circuito aberto é medido (Ouweland 2011).

Existem duas principais diferenças entre o material crescido com MBE e com MOVPE. Nos materiais crescidos com MOVPE, a concentração residual de hidrogênio e carbono é significativamente maior (Ptak et al. 2003). A concentração residual do carbono resulta tipicamente em níveis de dopagem  $p$  acima de  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  (Friedman et al. 1998a). Sabe-se que o alto nível do carbono está relacionado à fração do nitrogênio no cristal. Acreditamos que o carbono é incorporado com auxílio do nitrogênio e que ele seja fornecido pelos grupos metila dos precursores padrão do gálio e índio, que são o tri-metil-índio (TMIn) e o tri-metil-gálio (TMGa). Com uma concentração residual de portadores de carga  $<1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , é possível implementar uma célula solar na qual o campo elétrico (desenho  $p-i-n$ ) auxilia a coleta de portadores de carga.

Portanto, o objetivo principal desse projeto é identificar quais parâmetros influenciam a incorporação do carbono no GaInNAs para minimizar a contaminação residual do carbono. Para isso, são testados os diferentes parâmetros de crescimento a partir de precursores completamente isentos de metil, tais como tri-isopropil-índio (TIPIIn), tri-terc-butil-gálio (TTBGa), tri-etil-gálio (TEGa), juntamente com terc-butil-arsina (TBAs) e terc-butil-hidrazina (TBHy). Neste caso, não são criados radicais metílicos durante a decomposição dos precursores na câmara de crescimento e espera-se uma menor dopagem residual do carbono. O

objetivo do trabalho desenvolvido é entender o crescimento com esta nova combinação de precursores, construindo o material a partir de GaAs passando para GaInAs e GaNAs até alcançar um GaInNAs de boa qualidade. Além disso, novos conhecimentos foram obtidos pela caracterização estrutural e eletrônica cuidadosa das amostras. Finalmente, se obtém uma célula solar de GaInNAs que foi processada e caracterizada eletro-opicamente e comparada com o material “padrão”.

No laboratório, um reator *Aixtron Crius Close Coupled Showerhead* (CCS) é usado para o crescimento MOVPE. Nesse equipamento, a deposição de GaInNAs com precursores livres de metil foi examinada. O material foi construído substituindo sistematicamente uma fonte “padrão” de cada vez pelos novos precursores. Inicialmente, apenas o GaAs foi examinado com os precursores do gálio propostos. Todas as amostras foram cuidadosamente caracterizadas morfológicamente, estruturalmente, ópticamente e eletronicamente.

Com base nos resultados obtidos no crescimento do GaAs, o GaNAs e o GaInAs foram crescidos testando os diferentes precursores do nitrogênio e do índio respectivamente, para finalmente depositar o GaInNAs com os conhecimentos adquiridos. O objetivo principal foi reduzir significativamente a incorporação do carbono mantendo ou até melhorando a qualidade do material ao mesmo tempo. Dessa forma, os materiais crescidos foram caracterizados em detalhe quanto à sua qualidade por microscopia de força atômica (AFM), difração de raios X de alta resolução (HR-XRD) e fotoluminescência (PL). A dopagem residual foi caracterizada por Efeito Hall ou Perfil Eletroquímico de Capacitância-Tensão (ECV) ou Espectrômetro de Massa por Íons Secundários (SIMS). O objetivo final foi obter uma célula solar de GaInNAs com a nova combinação de precursores com o potencial para aumentar a eficiência da célula de múltiplas junções.

O capítulo 2 introduz alguns conceitos teóricos que serão aplicados nesta pesquisa como as diferentes técnicas de caracterização usadas, os fundamentos do crescimento epitaxial e é apresentado o tipo de reator usado para o crescimento. E também, são descritas as propriedades relevantes de alguns precursores que são comparadas com as temperaturas de decomposição e a pressão de vapor dos precursores.

O capítulo 3 relata o processo de crescimento dos materiais. E para conseguir crescer o GaInNAs nesta etapa foi necessário entender o crescimento com as novas



combinações de precursores, construindo o material a partir de GaAs passando para GaInAs e GaNAs até alcançar o GaInNAs. A incorporação do carbono para cada material com as diferentes combinações de precursores foi estudada e, assim, cada material foi caracterizado.

O capítulo 4 descreve os resultados detalhados das células crescidas com a escolha final dos precursores e as variações entre cada uma. Dessa maneira, é possível fazer uma comparação do desempenho das células para entender melhor as condições de crescimento e combinações de precursores que favorecem o rendimento da célula.

O capítulo 5 resume os estudos feitos nesta tese e apresenta as conclusões da pesquisa desenvolvida.

Na parte final da tese se encontra a bibliografia e os apêndices.

## 2

### Conceitos envolvidos no desenvolvimento da tese

Nesta sessão foi descrito os conceitos teóricos necessários para entender o desenvolvimento desta pesquisa. Além disso, foi descrito o processo de crescimento epitaxial, as características do reator usado e as diferentes técnicas de caracterização aplicadas na pesquisa.

#### 2.1

##### MOVPE

O processo de epitaxia consiste no crescimento de materiais cristalinos mediante a deposição de sucessivas camadas atômicas uma após a outra sobre um substrato (*wafer*). Existem diversas técnicas para efetuar o crescimento, algumas delas são: MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), CBE (*Chemical Beam Epitaxy*), LPE (*Liquid Phase Epitaxy*) e MOVPE (*Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*), entre outras. Nesta pesquisa os materiais foram crescidos com a técnica MOVPE, pois é amplamente usada para o crescimento de células solares em níveis industriais devido a sua reprodutibilidade e baixo custo, pois isso as células comerciais multi-junção III-V são crescidas por epitaxia na fase vapor usando fontes metalorgânicas (MOVPE).

A técnica de epitaxia de metalorgânicos na fase vapor (MOVPE, do inglês *Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*) foi desenvolvida por Manasevit (Manasevit 1972). O MOVPE é amplamente utilizado para a fabricação de dispositivos, já que pode-se crescer simultaneamente em mais de um *wafer* (ou substratos de até 6") enquanto se controla a espessura da camada com resoluções de até uma camada atômica e tem um custo reduzido. As condições de crescimento podem ser escolhidas para estarem longe do equilíbrio, o que induz a possibilidade de criar cristais semicondutores metaestáveis, tais como GaInNAs.

No MOVPE, as fontes, chamadas precursores, são (usualmente líquidos) produtos químicos metalorgânicos. Um gás inerte de arrastre extremadamente limpo ( $H_2$  99.99999% puro é usado) é “borbulhado” através do precursor. Este gás

de arraste é enriquecido com o vapor do precursor e juntos (o gás de arraste e as moléculas do precursor) são injetadas no reator. O fluxo de gás é direcionado (vertical ou horizontalmente dependendo do desenho do reator) para o susceptor onde ocorre a maior parte das reações dos precursores, assim o material é depositado sobre a superfície da amostra, ocorrendo o crescimento do material. O susceptor é um bloco de grafite, que pode ser esquentado por absorção infravermelha ou por meio de resistências. O susceptor também contém o suporte ou a cavidade do substrato (*pocket*), o susceptor pode ser girado durante o crescimento para obter um depósito homogêneo, assim como as cavidades dos substratos podem ser giradas independentes do susceptor segundo o desenho e o modelo do reator. Os produtos químicos que não são depositados são bombeados para o sistema de limpeza dos gases de exaustão, o chamado purificador “*scrubber*”. O monitoramento do gás dentro do tubo de escape (exaustor) “*exhaust*” logo após o *scrubber* verifica se nenhum produto químico perigoso ou tóxico pode sair no ambiente. Um sistema MOVPE está ilustrado na figura 5.

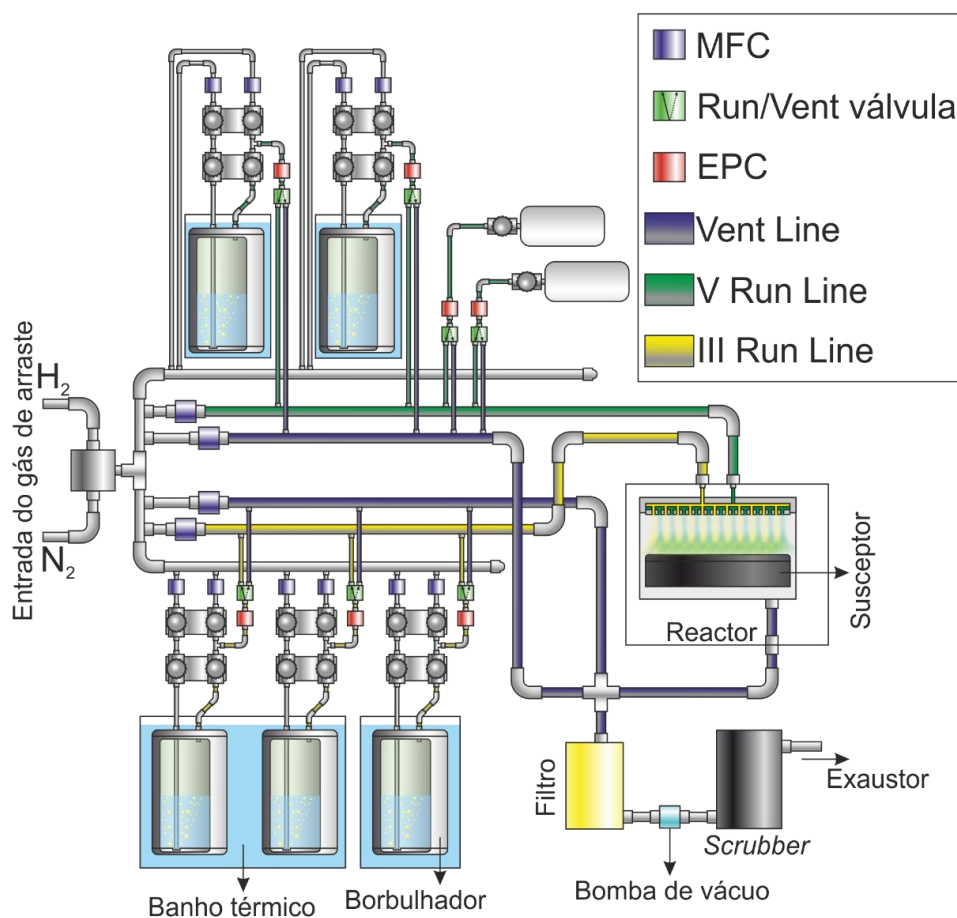


Figura 5 – Esquema de um reator MOVPE.

Em princípio, o  $N_2$  também pode ser usado como gás de arraste. Na figura 6 os principais passos do crescimento epitaxial dentro de um reator MOVPE são descritos. O gás transportador é saturado com os precursores do grupo III e do grupo V e, assim, transporta os produtos químicos para o reator. Lá, os produtos químicos são misturados e parcialmente quebrados (separação da molécula em submoléculas) devido à temperatura e reações na fase gasosa. Enquanto o fluxo sobre o suscepter mantém os produtos na interface gás-cristal constante, as moléculas são adsorvidas na superfície. Então elas são transportadas via difusão e então incorporadas no cristal, ou eles são absorvidos novamente na fase gasosa. Dado que o elemento do grupo V é mais volátil, há necessidade da razão V/III ser maior do que 1.

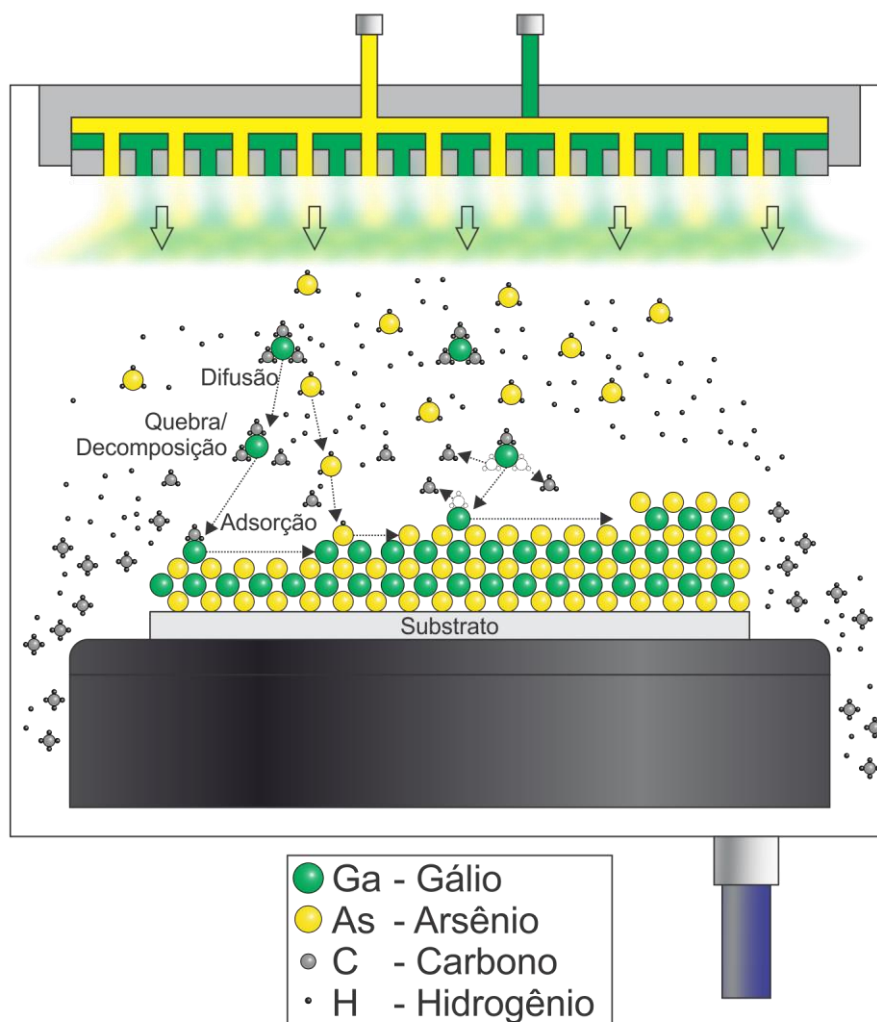
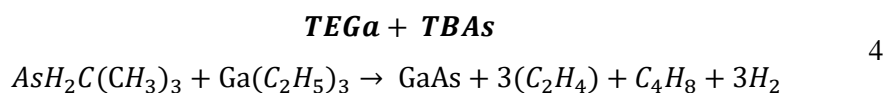
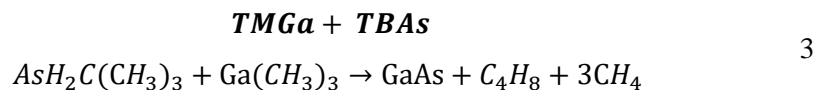
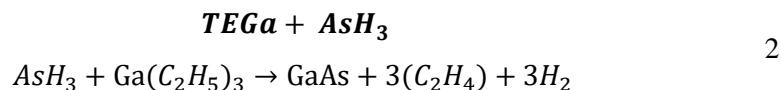
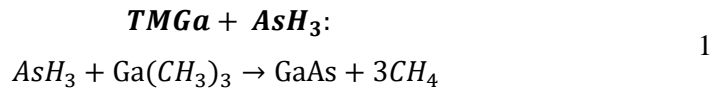


Figura 6 – Diagrama das principais reações químicas no sistema MOVPE. As ligações químicas nas moléculas dos gases precursores são quebradas pela alta temperatura dentro do reator. Na parte de baixo vemos a formação de uma camada epitaxial de GaAs sobre o substrato. As moléculas precursoras são a arsina ( $AsH_3$ , fonte do arsênio), e o trimetil-gálio (TMGa, fonte do gálio).

Nas equações 1, 2, 3 e 4, são representadas algumas reações do crescimento do GaAs com diferentes combinações de precursores, TMGa com AsH<sub>3</sub>, TEGa com AsH<sub>3</sub>, TMGa com TBAs, e TEGa com TBAs, respectivamente.



Neste trabalho, os precursores TMGa, TEGa, TTBGa, TMIn e TIPIIn para gálio e do índio são utilizados no lado III, enquanto no caso do grupo V fontes UDMHy, TBHy e TBAs foram utilizados para o nitrogênio e o arsênio. O TBAs têm duas vantagens sobre o gás padrão arsina (AsH<sub>3</sub>). Em primeiro lugar, porque o TBAs é menos tóxico e, como é um líquido, pode ser controlado mais facilmente que a arsina e, em segundo lugar, ainda mais importante para o GaInNAs, é decomposto em 50 % a 425 °C em comparação com arsina a 675 °C (Chen et al. 1987). Para atingir a dopagem tipo-*n*, utilizou-se o Te (DETe). Todas as fontes são líquidas, com exceção do TMIn.

### 2.1.1 Eliminação de β-hidrogênio

Os metalorgânicos utilizados como fonte do gálio podem ser o TMGa (trimetil-gálio) ou o TEGa (tri-etil-gálio).

Estes dois precursores se pirolisam de forma diferente justamente pela diferença dos grupos hidrocarbonetos ligados a eles.

A decomposição do TMGa é bem simples e ocorre com a quebra dos três grupamentos metílicos ligados diretamente ao gálio (os grupos metílicos têm uma energia de ligação mais baixa que os grupos etílicos). Como pode ser visto na figura 7(b), ao se desligarem do metal cada um dos carbonos sai com seus três hidrogênios na forma de radicais metil ( $-\text{CH}_3$ ).

Diferentemente, como pode ser visto na figura 7(a), na pirólise do precursor TEGa não temos os carbonos liberados na forma de radicais pois cada um dos três grupamentos etílicos ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) ligados ao gálio se convertem em um alceno, são desligados do metal na forma de moléculas de eteno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) sem produzir nenhum radical etil ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ). O carbono ligado diretamente ao metal é chamado do carbono alfa ( $\alpha$ ) e o seguinte é o carbono beta ( $\beta$ ). A formação de cada um dos três etenos é consequência da eliminação de um hidrogênio no carbono  $\beta$  através de uma reação chamada  $\beta$ -eliminação de hidrogênio ( $\beta$ -hydrogen elimination).

A  $\beta$ -eliminação de hidrogênio ( $\beta$ -hydrogen elimination) é uma reação que ocorre durante o processo de pirólise do precursor. Durante a decomposição, no momento em que o grupamento etílico se desprende do metal, um hidrogênio do carbono  $\beta$  é eliminado da molécula e o grupo alceno separado é convertido em um alceno, como pode ser observado na figura 7(a) (Elschenbroich 2011). Consequentemente, o átomo do hidrogênio que se desprende do carbono  $\beta$  se liga facilmente ao metal, o que pode também ser observado na figura 7(a).

Na molécula de tri-metil-gálio essa reação não pode ocorrer pois cada hidrocarboneto possui apenas um átomo do carbono. Isto faz com que durante a decomposição de precursores como o TMGa, sempre sejam criados radicais metil ( $-\text{CH}_3$ ).

Ao se formar nanoestruturas de GaInNAs a partir dos precursores TMGa e TEGa, diferenças estruturais podem ser observadas. Como a pirólise do TMGa gera radicais metílicos, estes podem ser fortemente atraídos pelo átomo do nitrogênio e serem incorporados facilmente a estrutura do GaInNAs. Diferentemente, na decomposição do TEGa, mediante a reação de  $\beta$ -eliminação, são formadas apenas moléculas de eteno e não radicais. Essas moléculas não se incorporam facilmente no cristal de GaInNAs, pois não tem carga para se ligarem ao nitrogênio permitindo que a estrutura cristalina seja formada como esperado, sem incorporações indesejadas.

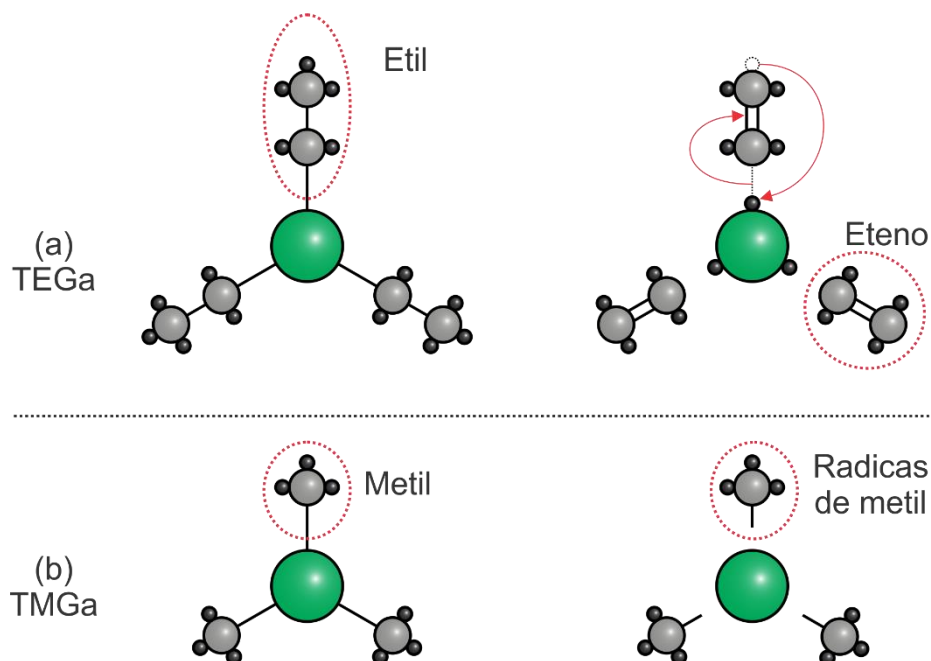


Figura 7 – (a) decomposição do TEGa mediante a eliminação de  $\beta$ -hidrogênio sem formação de radicais. (b) decomposição do TMGa, as moléculas de metil separadas do TMGa formam radicais de metil.

## 2.1.2 Sistemas de distribuição dos precursores

### 2.1.2.1 Gases

Algumas fontes para MOVPE são gases como  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  ou  $\text{NH}_3$ . Para os gases, a quantidade de material transportado para o reator é facilmente controlada através de um controlador de fluxo de massa padrão (MFC: “mass flow controller”), a ativação de uma válvula regula o fluxo para um valor de massa predefinido. A pressão parcial do precursor gasoso  $P_{gp}$  é então dada em termos da pressão total no reator  $P_r$  como:

$$P_{gp} = \frac{Q_{gp}}{Q_{tot}} P_r \quad 5$$

Onde  $Q_{gp}$  é o fluxo do precursor gasoso e  $Q_{tot}$  é o fluxo total no reator.

### 2.1.2.2 Metalorgânicos

Quase todos os materiais de origem metalorgânico (precursores) existem no estado líquido e alguns são sólidos. Para os materiais metalorgânicos, a taxa de fluxo de massa do precursor é controlada pelo fluxo do gás de arraste (hidrogênio ou nitrogênio) através do borbulhador “*bubbler*” (que se encontra em um banho térmico para garantir o controle da temperatura do precursor) e da pressão total do gás no borbulhador, e então o fluxo após o borbulhador  $Q_{out}$  é:

$$Q_{out} = Q_s + Q_{prec} \quad 6$$

Onde  $Q_s$  é a quantidade de gás transportador fluindo para o borbulhador e o  $Q_{prec}$  é a quantidade do precursor que foi captado pelo gás de arraste. A pressão no borbulhador  $P_b$  é controlada pelo controlador eletrônico de pressão (EPC).

$$\frac{Q_{prec}}{Q_{out}} = \frac{P_s}{P_b} \quad 7$$

E portanto

$$Q_{out} = Q_{prec} \frac{P_b}{P_s} \quad 8$$

Onde  $P_s$  é a pressão de vapor do precursor, e inserindo 6 em 8, encontra-se:

$$Q_{prec} = Q_s \frac{P_s}{P_b - P_s} \quad 9$$

Na câmara de crescimento, a fração do precursor e o fluxo total para o reator ( $Q_{tot}$ ) devem ser iguais à pressão parcial do precursor  $P_p$  e à pressão do reator  $P_r$ .

$$\frac{P_p}{P_r} = \frac{Q_{prec}}{Q_{tot}} \quad 10$$

Finalmente, pode-se encontrar o  $P_p$  como uma expressão em função de  $Q_s$  e  $P_b$ .

$$P_p = \frac{Q_s}{Q_{tot}} \frac{P_s}{P_b - P_s} P_r \quad 11$$

E como uma expressão em função de  $Q_{out}$  e  $P_b$ .

$$P_p = \frac{Q_{out}}{Q_{tot}} \frac{P_s}{P_b} P_r \quad 12$$



### 2.1.3 Precusores

A decomposição térmica é uma decomposição química causada pelo calor. A temperatura de decomposição de uma substância é a temperatura na qual a substância se decompõe quimicamente.

A reação é geralmente endotérmica porque é necessário calor para quebrar as ligações químicas no composto em decomposição. Se a decomposição for suficientemente exotérmica um ciclo de realimentação positivo será criado, produzindo fuga térmica e possivelmente uma explosão.

A pirólise é uma decomposição termoquímica de material orgânico a temperaturas elevadas na ausência do oxigênio (ou qualquer halogênio). Ela envolve a mudança simultânea de composição química e fase física, e é irreversível.

Para começar é importante entender a nomenclatura dos precusores, para denotar os radicais que são utilizados M (metil), E (etil), NP (n-propil), IP (i-propil), NB (n-butil), IB (i -butilo), TB (t-butilo) e A (alquilo). Para indicar o número de radicais específicos são usados: M (mono), D (di) e T (tri). Assim, é utilizado o TMGa para designar o tri metil gálio e o MMHy para a mono metil hidrazina, por exemplo.

Uma característica comum das técnicas MOVPE é o transporte dos elementos na fase gasosa, basicamente os compostos metalorgânicos são transportados por um gás transportador como hidrogênio ou nitrogênio a uma pressão total de 100 mbar (Pohl 2013).

A decomposição do precursor gasoso por efeitos térmicos (decomposição térmica) também chamada de pirólise é o processo através do qual diferentes elementos da molécula se dissociam termicamente na superfície de crescimento do substrato aquecido, liberando assim os elementos para o crescimento da camada. A dissociação na superfície é geralmente assistida por reações químicas.

Existem diferentes precusores comumente usados para o MOVPE, mas quando esses precusores apresentam alguns problemas para o material crescido, é necessário procurar diferentes precusores para atingir as características necessárias. Assim, foram desenvolvidas muitas pesquisas para entender os novos tipos de precusores para o gálio (Dock/Chemicals 2016b; FitzGerald et al. 1992; Jones et al. 1992; Nattermann et al. 2015), o índio (Chen et al. 1993; Freer et al.

1996; Irvine et al. 1993; Vanchagova et al. 1976), o nitrogênio (Ptak et al. 2002; Sterzer et al. 2016; Dock/Chemicals 2016a; Nishide et al. 1998; Pohl et al. 1999; Volz et al. 2004) e o arsênio (Chen et al. 1987; Dock/Chemicals 2015; Hakkarainen et al. 2004; Nattermann et al. 2015; Tang et al. 2001; Volz et al. 2004). Porém, até o momento, os precursores propostos neste trabalho para o crescimento de GaInNAs nunca foram utilizados simultaneamente.

#### 2.1.4 Reator

Para desenvolver este projeto todas as estruturas foram crescidas em um reator Aixtron Crius Close Coupled Showerhead (CCS) (Figura 8), tipicamente, com um *gap* de 12 mm (distância entre o teto e o susceptor) e uma configuração de 7x4”.



Figura 8 – Reator Aixtron Crius Close Coupled Showerhead (CCS).

Neste modelo de reator os gases do grupo III e V chegam até o teto do reator separados, o teto conta com buracos a partir de onde são injetados os gases. Estes buracos estão distribuídos intercalados para injetar os gases do grupo de III e V separados conseguindo assim uma distribuição de gás intrinsecamente uniforme (figura 6). A curta distância de separação entre o teto e o susceptor fazem que as pré-reações entre os precursores sejam mínimas. Porém, os reatores CCS podem mudar a distância de separação entre o teto e o susceptor, em nosso caso de 8 até 16 mm.

Sendo um reator grande, normalmente trabalhando com um fluxo total de 48 slm “*standard liter per minute*”, pode ser implementada uma ampla janela de

processo, isto inclui a possibilidade de ter muitas fontes ligadas no reator ao mesmo tempo, tendo assim uma grande variedade de precursores disponíveis para o crescimento. Este modelo de reator se encontra disponível em diferentes tamanhos, sendo facilmente feita a pesquisa em modelos menores (reator com configuração de 3 substratos de 4 polegadas) para depois ser implementada na indústria em modelos maiores, sendo fácil a transferência de receita para outros sistemas CCS.

O aquecimento do suscepter é feito por resistências de tungstênio separadas em 3 zonas para ter um balanceamento de temperatura (Figura 55), assim, com uma configuração e calibração adequadas é possível obter um aquecimento uniforme e controlado no suscepter. Também é possível ter um controle direto de temperatura via termopar e é possível atingir temperaturas até 1400 °C.

Este modelo de reator pode ser utilizado na P&D para produção em massa com procedimentos desenvolvidos na pesquisa, ele é ideal para pequenos orçamentos de P&D: menores custos operacionais pois podem ter fluxos de gás baixos e alta eficiência de precursores (quantidade final do precursor incidente sobre o substrato), a manutenção é fácil e de baixo custo. O sistema tem uma alta flexibilidade para fontes de hidreto e metalorgânicos, tornando fácil o trabalho de pesquisas para testar e comparar diferentes tipos de precursores.

Os reatores CCS podem mudar facilmente suas a configurações trocando simplesmente o suscepter, tendo a possibilidade de crescer múltiplos substratos, 7x4 polegadas ou 1x300 mm no ISE-Fraunhofer.

A temperatura de crescimento é um dos principais parâmetros do crescimento epitaxial. Ela influencia a taxa de crescimento, a composição dos compostos ternários e quaternários e o nível de dopagem. A temperatura de crescimento também tem um impacto importante na qualidade da camada crescida e sua rugosidade, influenciando assim o desempenho de dispositivos baseados em tais camadas epitaxiais. Como resultado, o monitoramento cuidadoso e o controle preciso da temperatura do substrato durante todo o processo de crescimento são indispensáveis.

O reator CRIUS do ISE-Fraunhofer dispõe de um sistema de monitoramento in-situ: *Laytec EpiCurveTT* além de um sensor de concentração de gás Epison da AIXTRON para maior precisão na injeção de precursores.

O *EpiCurveTT* combina medições de temperatura e refletância em três comprimentos de onda (950 nm, 633 nm e 405 nm). Para a temperatura verdadeira

*True Temperature* (TT) se usa a medida com o comprimento de onda de 950 nm, que fornece as temperaturas exatas da superfície de materiais opacos a 950 nm (Si, GaAs, InP). Para materiais transparentes a 950 nm (GaN, Sapphire, SiC), o EpiTT mede a temperatura no lado superior da camada inferior. Assim o EpiTT mede a temperatura no lado superior do substrato (ou nas camadas superiores) o que gera uma medida confiável e real da temperatura exata na superfície de crescimento. O intervalo de temperaturas que podem ser medidas pelo sistema são de 450 °C a 1300 °C com precisão melhor de 1 °C, podendo fazer medições seletivas no substrato, isto é, medir só em regiões de interesse, útil quando se faz o crescimento de  $\frac{1}{2}$  ou  $\frac{1}{4}$  de substrato.

A medição da refletância em três comprimentos de onda monitora todas as propriedades essenciais das camadas de crescimento, como taxa de crescimento, espessura do filme, alterações durante o crescimento e morfologia. O EpiTT oferece metrologia padrão do setor para todos os tipos de sistemas de crescimento epitaxial e é compatível com diferentes frequências de rotação do susceptor na faixa de 0-1500 rpm (60 rpm em nossos experimentos).

Para o crescimento epitaxial, como em todos os outros processos de crescimento de filme fino, é essencial ter informações em tempo real sobre a taxa de crescimento real e a espessura do filme. A refletância ótica é geralmente o método escolhido, pois dá acesso direto às camadas em crescimento e pode ser implementada através de uma única janela de visualização de incidência normal no reator. No entanto, as informações obtidas pelas medições de refletância não se limitam apenas à taxa de crescimento. Comprimentos de onda diferentes para diferentes tipos de camadas são utilizados. Os sinais medidos dos três comprimentos de onda podem ser visualizados em tempo real durante todo o crescimento:

950 nm geralmente usado para medir a temperatura real *True Temperature*; taxa de crescimento e espessura da camada para altas taxas de crescimento e materiais transparentes a 950 nm.

633 nm para camadas buffer, taxa de crescimento e espessura de materiais transparentes a 633 nm.

405 nm para caracterização de poços quânticos, taxas de crescimento de camadas finas, qualidade de interface, rugosidade e materiais transparentes a 405 nm.

O EpiCurveTT também fornece medidas de curvatura seletiva do substrato na faixa de curvatura de  $-7000 \text{ km}^{-1}$  (convexa) a  $+800 \text{ km}^{-1}$  (côncava), isso porque para superar os desafios que ocorrem com substratos maiores (4", 6" ou 8"), é necessário o controle da curvatura do substrato. O EpiCurveTT ajuda a evitar rachaduras, obter substratos planos e controlar a homogeneidade da temperatura.

Finalmente o sistema Epison permite o monitoramento e controle de concentração de gás em tempo real, o que permite fazer calibrações e análises sobre os valores reais que estão sendo injetados no sistema. Isto faz que o crescimento seja mais fiel ao que foi escrito na receita. Também pode ser adicionado um controle de realimentação para estabilizar a entrega de precursor metal-orgânico durante o crescimento.

## **2.2**

### **Técnicas de caracterização**

Nessa sessão serão descritas brevemente algumas técnicas usadas para caracterizar as propriedades de nossas amostras. Se pode encontrar mais informação de cada técnica na parte final da tese e nas referências citadas na sessão dos anexos.

#### **2.2.1**

##### **Difração de raios-X de alta resolução (HR-XRD)**

O HR-XRD é uma das principais técnicas de caracterização de estruturas cristalinas. Os raios-X são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda é da ordem de 0.1 nm, sendo compatível com as distâncias típicas entre os átomos de um cristal semiconductor. Geralmente ele é usado para determinar a espessura e composição das camadas.

A medida é feita incidindo os raios-X sobre uma amostra e mediante uma varredura sobre um eixo do substrato. A difração medida pelo detector fornece informações de acordo com as interferências geradas nas camadas do material. Na figura 9 se observa um exemplo de uma medida de XRD. O pico do substrato é normalmente o mais intenso na varredura. As posições dos outros picos ajudam na determinação do parâmetro da rede e a espessura das outras camadas. O pico da camada que neste exemplo está no lado esquerdo do pico do substrato indica que o parâmetro da rede da camada é maior que aquele do substrato. Quando o pico da

camada se encontra na direita do pico do substrato, o parâmetro da rede da camada é menor que o parâmetro da rede do substrato. A diferença na posição do pico está relacionada à diferença no parâmetro de rede. Estes podem estar relacionados com a composição, tensão ou relaxamento da camada. Em ambos os lados do pico da camada, existem franjas de interferência que resultam da interferência dos campos de onda na camada. Esses picos secundários podem ser usados para determinar com precisão a espessura da camada.

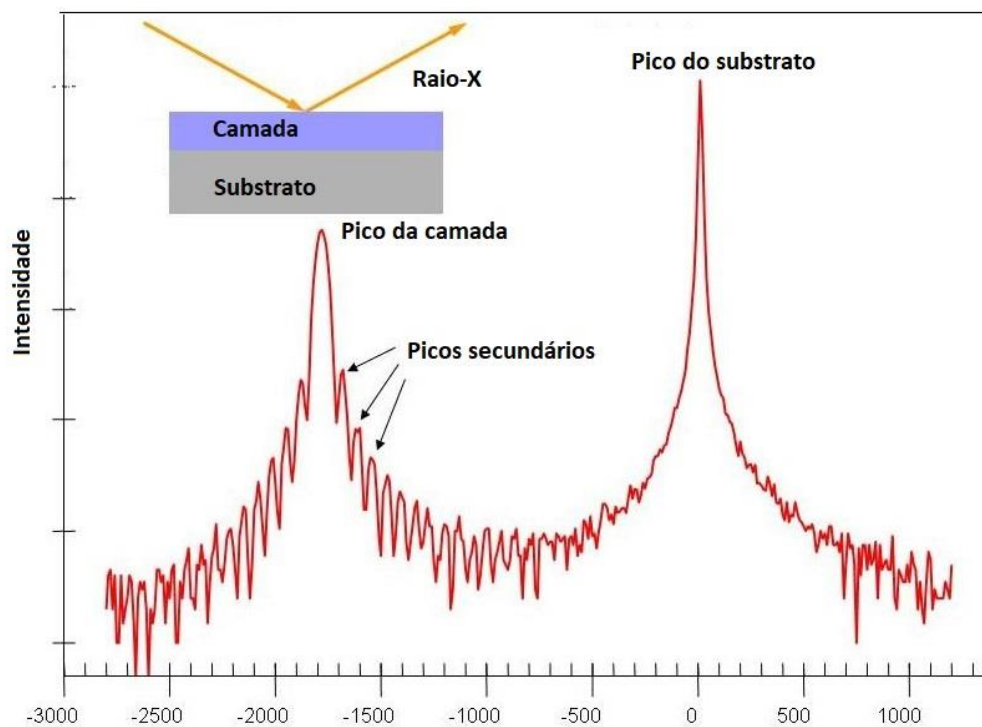


Figura 9 – Exemplo de uma medida de XRD.

### 2.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) é uma ferramenta que pode fornecer imagens da superfície de um material. O AFM funciona graças à detecção das forças intermoleculares que aparecem no sistema microscópico formado por uma ponta e uma amostra varrida por ela. O sensor é capaz de medir com resoluções da ordem de angstroms. O AFM gera imagens que são um mapa da superfície (forças entre a ponta e a amostra).

O AFM funciona com a medição de um braço (cantiléver), no qual em sua extremidade é fixada uma ponta; é feita a medição da deflexão do cantiléver, que é lida por um fotosensor por meio de um feixe de laser focalizado na extremidade do braço e refletido sobre o fotosensor. Essa deflexão é gerada por forças de atração ou repulsão entre a ponta e a superfície enquanto a ponteira se move pela amostra. A varredura na superfície é feita nas duas dimensões (x e y). As informações de todas as medições são enviadas para um computador, o qual forma a imagem mediante um software específico.

### **2.2.3**

#### **Perfil eletroquímico de capacitância-tensão (ECV)**

A técnica de perfil eletroquímico de capacitância-tensão (ECV) é capaz de medir a dopagem em materiais semicondutores ao longo das diferentes camadas de uma estrutura, pois o ECV pode medir a concentração de portadores de carga quando ela se combina com uma corrosão eletrolítica. A técnica utiliza uma barreira Schottky no contato entre um semicondutor (a amostra medida) e um metal (um eletrólito) para criar uma região de depleção.

Existe uma capacitância na região de depleção que depende da concentração de dopantes e da tensão reversa. Determinando a capacitância na junção em função da tensão reversa e combinada com uma corrosão eletrolítica é possível realizar um perfil de concentração de dopantes através da amostra.

### **2.2.4**

#### **Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)**

A espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) é uma técnica instrumental de análise microscópica de composição e estrutura de sólidos, tanto em superfície como em profundidade. É baseada na detecção de partículas atômicas e moléculas carregadas as quais são emitidas a partir de um material quando ele é bombardeado por partículas energéticas (Adams et al. 1989; Agius 1990; Benninghoven et al. 1987; Blattner e Evans Jr 1980; Briggs et al. 1989; Feldman e Mayer 2002; Vickerman et al. 1989; Wilson et al. 1989). O SIMS usa um feixe de íons primários energéticos para bombardear a superfície da amostra, produzindo a emissão de partículas secundárias ionizadas (íons secundários) que são detectadas

por um espectrômetro de massa. Algumas das partículas emitidas se ionizam quando abandonam a superfície e podem ser analisadas mediante um espectrômetro de massa. Assim, pode-se obter uma medida da concentração dos átomos analisados ao longo das camadas da estrutura.

Numa análise mediante SIMS, se pode encontrar qualquer átomo individual que esteja presente no material além de qualquer molécula estável que possa se formar como combinação daqueles átomos.

### **2.2.5 Fotoluminescência (PL)**

A fotoluminescência (PL) é um processo físico no qual um material absorve radiação luminosa, e posteriormente emite fótons com um comprimento de onda que pode ser diferente da radiação incidente. O fóton absorvido geralmente tem uma energia maior que a energia do *gap* do semiconductor, assim os portadores são excitados a uma energia maior que a da banda proibida, e tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina (termalização) até que os elétrons atinjam a energia mínima do *gap* e aí ocorre a recombinação, resultando assim na emissão de fótons menos energéticos (comprimento de onda maior).

Em semicondutores maciços a energia da radiação reemitida (preferencialmente a temperatura ambiente) equivale exatamente à diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência, ou seja, o *gap* do material, porém, a temperaturas mais baixas, pode-se observar emissões a energias menores devido à presença de impurezas no material.

## **2.3 Precursores**

Convencionalmente utiliza-se para o crescimento do GaInNAs os precursores TMGa, o TMI<sub>n</sub>, o UDMHy e o AsH<sub>3</sub> (figura 10). Durante a decomposição este tipo de precursores gera radicais de tipo metil que podem ser incorporados facilmente no GaInNAs com ajuda do nitrogênio, pois o enlace C-N é muito forte. Para evitar uma incorporação alta do carbono no material, se propõe usar precursores livres de metil como o TEGa, o TTBGa, o TIPIn, o TBHy e o TBAs (figura 11).



Muitos pesquisadores tentaram melhorar a qualidade do GaInNAs, e as pesquisas estão centradas em comparar diferentes precursores para cada material. Como por exemplo o TMGa e o TEGa (Volz et al. 2007), ou o TTBGa e o TIBGa (FitzGerald et al. 1992), ou o TIPGa e o TTBGa (Jones et al. 1992). Estudos relataram uma incorporação extremamente baixa do carbono quando GaAsBi/GaAs é crescido usando TTBGa como precursor do gálio (Nattermann et al. 2015).

Por outra parte, o crescimento de semicondutores III-V contendo índio em geral é feito utilizando como precursor o TMIIn. Uma desvantagem desta fonte do índio, é que a molécula ao se pirolisar libera radicais metil ( $-\text{CH}_3$ ) que podem contaminar com carbono o material que está sendo crescido. Esta contaminação é ainda maior quando o crescimento é feito em temperaturas abaixo de  $\sim 500$  °C (Chen et al. 1993). Ao se utilizar TIPIIn como precursor, são formados radicais  $\text{C}_3\text{H}_7$ , que são menos reativos que o grupo metil. Desta forma, a deposição indesejada do carbono é minimizada.

Os semicondutores III-V contendo pequenas quantidades do nitrogênio (N; nitretos diluídos) são discutidos em diferentes aplicações. A eficiência dos dispositivos é negativamente afetada pela incorporação do carbono, que vem da ligação direta de C–N no precursor do nitrogênio, di-metil-hidrazina (DMHy), usado convencionalmente, ou dos grupos alquila dos precursores convencionais para gálio (Ga), índio (In) e arsênio (As) contendo carbono. Por esta razão, diferentes pesquisas foram desenvolvidas para testar novos precursores do nitrogênio como di-terc-butil-arsino-amina (DTBAA) (Sterzer et al. 2016); ou o trifluoreto do nitrogênio ( $\text{NF}_3$ ), hidrazina (Hz), di-metil-hidrazina (DMHy,  $\text{Me}_2\text{Hy}$ ) (Ptak et al. 2002), di-metil-hidrazina assimétrica (UDMHy) e terc-butil-hidrazina (TBHy, ou  $\text{tBuHy}$ ). Estudos do crescimento de GaInNAs mostram que o TBHy não é a fonte primária para a incorporação do carbono nas camadas (Volz et al. 2004). A incorporação baixa do carbono é relatada em nitretos crescidos por MOVPE com TBHy se comparadas às camadas crescidas com DMHy sob as mesmas condições (Volz et al. 2004).

A arsina ( $\text{AsH}_3$ ) é normalmente usada como precursor do arsênio (As) no crescimento MOVPE de GaAs e outros semicondutores III-V contendo arsênio. A arsina está na forma gasosa e tem várias desvantagens, incluindo toxicidade, problemas de pureza associados a cilindros de armazenamento e baixa taxa de pirólise em baixas temperaturas, muitas vezes desejáveis no crescimento de

MOVPE. O terc-butil-arsina (TBAs) é uma fonte do arsênio menos perigosa e se decompõe a temperaturas mais baixas que a arsina (Hakkarainen et al. 2004). Diversos estudos mostram o uso do TBAs bastante promissor para substituir a arsina no crescimento por MOVPE. No crescimento de GaAs usando TMGa e TBAs, a taxa de pirólise de TBAs parece ser maior que a de  $\text{AsH}_3$  em condições similares e, como consequência, uma excelente morfologia de camadas de GaAs pode ser crescida com valores mais baixos da relação V / III. Além disso, nenhuma incorporação adicional do carbono é produzida pelo uso da fonte metalorgânica do grupo V (Chen et al. 1987). No crescimento de GaInNAs, estudos mostram maior incorporação do carbono com o aumento da porcentagem do nitrogênio neste quaternário (Volz et al. 2004). Foi observado também, que o TBAs não contribui para a incorporação do carbono. Resultados de camadas de AlGaAs crescidas livres de defeitos usando TBAs são relatados (Tang et al. 2001).

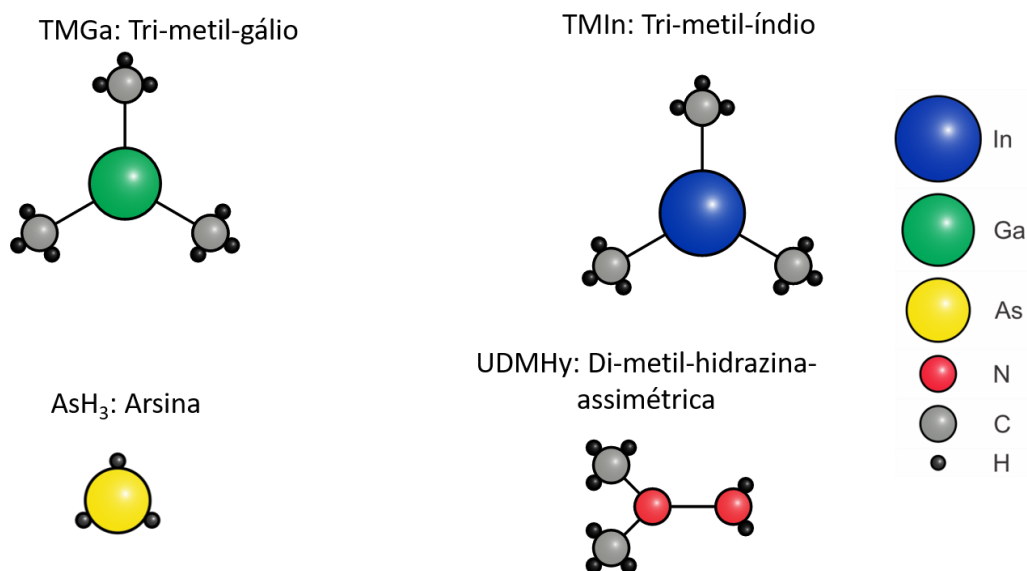


Figura 10 – Precursores convencionais usados para o crescimento de GaInNAs.

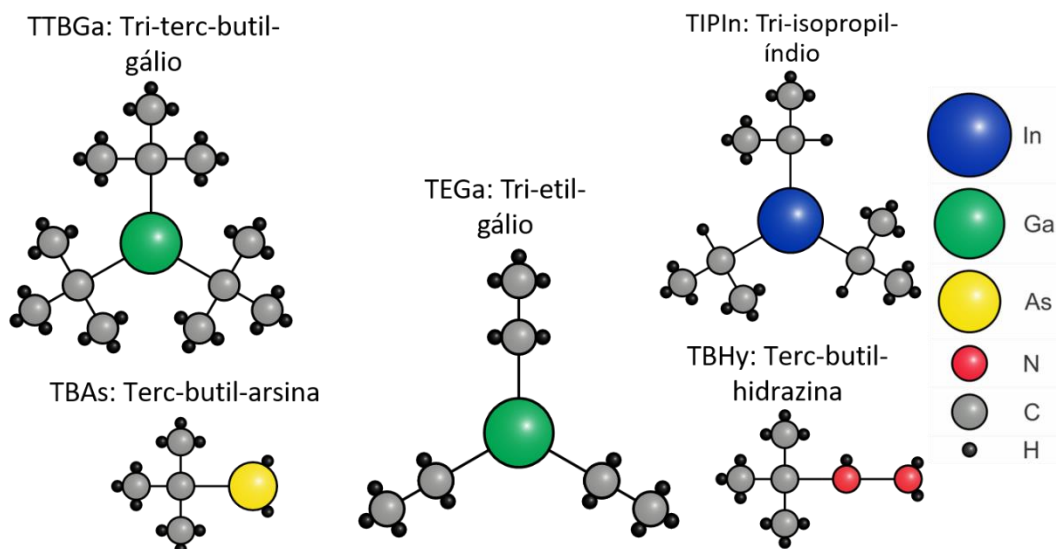


Figura 11 - Precursores propostos para serem testados com os precursores convencionais para o crescimento de GaInNAs.

### 2.3.1 Decomposição

Uma propriedade do TTBGa é que ele se decompõe a temperaturas mais baixas ( $T_{50} = 150\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e tem uma via de decomposição mais eficiente que o TEGa a uma temperatura de crescimento de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Nattermann et al. 2015).

A referência (Chen et al. 1993) mostra o estudo de decomposição térmica do TIPIn realizado em um reator de tubo de fluxo isotérmico acoplado a um espectrômetro de massa. O processo de decomposição aumenta rapidamente de  $100$  a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  e mostra um valor de  $T_{50}$  (temperatura para 50% de decomposição) em torno de  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura é bem baixa quando comparada, por exemplo, ao TMin, que em condições semelhantes, apresenta valor de  $T_{50}$  está acima de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Uma possível via de reação de decomposição do TIPIn é através da eliminação de  $\beta$ -hidrogênio e formação de alcenos, como ocorre na decomposição de TEGa (Yoshida et al. 1985) e foi demonstrado em 2.1.1.

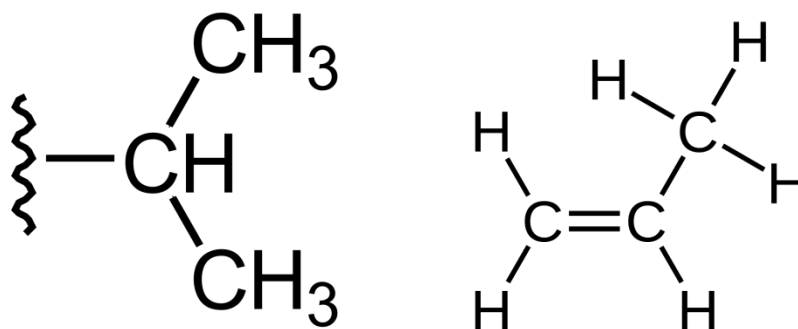


Figura 12 – Possíveis moléculas geradas na decomposição do TIPIn.

A decomposição térmica (termólise) do TBHy começa em cerca de 220 °C (Pohl et al. 1999). Porém, sob outras condições é relatado que o TBHy drasticamente começa a se decompor em torno de 400 °C (Nishide et al. 1998), quando a molécula de NH<sub>2</sub> é separada do resto da estrutura. Quando a temperatura aumenta para cerca de 700 °C, a molécula de NH é finalmente separada como está mostrado na figura 13. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> presumivelmente produz C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> até 800 °C (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> → C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> + H). Embora o mecanismo de reação adicional na região de alta temperatura (> 800 °C) não esteja claro na referência, eles supõem que C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> provavelmente produzem várias espécies de hidrocarbonetos (Nishide et al. 1998).

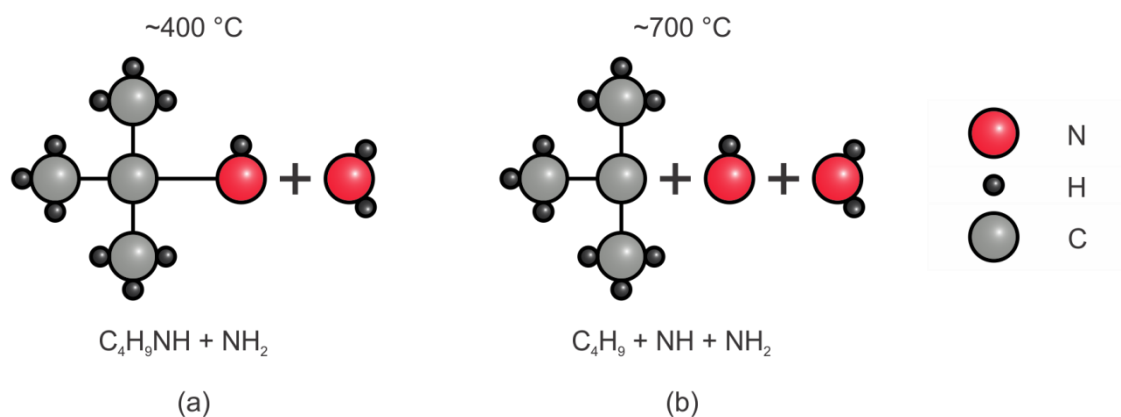


Figura 13 - Processo de decomposição de TBHy a (a) 400 °C e (b) 700 °C.

Na figura 14 se pode observar diferentes eficiências de decomposição dos precursores TEGa e TMGa em seus radicais com e sem gás de arraste. A decomposição térmica dos precursores depende da atmosfera onde se encontram e é influenciada também pela presença de outros elementos dentro do sistema. Observa-se uma clara tendência da temperatura de decomposição do TEGa ser menor que do TMGa.

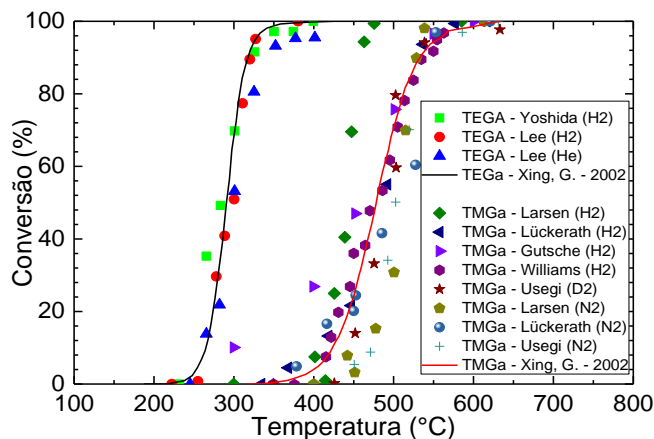


Figura 14 – Diferentes valores de conversão de TEGa e TMGa em função da temperatura e da atmosfera.

Na tabela 1 estão as referências dos estudos realizados para a decomposição térmica de diferentes materiais. Para alguns deles a tabela mostra o valor de  $T_{50}$ , que é a temperatura onde 50% do material precursor já se decompôs. A figura 15 mostra os valores de  $T_{50}$ , para alguns precursores em certas condições especificadas nas próprias referências. É importante ressaltar que os precursores novos apresentam uma decomposição a temperaturas menores que os precursores convencionais, isto torna eles promissores para o crescimento de nitretos diluídos. Sendo que a  $\text{AsH}_3$  tem uma temperatura de decomposição maior que as temperaturas de crescimento propostas, o uso de  $\text{AsH}_3$  como precursor do arsênio foi descartado desde o começo da pesquisa.

		<b>Decomposição</b>	<b><math>T_{50}</math> (°C)</b>
<b>Ga</b>	<b>TMGa</b>	(Lee et al. 1987)	
	<b>TEGa</b>	(Lee et al. 1987)	
	<b>TTBGa</b>	(FitzGerald et al. 1992) (Nattermann et al. 2015)	
<b>In</b>	<b>TMIn</b>	(Chen et al. 1993)	310 em He (Chen et al. 1993)
	<b>TIIn</b>	(Chen et al. 1993)	110 em He (Chen et al. 1993)
<b>N</b>	<b>UDMHy</b>	(Sterzer et al. 2016)	420 (Sterzer et al. 2016) 550 (Bourret et al. 2000)
	<b>TBHy</b>	(Nishide et al. 1998)	300 (Volz et al. 2009)
<b>As</b>	<b>AsH<sub>3</sub></b>	(Chen et al. 1987)	675 (Chen et al. 1987)
	<b>TBAs</b>	(Chen et al. 1987)	425 (Chen et al. 1987)

Tabela 1 - Referências dos estudos realizados para a decomposição dos materiais e onde se podem encontrar valores da temperatura para uma decomposição do 50 %.

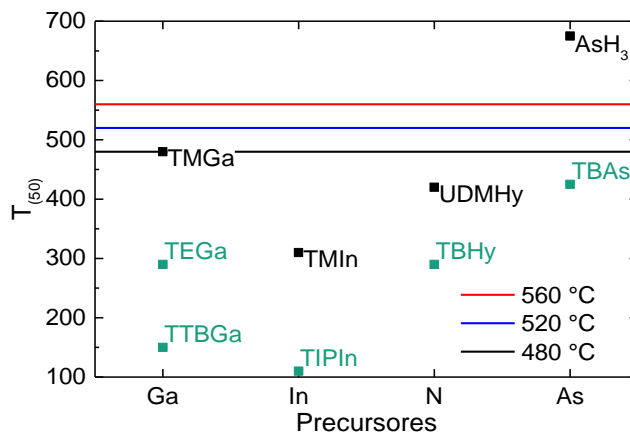


Figura 15 – T<sub>50</sub> para os diferentes precursores.

### 2.3.2

#### Pressão de vapor

A pressão de vapor para o TTBGa foi medida para três diferentes valores de temperatura (17, 20 e 25 °C). Com esses dados se estimou a curva de pressão de vapor para os três valores e também usando só os dois maiores (20 e 25 °C).

A pressão de vapor do TIPIIn foi relatada em 1976 (Vanchagova et al. 1976) e os valores são consistentes com os obtidos posteriormente (Chen et al. 1993). Para calcular a curva de pressão de vapor TIPIIn pode ser usada a seguinte equação:

$$\log(P_s) = 8.453 - \frac{2665.8}{T} \quad (13)$$

( $P_s$ [Torr],  $T$ [K])

As duas referências foram também comparadas com as medidas de Freer (Freer et al. 1996).

A curva de pressão de vapor de TBHy é fornecida pelo produtor do precursor (Dock/Chemicals 2016a).

$$\log(P_s) = 2.66 - \frac{531}{T} \quad (14)$$

( $P_s$ [Torr],  $T$ [K])

A curva de pressão de vapor de TBAs é fornecida pelo produtor do precursor (Dock/Chemicals 2015) mas foi medida e ajustada no ISE.

$$\log(P_s) = 7.5 - \frac{1562.3}{T} \quad (15)$$

( $P_s$ [Torr],  $T$ [K])

Na tabela 2 se encontram os valores de pressão, constantes A e B para cada precursor metalorgânico do gálio, do índio, do nitrogênio e do arsênio usados nesta tese, assim como a temperatura para os banhos térmicos de cada um. Na figura 16 se mostra a comparação entre a pressão de vapor dos precursores do gálio, do índio e do nitrogênio.

Metalorgânicos	Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	A	B
TBA <sub>s</sub> _1	17	1200	7,5	1562,3
UDMHy_1	17	400	8,2344	1812,3
TBHy_1	17	400	2,66	531
TMGa_1	10	1800	8,07	1703
TEGa_1	17	300	8,083	2162
TTBGa_1	25	300	6,313	2003,1
TMIn_1	17	300	10,52	3014
TIPIn_1	25	300	8,453	2665,8

Tabela 2 – Valor de pressão, constantes A e B, para cada precursor metalorgânico do gálio, do índio, do nitrogênio e do arsênio usados nesta tese, assim como a temperatura para os banhos para cada.

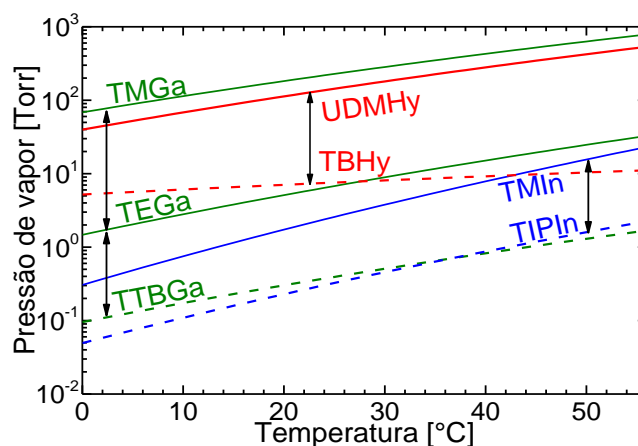


Figura 16 – Comparação da pressão de vapor dos precursores do gálio, do índio e do nitrogênio.

Como se pode observar na figura 16, as pressões de vapor dos precursores normalmente usados (TMGa e TEGa) são maiores do que os que vêm sendo sugeridos recentemente, especialmente do TIPIn como fonte do índio e o TTBGa como fonte do gálio.

Precusores com pressão de vapor menor reduzem a quantidade do material a ser injetado no reator. Com relação ao TIPIn isto não é um problema pois a quantidade do índio requerida nas ligas é menor que 10%.

Já para as fontes do gálio, cuja porcentagem do metal exigida nas ligas é maior, o uso do TTBGa pode ser um problema, pois a quantidade de precursor injetada no reator acaba sendo muito menor do que quando usadas as fontes convencionais precursoras do gálio.

A pressão de vapor do precursor influencia a taxa de crescimento das amostras. Os materiais obtidos neste trabalho foram feitos com taxa de crescimento na faixa de 1.5  $\mu\text{m/h}$ . quando o TTBGa é usado como precursor, sua baixa pressão de vapor limita a taxa de crescimento a 0.2  $\mu\text{m/h}$ .



### 3 Crescimento do material

Todas as amostras foram crescidas em substratos de GaAs cortados a 6°B [111] utilizando-se TBAs como precursor do arsênio.

Como este projeto concentrou-se no crescimento de GaInNAs, o trabalho foi focado em tentar entender o crescimento com as novas combinações de precursores. Construindo-se o material a partir de GaAs passando para GaInAs e GaNAs até alcançar o GaInNAs. O material foi construído substituindo sistematicamente uma fonte “convencional” por novos precursores. Na figura 17 se pode observar um esquema das etapas do projeto e os precursores testados. Se mostram também as estruturas utilizadas geralmente para cada material, assim como as camadas e espessuras. Mais detalhes de cada etapa serão relatados em cada seção do capítulo.

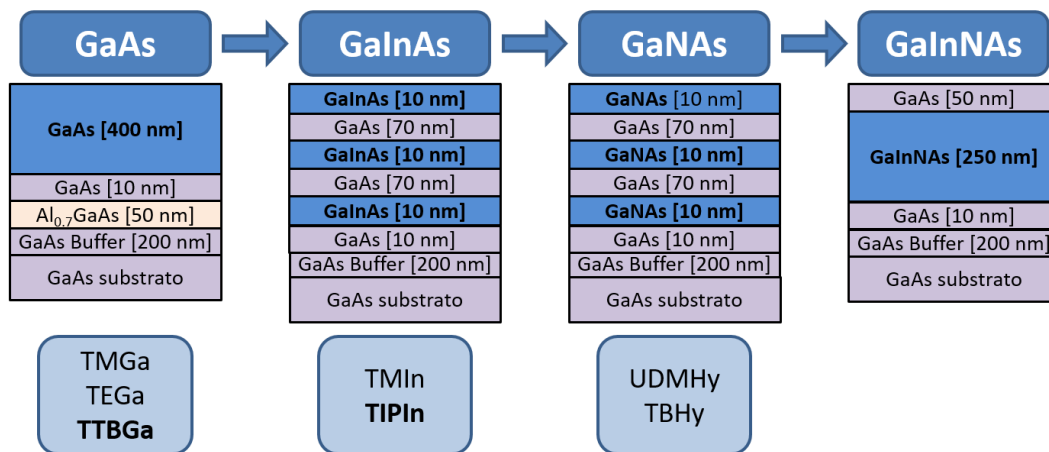


Figura 17 – Etapas de crescimento dos materiais com as estruturas para cada tipo de amostra, se identificam as camadas com a espessura. Se indicam os precursores de interesse avaliados em cada estrutura.

#### 3.1 GaAs

A primeira etapa consistiu em crescer GaAs com TBAs e diferentes precursores do gálio, pois o interesse nessa parte foi identificar a qualidade do material crescido com cada precursor do gálio (TMGa, TEGa e TTBGa) e definir quais precursores podem continuar sendo usados no projeto. Para isto foram

testados os três precursores na estrutura proposta, modificando diferentes parâmetros de crescimento como a razão As/III e a temperatura de crescimento. A estrutura crescida para caracterizar o material é mostrada na figura 17. Sobre o substrato de GaAs foi crescida uma camada Buffer e depois uma camada de  $\text{Al}_{0.7}\text{GaAs}$  a  $640\text{ }^\circ\text{C}$  de 50 nm que serve como barreira para garantir que as medidas de HR-XRD sejam efetuadas sobre as camadas em cima dela e não tenha interferência do substrato. Depois foi crescida uma camada de 10 nm de GaAs a  $640\text{ }^\circ\text{C}$  para poder resfriar. Depois dessa camada o reator é resfriado até a temperatura de crescimento da camada final, isto para o resfriamento do reator ocorra com uma camada de GaAs na superfície e evitar a dessorção do alumínio. Finalmente é crescida uma camada de 400 nm de GaAs com os diferentes parâmetros de crescimento a serem analisados.

### 3.1.1

#### **Comparação da eficiência de crescimento para os diferentes precursores do gálio**

Para uma comparação mais fácil, são mostrados em conjunto todas as eficiências de crescimento dos diferentes precursores do gálio em função da razão As/III na figura 18 e em função da temperatura na figura 19. Para os novos precursores (TEGa e TTBGa) observa-se uma eficiência de crescimento na faixa entre 70 e 100  $\mu\text{m}/\text{mol}$ . O TMGa tem uma eficiência de crescimento maior que os novos precursores e ela só é menor quando a temperatura de crescimento está por baixo dos  $520\text{ }^\circ\text{C}$  pois o precursor não se decompõe facilmente nessas temperaturas. Outra tendência é o pequeno incremento na eficiência de crescimento quando a temperatura é maior no caso do TEGa e o TTBGa. Quando muda a razão As/III a influência na eficiência de crescimento é baixa quando se usa qualquer um dos dois precursores do gálio. Por isso, até esta parte, pode-se continuar trabalhando com as temperaturas de 520 e  $560\text{ }^\circ\text{C}$  e as razões As/III acima de 5 para os três precursores do gálio.

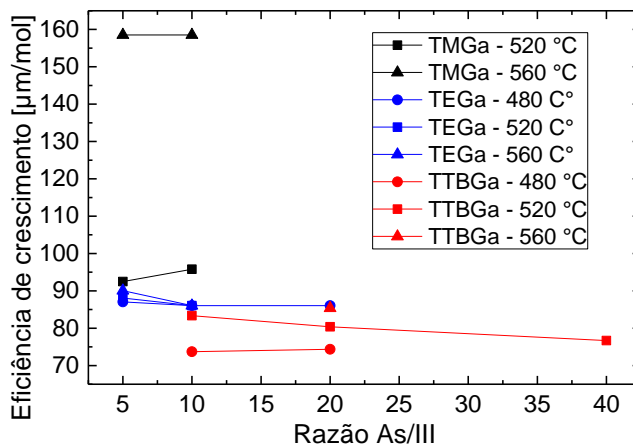


Figura 18 – Eficiência de crescimento em função da razão As/III para os diferentes precursores do gálio. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

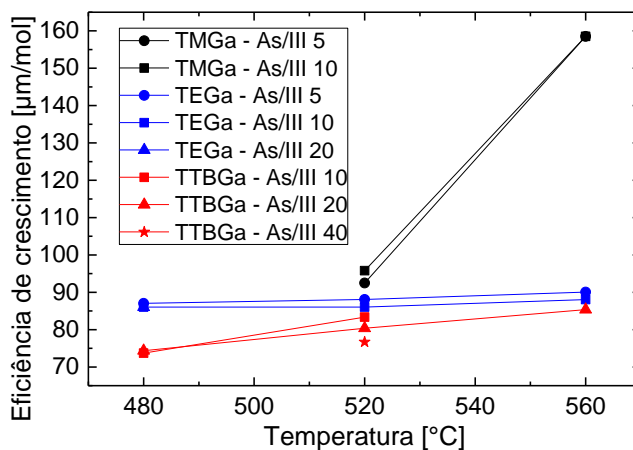


Figura 19 – Eficiência de crescimento em função da temperatura para os diferentes precursores do gálio. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

### 3.1.2 Influência da taxa de crescimento na rugosidade

Foi observado que o material crescido com TTBGa possui uma rugosidade muito maior que as amostras crescidas com TMGa e TEGa (Figura 20).

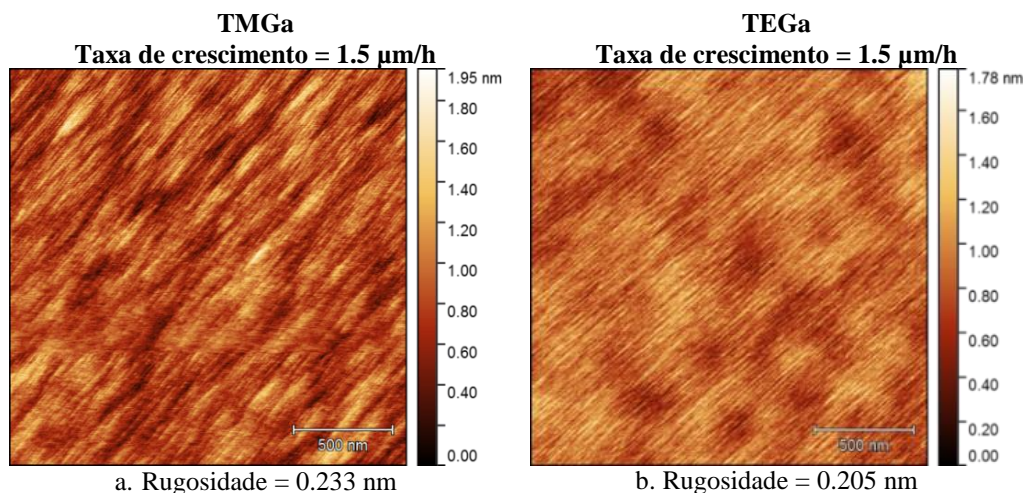


Figura 20 – Rugosidade das amostras de GaAs crescidas com taxa de crescimento de 1.5 μm/h e diferentes precursores do gálio. a. TMGa b. TEGa.

A maior diferença entre as condições de crescimento entre os precursores é que no nosso sistema os materiais crescidos com o TTBGa têm uma taxa de crescimento muito baixa, limitada pela baixa pressão de vapor do precursor, podendo atingir assim uma taxa de crescimento máxima de 0.2 μm/h. Com o objetivo de comparar com outro precursor e determinar se a alta rugosidade é causada pelo precursor ou pela taxa de crescimento, foi desenvolvido mais um experimento com TEGa, mas com a taxa de crescimento semelhante ao TTBGa e demais parâmetros de crescimento iguais entre as duas amostras como se mostra na tabela 3. Na figura 21 estão as imagens da superfície obtidas com o AFM para estas amostras.

Amostra	Precursor	Temperatura [°C]	Razão As/III	Espessura [nm] - XRD	Taxa de crescimento [μm/h] - XRD	Eficiência de crescimento [μm/mol] - XRD	Rugosidade [nm]
<b>B1651</b>	TTBGa	520	10	250	0.19	83.37	2.190
<b>B1825</b>	TEGa	520	10	385	0.14	76.15	1.923

Tabela 3 – Amostras de GaAs crescidas com baixa taxa de crescimento.

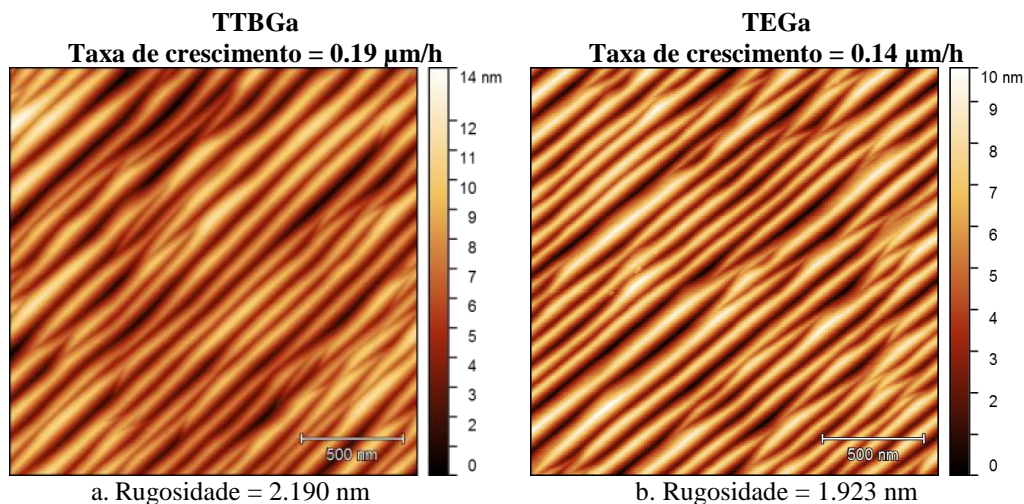


Figura 21 – Rugosidade das amostras de GaAs crescidas com baixa taxa de crescimento e diferentes precursores do gálio. a. TTBGa b. TEGa.

O fenômeno observado é conhecido como “*step bunching*”, é basicamente que durante o crescimento, os terraços da superfície se juntam por diferentes motivos o que faz que os terraços que ficam na superfície sejam maiores que os originais. Com o “*step bunching*” a baixa taxa de crescimento se pode explicar pela inhomogeneidade nos tamanhos dos terraços e a diferença no “*step flow*” que pode gerar uma diferença na velocidade de crescimento de cada terraço, além do fato que com uma baixa taxa de crescimento, os átomos têm mais tempo para se deslocar nos terraços até a borda do passo e cair no degrau seguinte para se incorporar nele.

Se pode observar que a amostra crescida com TTBGa mostra o “*step bunching*” e uma alta rugosidade, isto é reproduzido na amostra usando TEGa devido à baixa taxa de crescimento, pois sob as mesmas condições de crescimento, mas com uma taxa de crescimento maior ( $\sim 1.50 \mu\text{m/h}$ ), como foi mostrada anteriormente na Figura 20, não se observa o “*step bunching*” e a amostra apresenta uma rugosidade menor.

### 3.1.3

#### Contaminação residual do oxigênio e do carbono

Como o TTBGa é um precursor novo, foi necessário fazer um estudo da contaminação do oxigênio presente nele e comparar com o presente no TMGa. Além disso, foi estudada a contaminação residual do carbono presente em camadas crescidas com TTBGa com diferentes condições de crescimento. Uma amostra para ser caracterizada por medidas SIMS foi crescida, ela consta de camadas de GaAs

com barreiras de  $\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ , e foi caracterizada quantitativamente para o carbono e o oxigênio para saber a concentração exata em cada camada, e qualitativamente para o alumínio porque só se precisou do alumínio para marcar e diferenciar as camadas, a estrutura da amostra se observa na tabela 4.

Camada	Material	Precursor do gálio	Temperatura [°C]	Razão As/III
1	Cap - GaAs	TTBGa	480	10
2	AlGaAs	TEGa	580	10
3	GaAs	TTBGa	520	5
4	AlGaAs	TEGa	580	10
5	GaAs	TTBGa	520	10
6	AlGaAs	TEGa	580	10
7	GaAs	TTBGa	560	10
8	AlGaAs	TMGa(5/6)- TTBGa(1/6)	640	20
9	GaAs	TMGa	640	20
10	AlGaAs	TMGa	640	20
11	Nucleação - GaAs	TMGa	640	20

Tabela 4 – Descrição da amostra para caracterização SIMS.

### 3.1.3.1 Contaminação do oxigênio nos precursores

Para analisar a contaminação do oxigênio nos precursores, foram empregadas as camadas de  $\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ , isto porque a alta reatividade do alumínio forma fortes ligações com o carbono e o oxigênio (Stringfellow 1999). O alumínio atrai o oxigênio dos diferentes precursores, sendo que um nível do oxigênio na camada de AlGaAs alto significa que o precursor está mais contaminado com oxigênio. Na tabela 5 se descrevem as diferentes camadas com os resultados da medida SIMS que estão apresentadas na figura 22. Como referência na amostra temos as camadas 8 e 10 de  $\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ , a camada 10 foi crescida com TMGa e a camada 8 foi também crescida com o TMGa, porém foi acrescentada uma quantidade do TTBGa igual a uma quinta parte da quantidade do TMGa. Isto porque o TTBGa é um precursor novo que não é fabricado na escala industrial o que significa que os processos de destilação e purificação não são os ótimos e se espera um alto nível de contaminação do oxigênio por parte deste precursor.

Camada	8	10
Precursor do gálio	TMGa(5/6)- TTBGa(1/6)	TMGa
Temperatura [°C]	640	640
Razão As/III	20	20
Carbono [Atom/cm <sup>3</sup> ]	1.0E+18	1.1E+18
Oxigênio [Atom/cm <sup>3</sup> ]	8.5E+16	1.0E+16

Tabela 5 – Descrição e resultados das medidas SIMS das camadas 8 e 10.

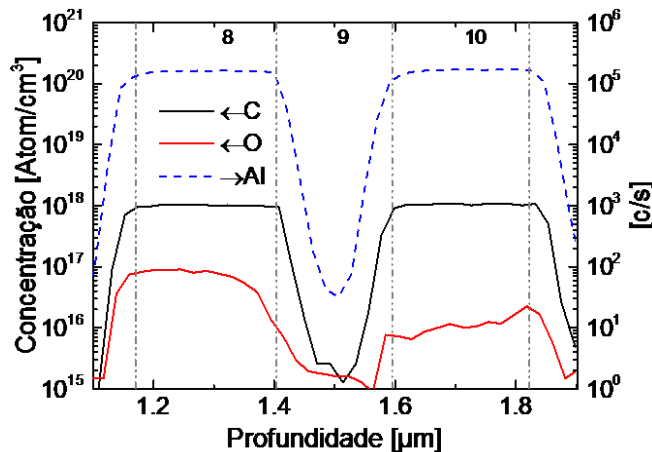


Figura 22 – Medidas SIMS das camadas 8 a 10 da amostra. As camadas 8 e 10 são as camadas de AlGaAs e a camada 9 é de GaAs.

Comparando as camadas 8 e 10 pode-se observar que o nível de contaminação do oxigênio na camada 8 crescida com TTBGa é muito alta. Levando em conta que só uma sexta parte do precursor do gálio é TTBGa, se observa um nível do oxigênio muito mais alto que para o TMGa.

### 3.1.3.2 Contaminação residual do carbono

A contaminação residual do carbono está diretamente correlacionada com o nível do nitrogênio no GaNAs, por isso não se espera um alto nível de contaminação nas camadas de GaAs com TMGa e TEGa, porém sendo a primeira vez que é usado o TTBGa, uma caracterização do nível do carbono nas camadas de GaAs foi desenvolvida com diferentes parâmetros de crescimento como a razão As/III e a temperatura de crescimento como se pode observar nas camadas 3, 5 e 7 da tabela 6, a medida SIMS está representada na figura 23.

Camada	3	5	7
Precursor do gálio	TTBGa	TTBGa	TTBGa
Temperatura [°C]	520	520	560
Razão As/III	5	10	10
Carbono [Atom/cm <sup>3</sup> ]	1.0E+15	2.0E+15	1.0E+15
Oxigênio [Atom/cm <sup>3</sup> ]	2.0E+15	2.3E+15	1.5E+15

Tabela 6 – Descrição e resultados das medidas SIMS das camadas 3, 5 e 7 da amostra.

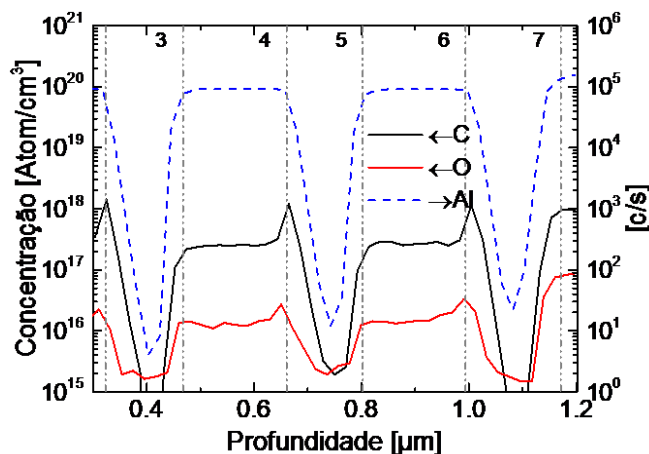


Figura 23 – Medidas SIMS das camadas 3 à 7 da amostra. As camadas 3, 5 e 7 são de GaAs e as camadas 4 e 6 são de AlGaAs.

Pode-se observar nas camadas 3 e 5 que foram crescidas a 520 °C com uma razão As/III de 5 e 10, respectivamente, que o nível do carbono e do oxigênio está abaixo do limite inferior de detecção do equipamento (Apêndice E – Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)) para o material medido com calibração de ( $<10^{16}$ ). O mesmo acontece com as camadas 5 e 7 que foram crescidas com uma razão As/III de 10 e temperatura de 520 e 560 °C, respectivamente. Assim, o TTBGa não contribui no aumento da contaminação residual do carbono nas camadas de GaAs, sendo que na camada 9, que foi crescida com TMGa e temperatura de 560 °C, não se observa o nível de contaminação do carbono e do oxigênio acima do limite inferior de detecção do equipamento.

### 3.2 GalnAs

Como foi descrito, a ideia do projeto é crescer o GaInNAs passo a passo. Nesta etapa do projeto, se desenvolveu o estudo do GaInAs a fim de entender a incorporação do índio no material, a morfologia e a rugosidade da superfície usando cada um dos dois precursores do índio (TMIn e TIPIn). Tudo isto foi testado com diferentes precursores do gálio (TMGa e o TEGa). A estrutura está mostrada na



figura 17. O número de 3 camadas de GaInAs foi selecionado porque é necessária uma camada na superfície para caracterizar morfológicamente o material, uma camada interna para obter a medida da PL, finalmente a terceira camada se incluiu na estrutura para caracterizar a composição do material usando XRD, sendo que com duas camadas é muito difícil obter uma medida adequada para simular. Estabeleceu-se que 3 camadas geram uma medida no XRD com picos bem definidos que servem e facilitam a simulação da estrutura que determina com maior precisão a espessura das camadas e sua composição.

Para todas as ligas de tipo  $A_xB_{1-x}C$  como o AlGaAs, GaInAs, e AlGaSb, onde a mistura ocorre no elemento do grupo III, a análise da composição do sólido em termos da composição do vapor é particularmente simples. O coeficiente de distribuição (*k-factor*) é definido como a razão entre a concentração de A e B no sólido (S) dividida por aquela na fase gasosa (GP).

$$k_A = \frac{\frac{x_{A,S}}{x_{B,S}}}{\frac{x_{A,GP}}{x_{B,GP}}} \quad 16$$

Onde

$$x_{A,GP} + x_{B,GP} = 1; \quad x_{A,S} + x_{B,S} = 1 \quad 17$$

Então

$$k_A = \frac{x_{A,S}}{1 - x_{A,S}} \frac{1 - x_{A,GP}}{x_{A,GP}} \quad 18$$

Com os valores da razão In/III na fase gasosa e a incorporação do índio na camada, é possível encontrar o *k-factor* ou coeficiente de distribuição para diferentes combinações de parâmetros de crescimento. Para estender os pontos avaliados, é natural incluir os valores em 0 e em 1 para a incorporação do índio quando a razão In/III possui esses valores. O comportamento para diferentes valores do *k-factor* pode-se observar na figura 24 que mostra o conteúdo do índio atingido no material em função da razão In/III na fase gasosa.

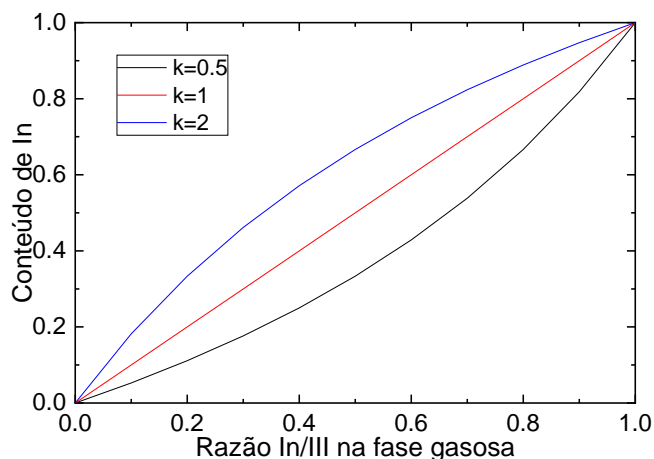


Figura 24 – Comportamento para diferentes coeficientes de distribuição entre a quantidade do material na fase gasosa e no sólido.

É possível ajustar a curva com um ponto só e fixar o valor do coeficiente de distribuição na figura 25. Somente um ponto se observa nas amostras de GaInAs crescidas com TIPIn, TEGa e TBAs a 520 °C e uma razão As/III de 5. Naturalmente podemos incluir o ponto (0,0) e o ponto (1,1). Com uma razão In/III de 0 (III=Ga+In) o material é puramente GaAs e com uma razão In/III de 1 o material é puramente InAs. Fitando a curva com as equações anteriores se encontra que o coeficiente de distribuição é 0.45 para esta série de amostras. No resultado se observa que aumentando a razão In/III na fase gasosa, o conteúdo do índio no material crescido aumenta também. Porém, não é um comportamento linear e nem todo índio é incorporado no material, isto quando a razão In/III na fase gasosa é 0.5, nem sempre o conteúdo do índio no material crescido vai ser 0.5.

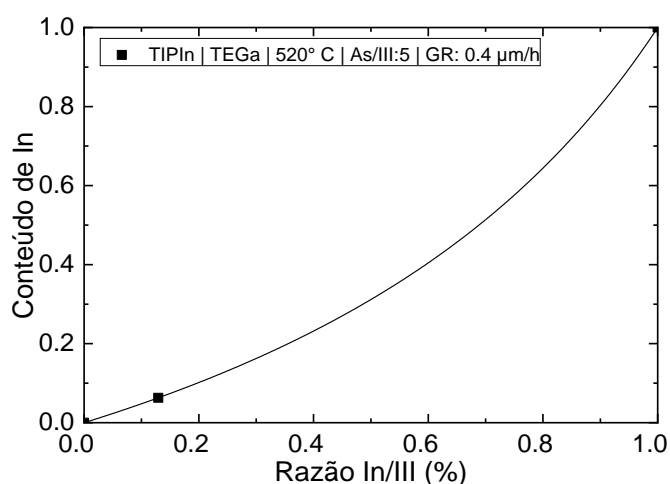


Figura 25 – Conteúdo do índio no sólido em função da razão In/III para o material crescido com TIPIn, TEGa e TBAs a 520 °C e uma razão As/III de 5. É mostrada a curva fitada do coeficiente de distribuição e foi encontrado um valor de 0.45 para estas amostras. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto. O gráfico está plotado em escala completa.

### 3.2.1 Comparação entre os diferentes coeficientes de distribuição

Caracterizado o GaInAs com as diferentes condições de crescimento, é possível comparar os diferentes coeficientes de distribuição para cada série de experimentos. Uma síntese dos valores encontrados se mostra na figura 26. O primeiro efeito é muito claro, se pode observar em todos os casos que aumentando a temperatura, diminui a incorporação do índio no material, isto possivelmente porque a desorção do índio aumenta a altas temperaturas. Assim, o coeficiente de distribuição do índio foi encontrado para ser dependente nas temperaturas testadas nesta pesquisa, ao contrário do que foi reportado em faixas de temperaturas maiores próximas a 760 °C (Stringfellow 1999). O menor valor de 1 para o coeficiente de distribuição é devido ao menor coeficiente de difusão dos precursores do índio em comparação com os do gálio. Há também a influência da temperatura que é devido ao fato que com maiores temperaturas de crescimento, aumenta-se a volatilidade do índio, relativo ao gálio, podendo resultar na evaporação do índio da superfície. Dessa forma leva-se a um coeficiente de distribuição do índio reduzido (Turco e Massies 1987). Isso pode levar a uma dependência da composição na temperatura e na desorientação do substrato para crescimento em altas temperaturas (Hiramoto et al. 1994).

Com relação à razão As/III, o efeito não é muito grande, as diferenças entre uma razão de 10 e 5 são mínimas e não é possível nesta faixa de valores estabelecer o comportamento ou influência desse parâmetro de crescimento. Porém para nossos experimentos que continuam nessa faixa de valores, podemos estabelecer que ela não tem uma grande influência na incorporação do índio. Em relação aos precursores, o índio é incorporado mais eficientemente quando se usa o TMIIn no lugar do TIPIIn. Usando TEGa se consegue uma incorporação do índio maior que usando o TMGa (Caneau et al. 1993). Se observa que o TIPIIn tem um coeficiente de distribuição menor que o TMIIn. Essa baixa incorporação do índio no material quando o TIPIIn é usado como precursor, pode ser causada pela baixa eficiência de crescimento, devida a reações parasitárias (Chen et al. 1993). Porém, o objetivo final do projeto é incorporar 8% do índio no GaInNAs, fornecendo um gap em torno de 1 eV. Este valor é facilmente atingido no nosso sistema ainda que o coeficiente de incorporação do TIPIIn seja menor que o do TMIIn.

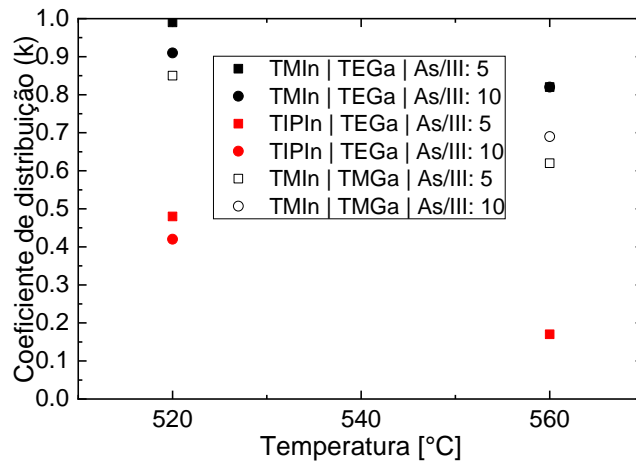


Figura 26 – Coeficientes de distribuições para as amostras de GaInAs.

### 3.2.2 Rugosidade e morfologia da superfície

Se observa nas amostras de GaInAs crescidas com TMIn e com TIPIIn, que a rugosidade é muito boa levando em conta os mesmos critérios usados anteriormente para o GaAs (

Apêndice C – Microscopia de força atômica (AFM)). Rugosidade menor de 1 nm sendo possível observar os terraços na superfície sem defeitos. Todas as amostras mantêm uma rugosidade menor que 1 nm; mesmo a amostra com TMGa, crescida a 560 °C com uma concentração do índio de 9.7 % que é nossa amostra com maior quantidade do índio. Como o parâmetro de rede do InAs é maior que o do GaAs com quase 0.4 Å, o  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  com uma concentração de 9.7 % do índio, não terá um parâmetro de rede muito diferente que o GaAs, além de ter camadas de só 10 nm de GaInAs. Tudo isso gera uma tensão pouco significativa para afetar a morfologia e a rugosidade da superfície. Com isto torna-se possível crescer amostras com as concentrações do índio necessárias neste trabalho.

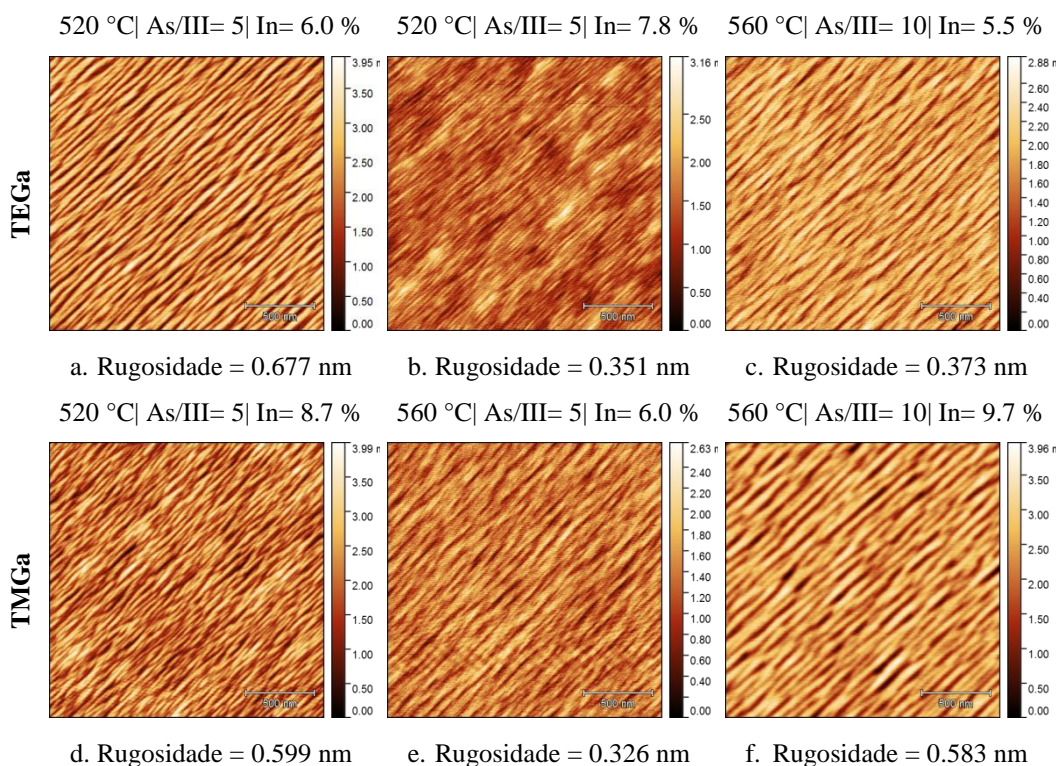


Figura 27 - Rugosidade das amostras de GaInAs crescidas com TMIn.

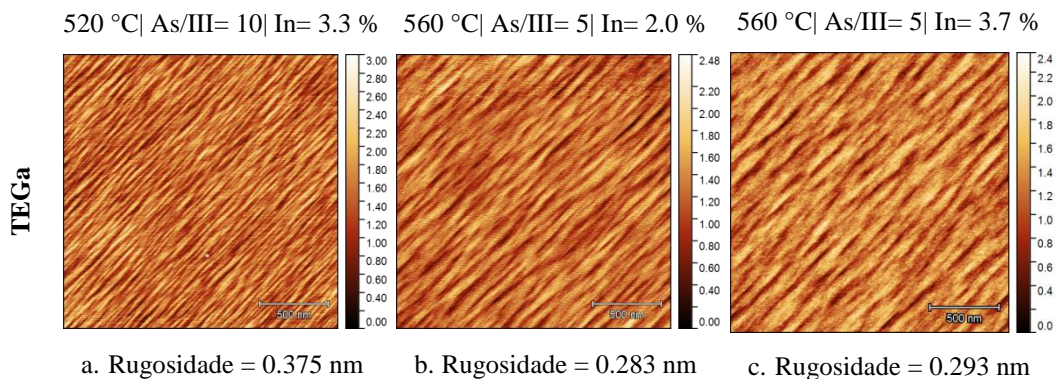


Figura 28 – Rugosidade das amostras de GaInAs crescidas com TIPIn.

Com todas as combinações de precursores, diferentes conteúdos do índio, temperaturas de crescimento e razões As/III, podem ser obtidas boas superfícies com rugosidades baixas (menores que 1 nm). Isto nos permite continuar trabalhando com os dois precursores do índio com as diferentes condições de crescimento sem ter problemas na superfície. Assim se continuou examinando a incorporação do oxigênio e do carbono.

### 3.2.3 Contaminação residual do oxigênio e do carbono

Para estudar a contaminação residual do oxigênio e carbono provocada pelo precursor nas camadas crescidas de GaInAs, uma amostra com duas camadas de AlGaAs e duas camadas de GaInAs com barreiras de GaAs foi crescida (tabela 7). Foi necessário um estudo da contaminação do oxigênio provocada pelo precursor. Para isto foram empregadas as camadas de AlGaAs (tabela 8), a camada 8 puramente AlGaAs e a camada 6 de AlGaAs, acrescida de um pouco de TIPIn com uma razão In/III de 2 %, para comparar o nível da contaminação do oxigênio quando se usa TIPIn e TMGa. A comparação é feita assim, pois o TMGa é um precursor muito usado e fabricado em escala industrial, com muitos processos de limpeza que garantem um baixo nível de contaminação do oxigênio.

Camada	Material	Precursor do gálio	Precursor do índio	Temperatura [°C]	Razão As/III
1	Cap - GaAs	TEGa	-	520	5
2	GaInAs	TEGa	TIPIn	520	5
3	GaAs	TEGa	-	520	10
4	GaInAs	TEGa	TMIn	520	5
5	GaAs	TEGa	-	520	5

<b>6</b>	AlGaAs	TMGa	TIPIn	640	20
<b>7</b>	GaAs	TMGa	-	640	20
<b>8</b>	AlGaAs	TMGa	-	640	20
<b>9</b>	Nucleação - GaAs	TMGa	-	640	20

Tabela 7 – Descrição da amostra para caracterização SIMS.

As duas camadas de GaInAs descritas na tabela 9 foram crescidas para comparar o nível de contaminação residual do carbono usando TMIn e TIPIn.

### 3.2.3.1 Contaminação do oxigênio no TIPIn

O experimento consistiu em comparar o nível do oxigênio incorporado na camada 8 de AlGaAs com o da camada 6 de AlGaAs com um pouco do índio fornecido pelo TIPIn, precursor de interesse para este estudo. Pode-se observar na figura 29 que o nível do oxigênio é comparável na camada 8 com o resultado obtido para o mesmo estudo no GaAs, um pouco maior na imagem mas isso é um efeito de alguns resíduos do índio na medida SIMS das camadas anteriores. Na camada 6 se pode verificar o alto nível de contaminação do oxigênio fornecido pelo TIPIn, mais de 3 ordens de grandeza maior que o registrado na camada 8, como acontece com o TTBGa. O TIPIn é um precursor que ainda não é muito utilizado como fonte do índio, por isso é que sua fabricação industrial em maior escala ainda não está implementada, o que gera um precursor que ainda não está totalmente purificado.

<b>Camada</b>	<b>6</b>	<b>8</b>
<b>Precursor do alumínio</b>	TMAI	TMAI
<b>Precursor do gálio</b>	TMGa	TMGa
<b>Precursor do índio</b>	TIPIn	-
<b>Temperatura [°C]</b>	640	640
<b>Razão As/III</b>	20	20
<b>Razão In/III [%]</b>	2.00	
<b>Carbono [Atom/cm<sup>3</sup>]</b>	1.4E+18	8.9E+17
<b>Oxigênio [Atom/cm<sup>3</sup>]</b>	6.9E+19	1.7E+16
<b>Alumínio [cont/seg]</b>	85775.0	87270.0
<b>Índio [cont/seg]</b>	142.2	2.4

Tabela 8 – Descrição e resultados das medidas SIMS das camadas 6 e 8 da amostra.

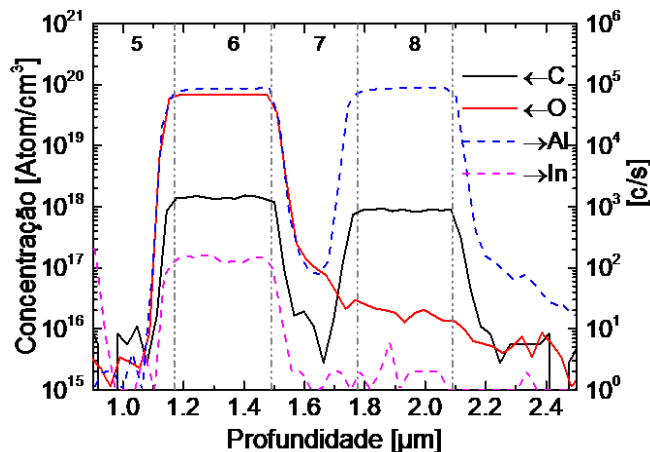


Figura 29 – Medidas SIMS das camadas 5 a 8 da amostra.

### 3.2.3.2

#### Contaminação residual do carbono e incorporação do oxigênio no GaInAs

As duas camadas de GaInAs descritas na tabela 9 foram crescidas com diferentes precursores de índio sob as mesmas condições de crescimento, como a mesma temperatura, a mesma razão As/III e tentando atingir a mesma concentração do índio nas duas camadas, por isso a diferença na razão In/III nas camadas, lembrando que o TIPIn se incorpora menos que o TMIn, conforme o visto nesse capítulo.

Observar-se na medida SIMS, mostrada na figura 30, que o nível do carbono nas duas camadas está abaixo do limite inferior de detecção do equipamento (Apêndice E – Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)) para o material medido e a sua calibração ( $<10^{16}$ ). Assim, como o nível do oxigênio. Isto significa que sendo o TIPIn um precursor contaminado com oxigênio, quando o material é crescido, o nível de contaminação não é muito alto para incorporar uma grande quantidade do oxigênio nas camadas de GaInAs crescidas. Com relação ao TMIn, o nível de contaminação do oxigênio atingido é baixo, como se esperava desse precursor convencional.

Camada	2	4
Precursor do alumínio	-	-
Precursor do gálio	TEGa	TEGa
Precursor do índio	TIPIn	TMIn
Temperatura [°C]	520	520
Razão As/III	5	5
Razão In/III [%]	7.5	2.95
Carbono [Atom/cm <sup>3</sup> ]	3.8E+15	5.5E+15



Oxigênio [Atom/cm <sup>3</sup> ]	3.5E+15	2.3E+15
Alumínio [cont/seg]	2.0	2.9
Índio [cont/seg]	658.2	666.6

Tabela 9 – Descrição e resultados das medidas SIMS das camadas 2 e 4 da amostra.

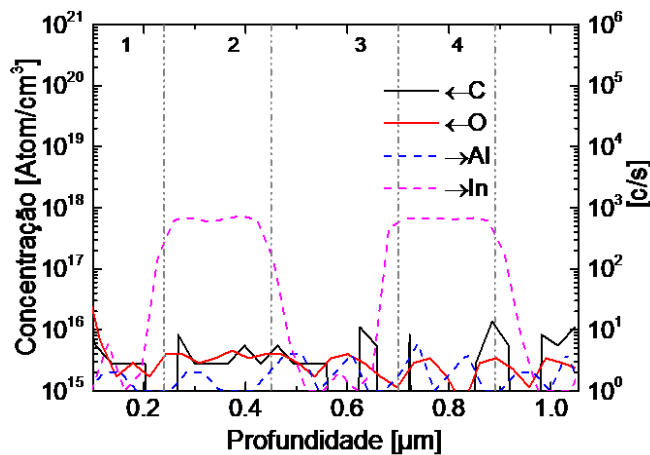


Figura 30 – Medidas SIMS das camadas 1 a 4 da amostra.

### 3.3 GaNAs

Nesta sessão se estuda o GaNAs para entender os efeitos de incluir o nitrogênio no GaAs para depois com o conhecimento adquirido anteriormente sobre o GaInAs poder crescer e entender melhor o crescimento de GaInNAs. Assim, nesta sessão se procura entender como se incorpora o nitrogênio e sua dependência com os diferentes parâmetros de crescimento como a razão N/As, a razão As/III, a temperatura de crescimento, a taxa de crescimento e a influência dos diferentes precursores do gálio e nitrogênio. Além disso, se estuda a rugosidade da superfície da amostra junto com sua morfologia e a fotoluminescência. Finalmente, se estuda a contaminação residual do carbono no GaNAs e como é influenciado pelos diferentes parâmetros de crescimento e os diferentes precursores.

Para desenvolver o estudo do GaNAs foram crescidas amostras com 3 camadas de GaNAs de 10 nm com camadas intermediárias de GaAs como se mostra na estrutura da amostra na figura 17. A escolha desse desenho na estrutura é o mesmo que foi explicado anteriormente para as amostras de GaInAs.

#### 3.3.1 Teoria de *band anticrossing*

Como foi descrito anteriormente, o *gap* do GaAs diminui drasticamente quando o nitrogênio é incluído na liga (Janotti et al. 2004). Isto devido à alta eletronegatividade do nitrogênio, fazendo que o *gap* do material possa atingir 1 eV com um pequeno conteúdo do nitrogênio na liga (quase 3%) (Weyers et al. 1992). Para entender este comportamento e poder estimar o *gap* do GaNAs é muito importante ter em mente a divisão da banda de condução em duas sub-bandas e um comportamento característico de “*band anticrossing*” (BAC) descrito por Wu (Wu et al. 2002). No modelo BAC, a reestruturação da banda de condução é resultado de uma interação anticruzamento entre estados altamente localizados dos átomos do nitrogênio substitucionais e os estados estendidos da matriz semicondutora do material hospedeiro (GaAs). As sub-bandas recém-formadas, denominadas  $E^+$  e  $E^-$ , possuem relações de dispersão dadas por (19) e esse fenômeno é observado na figura 31.

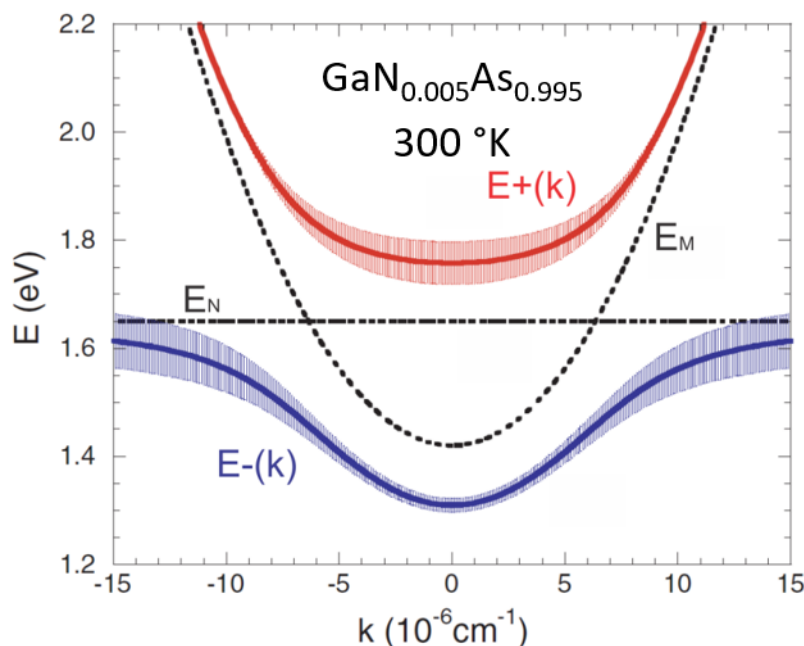


Figura 31 – Reestruturação da banda de condução de acordo com o modelo BAC para  $\text{GaN}_{0.005}\text{As}_{0.995}$  (Wu et al. 2002).

Para calcular a energia da banda de condução no Ga(In)NAs em função da concentração do nitrogênio e do índio é utilizada a equação (19) (Lackner 2006; Klar et al. 2001; Kudrawiec 2007), a qual é baseada na demonstração anticruzamento da banda para a teoria de GaInNAs (Shan et al. 1999).

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left( E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4C_{MN}^2 * X} \right) \quad 19$$

As equações para  $E_M$ ,  $E_N$  e  $C_{MN}$  e algumas constantes foram tiradas do trabalho de Lindsay (Lindsay e O'Reilly 1999) e das obras de Vurgaftman (Vurgaftman e Meyer 2003) quando  $x$  e  $y$  indicam a porcentagem nitrogênio e do índio no material respectivamente,  $y = 0$  para este caso.

$$E_M(x, y) = E_0(y) - \alpha x \quad 20$$

$$E_N(x) = E_N^0 - \gamma x \quad 21$$

$$C_{MN}(x) = -\beta \quad 22$$

Onde  $E_0(y)$  denota energia da borda da banda de condução de  $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$  e  $E_N^0 = 1.650$  eV (Vurgaftman e Meyer 2003) é a energia ressonante isolada do defeito. Os valores para  $\alpha$ ,  $\gamma$  (Lindsay e O'Reilly 1999) e  $\beta$  (Vurgaftman e Meyer 2003) são encontrados comparando a teoria ao experimento e estão descritos na Tabela 10. A teoria e os valores valem para  $x < 0.1$ .

	$\alpha$	$\gamma$	$\beta$	$E_N^0$
<b>Valor [eV]</b>	<b>1.55*</b>	<b>2.520*</b>	<b>2.7**</b>	<b>1.650**</b>
* (Lindsay e O'Reilly 1999)				
** (Vurgaftman e Meyer 2003)				

Tabela 10 – Parâmetros do modelo Anticrossing para  $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$  (Vurgaftman e Meyer 2003).

E do (Kudrawiec 2007)

$$E_M = E_{gap}^{GaInAs} = 0.36 + 0.63 * (1 - Y) + 0.43 * (1 - Y)^2 \quad 23$$

$$E_N = 1.65 * (1 - Y) + 1.44 * Y - 0.38 * Y * (1 - Y) \quad 24$$

$$C_{MN} = 2.7 * (1 - Y) + 2.0 * Y - 3.5 * Y * (1 - Y) \quad 25$$

No entanto, o modelo é ajustado para o GaNAs por (Shao et al. 2008; Vurgaftman e Meyer 2003) para:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left( E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4C_{MN}^2 * X} \right) \quad 26$$

Onde  $E_M$  denota a energia da borda da banda de condução de GaAs,  $E_N$  é a energia ressonante do defeito isolado ou também chamado de posição do nível de impureza isoeletrônica do nitrogênio naquele semiconductor,  $V$  é o potencial de interação entre as duas bandas e  $x$  é o conteúdo do nitrogênio. Em outras palavras, este é um modelo simples de dois níveis de energia interagindo, um na energia  $E_M$  associado aos estados de borda da banda de condução estendida da matriz  $\text{Ga(In)As}$ ,

e o outro na energia  $E_N$  associado aos estados localizados da impureza do nitrogênio, com os dois estados ligados por um elemento matricial  $C_{MN}$  descrevendo a interação entre eles. A teoria e os valores são válidos para  $x < 0,1$  e se encontram na tabela 11.

	$E_N$	$E_M$	$C_{MN}$
Valor [eV]	1,65*	1,42**	2,7***
*(Shao et al. 2008; Vurgaftman e Meyer 2003)			
** (Vurgaftman et al. 2001)			
*** (Kudrawiec 2007)			

Tabela 11 – Parâmetros do modelo *Anticrossing* para  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  (Vurgaftman e Meyer 2003; Shao et al. 2008; Vurgaftman et al. 2001).

A dependência da energia da banda de condução em função do conteúdo do nitrogênio é plotada na figura 32.

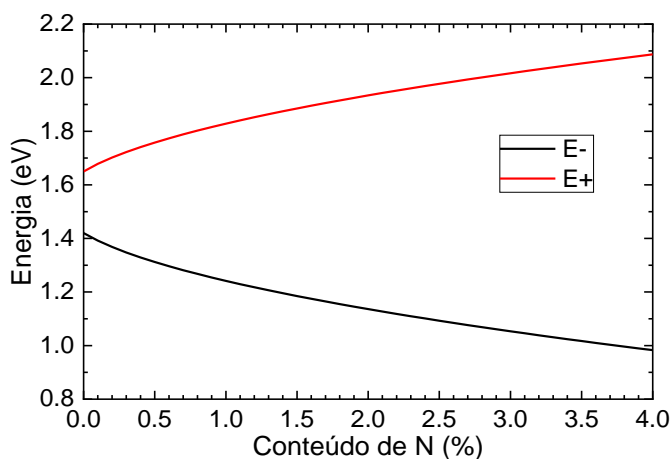


Figura 32 – Energia de banda de condução para  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  em função do conteúdo do nitrogênio no material para  $T = 300$  K.

### 3.3.2

#### Influência da temperatura e do precursor do nitrogênio

A partir da literatura sabe-se que o conteúdo do nitrogênio no material metastável  $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$  é altamente sensível à razão da fase gasosa do grupo V e à temperatura de crescimento (Gao et al. 2004; Pulzara-Mora et al. 2005; Toivonen et al. 2000; Volz et al. 2009; Sentosa et al. 2004). Assim, na figura 33 o conteúdo do nitrogênio é representado em função da razão da fase gasosa N/As para diferentes precursores do nitrogênio e temperaturas de crescimento, permitindo nesta pesquisa fitar linhas guias com um ponto experimental só e incluindo o ponto (0, 0), sabendo da alta linearidade na relação entre a razão N/As e o conteúdo do

nitrogênio, isto será observado para alguns resultados nesse documento. As linhas da trama servem apenas como guias para os olhos, apesar que o conteúdo do nitrogênio depende linearmente da razão N/As dentro do intervalo investigado. Isso permite um controle preciso da composição sólida com o ajuste da relação de fase gasosa do grupo V. No entanto, deve ser mencionado que aproximadamente apenas 1% do nitrogênio é incorporado no cristal para uma razão de fase gasosa de 1, indicando uma perda de 98% dos átomos do nitrogênio disponíveis. Essa baixa eficiência de incorporação é causada pela natureza metaestável desse sistema de materiais e relatada várias vezes na literatura (Kurtz et al. 2002; Sentosa et al. 2004).

Para materiais metaestáveis, espera-se que a temperatura cause um impacto significativo na incorporação do nitrogênio. A figura 33 mostra o conteúdo do nitrogênio como função da razão N/As para diferentes precursores do nitrogênio para temperaturas de crescimento de 520 °C e 560 °C. Com o aumento da temperatura, a incorporação do nitrogênio diminui significativamente. Esta tendência foi observada várias vezes na literatura (Buyanova et al. 1999). Pode-se pensar que a temperatura elevada levaria a uma maior solubilidade do nitrogênio, no entanto, o efeito é apenas na faixa de  $10^{14}$  N/cm<sup>3</sup> nas temperaturas de crescimento aplicadas (Ho e Stringfellow 1997). Assim, outros mecanismos dominam a incorporação do nitrogênio. Muito provavelmente, um aumento na desorção reativa de espécies-N também aumenta a desorção do nitrogênio. Isso causa uma diminuição na incorporação do nitrogênio no material. Para este caso, quando a temperatura aumenta de 520 °C para 560 °C, a incorporação do nitrogênio diminui pela metade. O efeito da temperatura deste trabalho se encaixa com o relatado na literatura (Gao et al. 2004; Pulzara-Mora et al. 2005; Toivonen et al. 2000; Volz et al. 2009), este efeito é observado usando qualquer dos dois precursores do nitrogênio.

O terceiro efeito é a influência do precursor do nitrogênio no conteúdo do nitrogênio. No gráfico, o TBHy (figuras negras) apresenta uma melhor incorporação do nitrogênio do que o UDMHy (figuras vermelhas) numa proporção de 4 para 1 para ambas as temperaturas, isto pode ser explicado porque o TBHy começa a se decompor em temperaturas mais baixas que o UDMHy (200 °C e 350 °C). Além disso, ambas as moléculas racham no N-N, liberando um radical NH<sub>2</sub>. No entanto, um radical dimetilamina (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N e terc-butil-butilamina (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNH são obtidos a partir de UDMHy e TBHy, respectivamente. A dimetilamina é difícil

de continuar em decomposição nas temperaturas de crescimento deste trabalho, entretanto, a terc-butilamina pode se decompor por meio de uma reação de eliminação de hidreto de  $\beta$  a 500 °C (Volz et al. 2009), resultando em iso-buteno e em um segundo radical  $\text{NH}_2$  que pode ser uma fonte adicional do nitrogênio. Assim, nesses experimentos, TBHy fornece dois átomos do nitrogênio, ao contrário de UDMHy, que fornece apenas um.

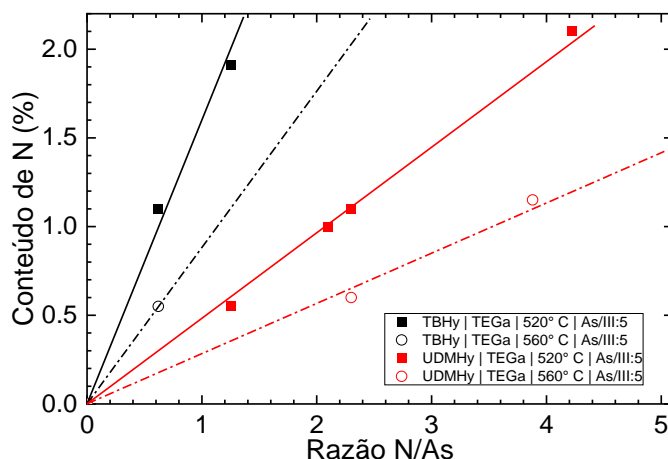


Figura 33 – Influência da temperatura no conteúdo da composição do nitrogênio em GaNAs para o UDMHy e o TBHy como precursores do nitrogênio. Todas as amostras foram cultivadas com TEGa e TBA como precursores do gálio e arsênio respectivamente, relação As/III de 5 e taxa de crescimento de 1.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ . As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

### 3.3.3 Influência da taxa de crescimento

Outro parâmetro estudado foi a taxa de crescimento. Na figura 34, o conteúdo do nitrogênio *versus* a razão fase gasosa N/As para diferentes taxas de crescimento são representadas graficamente. Neste trabalho, a influência da taxa de crescimento na incorporação do nitrogênio é observada. Quando a taxa de crescimento aumenta de 0.2  $\mu\text{m}/\text{h}$  para 1.0  $\mu\text{m}/\text{h}$ , a incorporação do nitrogênio aumenta em uma razão de 4 para 1, no entanto, quando se aumenta a taxa de crescimento de 1.0  $\mu\text{m}/\text{h}$  para 2.0  $\mu\text{m}/\text{h}$  não é observada uma grande influência na incorporação do nitrogênio. Isto só pode indicar que dois mecanismos de perda do nitrogênio podem estar presentes, um rápido e outro lento; portanto, o coeficiente de adesão pode ser diferente no terraço (a borda da camada) e nas etapas na superfície de crescimento, tendo assim dois processos de dessorção diferentes. O lento pode começar a influenciar a

incorporação do nitrogênio a baixas taxas de crescimento e isso pode explicar a influência da taxa de crescimento em diferentes regimes de taxa de crescimento. No entanto, espera-se que, aumentando a taxa de crescimento, mais átomos cheguem rapidamente na superfície, diminuindo o tempo para a dessorção do nitrogênio. Em outros trabalhos é relatada a ausência de influência da taxa de crescimento na incorporação do nitrogênio para ambos os precursores do nitrogênio a uma temperatura de crescimento de 525 °C (Volz et al. 2009), mas esses dados podem indicar um comportamento semelhante ao deste trabalho pois a diferença na incorporação não é muito grande e é interpretada como se não tivesse influência nenhuma.

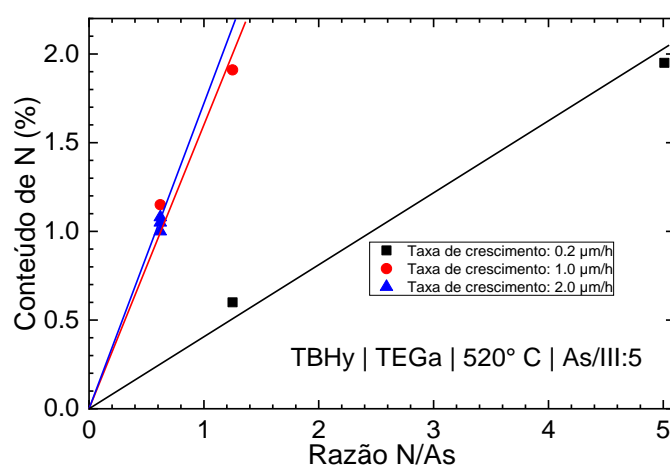


Figura 34 – Influência da taxa de crescimento no conteúdo do nitrogênio em GaNAs. Todas as amostras foram crescidas com TBHy, TEGa e TBAs como precursores do nitrogênio, gálio e arsênio, respectivamente, temperatura de 520 °C e razão As/III de 5. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

### 3.3.4 Rugosidade e morfologia da superfície

Com relação à rugosidade das amostras de GaNAs, se pode observar que as amostras crescidas com TTBGa como precursor do gálio apresentam uma rugosidade maior (Figura 35), isto foi descrito anteriormente e explicado que isso ocorre em função da baixa taxa de crescimento do TTBGa em nosso sistema. Porém, observa-se que a rugosidade aumenta com a quantidade do nitrogênio no material. Com pequenas quantidades do nitrogênio no material é muito difícil ter uma distribuição homogênea na camada, e sendo o nitrogênio um átomo muito pequeno, isto gera pequenos e localizados defeitos na camada que aumentam com

a quantidade do nitrogênio no material, revelando um aumento da rugosidade na superfície. Se pode lembrar que acrescentando pequenas quantidades do nitrogênio no GaAs o *gap* do material decresce drasticamente, porém, o parâmetro de rede também, sendo assim crescendo GaNAs, teremos as camadas intercaladas de GaAs e GaNAs de nossa estrutura descasadas, sendo que com uma maior quantidade do nitrogênio nas camadas de GaNAs, teremos uma diferença maior dos parâmetros de rede dos materiais. No entanto, isto não é uma razão para afirmar que seja a causa da alta rugosidade, pois este efeito não foi observado no GaInAs que apresenta o mesmo inconveniente de ser um material não casado com o GaAs.

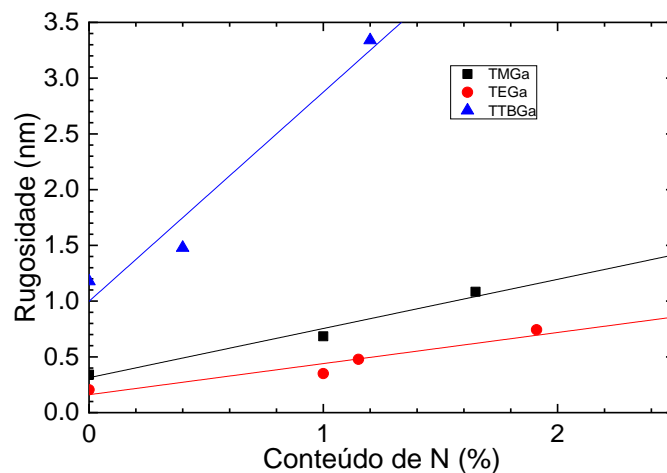


Figura 35 – Influência da composição do nitrogênio na rugosidade das amostras para os diferentes precursores do gálio. As amostras foram crescidas com o TBHy e o TBAs como precursores do nitrogênio e arsênio. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.



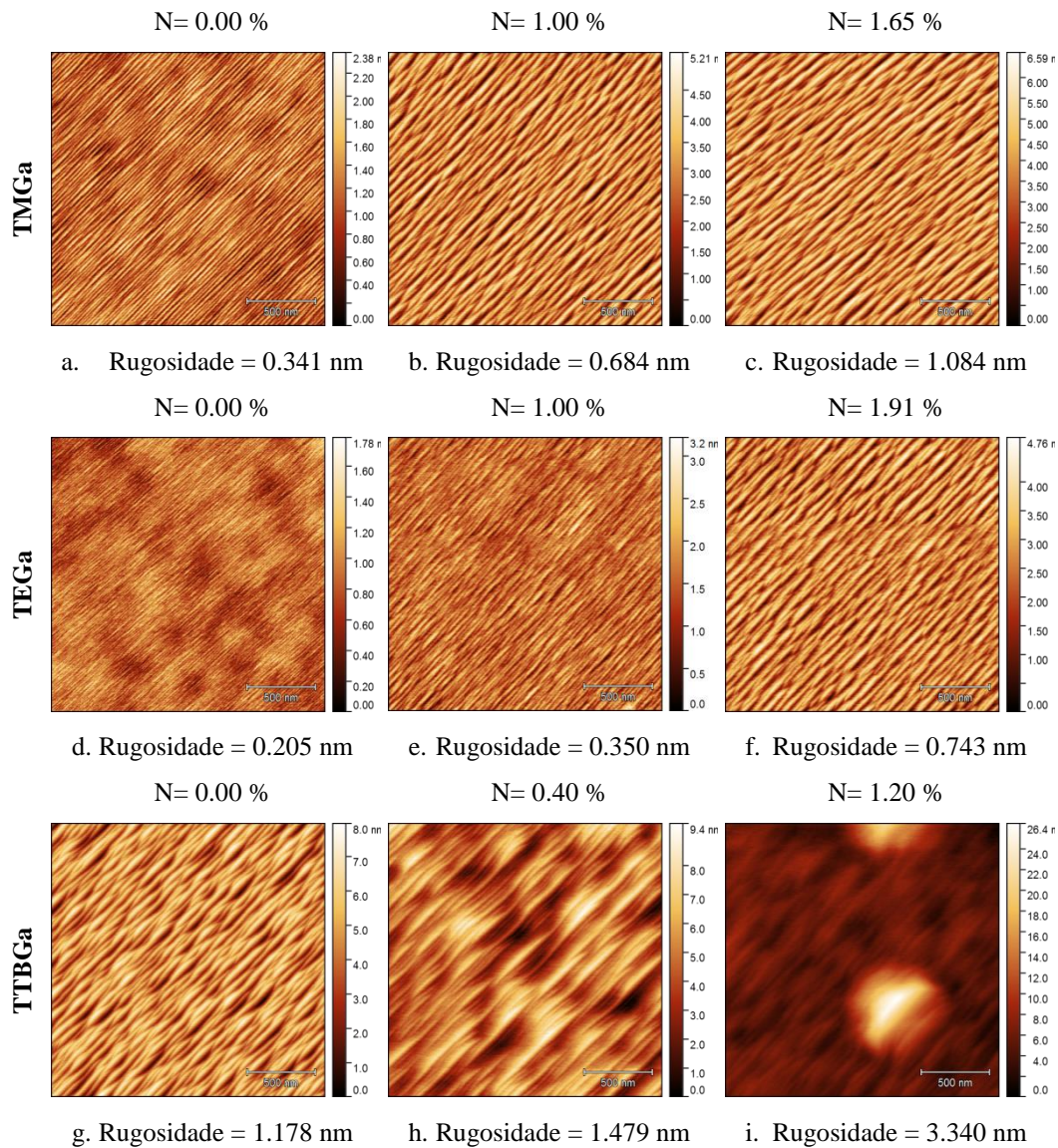


Figura 36 - Rugosidade das amostras de GaNAs.

### 3.3.5 Contaminação residual do carbono

Como foi descrito na introdução, a finalidade de diminuir a contaminação residual do carbono pode ser atingida usando precursores diferentes ao grupo de metilos (TMGa, TMIIn). Se sabe que o nitrogênio atrai os átomos do carbono para se incorporar na estrutura, sendo assim para comparar a influência dos precursores

na incorporação do carbono foram crescidas camadas de GaNAs com a mesma quantidade do nitrogênio para fazer comparações entre os precursores e outros parâmetros de crescimento. Na primeira etapa foram crescidas amostras com camadas de GaNAs e barreiras de GaAs para comparar o nível do carbono em cada camada e analisar a influência dos diferentes precursores e parâmetros de crescimento.

Na figura 37 se mostra a medida SIMS para duas camadas de GaNAs crescidas com as mesmas condições e conteúdo similar do nitrogênio usando UDMHy, Na camada 2 se usou TMGa como precursor do gálio e na camada 4 se usou TEGa. O resultado é muito claro ao comparar o nível do carbono das duas camadas, quando se cresce o material com TMGa o nível do carbono é quase duas ordens de magnitude maior que no material crescido com TEGa. Isto comprova a teoria que o carbono incorporado no material é fornecido pelos precursores do grupo metil.

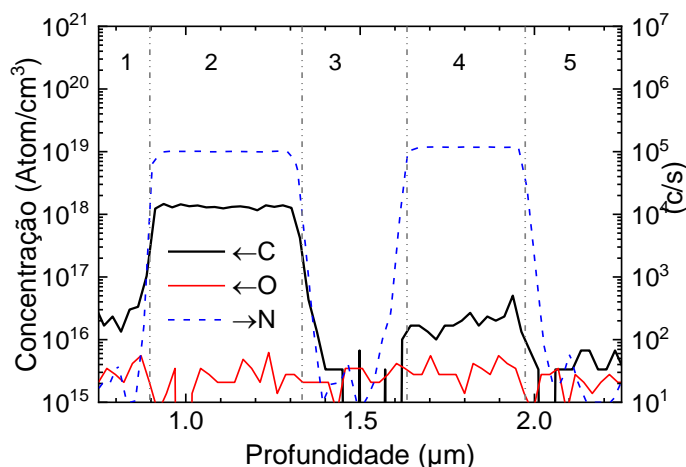


Figura 37 – Medidas SIMS para camadas de GaNAs com barreiras de GaAs.

Na figura 38 se mostra a medida SIMS para uma estrutura similar à desenvolvida no experimento anterior, porém neste caso os precursores do gálio foram TTBGa para a camada 2 e TEGa para a camada 4. Se pode ver na medida que o nível do carbono com o material crescido com TTBGa é maior que quando se cresce com TEGa, mas se esperava uma incorporação menor do carbono pelo fato do precursor ser mais complexo, sendo que os radicais são maiores e, portanto, mais difíceis de se incorporarem no material que os do grupo etilo.

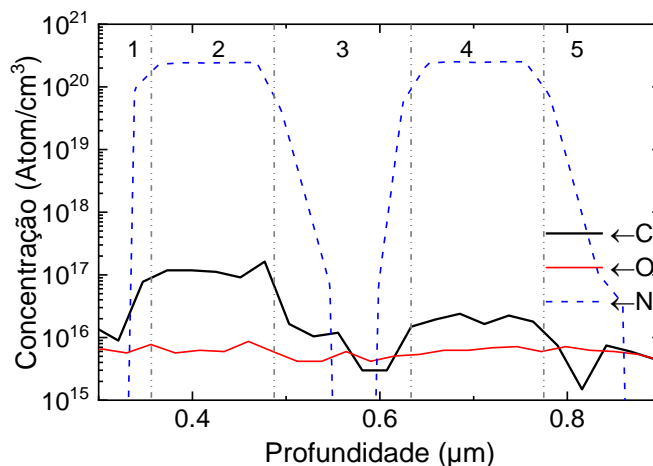


Figura 38 – Medidas SIMS para camadas de GaNAs com barreiras de GaAs.

Deve-se lembrar que os materiais crescidos neste projeto com TTBGa estão limitados na taxa de crescimento pela baixa pressão de vapor do precursor. Assim, para ter um entendimento melhor do nível de incorporação do carbono no material, se cresceu mais uma amostra de camadas de GaNAs e barreiras de GaAs, as duas camadas de GaNAs foram crescidas com TEGa e similares condições de crescimento, mas só foi mudada a taxa de crescimento no material de 1.5  $\mu\text{m}/\text{h}$  na camada 4 para 0.2  $\mu\text{m}/\text{h}$  na camada 2. A medida SIMS se encontra na figura 39. Pode-se observar que crescer o material com uma taxa de crescimento de 0.2  $\mu\text{m}/\text{h}$  gera um nível mais alto do carbono no material que quando é crescida a 1.5  $\mu\text{m}/\text{h}$  e isso pode explicar o fato de ter um nível de incorporação do carbono mais alto nas amostras crescidas com TTBGa como precursor do gálio. Em função dessa limitação, foi decidido não continuar usando o precursor do TTBGa neste projeto.

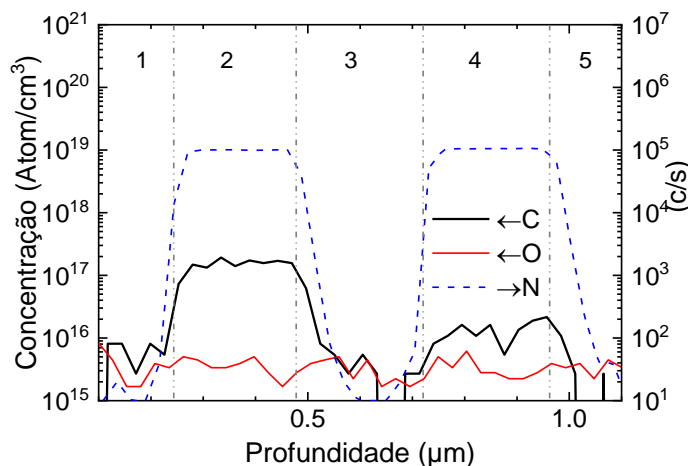


Figura 39 – Medidas SIMS para camadas de GaNAs com barreiras de GaAs.

Na figura 40 estão os valores obtidos da concentração do carbono para amostras de GaNAs crescidas com diferentes parâmetros e precursores. Em cada coluna na imagem estão dois valores, as camadas são crescidas com os mesmos parâmetros e só é trocado um parâmetro o qual está indicado na direita de cada ponto do gráfico, isto com a finalidade de fazer uma análise mais fácil e entender melhor a influência de cada parâmetro e precursor.

Na primeira e segunda colunas podemos verificar a influência do precursor do gálio. Eles estão representados por pontos para TEGa e TMGa, conforme detalhado previamente. A nova comparação serve para observar que o comportamento é o mesmo se o GaNAs é crescido com TBHy ou UDMHy como precursores do nitrogênio. Nos dois casos o nível de carbono é maior quando o TMGa é usado como precursor do gálio. Comparando as duas primeiras colunas se pode notar que usando TBHy como precursor do nitrogênio, o valor de conteúdo de carbono é menor que usando UDMHy.

Na terceira coluna se representa a influência da taxa de crescimento. Conforme analisado previamente, o valor é maior quando se cresce a camada com baixas taxas de crescimento.

Na quarta coluna se observa que aumentando a razão As/III para 10 a concentração do carbono diminui um pouco se comparada com uma razão As/III de 5. O aumento da razão As/III pode gerar um excedente nos átomos de hidrogênio que ao se enlaçar com o carbono evita que seja incorporado no material.

Na quinta coluna se compara o nível de carbono atingido em camadas de 1 e 2 % do nitrogênio. É claro que o nível de carbono aumenta muito com a concentração do nitrogênio, isto porque o nitrogênio atrai os átomos de carbono e a ligação entre eles é muito forte. Assim para maiores níveis do nitrogênio serão obtidos maiores níveis de carbono. Isto é muito importante, pois se demonstra com este experimento a hipótese inicial, que o carbono se incorpora com ajuda do nitrogênio.

O teste final foi feito para comparar a incorporação do carbono para diferentes temperaturas de crescimento, sendo que a camada crescida a uma temperatura de 560 °C tem um nível de carbono mais alto que a camada crescida a 520 °C. Isto pode ocorrer pelo fato que para maiores temperaturas se espera uma maior decomposição do precursor, gerando mais radicais que contém carbono.

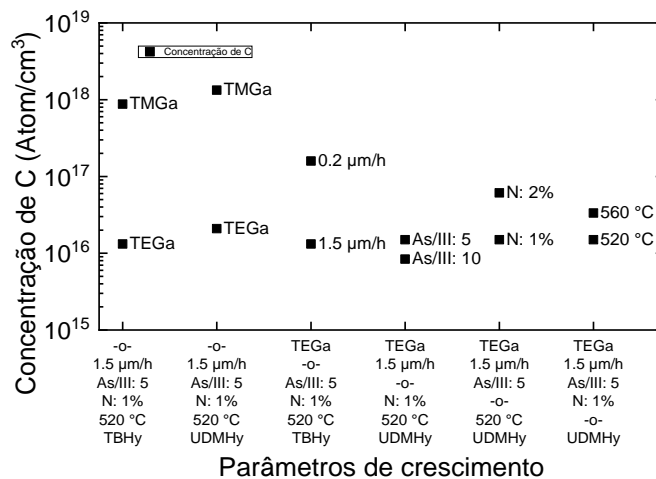


Figura 40 – Valores de incorporação do carbono para diferentes precursores e parâmetros de crescimento para amostras de GaNAs.

### 3.4 GaInNAs

Para iniciar o crescimento do material quaternário, começa-se com os dados obtidos na caracterização do GaInAs sendo que, estabelecida a incorporação do índio no GaInAs, pode-se saber a concentração do índio no quaternário, pois essa não muda com a incorporação do nitrogênio (Moto et al. 2000). Porém, a incorporação do nitrogênio para a mesma razão do N/As diminui com o aumento da concentração do índio. Assim, sabendo que a incorporação do índio não é afetada pela adição do nitrogênio, e conhecendo o conteúdo do índio no GaInAs, pode-se determinar a concentração no GaInNAs. Para conhecer a concentração do nitrogênio e do índio no GaInNAs, assume-se o conteúdo do índio no GaInAs crescido com as mesmas condições, e com esse valor pode simular a curva de raios X e determinar o conteúdo do nitrogênio.

#### 3.4.1 Influência da concentração do índio

Pode-se observar na figura 41 os resultados de incorporação do nitrogênio das amostras de GaInNAs crescidas com TBHy e UDMHy e diferentes precursores do índio. Todos os parâmetros de crescimento são iguais para cada série (linha com diferente cor na imagem) e só se diferenciam pelo conteúdo do índio. Assim, a

influência da quantidade do índio no conteúdo do nitrogênio é facilmente observável.

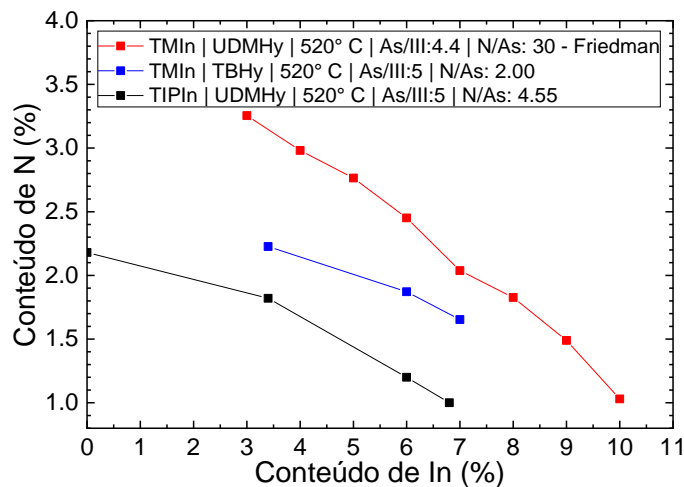


Figura 41 – Influência do conteúdo do índio na incorporação do nitrogênio para diferentes séries de amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TMIn-TIPIn, TBHy-UDMHy e TBAs, como precursores do gálio, índio, nitrogênio e arsênio respectivamente, temperatura de 520 °C, razão As/III de 5 e uma taxa de crescimento de 1.5  $\mu\text{m/h}$ . Foram incluídos valores reportados na literatura (Friedman et al. 1998b). As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

É observado que o conteúdo do nitrogênio diminui quando o conteúdo do índio é maior. Assim, se confirma o esperado pela literatura e se observa um comportamento similar ao reportado anteriormente (Friedman et al. 1998b; Fekete et al. 2011; Miyamoto et al. 2000). A incorporação do índio não é afetada pois os átomos do índio devem ser essencialmente estáveis na superfície, isto é atribuído às fortes ligações In-As, porém, as ligações In-N não são muito fortes. A presença do índio na superfície de crescimento reduz a incorporação do nitrogênio nas camadas quaternárias. A razão para esse efeito é que a ligação entre o índio e o nitrogênio não é forte, facilitando a dessorção do nitrogênio (Moto et al. 2000).

### 3.4.2 Influência da taxa de crescimento

Na figura 42, os resultados de amostras crescidas com temperatura de 520 °C e com TIPIn e TBHy como precursores do índio e nitrogênio respectivamente são mostradas em preto. Crescem amostras com diferentes taxas de crescimento e se observa que não tem uma influência muito alta quando se troca a taxa de crescimento nessas condições. Ainda são feitos experimentos similares, mas agora usando UDMHy como precursor do nitrogênio. Os resultados são mostrados em

vermelho, observando que também não tem uma influência muito alta na incorporação do nitrogênio quando as amostras são crescidas com diferentes taxas de crescimento. Finalmente, em azul, os resultados de amostras crescidas com uma temperatura de 520 °C e TMIIn como precursor do índio são mostradas. Crescem amostras com diferentes taxas de crescimento e se observa que o conteúdo do nitrogênio no material incrementa um pouco quando a taxa de crescimento é aumentada.

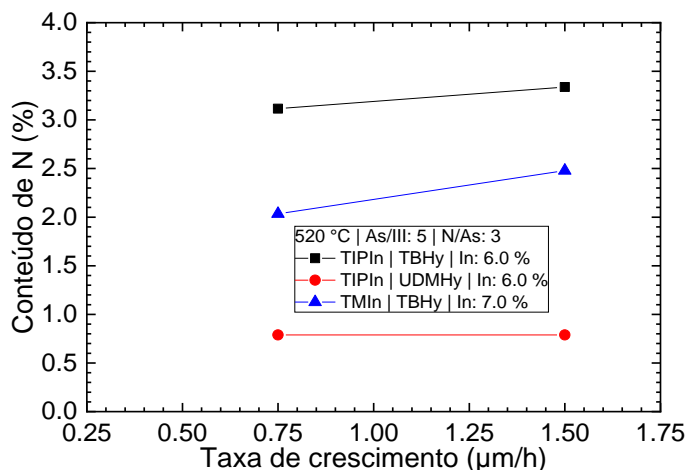


Figura 42 – Influência da taxa de crescimento no conteúdo do nitrogênio para diferentes combinações de precursores do índio e nitrogênio em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, e TBAs como precursores do gálio e arsênio respectivamente, temperatura de 520 °C, razão As/III de 5, razão N/As de 3 e uma composição do índio de 6.0% e 7.0%. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

Cresceram amostras com TIPIn como precursor do índio com uma temperatura de 560 °C para estudar a influência da taxa de crescimento na incorporação do nitrogênio nestas condições. Se observam os resultados na figura 43, em preto, quando o precursor do nitrogênio é UDMHy e, em vermelho, quando o precursor do nitrogênio é TBHy. Nos dois casos é observado que a diferença na incorporação do nitrogênio é mais alta para diferentes taxas de crescimento. Diferente ao observado em temperaturas de crescimento de 520 °C (figura 42) em que a taxa de crescimento não tem uma influência muito alta no conteúdo do nitrogênio se é comparada com a influência em temperaturas de crescimento de 560 °C.

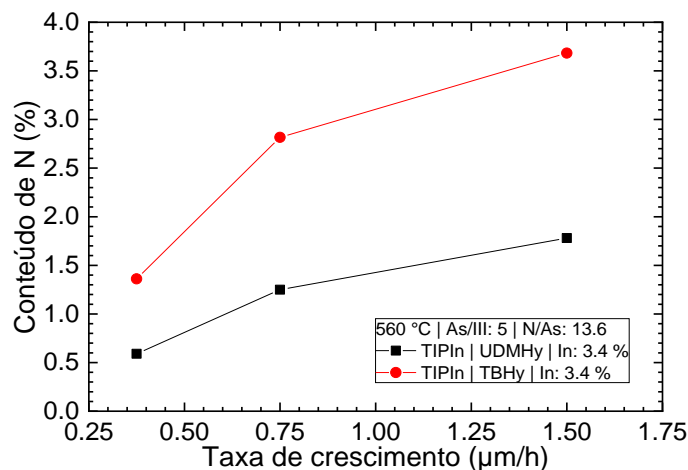


Figura 43 – Influência da taxa de crescimento no conteúdo do nitrogênio para os dois precursores do nitrogênio (UDMHy e TBHy) em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TIPIn e TBAs como precursores do gálio, índio e arsênio respectivamente, temperatura de 560 °C, razão As/III de 5, razão N/As de 13.6 e uma composição do índio de 3.4 %. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

Com os resultados dos experimentos com relação à influência da taxa de crescimento na incorporação do nitrogênio pode-se concluir que ela depende do precursor do índio e da temperatura.

Quando o TMIn é usado como precursor do índio, a incorporação do nitrogênio é maior em taxas de crescimento maiores, usando qualquer um dos dois precursores do nitrogênio (UDMHy ou TBHy). Quando as amostras são crescidas a 520 °C e usado o TIPIn como precursor do índio, a incorporação do nitrogênio não muda para diferentes taxas de crescimento usando qualquer um dos dois precursores do nitrogênio (UDMHy ou TBHy). Porém, quando são crescidas com uma temperatura de 560 °C, mudando a taxa de crescimento para valores maiores, a incorporação do nitrogênio aumenta também.

### 3.4.3 Influência da razão As/III

Um parâmetro importante para pesquisar é a influência da razão As/III, que muitas vezes pode modificar o conteúdo de alguns elementos no material, as propriedades ópticas e outras mais. Para melhorar o entendimento do GaInNAs em nosso sistema e depois poder comparar sua influência nas propriedades ópticas das células, e no próprio material, primeiro é preciso saber se a razão As/III tem alguma influência no conteúdo do nitrogênio para poder crescer as amostras com as composições adequadas. Na figura 44, pode-se observar o conteúdo do nitrogênio



em função da razão As/III para 3 exemplos. Não foram testadas razões mais altas pois isso decresceria o valor das razões N/As que poderiam ser atingidas e não seria possível chegar em valores altos do nitrogênio para nossos casos. É observado nos resultados em preto da figura 44 que a razão As/III não têm uma influência alta no conteúdo do nitrogênio, usando o TBHy como precursor do nitrogênio, pois a mudança da razão As/III de 5 para 10 não altera o conteúdo do nitrogênio. Para se confirmar que é um comportamento próprio do material e do sistema, cresceram outras amostras. Em azul, na figura 44, são mostrados os resultados de uns experimentos similares ao caso anterior, porém crescidos usando UDMHy como precursor do nitrogênio e uma taxa de crescimento diferente ao experimento anterior. Finalmente nos resultados, em vermelho, se faz o mesmo, mas com um conteúdo do índio maior.

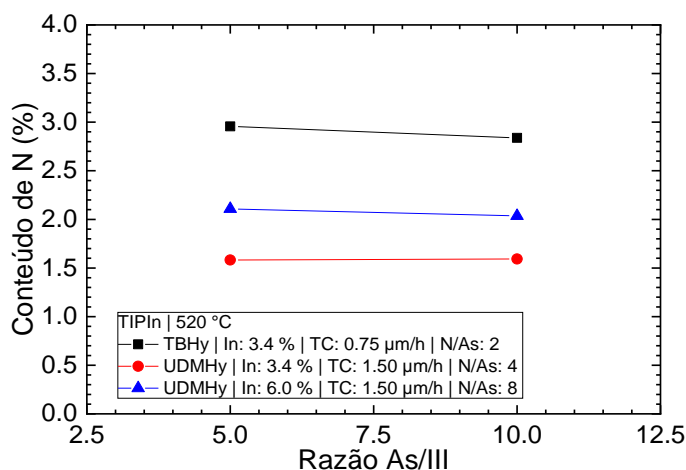


Figura 44 – Influência da razão As/III no conteúdo do nitrogênio para diferentes combinações de precursores em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TIPIn, TBHy-UDMHy e TBAs como precursores do gálio, índio, nitrogênio e arsênio respectivamente, temperatura de 520 °C, composição do índio de 3.4 e 6.0 % e taxas de crescimento de 0.75 e 1.50 μm/h. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

Nas três séries de experimentos mostrados na figura 44 não se percebeu nenhuma influência da razão As/III na incorporação do nitrogênio, embora este resultado seja diferente de outro reportado previamente (Hakkarainen et al. 2004) em um reator horizontal onde a diferença das razões As/III gera uma incorporação do nitrogênio diferente. Isto pode ser gerado pela diferença do sistema, lembrando que nosso reator tem um caminho (distância entre o teto do reator e o suscepto) muito curto e por isso um menor tempo para as pré-reações dos precursores antes de serem depositados na superfície da amostra. Estes resultados permitem continuar

trabalhando com nosso sistema, pois temos controle do resultado do crescimento com a variação dos parâmetros utilizados.

### 3.4.4 Influência da temperatura

Nos materiais com nitretos diluídos é conhecida a alta influência da temperatura de crescimento no conteúdo do nitrogênio. Este efeito tem sido demonstrado em outros sistemas e igualmente nesta pesquisa na parte do crescimento de GaNAs. Foram crescidas amostras de GaInNAs com os dois precursores do nitrogênio para comparar a influência da temperatura de crescimento para cada precursor, os resultados para os precursores UDMHy e TBHy estão mostrados em preto e vermelho, respectivamente, na figura 45.

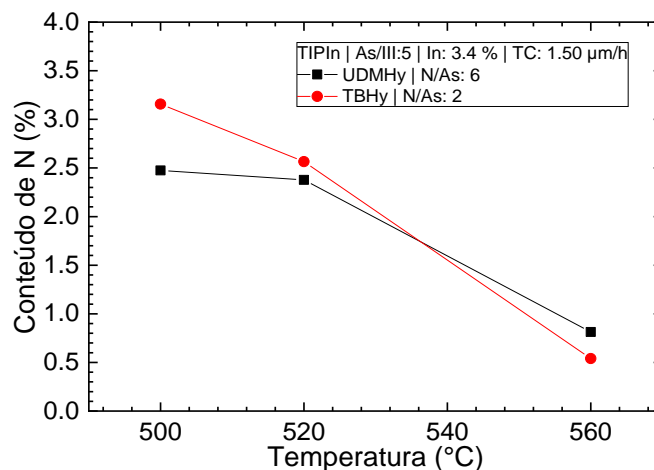


Figura 45 – Influência da temperatura de crescimento no conteúdo do nitrogênio em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TIPIIn, UDMHy-TBHy e TBAs como precursores do gálio, índio, nitrogênio e arsênio respectivamente, razão As/III de 5, composição do índio de 3.4% e uma taxa de crescimento de 1.5 μm/h. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

Pode-se observar novamente uma alta influência da temperatura na incorporação do nitrogênio quando ela aumenta de 520 para 560 °C, fazendo com que para altas temperaturas o conteúdo do nitrogênio diminua. Assim, continuou fazendo mais experimentos tentando diminuir mais a temperatura de crescimento para identificar se este comportamento ocorre em baixas temperaturas de crescimento. Amostras foram crescidas com uma temperatura de 500 °C. Para o UDMHy e o TBHy o comportamento foi o mesmo, embora que o conteúdo do nitrogênio incrementou, não foi em iguais proporções como na faixa de 520 até 560 °C. Isto pode ser explicado por que os precursores se decompõem melhor em

temperaturas mais altas, sendo que se tem uma menor quantidade de átomos do nitrogênio disponíveis para se incorporar quando amostras são crescidas com baixas temperaturas.

### 3.4.5 Influência do precursor do índio

Para um melhor entendimento é importante detalhar todos os possíveis parâmetros que podem influenciar na qualidade do material e suas propriedades. Nesta parte, uma análise da influência do tipo de precursor do índio na incorporação do nitrogênio é feita. Na figura 46 são observados resultados de amostras com as mesmas condições de crescimento para os dois precursores do índio estudados (TIPIn e TMIn). Os resultados em preto e vermelho para o UDMHy e o TBHy como precursor do nitrogênio respectivamente.

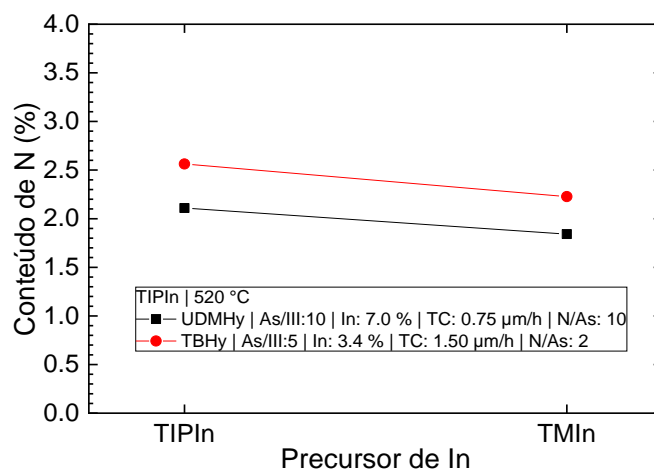


Figura 46 – Influência do precursor do índio no conteúdo do nitrogênio em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, UDMHy-TBHy e TBAs como precursores do gálio, nitrogênio e arsênio respectivamente, temperatura de crescimento de 520 °C, razão As/III de 5 e 10, composição do índio de 7.0 e 3.4 %, taxas de crescimento de 0.75 e 1.50 μm/h e razões N/As de 10 e 2. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

Para as duas situações pode-se observar um pequeno incremento da incorporação do nitrogênio no material quaternário, quando o TIPIn é usado como precursor do índio. Isto se observou sempre em todos os experimentos nessa pesquisa, enquanto foram feitas comparações dos precursores do índio. Na composição do material quaternário, não tem uma influência muito alta usar TMIn ou TIPIn como precursor do índio, continuando assim o desenvolvimento de outras

análises para posteriormente analisar a incorporação do carbono e do oxigênio e finalmente em células solares.

### 3.4.6 Influência do precursor do nitrogênio

Para terminar o entendimento do material quaternário com relação à incorporação do nitrogênio, depois de comparar todos os parâmetros de crescimento e precursores, finalmente podemos fazer uma análise da influência dos precursores do nitrogênio. Foram crescidas amostras com os mesmos parâmetros e condições, mudando só o precursor do nitrogênio entre UDMHy por TBHy para comparar a incorporação do nitrogênio para cada um deles. Na figura 47, observa-se o comportamento no momento em que o precursor do nitrogênio é alterado. O comportamento é o mesmo observado no GaNAs, o TBHy gera uma composição maior do nitrogênio que o UDMHy com as mesmas razões de N/As, mesmas temperaturas e demais parâmetros de crescimento. O entendimento é simples e aplicam os mesmos conceitos discutidos na sessão de GaNAs. O TBHy apresenta uma maior incorporação do nitrogênio do que o UDMHy numa proporção de 4 para 1 como foi observado no GaNAs. Isto foi explicado porque o TBHy começa a se decompor em temperaturas mais baixas que o UDMHy (200 °C e 350 °C). Além disso, ambas as moléculas racham no N-N, liberando um radical NH<sub>2</sub>. No entanto, um radical dimetilamina (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N e terc-butil-butilamina (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNH são obtidos a partir de UDMHy e TBHy, respectivamente. A dimetilamina é difícil de continuar em decomposição nas temperaturas de crescimento deste trabalho. Entretanto, a terc-butilamina pode se decompor por meio de uma reação de eliminação de hidreto de β a 500 °C (Volz et al. 2009), resultando em iso-buteno e em um segundo radical NH<sub>2</sub> que pode ser uma fonte adicional do nitrogênio. Assim, nesses experimentos, TBHy fornece dois átomos do nitrogênio, ao contrário de UDMHy, que fornece apenas um.

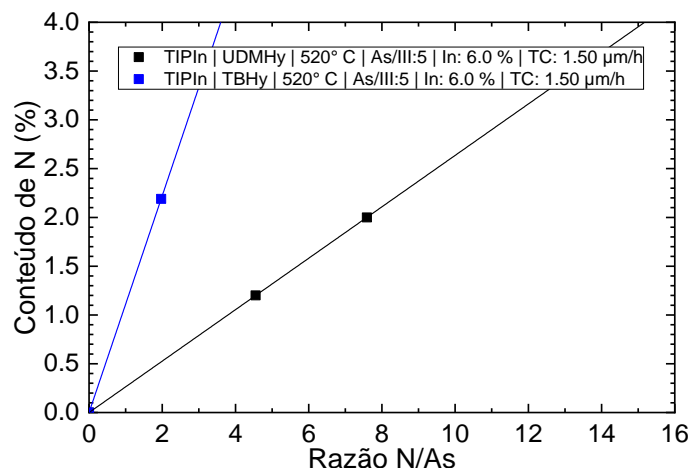


Figura 47 – Influência da razão N/As no conteúdo do nitrogênio para diferentes precursores do nitrogênio em amostras de GaInNAs crescidas com TEGa, TIPIIn e TBAs como precursores do gálio, índio e arsênio respectivamente, temperatura de crescimento de 520 °C, razão As/III de 5, composição do índio de 6.0% e uma taxa de crescimento de 1.5 μm/h. As linhas são apenas guias para o olho. O gráfico não inclui barra de erro pois a incerteza sobre a medida é menor que o ponto.

### 3.4.7 Contaminação residual do carbono

Foram crescidas amostras especialmente projetadas para as caracterizações por SIMS para o material quaternário. São amostras com camadas de GaInNAs crescidas com TEGa e TBAs como precursores do gálio e arsênio, respectivamente. Os precursores do nitrogênio e do índio variam em cada camada. A fim de uma análise mais simples e poder comparar a influência dos precursores e dos parâmetros de crescimento, foram incluídos os valores da incorporação do carbono medidos por SIMS para cada camada, na figura 48, para as camadas crescidas com TBHy. Na figura 49 as camadas crescidas com UDMHy e na figura 50 se mostram os resultados para camadas crescidas com UDMHy e TBHy para fazer a comparação entre os precursores. Muitos comportamentos são iguais aos observados para o GaNAs.

Os três seguintes gráficos (48, 49 e 50) são representações com o mesmo modelo. No eixo Y a incorporação do carbono medida por SIMS, no eixo X se mostram colunas com os valores de incorporação do carbono para uma série de camadas que foram crescidas com as condições iguais, porém só variando um parâmetro que está indicado em cada ponto do gráfico. Isto serve para fazer uma

comparação entre as diferentes camadas e conseguir agrupar elas para entender a influência de cada parâmetro de crescimento de cada vez.

Na figura 48 observam-se os resultados para as camadas crescidas com TBHy como precursor do nitrogênio. Na primeira e segunda colunas é verificada a influência da taxa de crescimento na incorporação do carbono, todos os outros parâmetros de crescimento se conservaram idênticos para as camadas. É visto nas colunas 1 e 2 que na faixa de taxas de crescimento ( $0.75 - 1.50 \mu\text{m/h}$ ) a incorporação do carbono na camada não é afetada. Porém, a incorporação do carbono aumenta quando a taxa de crescimento diminui até  $0.38 \mu\text{m/h}$ . Este comportamento foi observado previamente nessa pesquisa no GaNAs. Foi demonstrado que com taxas de crescimento muito baixas ( $\sim 0.2 \mu\text{m/h}$ ) a incorporação do carbono aumenta consideravelmente. Assim, com estes novos experimentos, se esclarece que existem faixas de taxas de crescimento onde a incorporação do carbono pode ser afetada ou não. Para nosso sistema e condições, as taxas de crescimento entre  $0.75$  até  $1.50 \mu\text{m/h}$  não mudam a incorporação do carbono. A incorporação do carbono aumenta para valores de taxas de crescimento menores ( $\sim 0.4 \mu\text{m/h}$ ) e pode aumentar mais para taxas de crescimento ainda mais baixas ( $\sim 0.2 \mu\text{m/h}$ ). Com este resultado, podemos combinar alguns experimentos que tem uma taxa de crescimento entre  $0.75$  e  $1.50 \mu\text{m/h}$  para fazer as comparações entre suas condições, sabendo que a taxa de crescimento nessa faixa não modifica a incorporação do carbono.

Na coluna 3 é analisada a influência da relação à razão As/III. Não ficou bem definido se um valor elevado melhora, ou piora a incorporação do carbono. Se observa que a incorporação do carbono para as camadas crescidas com os diferentes valores de razão As/III (5 e 10) é similar. Porém, em outros experimentos foi detalhado que uma razão As/III maior, ajuda na diminuição do carbono no material. Poderia estabelecer que com certas condições adicionais ou com outro precursor, a razão As/III alta pode diminuir a incorporação do carbono, como será descrito posteriormente nos resultados com o material crescido com UDMHy.

Na coluna 4 é observada a influência do precursor do índio na incorporação do carbono. Apesar das outras condições de crescimento serem iguais, a alta dependência na incorporação do carbono, ao tipo de precursor do índio usado para o crescimento, ainda ocorre. O TMIIn favorece na incorporação do carbono, embora, quando o TIPIIn é usado como precursor do índio, o nível do carbono diminui em

relação à camada crescida com TMIIn. Isto porque na decomposição do TMIIn, radicais de metilo ( $\text{CH}_3$ ) são gerados, os quais são facilmente incorporados no material. Os radicais do TIPIIn são maiores ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ) e mais difíceis de se incorporar no material (Chen et al. 1993). Isto não foi observado no GaInAs, pois as amostras crescidas com os dois precursores do índio não apresentaram uma diferença na incorporação do índio. Este experimento serve para comprovar as nossas duas hipóteses postuladas na introdução. Primeiro, o carbono se incorpora com ajuda do nitrogênio, pois o alto nível do carbono é visto nas amostras que contém nitrogênio e esse nível do carbono é proporcional ao conteúdo do nitrogênio no material. Segundo, a maior parte do carbono é fornecido pelos precursores de tipo metil, sendo neste experimento fornecido pelo TMIIn, pois o precursor do gálio usado é TEGa. Isto explica a diferença entre os níveis do carbono incorporados, sendo maior quando o TMIIn é usado como precursor do índio e sendo menor quando o TIPIIn é usado.

Os experimentos das colunas 5 e 6 confirmam os resultados obtidos previamente. Primeiro, a incorporação do carbono está correlacionada com o conteúdo do nitrogênio no material. Isto é averiguado nas duas colunas, quanto maior é o conteúdo do nitrogênio maior é a incorporação residual do carbono, tendo a mesma explicação que no caso do GaNAs. As ligações N-C são fortes, favorecendo a incorporação do carbono no material. Fazendo a comparação entre as duas colunas, é possível analisar o segundo efeito que é relacionado com a taxa de crescimento. Os valores do carbono para as duas camadas de 1.25 % do nitrogênio são similares para as taxas de crescimento de 0.75 e 1.50  $\mu\text{m}/\text{h}$  como foi relatado anteriormente nessa seção. Adicionalmente repara-se que para os valores de 2.00 % do nitrogênio tem uma diferença na incorporação do carbono, quando a taxa de crescimento muda de 1.50 para 0.38  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Confirmando a influência da taxa de crescimento (nas faixas baixas  $< 0.40 \mu\text{m}/\text{h}$ ) na incorporação do carbono.

Finalmente na coluna 7 observa-se outro comportamento significativo e relacionado à temperatura de crescimento. A amostra crescida com temperatura de 520 °C apresenta a menor incorporação carbono. Quando o material é crescido com uma temperatura de 560 °C os precursores podem se decompor mais, liberando mais radicais que contém carbono, os quais são facilmente incorporados no material. Com temperaturas altas de crescimento, aqueles radicais podem continuar o processo de decomposição e liberar átomos do carbono que sejam facilmente

ligados ao nitrogênio facilitando a incorporação no material. Embora diminuindo a temperatura para 500 °C, não foi observada a diminuição da incorporação do carbono. Possivelmente uma menor decomposição dos precursores pode fazer com que algumas moléculas não sejam totalmente liberadas dos grupos de alcanos que a compõem, assim, o carbono dos alcanos é incorporado no material. O mesmo efeito foi observado na literatura (Volz et al. 2004), em que os carbonos do grupo etílico do TEGa podem ser incorporados no material se a eliminação de  $\beta$ -hidrogênio no etano não for eficaz nas baixas temperaturas de crescimento. Na literatura (Volz et al. 2004), a incorporação do carbono em GaNAs é maior que em GaAs como foi observado nesta pesquisa, mas similar para as duas fontes do nitrogênio (UDMHy e TBHy) para o mesmo conteúdo do nitrogênio. Isto indica que nenhum dos precursores do nitrogênio é a fonte primária para incorporação do carbono nas camadas, mas tem uma pequena diferença entre as duas quando são crescidas em certas condições que serão esclarecidas posteriormente neste trabalho na comparação dos dois precursores do nitrogênio.

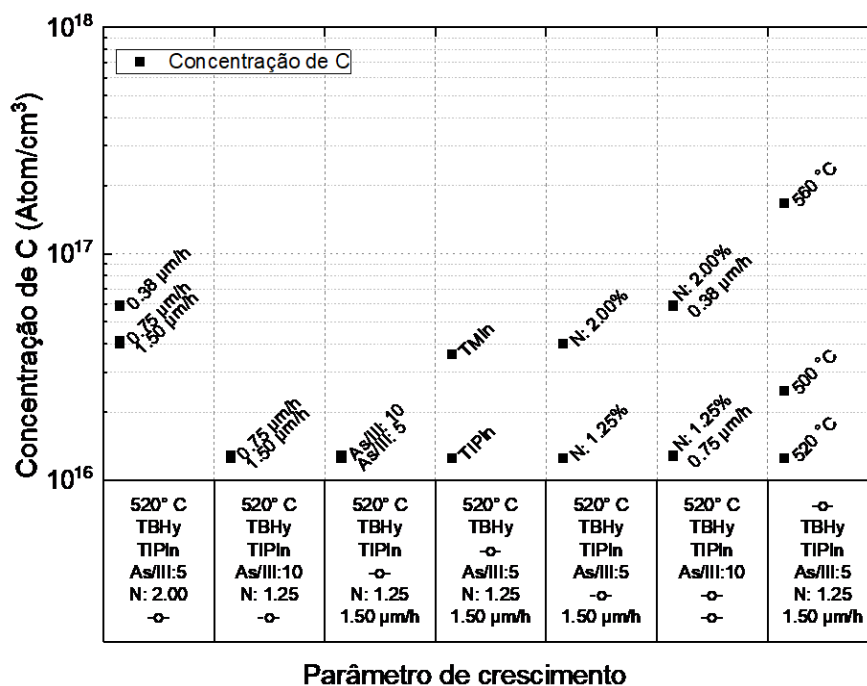


Figura 48 – Valores de concentração do carbono no GaInNAs e como afeta cada parâmetro de crescimento; TBHy, TEGa e TBAs foram usados como precursores do nitrogênio, do gálio e do arsênio respectivamente.

Na figura 49 se observam os resultados para as camadas crescidas com UDMHy como precursor do nitrogênio no mesmo estilo que na figura 48. Os resultados são similares para as diferentes condições de crescimento e as



explicações das influências são as mesmas que para as amostras crescidas com TBHy explicadas anteriormente, porém, serão rapidamente observadas em seguida e feitos alguns esclarecimentos quando necessário.

Nas colunas 1 e 2 observa-se a influência da relação à razão As/III. No caso do TBHy não ficou bem definido se um valor elevado melhora, ou piora a incorporação do carbono. Porém com o TBHy parece ser que o valor da razão As/III de 10 diminui a incorporação do carbono no material sob certas condições como é observado na coluna 1. Na coluna 2 o resultado é o mesmo e assim, podemos concluir com esses resultados que a razão As/III pode modificar a incorporação do carbono no material sob certas condições de crescimento.

Na coluna 3 é analisado o efeito da temperatura de crescimento, mesmo que foi observado com o TBHy em relação as temperaturas de 560 e 520 °C. Quando a temperatura de crescimento é 500 °C, a incorporação do carbono é muito maior que com 560 °C, contrário ao observado com o TBHy. Sendo que a diferença é o precursor do nitrogênio, pode-se inferir que as diferentes temperaturas de decomposição dos precursores do nitrogênio fazem com que o UDMHy tenha uma incorporação maior do carbono quando a temperatura é baixa, pois ele se decompõe com temperaturas mais altas que o TBHy.

Nas colunas 4 e 5 se observa a influência do precursor do índio na incorporação do carbono. Igual ao observado com o TBHy, se encontrou uma alta dependência na incorporação do carbono para o precursor do índio, agora testado para dois diferentes níveis do nitrogênio. O TMIIn favorece na incorporação do carbono. Quando o TIPIIn é usado como precursor do índio, o nível do carbono diminui, conservando as mesmas explicações que foram usadas com o TBHy.

Finalmente os experimentos das colunas 6, 7 e 8 confirmam a direta relação entre o conteúdo do nitrogênio e a incorporação do carbono no material, neste caso foram testadas diferentes condições de crescimento como razão As/III de 5 na coluna 6 em comparação com uma razão As/III de 10 na coluna 8; e usando o TIPIIn como precursor do índio na coluna 6 em comparação com o TMIIn na coluna 7. Para todos os experimentos o resultado foi o mesmo, para maior conteúdo do nitrogênio, uma maior incorporação do carbono é obtida.

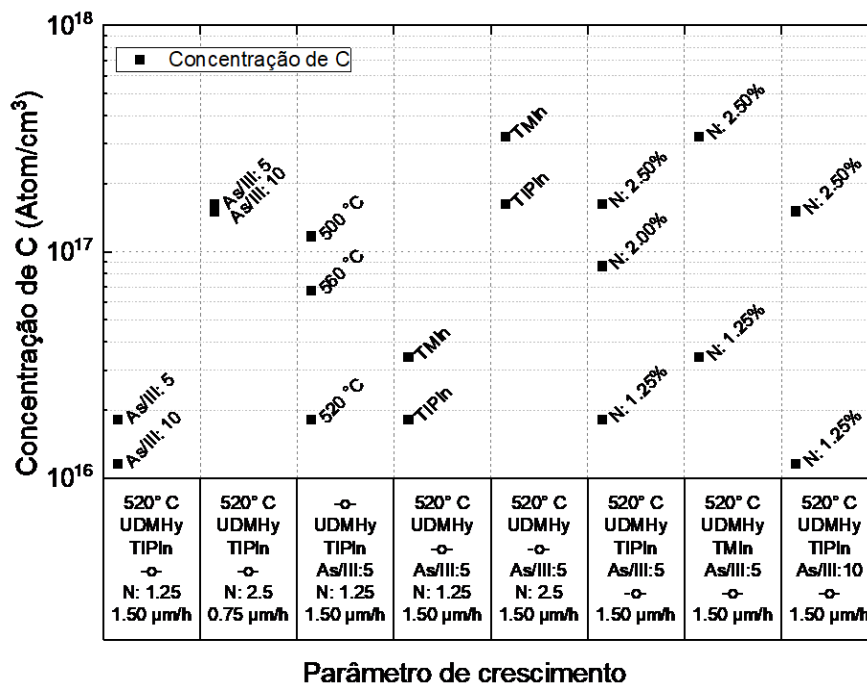


Figura 49 – Valores de concentração do carbono no GaInNAs e como afeta cada parâmetro de crescimento; UDMHy, TEGa e TBAs foram usados como precursores do nitrogênio, do gálio e do arsênio respectivamente.

Na figura 50 são mostradas as incorporações do carbono para cada precursor do nitrogênio em cada coluna com diferentes condições de crescimento, isto com o fim de observar a influência do precursor do nitrogênio todas as colunas têm dois pontos que correspondem para cada precursor do nitrogênio.

Nas colunas 1, 2 e 3 são crescidas as camadas com as mesmas condições, sendo que só muda a temperatura de crescimento por 500, 520 e 560 °C respectivamente. Nas temperaturas de 500 e 520 °C parece melhor usar o TBHy como precursor do nitrogênio que o UDMHy, porém, em temperatura de 560 °C o resultado foi melhor com o UDMHy. Isto foi explicado anteriormente e pode ser relacionado com a decomposição mais eficiente do TBHy e a possível decomposição dos radicais, liberando moléculas que contém carbono que podem se incorporar mais facilmente no material.

Embora na coluna 2 se observa uma influência do precursor do nitrogênio na incorporação do carbono, a coluna 4 apresenta as mesmas condições de crescimento, porém, modificando o precursor do índio por TMIn. Neste caso a incorporação do carbono é igual com os dois precursores do nitrogênio. Primeiro podemos estabelecer que na coluna 2 a diferença na incorporação do carbono é devida aos radicais do UDMHy gerados, estes podem conter carbono e se

incorporar no material, o que não acontece com o TBHy. Porém, usando TMIIn como precursor do índio, uma maior quantidade de radicais de metilo está disponível no sistema, o que fornece mais fontes do carbono que se incorporam no material, independente do precursor do nitrogênio usado.

Na coluna 5 é averiguado que para uma razão As/III de 10, não se tem nenhuma diferença quando se usa qualquer dos dois precursores do nitrogênio.

Finalmente na coluna 6 se observa novamente que o TBHy gera uma incorporação menor do carbono com relação ao UDMHy, neste caso foi testado com o nível do nitrogênio mais alto (2.00 % de N) que na coluna 2.

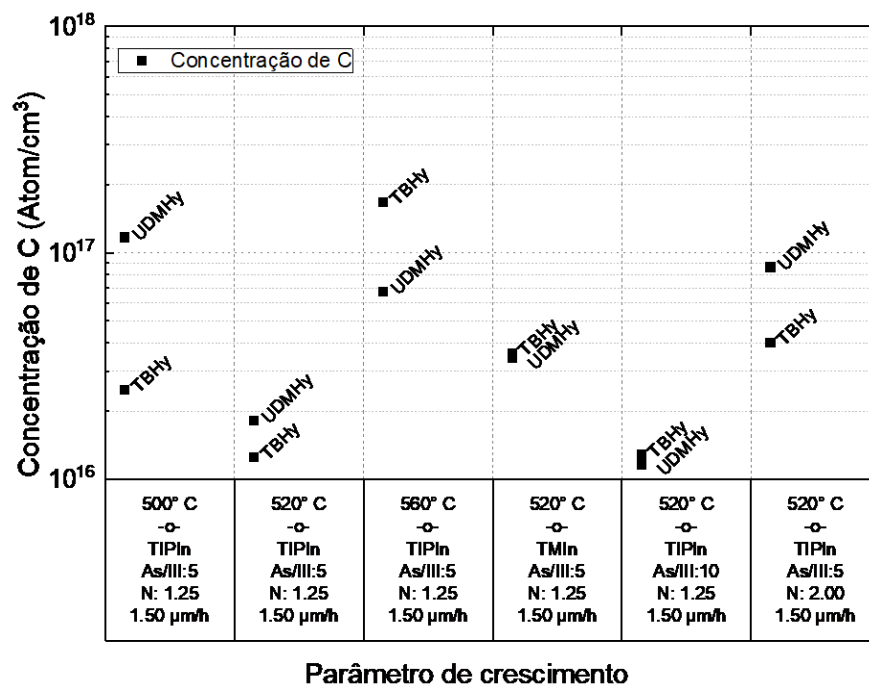


Figura 50 – Valores de concentração do carbono no GaInNAs e como afeta o precursor do nitrogênio para cada combinação de condições em que foram crescidas as camadas; TEGa e TBAs foram usados como precursores do gálio e do arsênio respectivamente.

Assim até o momento, sob certas condições, o TBHy ajuda diminuir a incorporação do carbono no material, mas ainda não estando totalmente claro o efeito. Os dois precursores do nitrogênio serão testados para obter as células solares.

O TMIIn definitivamente fornece radicais de tipo metila que contribuem na incorporação do carbono nas camadas, porém, uma célula solar com TMIIn deve ser crescida para ter valores de referência com precursores convencionas e fazer uma comparação.

O efeito da razão As/III ainda não está totalmente claro, mas a incorporação do carbono diminui, ou, no pior dos casos, fica igual que com uma razão As/III de 5. Dessa forma, as duas razões As/III foram escolhidas para crescer células solares.

A melhor temperatura de crescimento para todos os casos foi de 520 °C e será usada para os experimentos finais das células solares.

As taxas de crescimento que podem ser usadas são 1.50 e 0.75  $\mu\text{m/h}$ , pois não se encontrou diferença na incorporação do carbono quando elas são usadas. A taxa de crescimento de 0.38  $\mu\text{m/h}$  tentou-se excluir dos experimentos das células solares, porém, para uma célula solar com alto nível do nitrogênio (~2.00 %) e uma razão As/III de 10, foi necessário usar esta taxa de crescimento por limitações técnicas do reator; sendo usados 2 borbulhadores de TBHy. Não foi possível atingir a razão N/As requerida para incorporar 2.00 % do nitrogênio com uma taxa de crescimento de 1.50  $\mu\text{m/h}$  nem 0.75  $\mu\text{m/h}$ , por isso foi usada a taxa de crescimento de 0.38  $\mu\text{m/h}$ .

## 4 Células solares

Diferentes células solares foram crescidas tendo como base o quaternário GaInNAs. Variações na composição, dopagem, fontes precursoras e parâmetros de crescimento foram feitas buscando otimizar a estrutura da base das células crescidas.

Foram testadas diferentes combinações de precursores e parâmetros de crescimento. Um problema que buscamos minimizar foi a incorporação indesejada do carbono na estrutura do quaternário GaInNAs, que é a base de todas as células solares crescidas.

Embora a incorporação do carbono no GaInNAs tenha sido reduzida, ainda se tem no material uma dopagem residual tipo-*p* causada pela presença deste elemento na estrutura.

Foram avaliadas células solares com diferentes níveis de dopagem, além de uma célula com um gradiente de dopagem na sua parte ativa, que será descrita posteriormente. Todas as células solares têm um área de 1.0 cm<sup>2</sup> e foram crescidas com a mesma estrutura (figura 51), alterando somente as condições de crescimento e precursores da camada de GaInNAs, que é a base da célula, conforme indicado na tabela 12.

Amostra	Precursor do nitrogênio	Precursor do índio	Razão As/III	Conteúdo do nitrogênio [%]	Dopagem [ $\text{cm}^{-3}$ ]
SC_A1	UDMHy	TIPIn	5	1.25	0
SC_A2	UDMHy	TIPIn	10	1.25	0
SC_A3	UDMHy	TMIIn	5	1.25	0
SC_A4	TBHy	TIPIn	5	1.25	0
SC_A5	TBHy	TIPIn	10	1.25	0
SC_A6	TBHy	TMIIn	5	1.25	0
SC_B1	TBHy	TIPIn	10	1.25	$-1.0 \times 10^{18}$
SC_B2*	TBHy	TIPIn	10	1.25	$-1.0 \times 10^{18}$ ↓ $-1.0 \times 10^{17}$
SC_B3	TBHy	TIPIn	10	2.00	0
SC_B4	TBHy	TIPIn	5	2.00	0

Tabela 12 – Combinação de precursores e parâmetros de crescimento para as camadas de GaInNAs das células crescidas. Todas as células foram crescidas a 520 °C e foram usados o TEGa e o TBAs como precursores do gálio e do arsênio, respectivamente. O conteúdo do índio foi calibrado para casar o GaInNAs com o GaAs dependendo do conteúdo do nitrogênio. \*A célula SC\_B2 foi crescida com um gradiente na dopagem, sendo de  $-1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  na parte superior próxima ao emissor e de  $-1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  na parte inferior próxima ao BSF 1.

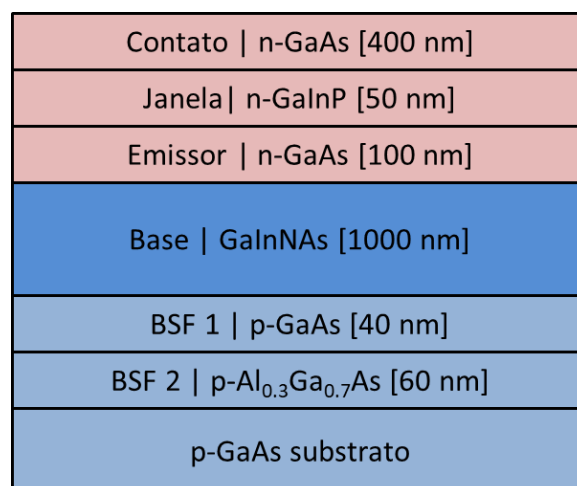


Figura 51 – Estrutura usada em todas as células crescidas, só foi modificada a camada da base de GaInNAs para cada célula.

Primeiramente, as células foram crescidas sem dopagem e com a mesma porcentagem do nitrogênio (1.25 %) para comparar a influência dos precursores do índio e nitrogênio, e também a razão As/III. Na figura 52 observam-se as curvas *IV* e a eficiência quântica interna (IQE) das primeiras células crescidas. Com os resultados obtidos é difícil estabelecer quais precursores são melhores nas células solares. As amostras contêm pouco nitrogênio e foram crescidas com os parâmetros que minimizam a incorporação do carbono em GaInNAs.

Algumas diferenças no desempenho das células podem ser associadas à inhomogeneidade da temperatura no substrato durante o crescimento ou a pequenas variações durante o processamento das células.

Diferenças no desempenho podem também estar relacionadas a propriedades ou defeitos no material que não foram estudados neste trabalho. Porém, o resultado obtido mostra um bom desempenho geral do material em comparação com os reportados anteriormente (Kurtz et al. 1999) e crescidos no ISE Fraunhofer (Dimroth et al. 2004). Para nossa melhor célula solar comparada com esses trabalhos, a EQE e a IQE são pelo menos 1.5 vezes maiores na faixa acima de 873 nm até o *gap* do GaInNAs (873 nm = 1.42 eV, correspondente ao *gap* do GaAs).

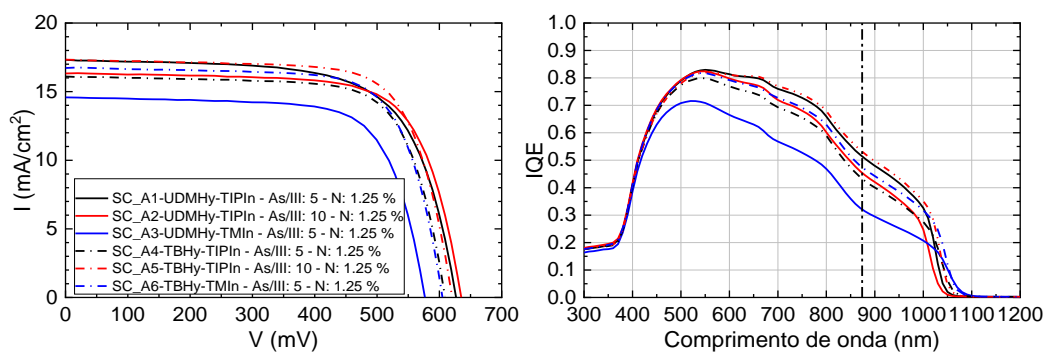


Figura 52 – Curvas IV e eficiência quântica interna (IQE) das células solares crescidas com baixo conteúdo do nitrogênio e sem dopagem. Nas curvas IQE se mostra uma linha em 873 nm = 1.42 eV, correspondente ao *gap* do GaAs.

Foram crescidas posteriormente mais células solares, na figura 53 observam-se as curvas IV e a eficiência quântica interna (IQE) das células. No caso de uma junção *p-n*, esperamos que os materiais não apenas funcionem como bons absorvedores, mas também tenham um comprimento de difusão alto que permita a extração dos elétrons do dispositivo. Uma combinação ou equilíbrio entre eles nos dá uma junção *p-n* otimizada que pode produzir pares elétron-buraco e também pode transportá-los para os eletrodos com a ajuda do campo elétrico gerado na região de depleção. Mas existem alguns materiais que absorvem bem a luz solar, mas seu comprimento de difusão não é ótimo. Aqui, pode-se implementar um campo elétrico adicional para extrair os portadores de maneira mais eficiente no dispositivo. Em tais casos, uma estrutura do tipo *p-i-n* é uma solução. A estrutura da figura 51 é tipo *p-i-n* se a base não for dopada. Na figura 54.(a) se observa o desenho de uma estrutura *p-i-n*. Se a base não for dopada se gera um campo elétrico no GaInNAs que ajuda na coleta dos portadores e se tem uma camada espessa para

a absorção dos fótons. É preciso que a camada de GaInNAs tenha uma dopagem muito baixa ( $< 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) de forma a se obter uma camada grande de depleção.

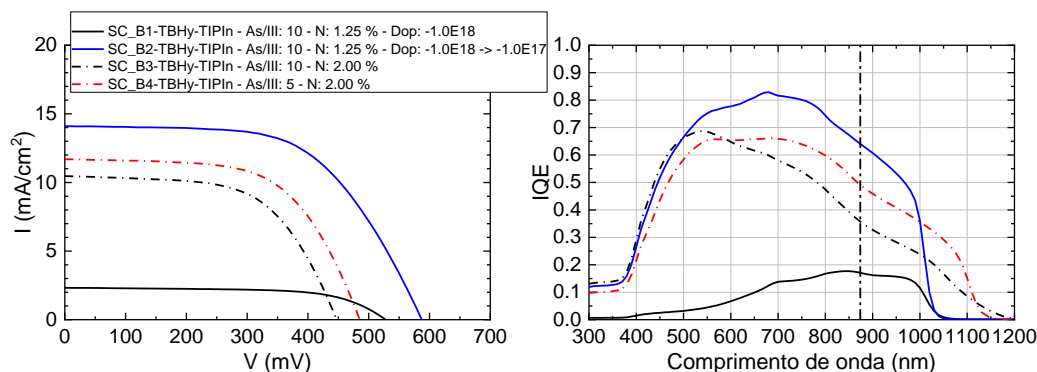


Figura 53 – Curvas IV e eficiência quântica interna (IQE) das células solares crescidas com baixo conteúdo do nitrogênio e dopadas, assim como das células solares com maior conteúdo do nitrogênio. Nas curvas IQE se mostra uma linha em  $873 \text{ nm} = 1.42 \text{ eV}$ , correspondente ao *gap* do GaAs.

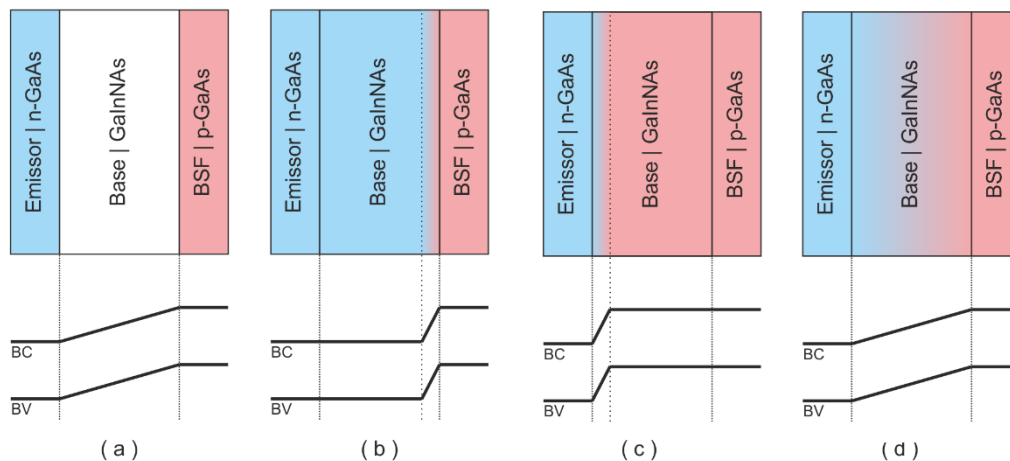


Figura 54 – Estruturas de 3 camadas com sua respectiva representação da estrutura de bandas. (a) estrutura *p-i-n*, (b) estrutura *n-n-p*, (c) estrutura *n-p-p*, (d) estrutura *p-gradiente-n*. As representações das bandas são aproximações simplificadas do modelo de bandas e são só utilizadas para esclarecer conceitos e entender melhor os resultados das células.

Entender bem os resultados é realmente desafiador. É preciso levar em conta que a região de depleção e a junção *p-n* podem estar localizadas em uma posição diferente devido aos diversos níveis e tipos de dopagem em cada célula. Dado que a dopagem residual do carbono no GaInNAs é do tipo-*p*, dopamos o material com telúrio (Te doparia o material tipo-*n*) usando o precursor DETe de forma a compensar a dopagem. O desempenho da célula está muito abaixo em relação ao esperado (figura 53, linha preta contínua), uma vez que ao dopar o material com Te se introduz mais defeitos no material apesar de reduzir a concentração de portadores livres. No caso da célula SC\_B1 podemos assumir uma camada dopada tipo-*n* (em



torno de  $-1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Na figura 54.(b) se observa o desenho das bandas quando a camada base é tipo-*n*. Assim, a zona de depleção se forma entre o material do tipo-*n* e o BSF na parte inferior da célula, significando que a maior parte da luz é absorvida na parte mais próxima à superfície, gerando portadores longe da região onde está o campo elétrico. Isto, somado ao fato de ter um comprimento de difusão baixo ( $\sim 400 \text{ nm}$ ), faz com que os elétrons se recombinem antes de poderem ser extraídos da célula.

Como atualmente a menor dopagem residual do carbono atingida no GaInNAs foi de aproximadamente  $3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , a base de GaInNAs da célula é de tipo-*p*. Uma aproximação do que seria o desenho das bandas na junção é representada na figura 54.(c). Aqui se forma uma região de depleção e um campo elétrico em uma região muito pequena na parte frontal da célula, modificando onde se coletam os portadores. Com todo isto e o curto comprimento de difusão dos portadores minoritários no GaInNAs, os poucos elétrons gerados se recombinam antes de serem extraídos do dispositivo.

As células com um conteúdo maior do nitrogênio apresentam naturalmente mais defeitos, maior concentração do carbono e, portanto, maior dopagem residual, gerando assim um menor comprimento de difusão. Dessa forma, se gera uma corrente mais baixa. Em geral, há uma tendência de que quanto maior a concentração do nitrogênio, mais defeitos pontuais no GaInNAs existem (Buyanova et al. 2003; Abulfotuh et al. 1998; Kurtz et al. 2005). Os defeitos reduzem a eficiência das células solares ao fornecer novas vias de recombinação e dessa forma, permitem que a luz gere calor em vez de eletricidade. Os defeitos, também induzem níveis de energia profundos nas bandas dos semicondutores que degradam o tempo de vida dos portadores e a eficiência quântica das células. Uma das causas desta degradação é a existência de centros de recombinação, onde os portadores gerados são recombinados antes que eles atinjam os terminais da célula solar.

Os elétrons têm um comprimento de difusão curto no GaInNAs ( $\sim 400 \text{ nm}$ ) devido a defeitos como N-N (intersticiais e N-N vizinhos, onde dois átomos do nitrogênio ocupam a posição de um elemento do grupo V), vacâncias do gálio ( $V_{\text{Ga}}$ ) e campos de tensão inomogêneos que atuam como centros de espalhamento (Alexandropoulos et al. 2007; Janotti et al. 2003; Brown et al. 2017; Geisz e Friedman 2002). Tudo isso diminui o tempo de vida dos portadores minoritários.

Desse modo, o desempenho de uma célula solar de GaInNAs será limitado, especialmente no que diz respeito à corrente, uma vez que os elétrons gerados não podem ser aproveitados completamente porque o comprimento de difusão é curto.

Finalmente, na célula SC\_B2 se usou um gradiente de dopagem que deve gerar um campo elétrico para ajudar na coleta dos portadores (similar a uma célula solar *p-i-n*) como se observa na figura 54.(d). No desenho das bandas se observa um comportamento similar com uma junção *p-i-n*. O gradiente de dopagem gera um campo elétrico que ajuda na coleta dos portadores na célula SC\_B2 para atingir uma corrente maior, como se mostra na figura 53. Este foi o melhor resultado obtido, a implementação do gradiente de dopagem ajudou com a coleta dos portadores, incrementando assim a corrente o que gera um melhor desempenho da célula.

O GaInNAs ainda apresenta uma dopagem intrínseca maior que a desejada ( $> 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) apesar da redução na incorporação do carbono no material, permitindo confirmar que o GaInNAs ainda tem outros defeitos que reduzem o desempenho do material na célula.

Ao se comparar os precursores TBHy e UDMHy, o TBHy gera uma contaminação residual do carbono menor (especialmente em materiais com conteúdo do nitrogênio  $\geq 2.0 \%$ ) e incorpora mais nitrogênio no GaInNAs para as mesmas razões As/III que o UDMHy. Por conseguinte, é preferível usar o TBHy como precursor do nitrogênio quando se deseja crescer GaInNAs com conteúdo do nitrogênio  $\geq 2.0 \%$ .

Os precursores TEGa e TIPIn levam a um crescimento com uma menor contaminação residual do carbono pois, não geram radicais metil ( $-\text{CH}_3$ ) que poderiam se incorporar facilmente ao material.

Estes resultados mostram que os precursores TEGa, TIPIn, TBHy e TBAs são os mais indicados para crescer e melhorar o rendimento da célula de GaInNAs.

## 5 Conclusões e trabalhos futuros

Esta tese teve como objetivo geral identificar quais parâmetros influenciam a incorporação do carbono no GaInNAs, para minimizar a contaminação residual do carbono. Para isso foram testados os diferentes parâmetros de crescimento a partir de precursores completamente isentos de metil. Primeiramente, o crescimento do GaInNAs foi desenvolvido com sucesso para as combinações dos precursores TEGa, TIPIn-TMIn, TBHy-UDMHy e TBAs. As diferentes caracterizações permitiram identificar como os parâmetros de crescimento e os precursores usados influenciam a morfologia, a contaminação residual e a incorporação de diferentes elementos nos materiais. Confirmou-se que o alto nível do carbono na estrutura está diretamente relacionado à quantidade do nitrogênio no cristal. Isso significa que quanto mais conteúdo do nitrogênio no material, mais carbono é incorporado na liga. Assim, foi demonstrado que o carbono é incorporado com o auxílio do nitrogênio e que ele é fornecido principalmente pelos grupos metil dos precursores, especialmente o TMGa, seguido do TMIn. A substituição do TMGa por TEGa reduz a incorporação do carbono em torno de duas ordens de magnitude e a substituição do TMIn por TIPIn reduz de duas a três vezes a incorporação do carbono.

Além de constatar que os precursores do grupo metil são as principais fontes do carbono incorporado no material, se identificaram outras alternativas para reduzir a incorporação residual do carbono. O uso de TBHy em vez de UDMHy também diminui a incorporação do carbono no GaInNAs. A incorporação mínima do carbono foi obtida para ambos precursores do nitrogênio crescendo o GaInNAs a 520 °C. Na literatura, para temperaturas de crescimento abaixo de 500 °C, foi observado aumento na concentração do carbono em GaNAs, independentemente do precursor do nitrogênio utilizado. Isso corresponde aos dados mostrados aqui. Um aumento na concentração do carbono em altas temperaturas para as amostras crescidas com UDMHy poderia ser explicado por uma maior decomposição da molécula de UDMHy, trazendo grupos metil à superfície. No entanto, o aumento

da incorporação do carbono nas amostras crescidas com o TBHy a 560 °C não pode ser explicado ainda. A taxa de crescimento não tem influência na incorporação do carbono com variação moderada (0.5 - 2  $\mu\text{m/h}$ ). No entanto, as taxas de crescimento muito baixas (<0.2  $\mu\text{m/h}$ ) levam ao aumento da incorporação do carbono em GaInNAs.

A influência da razão As/III na incorporação do carbono depende do precursor do nitrogênio utilizado. Uma razão As/III mais alta gera uma incorporação menor do carbono no crescimento do GaInNAs usando o UDMHy. Se o TBHy for usado para o crescimento, valores mais baixos do carbono podem ser obtidos com uma menor razão As/III. Sendo que o TBHy permite o crescimento com razões As/III significativamente menores, o que, nessa combinação, resulta em menor concentração do carbono no cristal. Se esta tendência continuar, com razões de As/III ainda mais baixas, uma concentração do carbono de aproximadamente de  $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  seria possível para o GaInNAs com uma concentração do nitrogênio que gere uma banda proibida entre 1.0 e 1.1 eV.

Para a obtenção e a otimização da estrutura da célula solar desejada, várias condições de crescimento e precursores foram testados. Tendo em vista que os defeitos como a incorporação do carbono, as  $V_{\text{Ga}}$  e defeitos na estrutura cristalina pelo diferente tamanho dos átomos no GaInNAs estão correlacionados com o conteúdo do nitrogênio na liga, é difícil determinar para células com baixo conteúdo do nitrogênio quais precursores e condições de crescimento são as melhores. Levando-se em consideração que a incorporação residual do carbono gera uma dopagem tipo-*p* acima do desejado, dopar o material com impurezas do grupo VI como o Te, para compensar a dopagem, gera uma quantidade mais alta de defeitos o que degrada o desempenho da célula. O gradiente de dopagem para gerar um campo elétrico para ajudar na coleta dos portadores resultou no incremento da corrente e conseqüentemente no desempenho da célula, obtendo assim, um resultado melhor que nas células dopadas tipo-*n* e nas células com dopagem intrínseca.

As seguintes pesquisas podem ser implementadas para entender melhor as propriedades do GaInNAs e continuar otimizando o material para aplicação em células solares. Efetuar uma caracterização detalhada da dopagem das camadas de GaInNAs para saber se existe uma correlação direta entre a contaminação residual do carbono e os níveis de dopagens intrínsecos ou se os níveis de dopagem

intrínsecos são gerados por outros fatores além da contaminação residual do carbono.

Otimizar o processo de *annealing* é outro fator importante pois os materiais contendo nitrogênio diluído apresentam diversas características estruturais como cadeias do nitrogênio ordenadas na direção do crescimento (Volz et al. 2008; Rubel et al. 2004, 2005). Este ordenamento das cadeias do nitrogênio, que é uma propriedade intrínseca dos nitretos diluídos após o crescimento, pode ser minimizado após o *annealing*. Isto porque o *annealing* permite uma reestruturação dos átomos do material, permitindo uma mudança dos átomos do nitrogênio próximos a uma área rica em gálio para uma área que contém índio. Isto ajuda na redução dos defeitos da rede do material pois os átomos do nitrogênio são menores que os átomos do gálio e do arsênio, enquanto que os átomos do índio são maiores que os do gálio e do arsênio. Assim, átomos do nitrogênio perto de átomos do índio ajudam a compensar as distorções na rede cristalina ocasionadas pela diferença dos tamanhos atômicos. Esta transição é mediada durante o *annealing* pela introdução de  $V_{As}$  no cristal. Assim, efetuar diferentes tipos de *annealing* nas amostras de GaInNAs e avaliar a influência de cada tipo de *annealing* com suas diferentes configurações pode levar a uma melhora na estrutura do material. Além do *annealing* realizado no reator durante o crescimento, outra possibilidade é submeter as amostras crescidas a um *annealing* em um segundo reator. Mais uma alternativa pode ser o RTA (*Rapid Thermal Annealing*), que pode ser testado variando os tempos de duração, temperaturas e atmosferas de execução. Sobre certas condições e tipos de *annealing* se pode obter diferentes resultados que ajudam a melhorar o material. Uma mistura de *annealing* também pode ser uma ótima opção para uma otimização mais eficaz.

Simultaneamente ao estudo do *annealing*, deve-se efetuar uma pesquisa da superfície da amostra, da fotoluminescência (PL) e da dopagem do material. Isto porque o *annealing* modifica o ordenamento dos átomos das camadas e a superfície da amostra.

É importante caracterizar morfologicamente a superfície da amostra, pois é necessário ter uma superfície com uma rugosidade baixa para poder continuar crescendo mais camadas sobre ela e poder fazer o processamento final da célula solar (aplicação da máscara, remoção do material, contatos, etc.). A PL pode

contribuir para a determinação de quais tipos de *annealing* ajudam a melhorar opticamente o material.

A caracterização do material por ECV depois do *annealing* pode levar a identificar se outros defeitos presentes no material como  $V_{Ga}$  são removidos com o *annealing*.

Muitos parâmetros de crescimento como a razão As/III não foram testados em valores mais altos pela configuração do reator utilizado. Instalações de novas fontes de precursores, como TBHy, podem ampliar a faixa das razões As/III utilizadas, contribuindo para uma melhora nas taxas de crescimento e, conseqüentemente, em outros parâmetros responsáveis pela qualidade dos filmes crescidos e rendimento do material. Novas fontes precursoras podem levar a uma redução da incorporação do carbono e defeitos provenientes de outras impurezas e sub produtos da pirólise dos precursores, possibilitando a obtenção de ligas, como o quaternário GaInNAs, com melhor qualidade cristalina.

A eficiência no desempenho das células solares produzidas está diretamente ligada à excelência na qualidade dos cristais que constituem cada uma das camadas crescidas. Razões As/III menores resultam em menor concentração do carbono no cristal na combinação final de precursores (TEGa, TIPIIn, TBHy e TBAs). Como se explicou anteriormente, se esta tendência continuar, uma concentração do carbono de aproximadamente  $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  seria possível para o GaInNAs com uma concentração do nitrogênio tal que a banda proibida estaria entre 1.0 e 1.1 eV. De modo que, se pode esperar uma célula solar de GaInNAs de boa qualidade, que ainda pode melhorar com o *annealing*, para ser implementada numa célula multi-junção.

Abulfotuh, F.; Balcioglu, A.; Friedman, D.; Geisz, J.; Kurtz, S. (1998):

Investigation of Deep Levels in GaInNAs.

Adams, F.; Michiels, F.; Moens, M.; van Espen, P. (1989): Secondary-ion mass spectrometry as a quantitative microanalytical technique. Em: *Analytica Chimica Acta* 216, pág. 25–55. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)82003-6.

Agius, Bernard (1990): Surfaces, interfaces et films minces. Paris: Dunod.

Alexandropoulos, D.; Vogiatzis, N.; Qiu, Y. N.; Pozo, J.; Syvridis, D.; Rorison, J. M. (2007): N-N pair effects on GaInNAs semiconductor optical amplifiers. Em: *phys. stat. sol. (c)* 4 (2), pág. 655–659. DOI: 10.1002/pssc.200673227.

Bayly, A. R.; Waugh, A. R.; Anderson, K. (1983): SIMS micro-analysis with a gallium ion microprobe. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 218 (1-3), pág. 375–382. DOI: 10.1016/0167-5087(83)91009-8.

Behrisch, Rainer; Andersen, Hans Henrik (1981-1991): Sputtering by particle bombardment. Berlin, New York: Springer-Verlag (Topics in applied physics, 47, 52, 64).

Benninghoven, A.; Rüdener, F. G.; Werner, H. W. (1987): Secondary ion mass spectrometry. Basic concepts, instrumental aspects, applications, and trends. New York: J. Wiley (Chemical analysis, v. 86).

Binnig; Quate; Gerber (1986): Atomic force microscope. Em: *Physical review letters* 56 (9), pág. 930–933. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.

Blattner, R. J.; Evans Jr, C. A. (Ed.) (1980): Scanning Electron Microscopy IV. High-Performance Secondary Ion Mass Spectrometry. IV: Scanning Electron Microscopy, Incorporated.

Blood, P. (1986): Capacitance-voltage profiling and the characterisation of III-V semiconductors using electrolyte barriers. Em: *Semicond. Sci. Technol.* 1 (1), pág. 7–27. DOI: 10.1088/0268-1242/1/1/002.

Bourret, E.; Ye, Q.; Peters, D.W.; Arnold, J.; Ahmed, M.; Irvine, S.J.C et al. (2000): Pyrolysis of dimethylhydrazine and its co-pyrolysis with triethylgallium. Em: *Journal of Crystal Growth* 217 (1-2), pág. 47–54. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00398-5.

Briggs, David; Brown, Alan; Vickerman, John C. (1989): Handbook of static secondary ion mass spectrometry. Chichester: John Wiley.

Brown, C. R.; Estes, N. J.; Whiteside, V. R.; Wang, B.; Hossain, K.; Golding, T. D. et al. (2017): The effect and nature of N–H complexes in the control of the dominant photoluminescence transitions in UV-hydrogenated GaInNAs. Em: *RSC Adv.* 7 (41), pág. 25353–25361. DOI: 10.1039/C7RA02900D.

Buyanova, I. A.; Chen, W. M.; Monemar, B.; Xin, H. P.; Tu, C. W. (1999): Effect of growth temperature on photoluminescence of GaNAs/GaAs quantum well structures. Em: *Appl. Phys. Lett.* 75 (24), pág. 3781–3783. DOI: 10.1063/1.125454.

Buyanova, I.A; Chen, W.M; Tu, C.W (2003): Recombination processes in N-containing III–V ternary alloys. Em: *Solid-State Electronics* 47 (3), pág. 467–475. DOI: 10.1016/S0038-1101(02)00390-8.

Caneau, C.; Bhat, R.; Chang, C. C.; Kash, K.; Koza, M. A. (1993): Selective organometallic vapor phase epitaxy of Ga and In compounds: a comparison of TMIn and TEGa versus TMIn and TMGa. Em: *Journal of Crystal Growth* 132 (3-4), pág. 364–370. DOI: 10.1016/0022-0248(93)90060-A.

Chen, C. H.; Larsen, C. A.; Stringfellow, G. B. (1987): Use of tertiarybutylarsine for GaAs growth. Em: *Appl. Phys. Lett.* 50 (4), pág. 218. DOI: 10.1063/1.97666.

Chen, C. H.; Stringfellow, G. B.; Gedridge, R. W. (1993): Triisopropylindium. Decomposition study and use for low temperature growth of InAs. Em: *Journal of Crystal Growth* 126 (2-3), pág. 309–316. DOI: 10.1016/0022-0248(93)90038-X.

Dimroth, F.; Baur, C.; Bett, A. W.; Volz, K.; Stolz, W. (2004): Comparison of dilute nitride growth on a single- and 8×4-inch multiwafer MOVPE system for



solar cell applications. Em: *Journal of Crystal Growth* 272 (1-4), pág. 726–731.

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.08.038.

Dock/Chemicals (2015): Product DataSheet of Tertiary Butyl Arsine(TBAs).

Dock/Chemicals (2016a): Product DataSheet of Tertiary Butyl Hydrazine (TBHy).

Dock/Chemicals (2016b): Product DataSheet of Tri Tertiary Butyl Gallium (TTBGa).

Elschenbroich, Christoph (2011): *Organometallics*. 3., compl. rev. and extended ed., repr. Weinheim: WILEY-VCH.

Fahy, S.; O'Reilly, E. P. (2003): Intrinsic limits on electron mobility in dilute nitride semiconductors. Em: *Appl. Phys. Lett.* 83 (18), pág. 3731. DOI: 10.1063/1.1622444.

Faur, Maria; Faur, Mircea; Flood, D. J.; Goradia, M. (1994): Electrolyte for electrochemical C-V profiling of InP- and GaAs-based structures. Em: *Materials Science and Engineering: B* 28 (1-3), pág. 361–364. DOI: 10.1016/0921-5107(94)90083-3.

Fekete, D.; Carron, R.; Gallo, P.; Dwir, B.; Rudra, A.; Kapon, E. (2011): High-quality 1.3  $\mu$  m-wavelength GaInAsN/GaAs quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy on vicinal substrates. Em: *Appl. Phys. Lett.* 99 (7), pág. 72116. DOI: 10.1063/1.3623478.

Feldman, Leonard C.; Mayer, James W. (2002): *Fundamentals of surface and thin film analysis*. Upper Saddle River, N.J.: PTR Prentice Hall.

FitzGerald, E. T.; O'Hare, D.; Jones, A. C.; Foord, J. S. (1992): Comparative studies of the thermal decomposition of tritertiarybutylgallium and triisobutylgallium on GaAs(100). Em: *Surface Science* 278 (1-2), pág. 111–120. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90587-V.

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE: Renewable Energy Data. Online Disponível em <http://www.ise.fraunhofer.de/en/renewable-energy-data>.

Freer, R. W.; Lane, P. A.; Martin, T.; Whitehouse, C. R.; Whitaker, T. J.; Williams, G. M. et al. (1996): Chemical-beam-epitaxy growth of indium-

containing III–V compounds using triisopropylindium. Em: *J. Appl. Phys.* 79 (2), pág. 917. DOI: 10.1063/1.360872.

Friedman, D. J.; Geisz, J. F.; Kurtz, S. R.; Olson, J. M. (1998a): 1-eV solar cells with GaInNAs active layer. Em: *Journal of Crystal Growth* 195 (1-4), pág. 409–415. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00561-2.

Friedman, D. J.; Geisz, J. F.; Kurtz, S. R.; Olson, J. M.; Reedy, R. (1998b): Nonlinear dependence of N incorporation on In content in GaInNAs. Em: *Journal of Crystal Growth* 195 (1-4), pág. 438–443. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00562-4.

Friedman, D. J.; Kurtz, Sarah R. (2002): Breakeven criteria for the GaInNAs junction in GaInP/GaAs/GaInNAs/Ge four-junction solar cells. Em: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 10 (5), pág. 331–344. DOI: 10.1002/pip.430.

Gao, Q.; Tan, H. H.; Jagadish, C.; Sun, B. Q.; Gal, M.; Ouyang, L.; Zou, J. (2004): Metalorganic chemical vapor deposition of GaAsN epilayers. Microstructures and optical properties. Em: *Journal of Crystal Growth* 264 (1-3), pág. 92–97. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.12.068.

Geisz, J. F.; Friedman, D. J. (2002): III N V semiconductors for solar photovoltaic applications. Em: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (8), pág. 769–777. DOI: 10.1088/0268-1242/17/8/305.

Geisz, J. F.; Friedman, D. J.; Olson, J. M.; Kurtz, S. R.; Keyes, B. M. (1998): Photocurrent of 1eV GaInNAs lattice-matched to GaAs. Em: *Journal of Crystal Growth* 195 (1-4), pág. 401–408. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00563-6.

Green, Martin A.; Emery, Keith; Hishikawa, Yoshihiro; Warta, Wilhelm; Dunlop, Ewan D. (2016): Solar cell efficiency tables (version 47). Em: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 24 (1), pág. 3–11. DOI: 10.1002/pip.2728.

Hakkarainen, T.; Toivonen, J.; Koskenvaara, H.; Sopanen, M.; Lipsanen, H. (2004): Structural and optical properties of GaInNAs/GaAs quantum structures. Em: *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (31), S3009-S3026. DOI: 10.1088/0953-8984/16/31/002.

Hiramoto, K.; Tsuchiya, T.; Sagawa, M.; Uomi, K. (1994): Multistep formation and lateral variation in the In composition in InGaAs layers grown by

metalorganic vapor phase epitaxy on (001) vicinal GaAs substrates. Em: *Journal of Crystal Growth* 145 (1-4), pág. 133–139. DOI: 10.1016/0022-0248(94)91040-5.

Ho, I-hsiu; Stringfellow, G. B. (1997): Solubility of nitrogen in binary III–V systems. Em: *Journal of Crystal Growth* 178 (1-2), pág. 1–7. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00078-X.

Irvine, S. J. C.; Bajaj, J.; Bubulac, L. O.; Lin, W. P.; Gedridge, R. W.; Higa, K. T. (1993): A new N-type doping precursor for MOCVD-IMP growth of detector quality MCT. Em: *Journal of Elec Materi* 22 (8), pág. 859–864. DOI: 10.1007/BF02817498.

Janotti, A.; Wei, Su-Huai; Zhang, S. B.; Kurtz, Sarah; van de Walle, C. G. (2003): Interactions between nitrogen, hydrogen, and gallium vacancies in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys. Em: *Phys. Rev. B* 67 (16), pág. 409. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.161201.

Janotti, A.; Zhang, S. B.; Wei, Su-Huai; van de Walle, C. G. (2004): Effects of N on the electronic structures of H defects in III–V semiconductors. Em: *Optical Materials* 25 (3), pág. 261–269. DOI: 10.1016/j.optmat.2003.08.001.

Jones, A. C.; Lane, P. A.; Martin, T.; Freer, R. W.; Calcott, P.D.J.; Houlton, M. R.; Whitehouse, C. R. (1992): New metalorganic gallium precursors for the growth of GaAs and AlGaAs by CBE. Em: *Journal of Crystal Growth* 124 (1-4), pág. 81–87. DOI: 10.1016/0022-0248(92)90441-K.

King, R. R.; Bhusari, D.; Larrabee, D.; Liu, X.-Q.; Rehder, E.; Edmondson, K. et al. (2012): Solar cell generations over 40% efficiency. Em: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 20 (6), pág. 801–815. DOI: 10.1002/pip.1255.

Klar, P. J.; Grüning, H.; Heimbrod, W.; Koch, J.; Stolz, W.; Vicente, P.M.A. et al. (2001): Pressure and Temperature Dependent Studies of GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>/GaAs Quantum Well Structures. Em: *phys. stat. sol. (b)* 223 (1), pág. 163–169. DOI: 10.1002/1521-3951(200101)223:1<163::AID-PSSB163>3.0.CO;2-2.

Kobayashi, Junji; Nakajima, Masato; Ishida, Koichi (1988): The sources for contaminants in the trace analysis of carbon in GaAs by secondary ion mass spectrometry. Em: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 6 (1), pág. 86–92. DOI: 10.1116/1.574974.

- Kobayashi, Junji; Nakajima, Masato; Ishida, Koichi (1989): Study of the background sources in the trace analysis of carbon using secondary ion mass spectrometry. Em: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 7 (4), pág. 2542–2548. DOI: 10.1116/1.575794.
- Kondow, Masahiko; Uomi, Kazuhisa; Niwa, Atsuko; Kitatani, Takeshi; Watahiki, Seiji; Yazawa, Yoshiaki (1996): GaInNAs. A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance. Em: *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (Part 1, No. 2B), pág. 1273–1275. DOI: 10.1143/JJAP.35.1273.
- Kudrawiec, R. (2007): Alloying of GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> with InN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>. A simple formula for the band gap parametrization of Ga<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>N<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> alloys. Em: *Journal of Applied Physics* 101 (2), pág. 23522. DOI: 10.1063/1.2424528.
- Kurtz, S.; Johnston, S. W.; Geisz, J. F.; Friedman, D. J.; Ptak, A. J. (2005): Effect of Nitrogen Concentration on the Performance of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N<sub>y</sub>As<sub>1-y</sub> Solar Cells. Em: IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition. Lake Buena Vista, Florida (USA), 3-7 January 2005. 31 ed. United States.
- Kurtz, Sarah; Reedy, R.; Keyes, B.; Barber, Greg D.; Geisz, J. F.; Friedman, D. J. et al. (2002): Evaluation of NF<sub>3</sub> versus dimethylhydrazine as N sources for GaAsN. Em: *Journal of Crystal Growth* 234 (2-3), pág. 323–326. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01712-2.
- Kurtz, Steven R.; Allerman, A. A.; Jones, E. D.; Gee, J. M.; Banas, J. J.; Hammons, B. E. (1999): InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs. Em: *Appl. Phys. Lett.* 74 (5), pág. 729–731. DOI: 10.1063/1.123105.
- Lackner, David (2006): Growth and Characterisation of (GaIn)(NAs) based materials for Solar Cell Applications. Diplomarbeit (Physikalische Fakultät).
- Lackner, David (2011): InAsSb/InAs Strain balanced superlattices for photodetector applications. Doctoral thesis (Department of physics).
- Lee, Peter W.; Omstead, Thomas R.; McKenna, Donald R.; Jensen, Klavs F. (1987): In situ mass spectroscopy and thermogravimetric studies of GaAs

- MOCVD gas phase and surface reactions. Em: *Journal of Crystal Growth* 85 (1-2), pág. 165–174. DOI: 10.1016/0022-0248(87)90218-1.
- Lindsay, A.; O'Reilly, E.P (1999): Theory of enhanced bandgap non-parabolicity in GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> and related alloys. Em: *Solid State Communications* 112 (8), pág. 443–447. DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00361-0.
- Manasevit, H. M. (1972): The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials: Growth on insulating substrates. Em: *Journal of Crystal Growth* 13-14, pág. 306–314. DOI: 10.1016/0022-0248(72)90175-3.
- Miyamoto, T.; Kageyama, T.; Makino, S.; Schlenker, D.; Koyama, F.; Iga, K. (2000): CBE and MOCVD growth of GaInNAs. Em: *Journal of Crystal Growth* 209 (2-3), pág. 339–344. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00567-9.
- Moto, A.; Takahashi, M.; Takagishi, S. (2000): Hydrogen and carbon incorporation in GaInNAs. Em: *Journal of Crystal Growth* 221 (1-4), pág. 485–490. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00749-1.
- National Center for Photovoltaics (2019): Best Research-Cell Efficiency Records. On-line Disponível em <http://www.nrel.gov/pv/>, Última verificação em 2019 03 07.
- Nattermann, L.; Ludewig, P.; Meckbach, L.; Ringler, B.; Keiper, D.; Hänisch, C. von et al. (2015): MOVPE growth of Ga(AsBi)/GaAs using different metalorganic precursors. Em: *Journal of Crystal Growth* 426, pág. 54–60. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2015.05.015.
- Nishide, Shuichi; Yoshimura, Takashi; Takamatsu, Yukichi; Ichige, Atsushi; Pak, Kangsa; Ohshima, Naoki; Yonezu, Hiroo (1998): Study of the pyrolysis of tertiarybutylhydrazine and GaN film growth. Em: *Journal of Crystal Growth* 189-190, pág. 325–329. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00279-6.
- Ouwehand, L. (2011): Proceedings of the 9th European Space Power Conference, 6-10 June 2011, Saint Raphael, France. Noordwijk: ESA Publications Div (ESA SP, 690).
- PANalytical (2014): HR-XRD: X'PERT 3 FAMILY: X'PERT3 MRD (XL) BROCHURE. On-line Disponível em

<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/xpert3-range/xpert3-mrd>, Última verificação em 06/03/2019.

Pankove, Jacques I. (Ed.) (1971): Optical processes in semiconductors. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall (Prentice-Hall electrical engineering series. Solid state physical electronics series).

Park Systems (2007): AFM Manual XE-150 High Accuracy Large Sample SPM.

Pohl, U.W; Möller, C.; Knorr, K.; Richter, W.; Gottfriedsen, J.; Schumann, H. et al. (1999): Tertiarybutylhydrazine. A new precursor for the MOVPE of Group III-nitrides. Em: *Materials Science and Engineering: B* 59 (1-3), pág. 20–23. DOI: 10.1016/s0921-5107(98)00406-1.

Pohl, Udo W. (2013): Epitaxy of Semiconductors. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Ptak, A. J.; Johnston, S. W.; Kurtz, Sarah; Friedman, D. J.; Metzger, W. K. (2003): A comparison of MBE- and MOCVD-grown GaInNAs. Em: *Journal of Crystal Growth* 251 (1-4), pág. 392–398. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)02201-7.

Ptak, A.J; Kurtz, Sarah; Curtis, C.; Reedy, R.; Olson, J.M (2002): Incorporation effects in MOCVD-grown (In)GaAsN using different nitrogen precursors. Em: *Journal of Crystal Growth* 243 (2), pág. 231–237. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01412-4.

Pulzara-Mora, A.; Cruz-Hernández, E.; Rojas-Ramirez, J.; Contreras-Guerrero, R.; Meléndez-Lira, M.; Falcony-Guajardo, C. et al. (2005): Characterization of optical and structural properties of GaAsN layers grown by Molecular Beam Epitaxy. Em: *Superficies y Vacío* 18 (3), pág. 27–32. On-line Disponível em <http://smctsm.org.mx/ojs/index.php/SyV>.

Rubel, O.; Volz, K.; Torunski, T.; Baranovskii, S. D.; Grosse, F.; Stolz, W. (2004): Columnar [001]-oriented nitrogen order in Ga(NAs) and (GaIn)(NAs) alloys. Em: *Appl. Phys. Lett.* 85 (24), pág. 5908–5910. DOI: 10.1063/1.1829801.

Rubel, O.; Volz, K.; Torunski, T.; Baranovskii, S. D.; Grosse, F.; Stolz, W. (2005): Erratum. “Columnar [001]-oriented nitrogen order in Ga(NAs) and (GaIn)(NAs) alloys” [*Appl. Phys. Lett.* 85, 5908 (2004)]. Em: *Appl. Phys. Lett.* 87 (4), pág. 49903. DOI: 10.1063/1.2000347.

Sabnis, Vijit; Yuen, Homan; Wiemer, Mike (2012): High-efficiency multijunction solar cells employing dilute nitrides. Em: 8th International Conference On Concentrating Photovoltaic Systems: CPV-8. Toledo, Spain, 16–18 April 2012: AIP (AIP Conference Proceedings), pág. 14–19.

Sentosa, D.; Xiaohong, Tang; Jin, Chua Soo (2004): Dependence of nitrogen incorporation of GaNAs alloys to growth conditions. Em: 7th International Conference on Solid-State and Integrated Circuits Technology. Beijing, China, China, 18-21 Oct. 2004. Piscataway, NJ: IEEE Press, pág. 2345–2348.

Shan, W.; Walukiewicz, W.; Ager, J. W.; Haller, E. E.; Geisz, J. F.; Friedman, D. J. et al. (1999): Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. Em: *Phys. Rev. Lett.* 82 (6), pág. 1221–1224. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.1221.

Shao, Jun; Lu, Wei; Sadeghi, M.; Lü, Xiang; Wang, S. M.; Ma, Lili; Larsson, A. (2008): Evolution of valence-band alignment with nitrogen content in GaNAs/GaAs single quantum wells. Em: *Appl. Phys. Lett.* 93 (3), pág. 31904. DOI: 10.1063/1.2958232.

Sterzer, E.; Beyer, A.; Duschek, L.; Nattermann, L.; Ringler, B.; Leube, B. et al. (2016): Efficient nitrogen incorporation in GaAs using novel metal organic As–N precursor di-tertiary-butyl-arsano-amine (DTBAA). Em: *Journal of Crystal Growth* 439, pág. 19–27. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2015.12.032.

Stringfellow, Gerald B. (1999): Organometallic vapor-phase epitaxy. Theory and practice. 2 ed. San Diego, California, USA: Academic Press.

Tang, X. H.; Zhu, J. Y.; Chan, Y. C. (2001): Photoluminescence of AlGaAs alloy grown by LP-MOVPE at different temperatures using TBA in N<sub>2</sub> ambient. Em: *Materials Science in Semiconductor Processing* 4 (6), pág. 651–654. DOI: 10.1016/S1369-8001(02)00036-7.

Toivonen, J.; Hakkarainen, T.; Sopanen, M.; Lipsanen, H. (2000): High nitrogen composition GaAsN by atmospheric pressure metalorganic vapor-phase epitaxy. Em: *Journal of Crystal Growth* 221 (1-4), pág. 456–460. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00740-5.

Turco, F.; Massies, J. (1987): Strain-induced In incorporation coefficient variation in the growth of Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As alloys by molecular beam epitaxy. Em: *Appl. Phys. Lett.* 51 (24), pág. 1989–1991. DOI: 10.1063/1.98320.

Tutor-Sanchez, Joaquín; Rodrigues-Coppola, H.; Armelles-Reig, G. (Ed.) (2003): Nanoestructuras semiconductoras. Fundamentos y aplicaciones. Madrid: CYTED.

Vanchagova, V. K.; Zorin, A. D.; Umilin, V. A. (1976): Saturated vapor-pressure of simple alkyl-compounds of elements of iii a group of periodic system. Em: *ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII* 46 (5), pág. 989–993.

Vickerman, J. C.; Brown, A.; Reed, Nicola M. (1989): Secondary ion mass spectrometry. Principles and applications. Oxford, New York: Clarendon Press; Oxford University Press (The International series of monographs on chemistry, 17).

Volz, K.; Lackner, D.; Németh, I.; Kunert, B.; Stolz, W.; Baur, C. et al. (2008): Optimization of annealing conditions of (GaIn)(NAs) for solar cell applications. Em: *Journal of Crystal Growth* 310 (7-9), pág. 2222–2228. DOI: 10.1016/j.jcrysro.2007.11.199.

Volz, K.; Torunski, T.; Lackner, D.; Rubel, O.; Stolz, W.; Baur, C. et al. (2007): Material Development for Improved 1 eV (GaIn)(NAs) Solar Cell Structures. Em: *J. Sol. Energy Eng.* 129 (3), pág. 266. DOI: 10.1115/1.2734568.

Volz, Kerstin; Koch, Jörg; Höhnsdorf, Falko; Kunert, Bernardette; Stolz, Wolfgang (2009): MOVPE growth of dilute nitride III/V semiconductors using all liquid metalorganic precursors. Em: *Journal of Crystal Growth* 311 (8), pág. 2418–2426. DOI: 10.1016/j.jcrysro.2008.09.210.

Volz, Kerstin; Torunski, Torsten; Kunert, Bernardette; Rubel, Oleg; Nau, Siegfried; Reinhard, Stefan; Stolz, Wolfgang (2004): Specific structural and compositional properties of (GaIn)(NAs) and their influence on optoelectronic device performance. Em: *Journal of Crystal Growth* 272 (1-4), pág. 739–747. DOI: 10.1016/j.jcrysro.2004.09.012.

Vurgaftman, I.; Meyer, J. R. (2003): Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. Em: *Journal of Applied Physics* 94 (6), pág. 3675–3696. DOI: 10.1063/1.1600519.



Vurgaftman, I.; Meyer, J. R.; Ram-Mohan, L. R. (2001): Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. Em: *Journal of Applied Physics* 89 (11), pág. 5815–5875. DOI: 10.1063/1.1368156.

Weyers, Markus; Sato, Michio; Ando, Hiroaki (1992): Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers. Em: *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (Part 2, No. 7A), L853-L855. DOI: 10.1143/JJAP.31.L853.

Wilson, Robert G.; Stevie, F. A.; Magee, C. W. (1989): Secondary ion mass spectrometry. A practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis. New York: Wiley.

Wu, J.; Shan, W.; Walukiewicz, W. (2002): Band anticrossing in highly mismatched III V semiconductor alloys. Em: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (8), pág. 860–869. DOI: 10.1088/0268-1242/17/8/315.

Yoshida, M.; Watanabe, H.; Uesugi, J. (1985): Mass Spectrometric Study of Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and Ga(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Decomposition Reaction in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. Em: *J. Electrochem. Soc.* 132 (3), pág. 677. DOI: 10.1149/1.2113929.

Zanette, Susana I.; CBPF, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (Ed.) (2010): Introdução à microscopia de força atômica. São Paulo: Editora Livraria da Física (Coleção CBPF. Coleção tópicos de física, n.8).

## Apêndice A – Inhomogeneidade no susceptor

O susceptor (Figura 55) tem sete *pockets* para substratos de quatro polegadas, um no centro e seis em torno dele. O susceptor é esquentado por um sistema aquecedor localizado abaixo dele. Este sistema de aquecimento tem três zonas diferentes: o centro, a zona interna e a externa, cada uma delas é controlada de forma independente com uma resistência que é aquecida quando uma corrente circula através dela. Para obter resultados consistentes, é muito importante ter uma temperatura uniforme em todo o susceptor e em cada substrato.

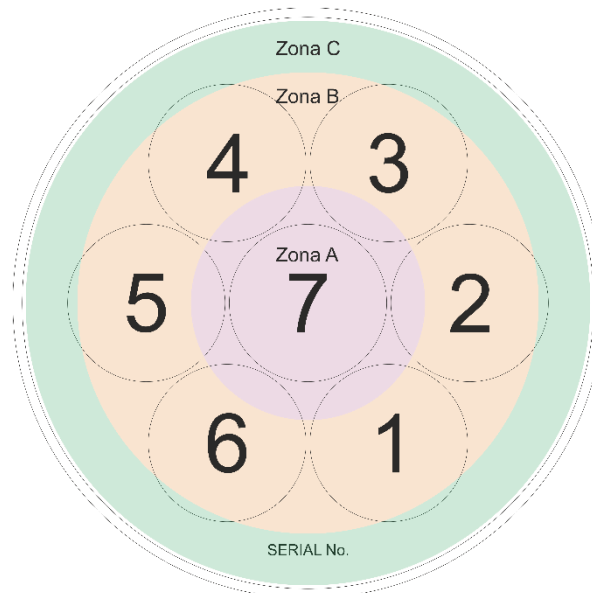


Figura 55 - Configuração do *susceptor* com sete compartimentos, as diferentes zonas de cor corresponde às diferentes zonas de aquecimento.

Existem quatro parâmetros para controlar a temperatura do susceptor: o set point; e as porcentagens de potência A, B e C que controlam as zonas central, interna e externa, respectivamente. Pode-se ver na Figura 55 que o *pocket* sete é aquecido pelo aquecedor da zona A, os *pockets* um a seis são aquecidos pelos aquecedores das zonas A, B e C. No entanto, o exterior do substrato é mais influenciado pelo aquecedor da zona C, assim como o centro e as partes internas são mais influenciadas pelas zonas B e A, respectivamente. A temperatura do ponto de ajuste é controlada por um sensor (termopar) colocado no centro da superfície inferior do susceptor, devido à espessura do susceptor e, obviamente, como o

material não tem uma inércia térmica infinita, a temperatura real na superfície do susceptor é menor, sendo necessária uma calibração exaustiva para garantir que a temperatura seja igual na totalidade da superfície do susceptor. Isto não sempre foi garantido nesta pesquisa por motivos de tempo e o fato que muitas vezes era necessário mudar peças do reator, isto fazia perder a calibração feita.

Para saber os pontos de controle de temperatura para as calibrações, se observa na Figura 56 a distribuição das 6 janelas presentes no teto do reator e que tipo de medida se faz em cada uma delas.

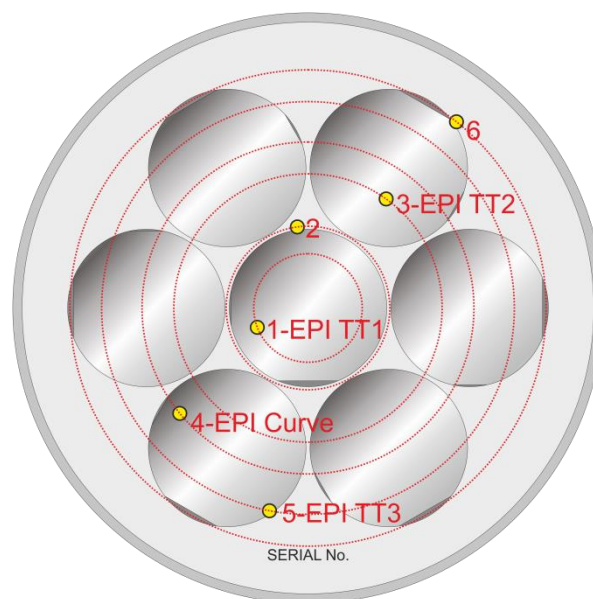


Figura 56 - Configuração do susceptor e a configuração EpiCurveTT, são representados os substratos de GaAs sobre os pockets.

Se pode observar que o sistema conta com 6 janelas para fazer as medições *in-situ*. As medidas de refletância (e temperatura) são feitas nos pontos 1, 3 e 5 da configuração *EpiCurveTT*, sendo que é possível medir em dois pontos (interno e externo) dos substratos 1 até 6, e em um ponto no substrato 7. A medida da curvatura é feita no ponto 4 (EPI Curve) o que permite medir a curvatura dos substratos 1 a 6 na parte do meio.

Não foi sempre possível atingir uma configuração perfeita para garantir a mesma temperatura na parte interna e na parte externa do substrato. Em alguns casos se tem uma diferença de até 4 °C, isto não seria um problema significativo crescendo outros materiais, embora no caso dos nitretos diluídos, essa diferença na temperatura pode significar um nível de incorporação do nitrogênio diferente através do substrato. Na figura 57 se pode observar um exemplo (em um dos piores

casos nesta pesquisa) da diferença entre a temperatura interna e a externa de crescimento, uma diferença de quase  $3.72\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para garantir uma comparação válida nesta pesquisa, todas as medidas de caracterização foram feitas no centro do substrato.

Finalmente, esta pesquisa tem como objetivo reduzir o nível de incorporação do carbono e caracterizar o crescimento dos materiais com os precursores propostos; o importante é caracterizar os comportamentos das diferentes propriedades dos materiais em função dos parâmetros de crescimento, por isso não é necessário ter um valor exato de alguns valores medidos, simplesmente se quer entender a influência dos parâmetros e precursores. No futuro se implementará o material em outras estruturas e em outro reator do tipo industrial no qual serão feitas as calibrações mais precisas.

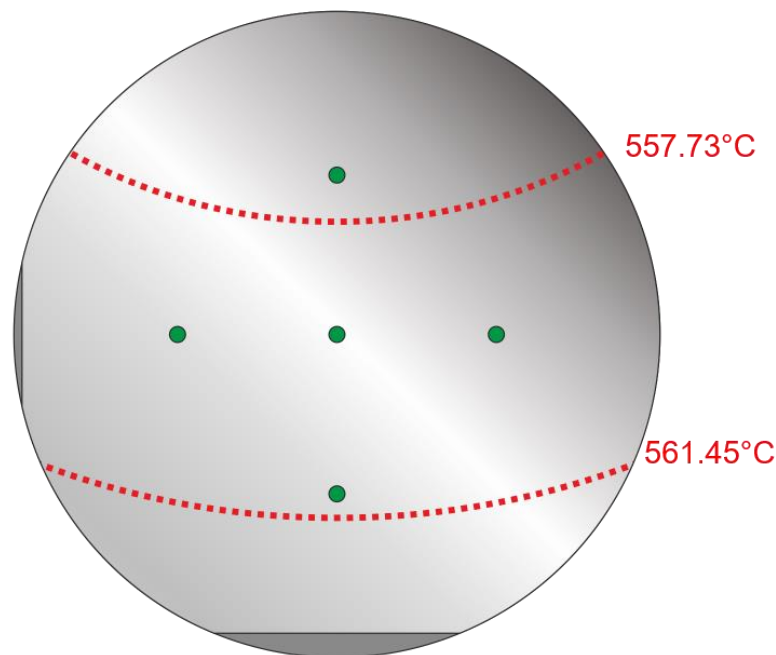


Figura 57 – Representação de um substrato e as temperaturas medidas para uma amostra de GaInNAs na parte interna e externa do substrato.

## Apêndice B – Difração de raios-X de alta resolução (HR-XRD)

O HR-XRD é uma das técnicas padrão de investigação estrutural (Lackner 2006, 2011; Pohl 2013). Neste trabalho, ele foi utilizado principalmente para calcular as espessuras das camadas de GaAs, GaInAs, GaNAs, assim como as concentrações do índio e nitrogênio em GaInAs, GaNAs e GaInNAs com *rocking curves* de (004)-reflex em um equipamento Xpert MRD Pro da PANalytical (PANalytical 2014). A configuração experimental é esquematicamente desenhada na figura 58. A seguir, se apresenta uma breve introdução aos princípios desta técnica.

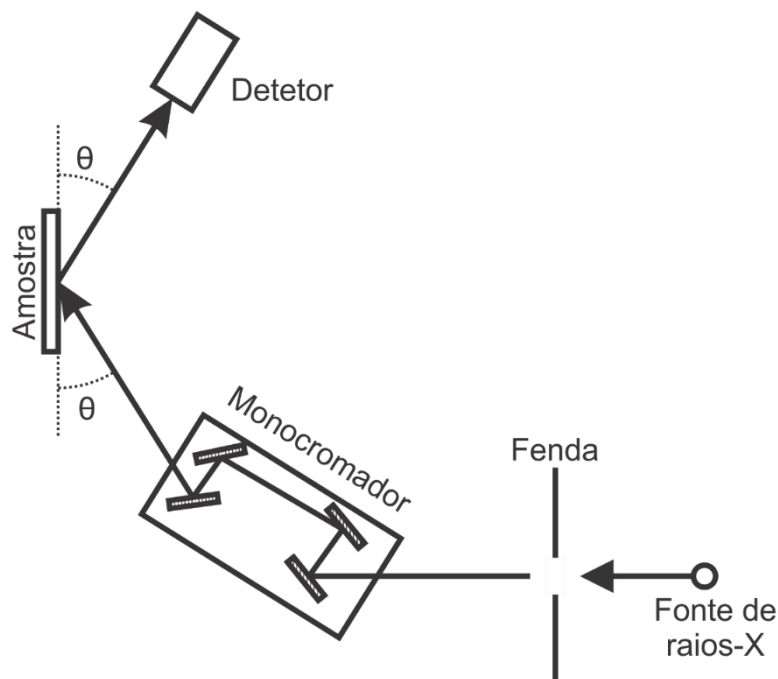


Figura 58 – Esquema resumido de um sistema de medição de raios-X.

Numa estrutura monocristalina (isto é, um substrato padrão de GaAs), os átomos formam uma rede periódica e, assim, planos periódicos. Esses planos podem ser usados para a difração de Bragg. A condição de Bragg afirma que, sempre que a condição a seguir for cumprida, a interferência construtiva será detectada:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad 27$$

Onde  $n$  é um inteiro positivo,  $d_{hkl}$  é a distância periódica do plano de Bragg com o índice Miller  $hkl$ ,  $\theta$  o ângulo de visão e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X.

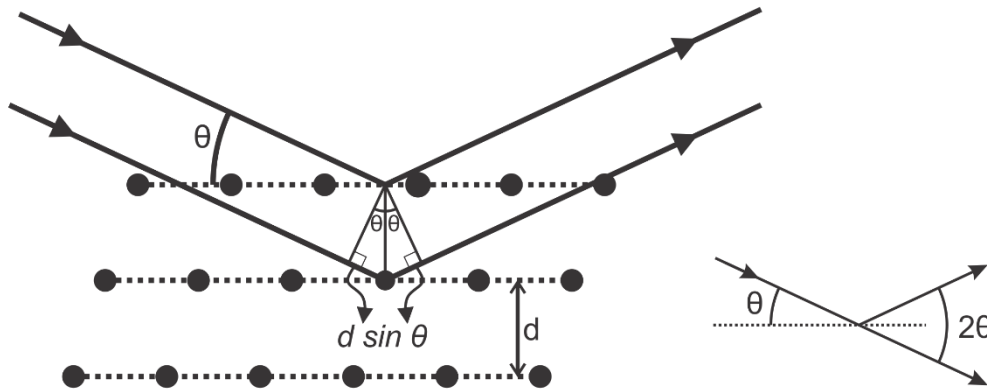


Figura 59 – Reflexões de Bragg para uma família particular de planos em uma rede cristalina separados por uma distância  $d$ . Feixes incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos. A diferença de caminho óptico cria uma interferência construtiva de  $2d \sin \theta$ .

Para hetero-epitaxia isso pode ser usado para determinar a composição de materiais ternários. A constante de rede  $a$  é proporcional à composição ternária, isto é comumente conhecido sob a regra de Vegard. Então, encontra-se para a constante de rede  $a_{ABC}$  do cristal ternário  $(A_{1-x}B_x)C$ .

$$a_{ABC} = (1 - x)a_{AC} + xa_{BC} \quad 28$$

Onde  $a_{AC}$  e  $a_{BC}$  são os parâmetros de rede dos cristais binários AC e BC respectivamente.

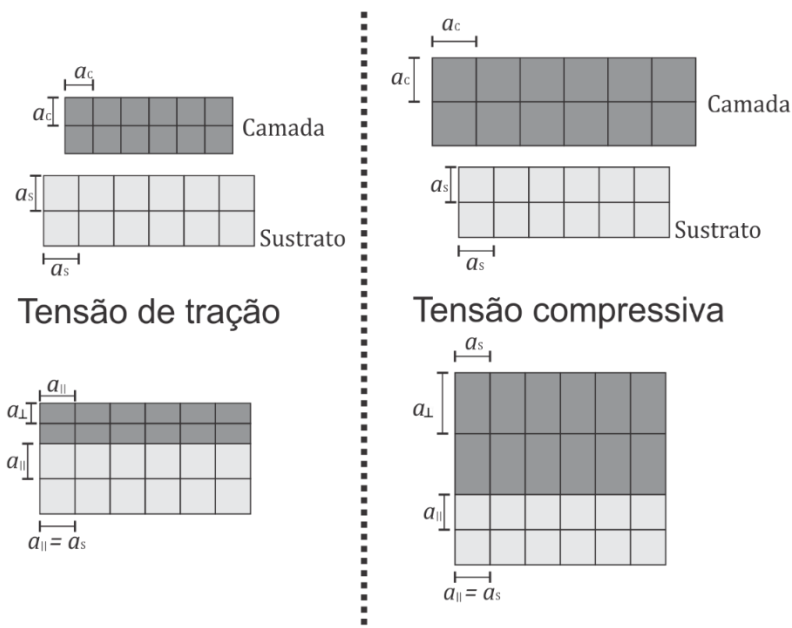


Figura 60 – Quando em epitaxia, dois materiais com diferentes constantes de rede são crescidos um no outro, a camada será esticada. Assim,  $a_{||}$  da camada crescida é igual ao substrato, enquanto  $a_{\perp}$  é alterado, devido à distorção tetragonal.

Quando é crescido por exemplo um material ternário com um parâmetro de rede diferente do substrato onde é crescido (com  $a_{ABC} \neq a_{AC}$ ) a célula cúbica de ABC será tetragonalmente distorcida, mantendo o volume constante. Como é crescida em AC, o parâmetro de rede paralelo à superfície ( $a_{ABC}^{||}$ ) tem que ser igual  $a_{AC}$  e  $a_{ABC}^{\perp}$  é alterado por  $\Delta a_{ABC}$  (figura 60). O comprimento de  $a_{ABC}^{\perp}$  tensionado pode ser calculado com a ajuda das constantes elásticas  $c_{11}$  e  $c_{12}$  (tabela 13):

Parametro	GaAs	GaN <sub>cub.</sub>	InAs	InN
$C_{11}$ (GPa)	122.1	29.3	83.3	18.7
$C_{12}$ (GPa)	56.6	15.9	45.3	12.5

Tabela 13 – Constantes elásticas para os semicondutores binários relevantes neste trabalho. Os valores para semicondutores ternários podem ser interpolados linearmente (Vurgafman et al. 2001).

$$\left(\frac{\Delta a_{ABC}}{a_{AC}}\right)_{relaxado} = \frac{c_{11}}{c_{11} + 2c_{12}} \left(\frac{\Delta a_{ABC}}{a_{AC}}\right)^{\perp} \quad 29$$

Ao medir  $\Delta a_{ABC}$ , pode-se descobrir a composição por:

$$x = \frac{a_{ABC} - a_{AC}}{a_{BC} - a_{AC}} = \frac{c_{11}}{c_{11} + 2c_{12}} \left(\frac{\Delta a_{ABC}}{a_{AC}}\right)^{\perp} a_{AC} \quad 30$$

Nesse caso, AC seria o substrato. Quando se utiliza o reflexão [400] para o espalhamento de Bragg, pode-se encontrar o pico predominante no  $\theta_{substrato}$ , desde que a camada epitaxial seja menor do que o comprimento de onda do raio-x

(tipicamente  $\approx 1\mu\text{m}$ ). Quando ambos (substrato e camada epitaxial) não são casados, outro pico será detectado ao traçar a intensidade em função de  $\theta$  devido à diferença dos parâmetros de rede que geram a tensão  $a_{epi}^\perp$ . Para o material descasado como uma função da distância entre o pico do substrato e da camada ( $\Delta\theta$ ) Encontra-se como uma primeira aproximação da condição de Bragg (equação 27):

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^\perp = \left(\frac{a_{epi}^\perp - a_{substrato}}{a_{substrato}}\right) = \frac{\Delta\theta}{\tan\theta_{substrato}} \quad 31$$

Quando uma superestrutura periódica (ou seja, uma série de poços quânticos) está presente, uma série mais complexa de picos será detectada, pois a superestrutura criará picos sempre que a condição de Bragg (equação 27) for satisfeita. Neste caso, os espectros recebidos precisam ser comparados à simulação com a ajuda da teoria de difração de raios X dinâmica. Em seguida, a composição e a espessura dos poços e barreiras quânticas podem ser analisadas e, assim, informações adicionais, como a taxa de crescimento, podem ser obtidas. A figura 61 mostra a medição de HR-XRD da camada  $\text{Ga}_{0.966}\text{In}_{0.034}\text{N}_{0.006}\text{As}_{0.994}$  ( $d_{\text{GaInNAs}} \approx 250\text{ nm}$ ) que é coberta com GaAs de 50 nm crescidos em um substrato de GaAs. O pico do substrato foi calibrado para estar na posição zero, ainda que o GaInNAs tem menor espessura, o pico de GaInNAs é claramente visível. As ondulações adicionais são o padrão de sobreposição devido às condições de Bragg para as espessuras das camadas e são usadas justamente para determinar as espessuras de ditas camadas.

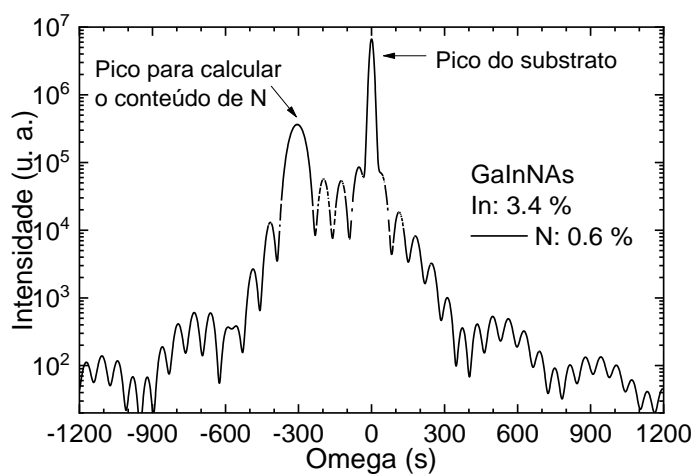


Figura 61 – Gráfica de uma medida de HR-XRD para uma camada de GaInNAs de 250 nm crescida sobre substrato de GaAs e recoberta com uma camada de 50 nm de GaAs. O conteúdo do índio para é de 3.4 % e do nitrogênio é 0.6 %. Se observa o pico do substrato no  $\hat{\Omega}$  0 s, com o segundo pico maior pode-se calcular o conteúdo do nitrogênio sabendo o conteúdo do índio na amostra. As diferentes ondulações servem para calcular a espessura da camada.



Na figura 62 se observam três medidas de HR-XRD para camadas de 250 nm de GaInNAs crescidas sobre um substrato de GaAs e cobertas com uma camada de 50 nm de GaAs. O pico em  $\hat{\Omega}$  0 s corresponde ao pico do substrato e o segundo pico maior para cada medida serve para calcular a concentração do nitrogênio na amostra. Isto é possível porque se conhece o conteúdo do índio em cada amostra por calibrações prévias feitas em amostras de GaInAs. Assim, fazendo simulações se pode calcular o conteúdo do nitrogênio facilmente para cada amostra.

Se sabe que o GaInNAs com 3.4 % do índio e aproximadamente 1.2 % do nitrogênio tem o mesmo parâmetro de rede do GaAs. Quando na medida de XRD o segundo maior pico se encontra na direita do pico do substrato, se pode determinar que o material quaternário não está casado com o GaAs e que o conteúdo do nitrogênio é maior que o desejado, isto é que o parâmetro de rede da camada epitaxial é menor que do substrato. Quando o segundo maior pico se encontra na esquerda, o material quaternário também não está casado com o GaAs, porém, o GaInNAs tem um conteúdo menor do nitrogênio do desejado, neste caso indica que o parâmetro de rede da camada epitaxial é maior que do substrato.

Na figura 62 se observa que os picos das amostras com 0.9 e 1.0 % nitrogênio (preto e vermelho respectivamente) estão bem definidos e separados entre eles, isto permite fazer uma simulação da estrutura para comparar o *rocking curve* da simulação com o medido e obter um valor preciso do conteúdo do nitrogênio nossas medidas de HR-XRD, conseguindo resoluções na estimativa do conteúdo do índio e nitrogênio nas amostras de GaInAs, GaNAs e GaInNAs muito menores que  $\pm 0.01$  %, por isso nos futuros gráficos que mostram resultados de conteúdo de algum dos elementos, não tem uma barra de erro pois seria menor que o ponto no gráfico.

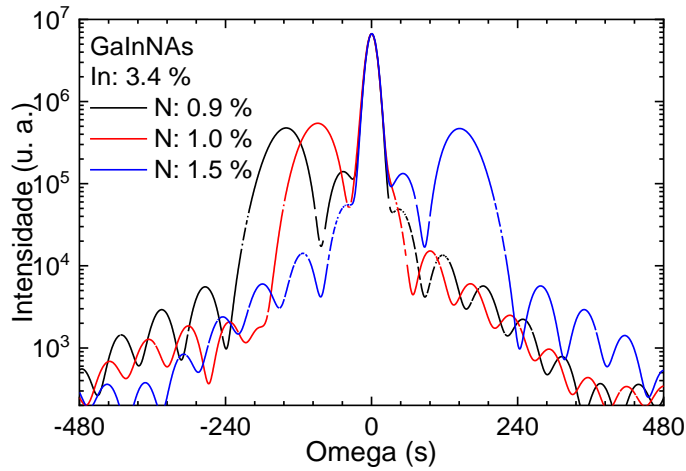


Figura 62 – Gráfica de três medidas de HR-XRD para camadas de GaInNAs de 250 nm crescidas sobre substratos de GaAs. O conteúdo do índio para todas as amostras é de 3.4 % e do nitrogênio é de 0.9, 1.0 e 1.5 % para a linha preta, vermelha e azul respectivamente. Claramente se observa o pico do substrato no Omega: 0 s para as três medidas, com o segundo pico maior em cada medida serve para calcular o conteúdo do nitrogênio sabendo o conteúdo do índio na amostra. As diferentes ondulações podem servir para calcular a espessura da camada.

## Apêndice C – Microscopia de força atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope*, AFM) (Binnig et al. 1986; Park Systems 2007; Zanette e CBPF 2010) pode ser o mais versátil membro da família dos microscópios conhecidos como “Scanning Probe Microscopes” (SPM), os quais geram imagens pelo “sentir” ao invés do “olhar”.

Os instrumentos ópticos tem limitação de resolução em objetos de 200 a 300 nm, quase a metade do comprimento de onda da luz visível. O AFM opera pela detecção das forças intermoleculares que aparecem no sistema microscópico formado por uma ponta e uma amostra varrida por ela. Os SPMs são basicamente compostos por uma ponta ou agulha, materiais piezo elétricos, circuitos de realimentação e um computador com software especializado. O sensor é o componente mais importante, pode medir com resoluções da ordem de angstroms. O AFM forma imagens que são um mapa de distribuição superficial de forças (entre a ponta e a amostra) e altura, além de conseguir resoluções verticais de até 0.5 angstrom. Um aspecto importante é que a amostra pode não ser afetada fisicamente pelo AFM durante as varreduras, permitindo a repetição das medições. Trata-se de uma técnica não destrutiva.

A técnica de microscopia de força atômica criada em 1986 (Binnig et al. 1986), é utilizada para fazer medições com muita precisão nas superfícies dos materiais, entre elas a topografia da superfície, as forças envolvidas e suas propriedades, numa escala nanométrica.

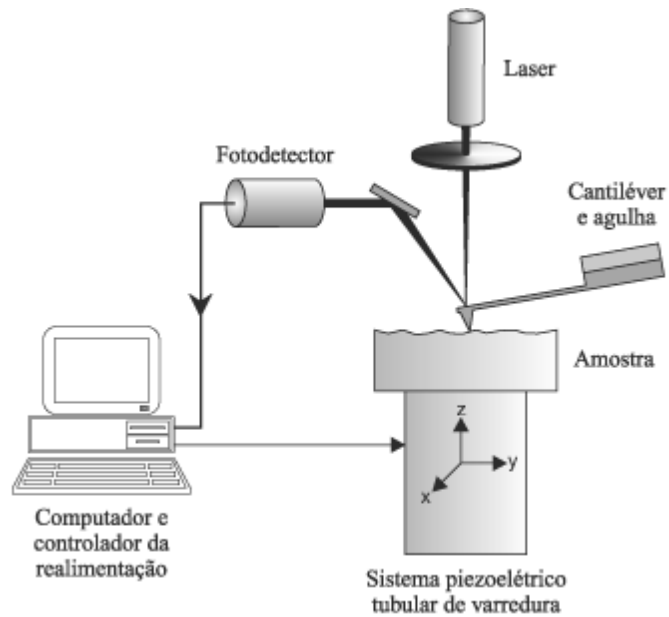


Figura 63 – Ilustração do princípio de funcionamento do AFM.

O AFM tem diversos modos de operação (Zanette e CBPF 2010), mas o princípio de funcionamento para todos os tipos de operação é o mesmo: a medição de um braço (cantiléver), no qual em sua extremidade é fixada uma ponteira ou agulha; é feita a medição da deflexão do cantiléver, que é lida por um fotosensor por meio de um feixe de laser focalizado na extremidade do braço e refletido sobre o fotosensor. Essa deflexão é gerada por forças de atração ou repulsão entre a ponta e a superfície enquanto a ponteira se move pela amostra. A varredura na superfície é feita nas duas dimensões (x e y). As informações de todas as medições são enviadas para um computador, o qual forma a imagem mediante um software específico.

Existem diversos modos de operação, contato, não contato e o modo intermitente “tapping”.

No modo contato, a ponta faz a varredura sobre a superfície da amostra, aplicando uma força constante e sem elevar a ponta da superfície. A força aplicada está relacionada com a deflexão que experimenta a ponta mediante a constante de força do cantiléver. Portanto, trabalhar em uma determinada deflexão constante é trabalhar a uma força constante, pois são proporcionais. Assim se fixa uma deflexão de trabalho e na medida em que se faz a varredura, o cantiléver sobe e desce (em Z) para manter uma deflexão constante. O movimento vertical do cantiléver permite obter uma imagem topográfica da amostra que geralmente é chamada como Imagem das alturas.

No modo de contato intermitente se aplica um sinal senoidal, fazendo oscilar a ponta na sua frequência de ressonância. As varreduras se efetuam numa amplitude de oscilação constante, denominada amplitude de trabalho. O cantiléver sobe e desce (em Z) para manter essa amplitude constante a todo instante. O movimento vertical do cantiléver proporciona a imagem das alturas.

No modo de não contato também se aplica uma onda senoidal fazendo oscilar a ponta muito perto da superfície, mas sem chegar a fazer contato com a amostra. Quando a ponta oscilante passa por diferentes alturas, isso acaba gerando uma variação na frequência de oscilação. Essa variação pode ser monitorada de duas maneiras: amplitude ou fase constante, subindo ou descendo a ponta oscilante para manter um dos parâmetros constantes; e a frequência também.

Dos diversos modos de operação do AFM, o modo utilizado para as medidas desta dissertação foi o modo de não contato. Nesse modo de operação, o braço oscila numa frequência bem próxima à sua frequência de ressonância. Deste jeito, a ponta só entra em contato com a amostra por pouco tempo, motivo pelo qual não ocorre um dano na superfície da amostra. O sistema de realimentação mantém a oscilação constante do sistema (Tutor-Sanchez et al. 2003).

Na figura 64 se mostra a função de força entre a ponteira e a amostra em função da distância de separação entre elas. Pode-se observar que quando a distância entre a ponteira e a amostra é muito pequena, existe uma força de repulsão entre elas. Esta força de repulsão vai diminuindo conforme se vão separando a ponteira e a amostra, até chegar à linha de força nula. Se aumenta a separação, a ponteira e a amostra experimentam uma força atrativa entre elas que aumenta conforme elas vão se separando, até alcançar o valor máximo de atração. Se continua aumentando a separação, a força atrativa começa a diminuir com uma tendência de atingir a linha de força nula.

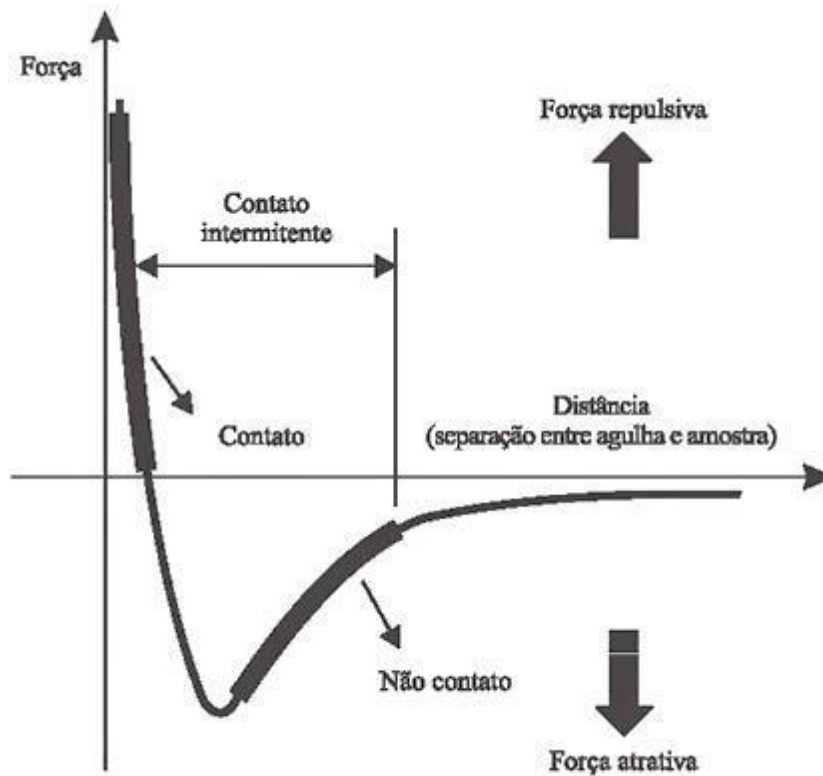


Figura 64 – Energia potencial da interação entre dois objetos em função da distância.

O AFM nesta pesquisa serviu para ter uma avaliação da superfície e uma medida da rugosidade. Foi usada a rugosidade rms “*Root Mean Square*” (em português, valor quadrático médio ou valor eficaz), que é uma medida estatística da magnitude de uma grandeza, neste caso representa o valor médio dos desvios quadráticos em relação à altura média. Na figura 65 se mostra um exemplo de uma medida típica de AFM nesta pesquisa. A imagem é a superfície de uma amostra de GaInNAs crescido casado com o GaAs. Os substratos usados nesta pesquisa são de GaAs cortados a  $6^\circ B$  [111], as medidas foram feitas sempre com varreduras diagonais de  $45^\circ$  para evitar que a direção dos passos (terraços) do substrato coincida com a direção das varreduras do AFM e possam se perder na medida. Na figura 65 se pode observar que os passos ou terraços da superfície do substrato foram crescendo durante o crescimento até se manter na superfície. Esses terraços podem ser observados na imagem com uma direção de  $45^\circ$ .

Para poder implementar o material em outras estruturas mais complexas como células solares de múltiplas junções e poder continuar com o crescimento, é necessário ter uma superfície com uma qualidade boa, isto é uma rugosidade baixa. A condição para determinar que um material tem uma boa superfície no final do

crescimento é que a rugosidade seja menor de 1 nm pois é possível continuar crescendo estruturas cristalinas sem transferir defeitos da superfície às camadas superiores. Também é importante ter uma rugosidade menor de 1 nm para poder fazer os contatos metálicos e o processamento final da célula.

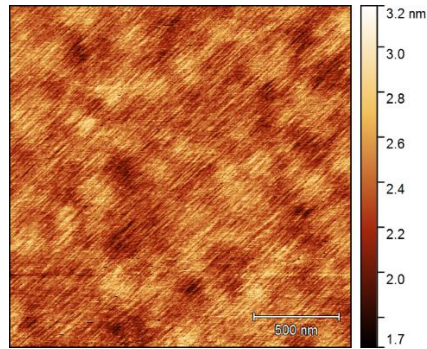


Figura 65 – Medida da superfície de uma camada de GaIn<sub>0.034</sub>N<sub>0.012</sub>As crescida casada com GaAs e recoberta por uma camada de 50 nm de GaAs. A mostra tem uma rugosidade de 0.163 nm.

## Apêndice D – Perfil Eletroquímico de Capacitância-Tensão (ECV)

A técnica de perfil eletroquímico de capacitância-tensão (ECV) (Blood 1986) é empregada para medir os perfis de concentração de portadores ativos em camadas semicondutoras. A técnica usa um contato Schottky com eletrólito/semicondutor para criar uma região de depleção, uma região vazia de elétrons e buracos, mas contendo doadores ionizados e defeitos ou armadilhas eletricamente ativos. A região de depleção com suas cargas ionizadas se comporta como um capacitor. A medição da capacitância fornece informações das densidades de dopagem e de defeitos eletricamente ativos. O perfil de profundidade é obtido corroendo (removendo) eletroliticamente o semicondutor entre as medições de capacitância sem limitação de profundidade.

Há duas etapas básicas envolvidas no perfil do ECV. Sob condições controladas, primeiro é a medição da capacitância diferencial da barreira de Schottky formada na interface eletrólito/semicondutor para obter as concentrações de portadoras e a outra é a reação de dissolução eletroquímica que remove o material a uma taxa controlada. Estes passos são continuados através da realização do ciclo repetitivo de remoção/medição para o perfil da concentração de portadores em função da profundidade. No material do tipo-*p*, a dissolução é efetuada pelo fluxo de buracos, que ocorre com a barreira sob polarização direta. Em material do tipo-*n*, a reação de dissolução é promovida por buracos sob polarização reversa, que são gerados opticamente por iluminação uniforme com luz.



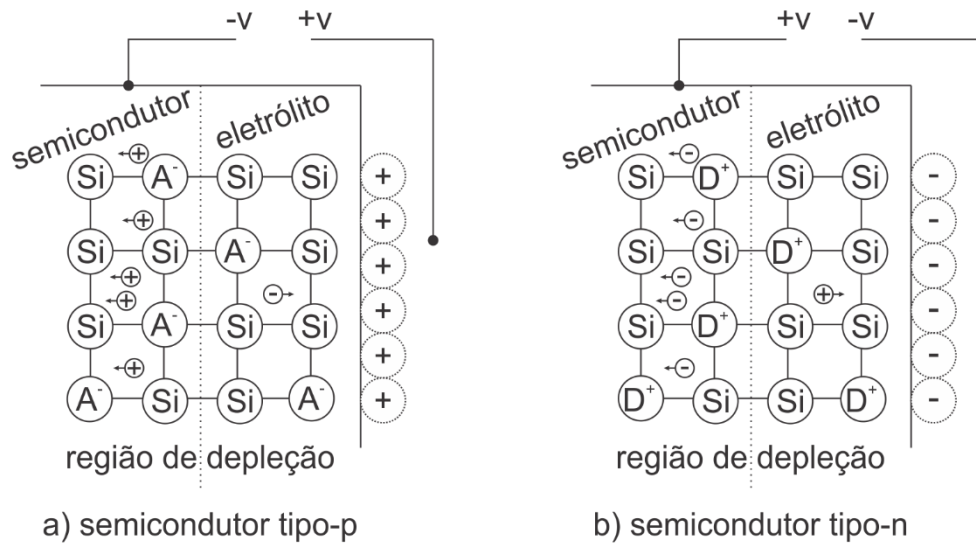


Figura 66 – Distribuição de portadores para a) um semicondutor tipo-p. b) um semicondutor tipo-n. Em uma junção semicondutor/eletrolito sob polarização reversa.

A espessura do material removido é calculada integrando a corrente de dissolução e aplicando a lei de Faraday. A escala de profundidade real é determinada adicionando-se a profundidade de depleção local calculada a partir da capacitância.

### Estimativa da concentração de portadores

Usando o eletrólito, a interface eletrólito/semicondutor se comporta como uma junção de Schottky, de modo que a queda de potencial na camada de Helmholtz seja constante e o potencial aplicado caia através da camada de depleção. Assim, a teoria normal de metal/semicondutor aplica-se a esta junção e a largura de depleção ( $W_d$ ) é dada por

$$W_d = \sqrt{\frac{2(\Phi - V)\epsilon_0\epsilon_r}{eN}} \quad 32$$

E a capacitância da barreira ( $C$ ) é dada por

$$C = A \sqrt{\frac{eN\epsilon_0\epsilon_r}{2(\Phi - V)}} \quad 33$$

Onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do espaço livre,  $\epsilon_r$  é a permissividade do material semicondutor,  $e$  é a carga eletrônica,  $A$  é a área do contato eletrólito/semicondutor,  $N$  é a concentração de doadores ou aceitadores e  $\Phi$  é o potencial da banda. Em

materiais III-V, a concentração de portadores livres é igual à concentração de doadores ou aceitadores medida pelo perfil CV à temperatura ambiente, porque os doadores e os aceitadores estão totalmente ionizados. A densidade dos portadores de carga,  $N$ , na borda da camada de depleção é dada por

$$N = \frac{1}{e\epsilon_0\epsilon_r A^2} \frac{C^3}{dC/dV} \quad 34$$

Onde  $dC/dV$  é a inclinação da curva CV na borda da camada de depleção e esta equação é usada experimentalmente para determinar a concentração de portadores das medições. As quantidades  $C$  e  $dC/dV$  são obtidas usando-se uma modulação tensão de alta frequência (tipicamente, entre 1-25 kHz) para medir  $C$  e 0.01-2.55 kHz para determinar  $dC/dV$ .

### Estimativa de profundidade

A quantidade de material removido e, conseqüentemente, a profundidade gravada  $W$ , é dada usando a lei de eletrólise de Faraday, integrando a corrente de ataque como segue:

$$W_r = \frac{M}{ZFDA} \int_0^t I dt \quad 35$$

Onde  $M$  é o peso molecular,  $F$  é a constante de Faraday,  $D$  é a densidade do semicondutor sendo removido.  $A$  é a área,  $I$  é a corrente de dissolução instantânea e  $Z$  é o número de dissolução, ou seja, o número de portadores de carga transferidos por molécula dissolvidos. A remoção de uma camada semicondutora depende da presença de buracos na superfície. Para o material do tipo- $p$ , os buracos são dominantes e, portanto, a dissolução é prontamente obtida pela polarização direta da junção semicondutor/eletrólito. Para materiais do tipo- $n$ , nos quais os elétrons são a maioria dos portadores livres, os buracos devem ser injetados iluminando a junção semicondutor/eletrólito com energias de fótons maiores do que o intervalo de bandas (gap) para que a dissolução ocorra. Ao iluminar a junção de semicondutor/eletrólito com luz de comprimento de onda curto o suficiente (isto é,  $\lambda \leq h_c/E_g$ ), os elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução, deixando os buracos no seu lugar.

A relação de largura de depleção ( $W_d$ ) é dada por

$$W_d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{C} \quad 36$$

A profundidade total do perfil ( $W_t$ ) é, portanto, igual à soma das profundidades de remoção e depleção, uma vez que a densidade de portadores medida está no limite da camada de depleção, ou seja,

$$W_t = W_r + W_d \quad 37$$

Na figura 67 uma célula eletroquímica é mostrada esquematicamente. Mais detalhes sobre o princípio de funcionamento, utilidades, limitações e potenciais da técnica de medição de ECV foram relatados (Blood 1986; Faur et al. 1994).

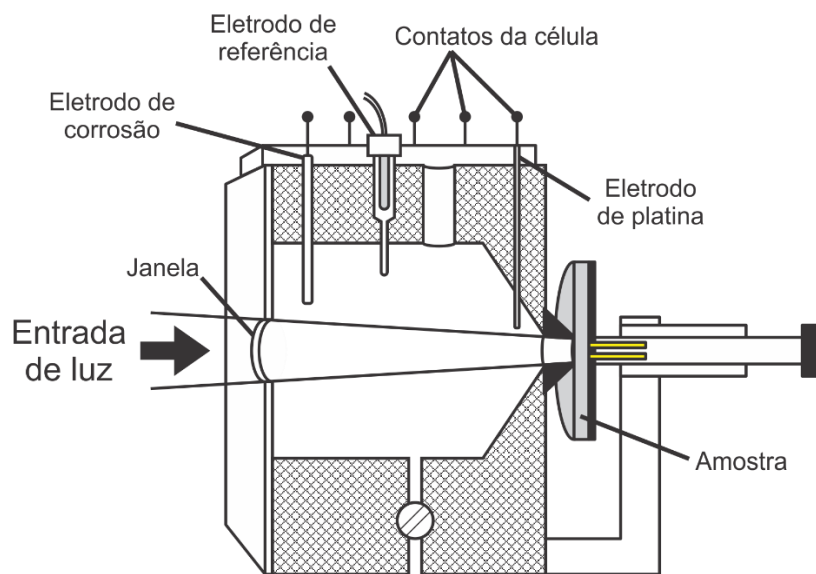


Figura 67 – Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada no perfilador ECV.

## Apêndice E – Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)

As concentrações do carbono e do oxigênio quantitativas foram medidas com espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) no *RTG Mikroanalyse GmbH* em Berlin, utilizando amostras de referência implantadas por iões. SIMS é uma técnica instrumental de análise microscópica de composição e estrutura de sólidos, tanto em superfície como em profundidade. É baseada na detecção de partículas atômicas e moléculas carregadas as quais são emitidas a partir de um material quando ele é bombardeado por partículas energéticas (Adams et al. 1989; Agius 1990; Benninghoven et al. 1987; Blattner e Evans Jr 1980; Briggs et al. 1989; Feldman e Mayer 2002; Vickerman et al. 1989; Wilson et al. 1989). As características mais importantes são a alta sensibilidade (até menos de 1 ppm (partícula por milhão)) para a detecção da maioria dos elementos da tabela periódica, incluídos os menores, sua boa resolução (áreas menores de 10  $\mu\text{m}$ ), a boa resolução em profundidade (passos até de 5 nm). Sua combinação de características faz do SIMS um método analítico muito interessante, porém, tem um inconveniente importante, a difícil quantificação devido ao fato que o SIMS detecta só a fração ionizada das espécies que são medidas, dificultando a avaliação, por isso se pode obter dois tipos de medições, uma qualitativa que é relativa entre as detecções, isto é, que se sabe a relação entre uma medida e outra, mas não a quantidade exata ou densidade de átomos na amostra. Uma segunda medida é quantitativa, nessa medida se pode saber a concentração de átomos num volume determinado, porém, ela precisa de calibrações adicionais e um conhecimento mais detalhado da composição do semicondutor.

O SIMS usa um feixe de íons primários energéticos (0.5-20 keV) para bombardear a superfície da amostra, produzindo a emissão de partículas secundárias ionizadas (íons secundários) que são detectadas por um espectrômetro de massa. Na figura 68 se mostra o esquema dos elementos básicos que compõem a técnica SIMS. Os íons primários podem ser  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Ga}^+$  entre outros (Bayly et al. 1983).

O bombardeio ou ataque iônico consiste na implantação das espécies primárias dentro da amostra, e na emissão de átomos e moléculas superficiais devido à energia perdida pelas espécies primárias dentro do material. Este processo é conhecido como erosão atômica (*sputtering*) (Benninghoven et al. 1987; Wilson et al. 1989; Vickerman et al. 1989; Behrisch e Andersen 1981-1991). Algumas das partículas emitidas se ionizam quando abandonam a superfície e podem ser analisadas mediante um espectrômetro de massa. Como consequência da interação do feixe primário com a amostra, muitas espécies novas são criadas. É difícil prever quais serão as espécies secundárias e quais suas proporções iônicas para um material determinado, devido à complexidade dos mecanismos que interferem (Benninghoven et al. 1987).

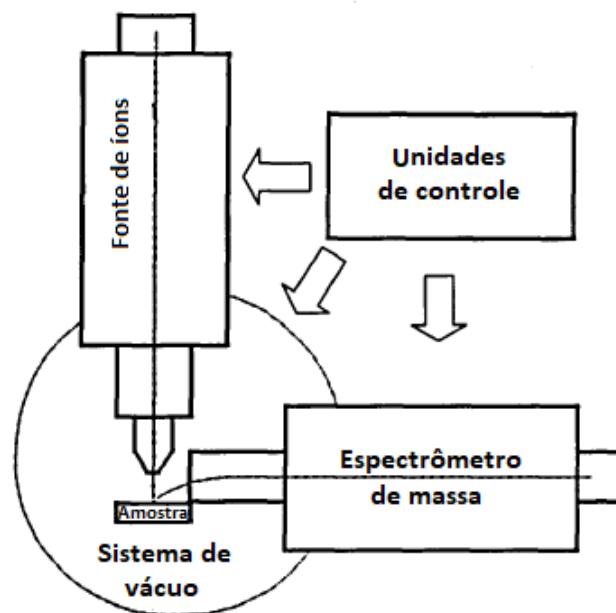


Figura 68 – Esquema dos elementos básicos que compõem a técnica SIMS.

Numa análise mediante SIMS, se pode encontrar qualquer átomo individual que esteja presente no material além de qualquer molécula estável que possa se formar como combinação daqueles átomos.

A técnica SIMS é uma das técnicas micro-analíticas mais sensíveis que existem hoje. Graças à possibilidade de extrair muitos íons de um área relativamente pequena, e por outra parte, devido à sensibilidade dos detectores modernos que podem detectar os íons individuais. A sensibilidade de uma análise determinada depende na sua maioria do rendimento da erosão atômica, da

probabilidade de ionização, o que determina a concentração mínima de um elemento que pode ser detectado pelo espectrômetro e da transmissão do sistema de detecção (um parâmetro instrumental que muda com o tipo e a configuração do analisador de massa usado em cada equipamento). Além disso, a sensibilidade pode mudar ligeiramente em função de parâmetros de ajuste e calibração próprios do espectrômetro de massas e que são fixados antes de cada análise.

Finalmente, o limite de detecção se conhece como a concentração mínima de um elemento que pode ser analisado. Um limite de detecção típico em SIMS é da ordem de 1 ppm, porém, este valor pode mudar consideravelmente segundo o elemento medido e a matriz (material) onde se encontra, além das diferentes configurações do equipamento (Wilson et al. 1989; Kobayashi et al. 1988, 1989). O limite de detecção inferior para os nossos elementos medidos para todos nossos materiais no equipamento no *RTG Mikroanalyse GmbH* em Berlin é na faixa de  $10^{16}$  átomos/cm<sup>3</sup> nas medidas SIMS nesta pesquisa. Na figura 69 se mostra parte de uma medida SIMS quantitativa e qualitativa para uma amostra de camadas de GaNAs (camadas 2 e 4) com camadas intermediárias de GaAs (camadas 1, 3 e 5).

As medidas de SIMS mostradas neste trabalho apresentam o formato do exemplo da figura 69. Na medida quantitativa se mostra a concentração de átomos por cm<sup>3</sup> (atom/cm<sup>3</sup>) com relação à profundidade na amostra; e na medida qualitativa se mostra a contagem de íons secundários detectados por segundo (c/s), sendo assim uma medida relativa.

Nesse exemplo, é necessário saber a concentração do carbono e do oxigênio em cada camada da amostra. Porém, não há necessidade de saber a quantidade exata do nitrogênio nas camadas, pois ela foi determinada previamente. A medida qualitativa do nitrogênio nesse exemplo serve para duas coisas; a primeira é para marcar onde começa e onde termina cada camada de GaNAs; o segundo é para confirmar que o conteúdo do nitrogênio nas duas camadas de GaNAs é similar e podem ser comparados entre elas.

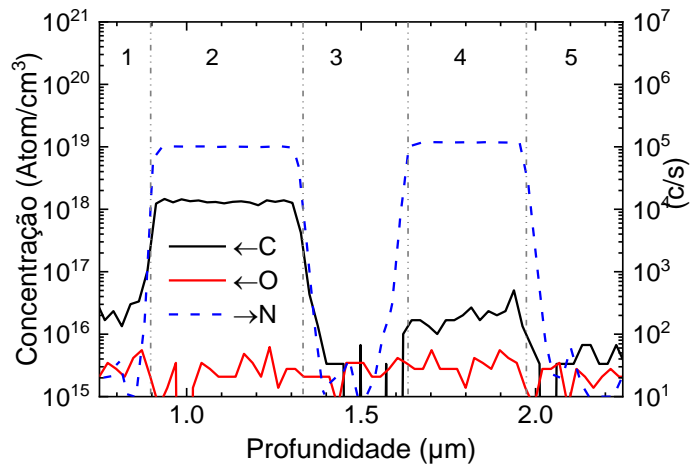


Figura 69 - Medida SIMS quantitativa para o carbono e O; qualitativa para N; medida de uma amostra de camadas de GaNAs (camadas 2 e 4) com camadas intermediárias de GaAs (camadas 1, 3 e 5).

## Apêndice F – Fotoluminescência (PL)

A fotoluminescência (PL) é um processo físico no qual um material absorve radiação luminosa, e posteriormente emite fótons com um comprimento de onda que pode ser diferente da radiação incidente. O fóton absorvido geralmente tem uma energia maior que a energia do *gap* do semiconductor, assim os portadores são excitados a uma energia maior que a da banda proibida, e tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina (termalização) até que os elétrons atinjam a energia mínima do *gap* e aí ocorre a recombinação, resultando assim na emissão de fótons menos energéticos (comprimento de onda maior).

Em semicondutores maciços a energia da radiação reemitida (preferencialmente a temperatura ambiente) equivale exatamente à diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência, ou seja, o *gap* do material (Figura 70), porém, a temperaturas mais baixas, pode-se observar emissões a energias menores devido à presença de impurezas no material.

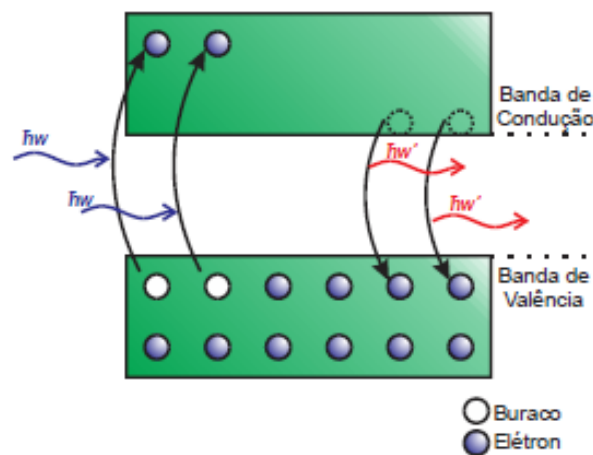


Figura 70 – Processo de fotoluminescência quando o material é irradiado com fótons de energia  $h\nu$ . Em semicondutores maciços.

Como foi descrito anteriormente, para um fóton ser absorvido, deve possuir uma energia maior do que o *gap* do material. Se essa condição é satisfeita, o fóton de menor energia que é absorvido é capaz de promover um elétron à banda de condução, o que deixa um buraco na banda de valência, que junto com o elétron excitado se conhece como par elétron-buraco. O sistema, que agora se encontra num estado excitado, deve



voltar ao estado fundamental pelo processo inverso, pois não há estados intermediários. O par elétron-buraco é desfeito pela liberação de energia através da emissão de um fóton com a mesma energia inicial. Mas não existe (dentro de certos limites) uma energia máxima para ser absorvida. Nesse caso o elétron pode ser excitado a um nível de energia superior ao mínimo (banda de condução). Acima da banda de condução existe um contínuo de estados disponíveis, permitindo que o elétron perca parte da sua energia por meio de processos térmicos (Pankove 1971). Quando o elétron atinge o mínimo de energia possível (fundo da banda de condução), ele se recombina com o buraco da banda de valência, gerando um fóton com energia menor do que aquela que foi absorvida no início.

Na figura 71 é mostrada a montagem experimental de uma medida de fotoluminescência. A fonte luminosa é um laser de comprimento de onda igual 514.5 nm.

Um conjunto de espelhos direciona o feixe até à amostra. Um dos espelhos é dicróico, ou seja, tem refletividade seletiva (nesta montagem, o espelho dicróico selecionado tem refletividade para o comprimento de onda do laser). Próximo da amostra é localizada uma lente convergente que focaliza o feixe sobre a amostra, que está situada numa base que pode ser deslocada horizontal e verticalmente para poder fazer mapeamentos do substrato inteiro. As medidas são feitas na temperatura ambiente. Parte dos fótons no feixe são absorvidos pela amostra os quais geram pares elétron-buraco e outra é refletida. A radiação observada é composta por fótons do laser que foram refletidos pelas lentes, espelhos e filtros, e por fótons da luminescência gerada pela amostra. A radiação volta a passar pela lente anterior e pelo espelho dicróico. O espelho dicróico remove parte da radiação do laser presente neste feixe, mas transmite a luminescência da amostra.

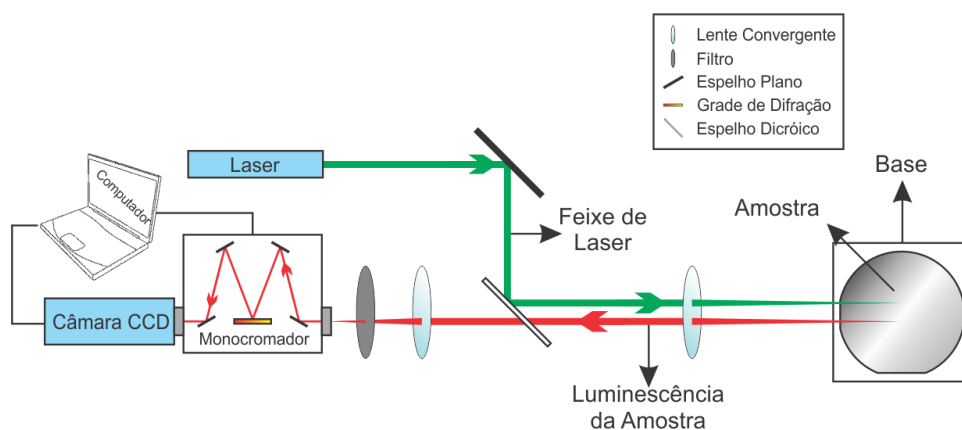


Figura 71 – Montagem do experimento de fotoluminescência.

A radiação da luminescência é focalizada sobre a fenda de um monocromador através de outra lente convergente. Após passar pelo monocromador, o feixe é analisado por um detector de uma câmara CCD. A radiação incidente sobre a câmara permite fazer a medida de uma ampla faixa do espectro ao mesmo tempo, fazendo que a medida seja muito rápida e garante não ter flutuações nas intensidades do sinal. Os dados são então enviados a um computador.