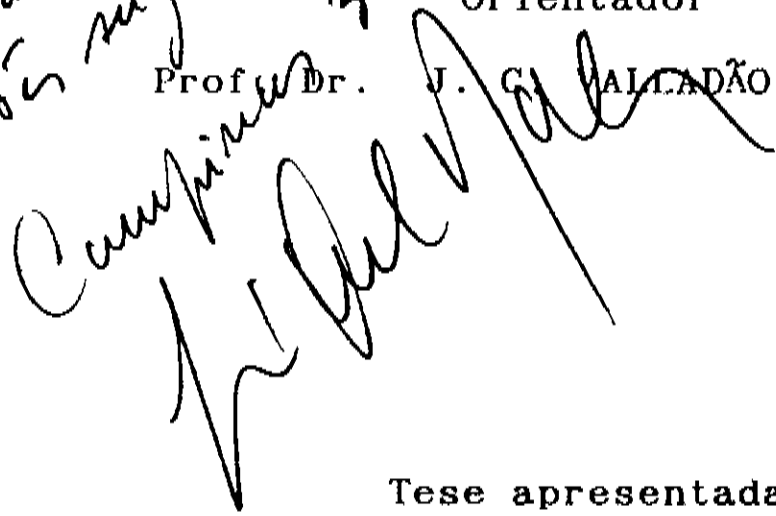


Este exemplar con-
responde a redação
final da Tese de
toramento do Sr. ALDIONSO
MARQUES MACHADO, defen-
dida e aprovada pela
Banca Examinadora. Foram
feitas as correções e im-
postas as sugestões de
Campinas 30 abril 1991

ALDIONSO MARQUES MACHADO

Orientador

Prof. Dr. J. G. MALLADÃO DE MATTOS



Tese apresentada no Instituto de Física
 "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
 de Campinas, para a obtenção do Grau de
 Doutor em Física.

Campinas - São Paulo

1991

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
 BIBLIOTECA CENTRAL

CLASSIF. T/UNICAMP/TD
AUTOR M119c
V. EX.
TOMBO BCI 13833
IF

CM-00010720-2

1. FÍSICA - UNICAMP
.....
.....
16-09-91 TDI 814 JM

A MINHA ESPOSA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. J.C.Valladão de Mattos, pelos ensinamentos em fotoluminescência e pelo entusiasmo para a conclusão deste trabalho.

À Dra. M.Razeghi, pelas valiosas discussões, sugestões críticas e pela oportunidade de trabalhar no LCR da Thonsom.

A A.C.Bordeaux Rego, pela vontade e disposição em implantar o laboratório de MOCVD no CPqD-Telebrás.

Aos companheiros do laboratório de MOCVD do CPqD-Telebrás. Izaque, Sacilotti, Luciano, Jonder e Pei.

Aos companheiros do laboratório de MOCVD do LCR da Thonsom. Manijeh, Frank, Stephanie, Daniel, Jaky, Maurel, Bove, Jean Charles e Olivie.

Aos Pesquisadores, Professores e Técnicos da CADO e do LPD, pelo convívio científico.

A Irací e Lúcia, pelas inúmeras leituras deste texto.

A Jamile, pela revisão geral do texto.

A Bertan, pelos desenhos.

A minha namorada e esposa, Irací, pelo amor e paciência neste longo caminho.

Ao CPqD-Telebrás, pelo apoio financeiro sem o qual nada seria possível.

A todos, que direta ou indiretamente, participaram deste trabalho.

Os meus mais sinceros agradecimentos.

Agradeço aos membros da Banca Examinadora de Defesa de Tese.

Professores

Dr. Jean Pierre Von Der Weid.

Dr. Pierre Basmaji.

Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho.

Dr. Paulo Motisuke.

Dr. José Carlos Valladão de Mattos (Orientador).

pelas sugestões e comentários que enriqueceram a versão final desta tese.

O crescimento epitaxial por MOCVD, juntamente com técnicas de caracterização ópticas e elétricas foi utilizado para se estudar a viabilidade da substituição das camadas de $\text{GaAl}_{0,36}\text{As}$ por GaInP .

A caracterização elétrica possibilitou a monitoração do desempenho do reator de MOCVD. A caracterização óptica possibilitou a análise das heteroestruturas de poços quânticos e a conseqüente compreensão das dificuldades experimentais envolvidas. O ordenamento espontâneo de liga no GaInP foi comprovado. Após a constatação e comprovação da contaminação por In dos poços quânticos de GaInP/GaAs , foram propostas soluções que permitiram a obtenção de heteroestruturas, com emissões de energia muito próximas das previstas teoricamente.

Poços quânticos de InP/GaInAsP , com emissões de energia praticamente coincidindo com as previsões teóricas, comprovaram as contaminações por In e as diferenças de comportamento entre o TMin e o TEGa no reator de MOCVD.

A utilização do GaInP , como camadas confinantes em heteroestruturas de laser, com emissão em $0,98 \mu\text{m}$, comprovou que este pode substituir com sucesso o $\text{Ga}_{0,64}\text{Al}_{0,36}\text{As}$.

ABSTRACT

Using optical and electrical characterizations, we investigated the MOCVD growth of GaInP layers and a variety of heterojunctions showing the viability of replacing $\text{Ga}_{0.64}\text{Al}_{0.36}\text{As}$ by GaInP lattice matched to GaAs substrate.

The measured electrical characteristics of heterojunctions has shown that it is possible to monitor the reactor growth conditions. The optical characterization was used to study quantum wells. We have shown In contamination on the GaInP/GaAs quantum wells and found a selective purge proceeding to eliminate such contamination. In addition, we have shown alloy ordering in GaInP. High-quality GaInP/GaAs has been grown.

InP/GaInAsP and GaInP/GaAs high-quality quantum wells have provided significant information about the different behavior of TMI_n and TEGa in the MOCVD reactor.

The GaInP/GaAs/GaInAs lasers electrooptical characteristics have confirmed GaInP as an advantageous material to replace GaAlAs.

DEDICATÓRIA	<i>ii</i>
AGRADECIMENTOS	<i>iii</i>
RESUMO	<i>v</i>
ABSTRACT	<i>vi</i>
INTRODUÇÃO	4
CAPÍTULO I	7
APRESENTAÇÃO GERAL	7
Notação	7
Parâmetro de rede	8
Energia de banda proibida	8
ESTRUTURA DE BANDAS	10
Massa efetiva	13
IMPORTÂNCIA DOS SEMICONDUTORES $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$	14
ORDENAMENTO DE LIGA	15
CAPÍTULO II	18
FOTOLUMINESCÊNCIA A BAIXA TEMPERATURA	18
Éxcitons livres	19
Impurezas na banda proibida	20
Éxcitons ligados	20
Impurezas ligadas	21
Fotoluminescência a baixa temperatura	22
Fotoluminescência em poços quânticos	22

LARGURA DA BANDA DE LUMINESCÊNCIA DO POÇO QUÂNTICO	27
Variação da largura do poço quântico	29
Impurezas no poço quântico	29
Flutuação de composição	30
EFEITO HALL	31
Impurezas ionizadas	35
Fônons acústicos (potencial de deformação)	35
Fônons acústicos (efeito piezoelétrico)	36
RAIO - X	36
CAPÍTULO III	38
O REATOR DE MOCVD	38
Câmara de reação	38
Painel de manipulação de gases	39
Fontes de precursores	39
Equipamentos de segurança	41
O CRESCIMENTO EPITAXIAL	42
Modelo de crescimento	42
O modelo da camada limite	43
Camada limite	43
Efeitos de temperatura	48
Fluxo laminar	49
Fluxo convectivo	49
CAPÍTULO IV	53
O REATOR DE MOCVD	53
Câmara de reação	53
Fontes de Organometálicos	54
Fontes de hidretos	55

Sistema de exaustão	56
Automação	56
Falha do reator	57
CAPÍTULO V	58
OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO DO REATOR DE MOCVD	58
Operação do reator	58
Manutenção do reator	59
Preparação de substratos	60
MATERIAIS	62
GaAs	62
GaInP	64
HETEROESTRUTURAS	72
GaInP/GaAs. Heteroestrutura simples	72
GaInP/GaAs. Poço quântico	73
Purga nas interfaces	79
Largura da linha de fotoluminescência	96
Velocidade de crescimento	98
Melhores resultados	100
HETEROESTRUTURAS DE InP/GaInAsP	104
InP/GaInAsP 1,55 μ m. Heteroestrutura simples	105
InP/GaInAsP. Poços Quânticos	108
COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS GaAs/GaInP E InP/GaInAsP	113
GaInP/GaAs/GaInAs. LASER	116
CAPÍTULO VI	119
CONCLUSÕES	119
FUTURO DO MOCVD	122
REFERÊNCIAS	123

INTRODUÇÃO

Os compostos de semicondutores III-V despertaram grande interesse científico e tecnológico nas últimas décadas e ganharam extraordinário impulso com o desenvolvimento de técnicas de epitaxia com velocidade de crescimento muito baixa e melhor controle de composições. Este impulso trouxe notáveis avanços no estudo das propriedades físicas dos sistemas bidimensionais que estão sendo intensivamente aplicadas na confecção de dispositivos optoeletrônicos de alta frequência e alto desempenho.

As técnicas de crescimento epitaxial que possibilitaram este avanço científico e tecnológico foram notadamente a Epitaxia de Fase Vapor e a Epitaxia de Feixe Molecular. Destas técnicas básicas surgiram algumas variações sendo que na Epitaxia de Feixe Molecular destacam-se o MBE (Molecular Beam Epitaxy), o CBE (Chemical Beam Epitaxy) e o Gas Source MBE. Da Epitaxia de Fase Vapor destacam-se o VPE clorado (Chloride Vapour Phase Epitaxy) e o MOCVD (Metallorganic Chemical Vapour Deposition).

Para o desenvolvimento dos trabalhos desta tese foi utilizado o MOCVD que também é conhecido pelo nome OMCVD (Organic Metallic

Chemical Vapour Deposition) e MOVPE (Metallorganic Vapour Phase Epitaxy). Os trabalhos aqui apresentados foram desenvolvidos em três laboratórios, CPqD-Telebrás, National Research Council of Canada e Laboratoire Central de Recherches Thomson-CSF, com o suporte financeiro e apoio do CPqD-Telebrás. Os trabalhos experimentais foram realizados no LCR Thomson-CSF.

O objetivo principal desta tese é demonstrar a viabilidade de utilização da liga semicondutora GaInP como substituta do $\text{Ga}_{0,64}\text{Al}_{0,36}\text{As}$ em estruturas quânticas e dispositivos optoeletrônicos. A confecção e caracterização de poços quânticos simples, múltiplos e de dispositivo Laser, demonstram claramente a viabilidade desta proposta.

No capítulo I desta tese, apresenta-se a família GaInAsP de semicondutores, mostrando-se alguns aspectos de sua estrutura de bandas.

No capítulo II focalizam-se as técnicas de caracterização de semicondutores que são utilizadas no decorrer do trabalho, dando-se grande atenção à fotoluminescência em materiais maciços ("bulk") e em poços quânticos.

No capítulo III apresenta-se a técnica de crescimento epitaxial por MOCVD e discute-se o modelo da camada limite para o crescimento epitaxial.

No capítulo IV são apresentados detalhes do reator de MOCVD que foi utilizado no desenvolvimento desta tese.

No capítulo V são apresentados e discutidos os resultados experimentais que compõem o corpo da tese; mostram-se os resultados obtidos nos materiais maciços (GaAs, GaInP, GaInAsP,

GaInAs) e nas heteroestruturas quânticas crescidas com os mesmos: comprova-se a viabilidade do uso do GaInP como substituto do $\text{Ga}_{0,64}\text{Al}_{0,36}\text{As}$; mostram-se, também, aspectos característicos e inéditos da técnica de crescimento epitaxial MOCVD.

No capítulo VI faz-se um resumo conclusivo dos pontos principais deste trabalho e focalizam-se alguns aspectos do futuro do MOCVD.

APRESENTAÇÃO GERAL.

As ligas de compostos III-V, tais como o $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$, representam uma grande família de compostos que em sua maioria apresenta transição de banda direta ("gap" direto) e com parâmetro de rede variando de 5.45 Å (GaP) até 6.05 Å (InAs). A sua estrutura cristalina é a Zinc-Blende, onde cada átomo de uma espécie (por exemplo, o elemento III) está cercado equidistantemente por quatro átomos da outra espécie (elemento V).

Notação.

Na notação usual para esta família de compostos, os elementos são representados pela proporção das espécies, isto é, x é a proporção de Gálio em relação ao Índio, ou seja, a liga possui $1-x$ de Índio. Da mesma forma, a proporção entre os elementos V é representada por y para o Arsênio e $1-y$ para o Fósforo. A figura 1

representa as energias de banda proibida e os parâmetros de rede que podem ser obtidos pela variação contínua das proporções entre os elementos III e V, no composto $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$.

Parâmetro de rede.

O parâmetro de rede destes compostos em função da composição da liga segue a lei de Vegard e apresenta a relação abaixo:

$$a_{GaInAsP} = x.y.a_{GaAs} + x(1-y).a_{GaP} + (1-x).y.a_{InAs} + (1-x).(1-y).a_{InP} \quad I-1$$

Energia de banda proibida.

A dificuldade em se trabalhar com a energia de banda proibida é que ela não evolui linearmente em função de x e y . Para um composto contendo dois elementos do grupo III e um do grupo V, a variação da energia da banda proibida tem a forma

$$E_g(x) = E_{g'} + b.x + c.x^2 \quad I-2$$

$E_{g'}$ é a energia de banda proibida do composto binário de menor energia de banda proibida. O parâmetro de curvatura c é determinado a partir dos cálculos da estrutura de banda do composto.

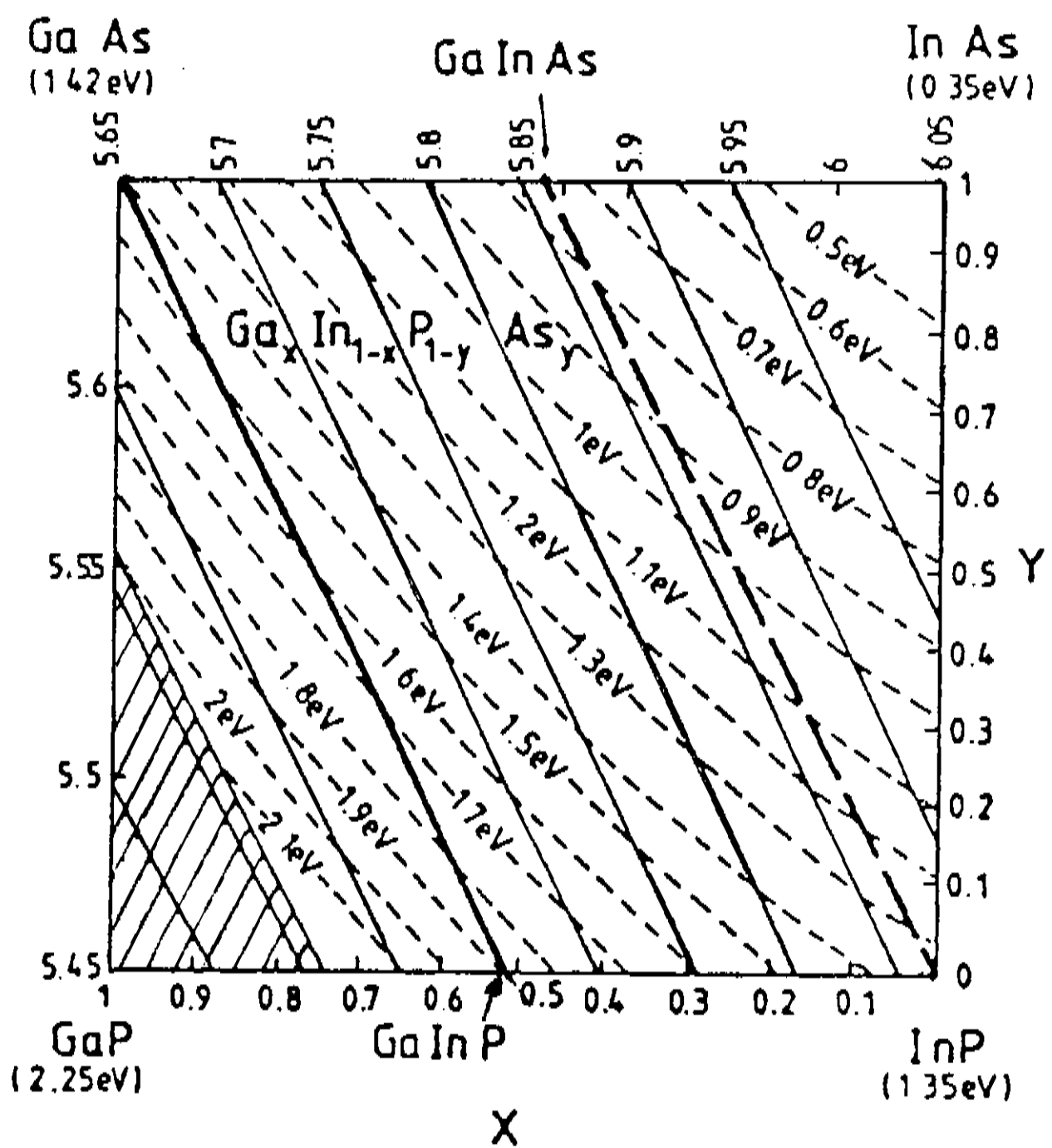


Fig. 1 - Energia de banda proibida e parâmetro de rede (A) dos compostos $Ga_x In_{1-x} P_{1-y} As_y$.

A região hachureada na figura 1 representa os compostos que apresentam transições de banda proibida indireta ("gap" indireto). portanto, a grande maioria dos compostos de $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ são de "gap" direto, isto é, apresentam o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência no ponto $\Gamma(K=0)$ da primeira zona de Brillouin.

ESTRUTURA DE BANDAS.

A ferramenta usual para o estudo de estruturas de banda em torno do ponto Γ é o método de perturbação K.p. que utiliza funções de onda de Bloch da forma

$$\psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \cdot \mu_{n,k} \cdot \exp(i.K.r) \quad I-3$$

Ω = volume do cristal

n = índice da banda considerada

$\mu_{n,k}$ = funções de Bloch.

A função de onda de Bloch é invariante por translação

$$\mu_{n,k}(r+R) = \mu_{n,k}(r) \quad I-4$$

sendo esta função de onda uma solução da equação de Schrodinger

$$H_K \mu_{n,k} = E_n(K) \cdot \mu_{n,k} \quad I-5$$

O método de perturbação K.p desenvolve a Hamiltoniana H_K em torno do ponto $K=0$

$$H_K = H_{K=0} + H_1 + H_2 \quad \text{I-6}$$

Conhecendo as soluções da equação de Schrodinger no ponto Γ ($K=0$) pode-se determinar a estrutura da banda nestas vizinhanças usando os termos de perturbação H_1 e H_2 , para K pequeno.

Cardona [1], a partir do método acima, calculou os parâmetros de banda de semicondutores tipo Zinc-Blende considerando as interações entre o nível mais alto da banda de valência e os dois níveis mais baixos da banda de condução.

Como exemplo do cálculo da estrutura de banda, têm-se, na figura 2, a estrutura do $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, levando-se em consideração a interação spin-órbita para o composto contendo 63% de Gálio, conforme foi determinada por Alibert [2]. A interação spin-órbita permite levantar a degenerescência da banda de valência entre os pontos Γ_6 e Γ_7 .

No GaInP, como na maioria dos semicondutores compostos, a menor energia de banda proibida em $\Gamma(K=0)$ ocorre entre as bandas Γ_6^c e Γ_8^v e a transição indireta ocorre entre as bandas X_1^c e Γ_8^v .

Alibert usou, na determinação dos parâmetros de banda do GaInP, medidas de eletro-reflectância em amostras puras deste material. Ele determinou também as constantes da variação da energia de banda proibida a 300 K em função da composição de Gálio (x).

$$E_g = 1,345 + 1,435.x + 0,5.x.(x-1) \quad \text{I-7}$$

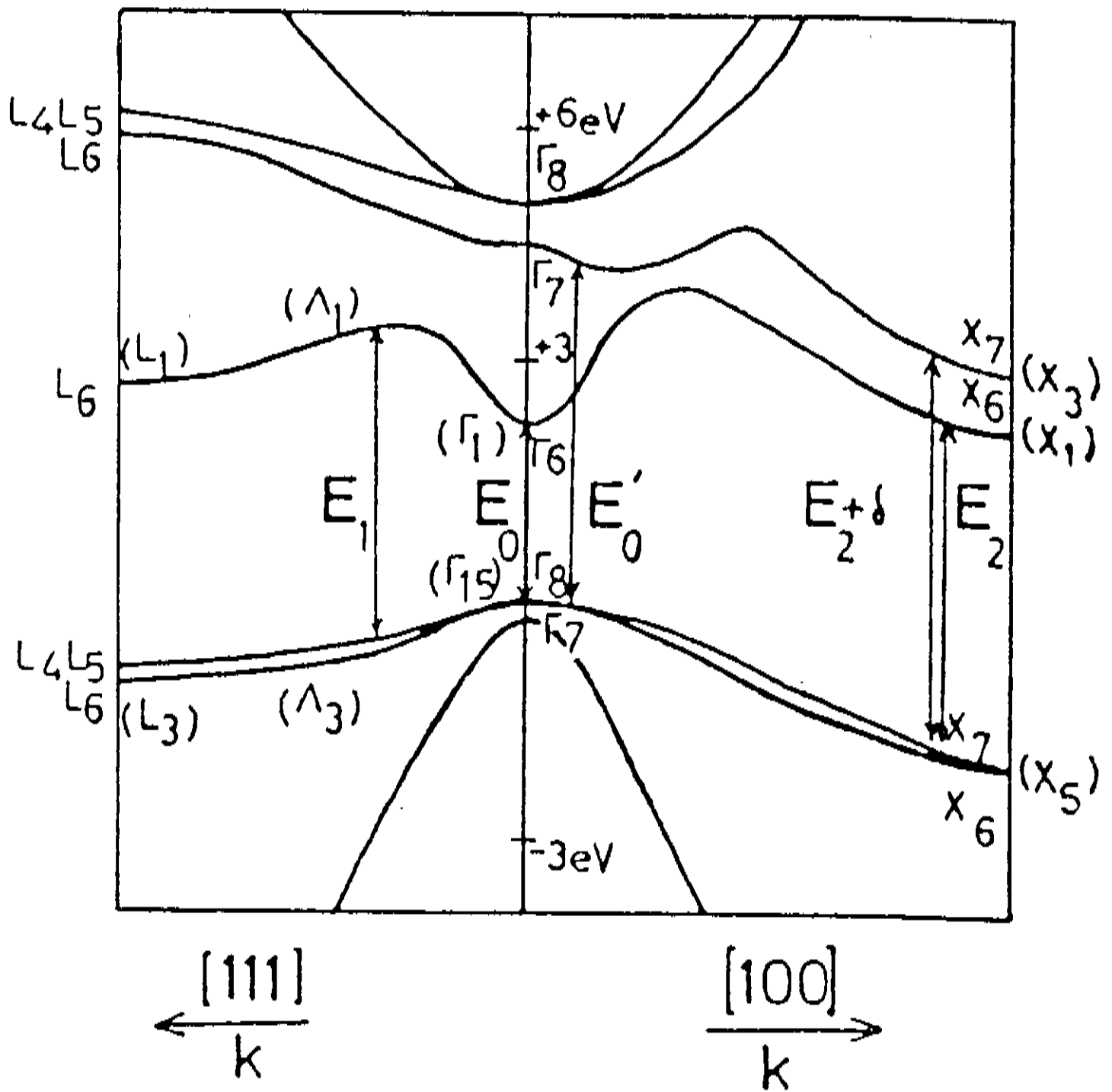


Fig. 2 - Estrutura de banda do $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ com inclusão da interação spin-órbita para $x = 0,63$ [2].

Massa efetiva.

A energia de um portador de carga no fundo de uma banda possui uma relação de dispersão da forma

$$E(K) = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad \text{I-8}$$

m = massa efetiva do portador de carga.

Cardona apresenta a massa efetiva dos portadores de carga como o fator de correção das energias das bandas em torno de $K=0$, em função das interações entre estas bandas.

A massa efetiva do elétron na banda de condução tem a forma [1]

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2E} \left(A' \cdot K^2 - \Delta_0 \right) \quad \text{I-9}$$

Δ_0 = energia devida à interação spin-órbita.

A massa efetiva do buraco pesado na banda de valência tem a forma

$$\frac{1}{m_{hh}} \approx -A + B \cdot \left(1 + \frac{C^2}{10 \cdot B^2} \right) \quad \text{I-10}$$

e a massa efetiva do buraco leve é

$$\frac{1}{m_{lh}} \approx -A - B \cdot \left(1 + \frac{C^2}{10 \cdot B^2} \right) \quad \text{I-11}$$

onde os termos A', A, B e C respondem pelas interações entre as bandas.

As bandas, cujas interações são consideradas nestes cálculos, são: Γ_{15v} e Γ_{1c} , Γ_{15v} e Γ_{15c} , Γ_{15c} e Γ_{12} . As demais interações possíveis são negligenciadas.

Porém, nos semicondutores compostos (quaternário e ternário), nem todos os parâmetros necessários a estes cálculos são disponíveis e ainda existem muitas discrepâncias entre os valores teórico e experimental das massas efetivas, que são freqüentemente atribuídas à desordem das ligas. Na prática, as massas efetivas dos portadores de carga são calculadas a partir da interpolação linear [3], entre os valores previamente determinados dos compostos binários que compõem a liga complexa.

IMPORTÂNCIA DOS SEMICONDUTORES $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$.

Com esta família de ligas de semicondutores pode-se obter materiais com transição de banda proibida direta cobrindo a faixa de 0.35 a 2.15 eV, com parâmetro de rede variando de 6.05 a 5.55 Å. No entanto, o crescimento epitaxial sobre um substrato de parâmetro de rede bem definido só é livre de defeitos gerados por deslocamentos quando o parâmetro de rede da camada é igual ou muito próximo ao do substrato, ou ainda, quando a espessura da camada não ultrapassar a espessura crítica, que é a espessura máxima que uma camada suporta sem relaxar as tensões devidas ao descasamento

dos parâmetros de rede, via formação de deslocamentos.

Na faixa de parâmetro de rede citado, têm-se dois substratos (GaAs e InP) de boa qualidade disponíveis no mercado, cujos parâmetros de rede são:

GaAs - 5,6419 Å

InP - 5,8687 Å

Com estes substratos pode-se, conforme mostrado na figura 1, cobrir uma larga faixa de energia de banda proibida, crescendo-se epitaxialmente camadas casadas em parâmetro de rede.

No substrato de InP pode-se obter energias de banda proibida de 0,75 (Ga_{0,47}In_{0,53}As) até 1,35 eV (InP). Esta gama de energia dá acesso a emissões de fótons com comprimento de onda na faixa de 1,65 a 0,92 µm.

Sobre o substrato de GaAs pode-se crescer camadas epitaxiais com energia de banda proibida na faixa de 1,42 (GaAs) até 1,9 eV (Ga_{0,51}In_{0,49}P), cobrindo a faixa de geração de fótons de comprimento de onda de 0,87 a 0,65 µm.

Estas faixas de energia têm grande interesse prático para a confecção de dispositivos optoeletrônicos tais como LEDs, LASERS, transistores, fotodetetores, guias de onda, etc.

ORDENAMENTO DE LIGA.

Uma liga do tipo A_xB_{1-x}C tem os átomos A e B distribuídos aleatoriamente na sub-rede dos elementos III. Contudo, tem sido observado em algumas ligas (GaInAs [4], GaAsSb [5], GaAlAs [6]).

GaInP [7]) o ordenamento espontâneo nesta sub-rede. O ordenamento de longo alcance foi comprovado experimentalmente por medidas de difração de elétrons [8].

Srivastava [9] demonstrou, teoricamente, que a liga ordenada de GaInP é estável. Para tanto, levou em consideração os efeitos de tensão e eletronegatividade através de cálculos de primeiros princípios de minimização da energia total, com respeito aos parâmetros estruturais (comprimento e ângulo de ligações).

T. Suzuki [10] correlacionou os padrões de difração de elétrons com o grau de ordenamento dos planos ($\bar{1}11$) na sub-rede dos elementos III e propôs um modelo de mecanismo de ordenamento. Este baseia-se em ordenamento de longo alcance envolvendo mecanismos de ordem nos planos atômicos e entre planos atômicos.

A figura 3 mostra na projeção do plano (110) o esquema da estrutura cristalina do GaInP ordenado [10]. Nos planos ($\bar{1}10$) tem-se a formação de super-redes de monocamadas alternadas de GaP e InP.

O efeito do ordenamento de liga na estrutura de banda dos semicondutores, conforme previsto por J. Bernard [11], produz alterações nas características ópticas e espectro de fotoemissão dos semicondutores, através das interações entre os estados da estrutura de banda, que levam à quebra de degenerescência e à redistribuição dos níveis de energias, resultando no abaixamento da energia de banda proibida e no aparecimento de novas transições pseudo-diretas.

Direção de crescimento

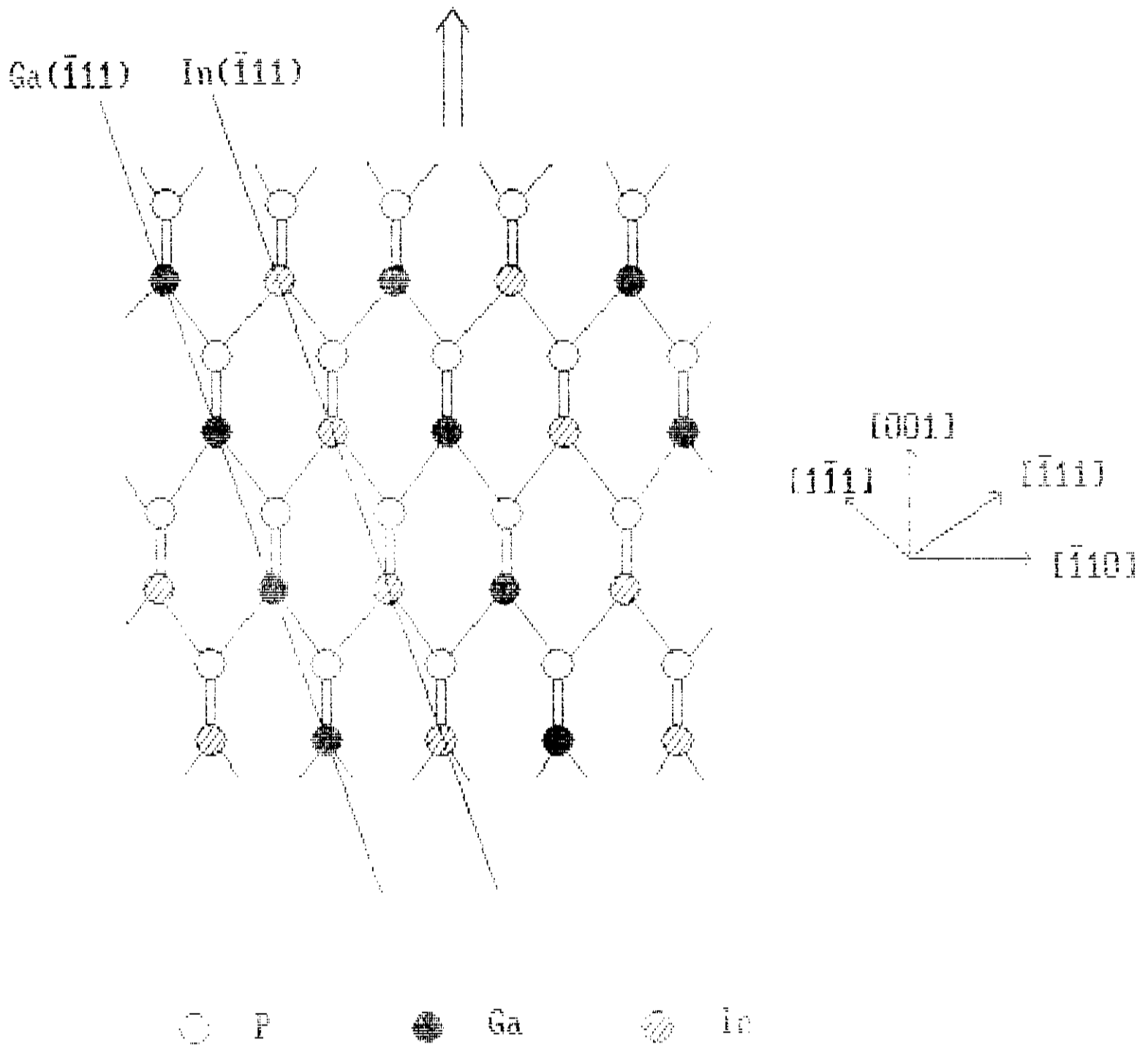


Fig. 3 - Projeção do plano (110) da estrutura cristalina do GaInP espontaneamente ordenado, mostrando nos planos ($\bar{1}10$) a formação de super-redes de monocamadas de GaP e InP (T. Suzuki *et al* [10]).

FOTOLUMINESCÊNCIA A BAIXA TEMPERATURA.

A emissão de um fóton por um semicondutor de transição de banda proibida direta é um processo de relaxação, após este semicondutor ter sido excitado a um estado de não equilíbrio. Sob condições favoráveis (alta temperatura, alta dopagem ou alta injeção de portadores), o fóton emitido é o resultado da recombinação de um elétron na banda de condução com um buraco na banda de valência. A energia deste fóton representa a energia de banda proibida ("gap") do semicondutor.

As medidas de fotoluminescência em semicondutores com baixa densidade de impurezas residuais, em baixa temperatura, permitem a resolução espectral de várias estruturas que são indicadoras das impurezas presentes. Estas estruturas podem ser creditadas à presença de impurezas e defeitos em baixa densidade, à interação entre portadores livres formando éxcitons, à interação entre os éxcitons e as impurezas, à interação entre os portadores livres e as impurezas, etc. Os éxcitons e seus complexos são de particular

interesse à avaliação da pureza das amostras.

Éxcitons livres.

Os éxcitons são interpretados como sistemas hidrogenóides, sendo que seus componentes (elétron e buraco) são ligados via atração Coulombiana e se deslocam pela rede cristalina. A energia de ligação do éxciton é descrita pelo modelo da massa efetiva, no qual o sistema é caracterizado por sua massa reduzida e pelo movimento do par em relação ao seu centro de massa. A energia de ligação do par é dada por

$$E_i = - \frac{\mu \cdot e^4}{2 \cdot \hbar^2 \cdot \epsilon^2 \cdot n^2} \quad \text{II-1}$$

μ = massa reduzida

e = carga do elétron

ϵ = constante dielétrica

\hbar = constante de Planck

n = número inteiro.

A energia de ligação do éxciton no GaAs é da ordem de 4,5 meV e a sua energia cinética não é considerada, porque a recombinação ocorre em $K=0$.

Impurezas na banda proibida.

As impurezas presentes nos semicondutores geram níveis de energia dentro da banda proibida, cujos valores são previstos pela aproximação da massa efetiva [12]. A energia de ionização destes níveis possui a mesma forma que a do éxciton, sendo as massas efetivas substituídas pelas equivalentes, para as impurezas tipo doadoras ou aceitadoras.

A energia do fóton emitido pela recombinação de um portador livre de uma das bandas com uma impureza neutra pode ser representada por

$$E(D-h) = E_g - E_D \quad \text{I-2}$$

$$E(D-e) = E_g - E_A \quad \text{I-3}$$

E_g = energia de banda proibida

E_D = energia de ionização das impurezas doadoras

E_A = energia de ionização das impurezas aceitadoras.

No GaAs, os níveis de energia [13], gerados pelas impurezas mais comuns neste material, são da ordem de 6 meV para as doadoras e da ordem de 30 meV para as aceitadoras.

Éxcitons ligados.

Os éxcitons se deslocando pela rede cristalina podem se ligar

a defeitos pontuais, tais como impurezas. White [14] explica a interação do éxciton com a impureza como sendo uma interação de momento angular (tipo j-j) que levanta degenerescências e, por despopulação, favorece a recombinação de níveis de baixa energia. Por outro lado, usando a aproximação de massa efetiva [15, 16] aplicada aos complexos éxcitons-impurezas ionizadas e éxcitons-impurezas neutras, as várias energias de ligações puderam ser calculadas.

A energia do fóton emitido pela recombinação do éxciton ligado a uma impureza no GaAs é dada por [17]

$$E(D^{\circ}-X) = E_g - E_x - 0,13 E_D \quad \text{II-4}$$

$$E(D^{+}-X) = E_g - E_D - 0,06 E_D \quad \text{II-5}$$

$$E(A^{\circ}-X) = E_g - E_x - 0,07 E_A \quad \text{II-6}$$

$$E(A^{-}-X) = E_g - E_A - 0,4 E_A \quad \text{II-7}$$

Impurezas ligadas.

Da mesma forma que os complexos anteriores, as impurezas doadoras e aceitadoras podem se ligar formando o par doador-aceitador. A energia do fóton emitido pela dissociação do par (ou a energia de ligação do par) tem a forma

$$E(D-A) = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{\epsilon \cdot R} \quad \text{II-8}$$

R = distância entre as impurezas.

Fotoluminescência a baixa temperatura.

A figura 4 mostra o espectro de fotoluminescência de uma camada epitaxial de GaAs de 12 μm de espessura crescida em nosso reator de MOCVD; a densidade e a mobilidade dos portadores livres, medidos a 77K. por Efeito Hall, são de $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ e 210.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, respectivamente.

A medida de fotoluminescência foi realizada a 4.2 K usando como fonte de excitação a raia de 6328 Å do laser de He-Ne, de 1 W/cm^2 de potência. O sinal foi coletado através de um espectrômetro duplo de um metro tendo como detector um tubo fotomultiplicador de GaAs. As interferências provenientes da fonte de excitação foram eliminadas com o uso de filtro e as do ambiente pelo uso de "chopper e Lockin".

A boa resolução dos picos reflete a baixa densidade de impurezas na amostra. A razão das intensidades dos picos associados a éxcitons ligados a impurezas indica baixa razão de compensação.

Fotoluminescência em poços quânticos.

Com a capacidade de realização de epitaxia com baixa velocidade de crescimento, tornou-se possível a confecção de heteroestruturas que apresentam comportamento quântico. Por ser uma heteroestrutura de confecção e caracterização relativamente fácil, o poço quântico tem despertado grande atenção.

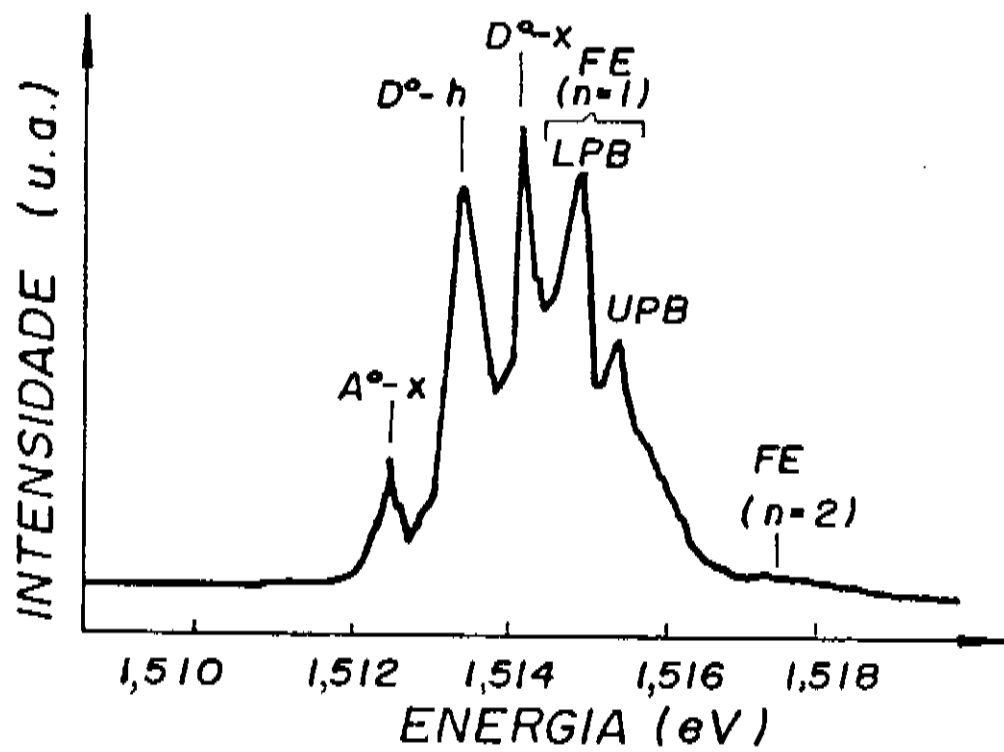


Fig. 4 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma camada de GaAs de alta pureza [18].

A caracterização óptica de poços quânticos dá informações a respeito da qualidade do crescimento epitaxial nos aspectos de transições entre materiais (interfaces), densidade de impurezas, reprodutibilidade e uniformidade de crescimento, etc.

Um poço quântico em semicondutores é constituído de uma camada fina (<300 Å), contida entre camadas de outro semicondutor, com energia de banda proibida maior. Na figura 5, tem-se o diagrama da estrutura de banda de um poço quântico no sistema GaInP/GaAs; o GaInP possuindo energia de banda proibida maior que a do GaAs compõe as barreiras de potencial.

As descontinuidades das bandas de condução e valência, na heteroestrutura, dão origem a poços de potencial para elétrons e buracos, respectivamente.

Os estados de energia dentro do poço de potencial são determinados por cálculo elementar de mecânica quântica, onde se utiliza o esquema da função envelope em um poço de potencial ideal.

Os níveis de energia para buracos no poço de potencial da banda de valência da heteroestrutura são soluções da Hamiltoniana de Ben Daniel-Duke [19] que é expressa por

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \cdot \frac{1}{M_{hh}(z)} \cdot \frac{\partial}{\partial z} - V_p(z) \right\} f_{hh}(z) = E \cdot f_{hh}(z)$$

II-9

z = direção de crescimento

V_p = altura da barreira de potencial

M_{hh} = massa efetiva do buraco pesado.

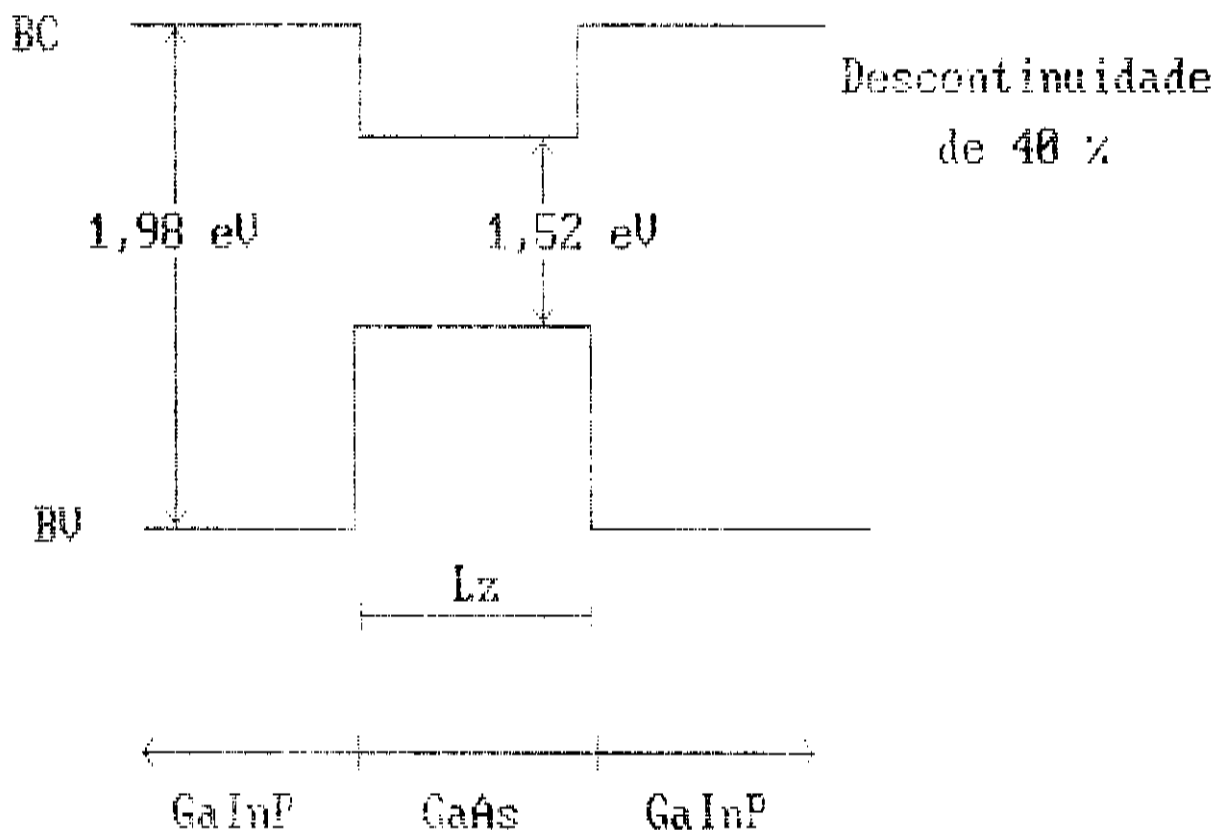


Fig. 5 - Diagrama da estrutura de banda de um poço quântico no sistema GaInP/GaAs. O GaInP compõe as barreiras de potencial. A descontinuidade de energia na banda de condução é de 40% da diferença de energia de banda proibida entre o GaInP e o GaAs. A largura do poço quântico é L_z . As energias apresentadas são as esperadas a 4,2K.

Impondo as condições de continuidade nas interfaces, para um poço de largura L , a solução para os estados ligados tem a forma:

$$\frac{K_w}{M_{hh}^a} \tan\left(K_w \frac{L}{2}\right) = -\frac{k_b}{M_{hh}^b} \quad \text{II-10}$$

onde

$$K_w = \sqrt{\frac{2 M_{hh}^a E}{\hbar^2}} \quad k_b = \sqrt{\frac{2 M_{hh}^b (-V_p - E)}{\hbar^2}} \quad \text{II-11}$$

sendo a o semiconductor do poço e b o da barreira.

Para sistemas cuja altura da barreira de potencial é bem menor que a energia de banda proibida dos semicondutores que o compõe, pode-se utilizar a solução acima para o poço de potencial da banda de condução (partículas leves). Neste caso, o efeito da não parabolicidade de bandas está sendo desprezado, mas, se fossem levados em consideração, tenderiam a abaixar a energia dos níveis de confinamento.

A energia de um fóton emitido pela recombinação de um par elétron-buraco confinado nestes poços de potenciais pode ser expressa por

$$E_{\substack{e-hh \\ (\phi-1h)}} = E_g + E_e + E_{\substack{hh \\ (1h)}} \quad \text{II-12}$$

E_e = energia do elétron no poço da banda de condução

E_{hh} = energia do buraco pesado no poço da banda de valência.

E_{1h} = energia buraco leve no poço da banda de valência.

A figura 6 mostra o resultado do cálculo da energia do fóton emitido pela recombinação do par elétron-buraco no poço quântico, em função da largura do mesmo para o sistema GaInP/GaAs. A figura apresenta a energia das recombinações permitidas de primeiro e segundo nível entre elétrons e buracos pesados e entre elétrons e buracos leves.

No cálculo acima foram utilizados, para o GaInP, a energia de banda proibida de 1,984 eV e as massas efetivas de 0,12; 0,82 e 0,115 para o elétron, buraco pesado e buraco leve, respectivamente. Estes dados foram obtidos por interpolação linear de dados do GaP e InP [3]. Para o GaAs, os parâmetros utilizados foram: energia de banda proibida de 1,520 eV e massas efetivas de 0,067; 0,61 e 0,074 para elétron, buraco pesado e buraco leve, respectivamente. A descontinuidade de banda de condução foi de 40% [20].

LARGURA DA BANDA DE LUMINESCÊNCIA DO POÇO QUÂNTICO.

A largura da banda de luminescência do poço quântico é sensível a vários mecanismos: variação da largura do poço quântico, alta densidade de impurezas no poço quântico, variação de composição de ligas e defeitos nas interfaces.

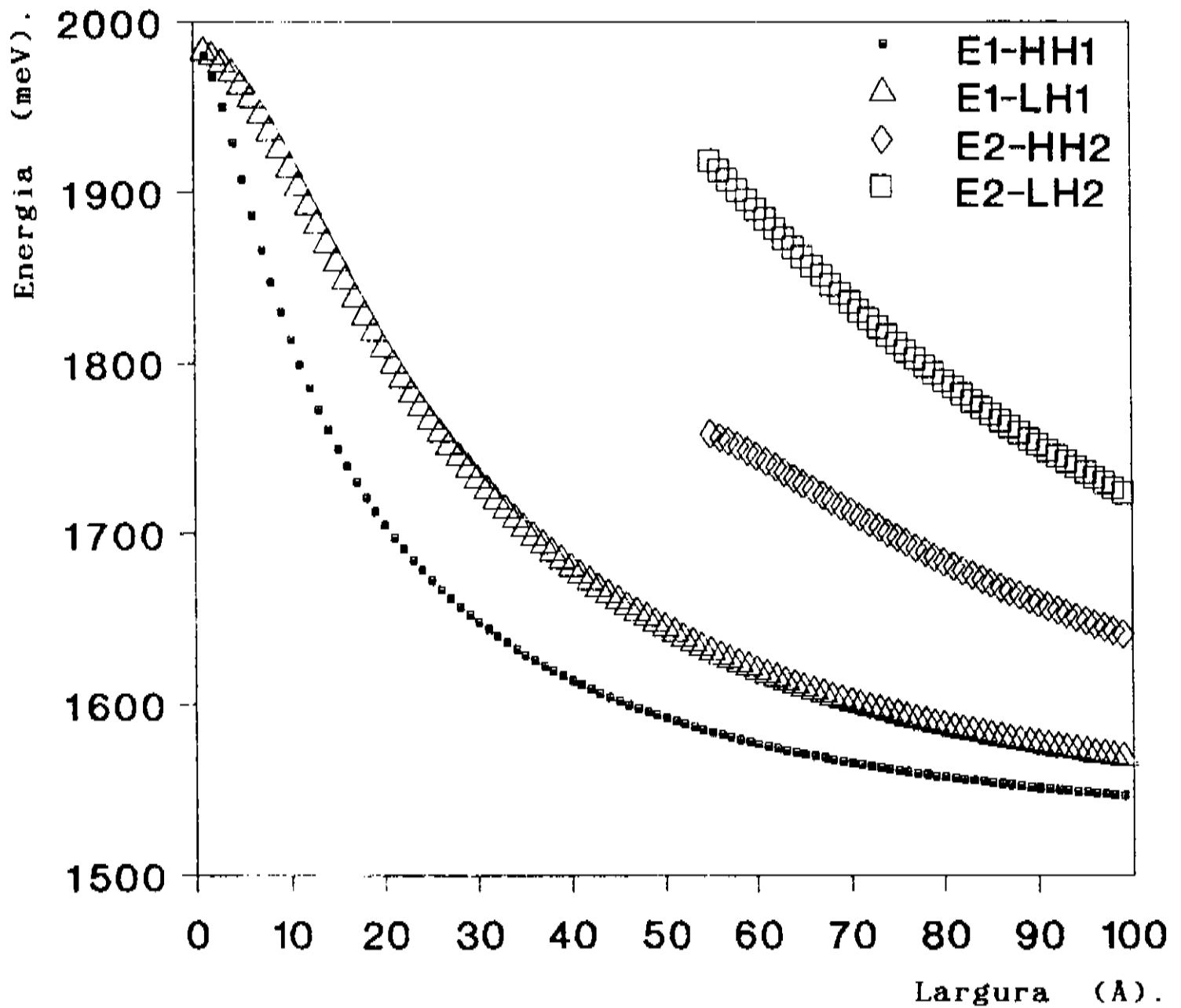


Fig. 6 - Transições permitidos em um poço quântico no sistema GaInP/GaAs em função de sua largura. E1-HH1 e E2-HH2 são as transições elétron-buraco pesado de primeiro e segundo nível, E1-LH1 e E2-LH2 são as transições elétron-buraco leve de primeiro e segundo nível respectivamente.

Variação da largura do poço quântico.

A flutuação da largura do poço quântico é o mecanismo de alargamento da banda de luminescência dominante em poços quânticos muito finos (<50 Å). Neste intervalo de espessura, pequenas variações (uma monocamada) na largura do poço quântico reduzem grandes variações nos níveis de energia de confinamento da estrutura. Utilizando o modelo de poço quântico de barreiras infinitas [21], o efeito deste mecanismo na largura da banda de luminescência pode ser assim escrito

$$\Delta E = \frac{2 \cdot E \cdot \Delta L}{L} \quad \text{II-13}$$

E = soma dos níveis de energias do elétron e buraco, $E_{e-hh} - E_g$.

Impurezas no poço quântico.

Os portadores livres presentes nas barreiras do poço quântico são transferidos (aprisionados) para o poço quântico, por este apresentar níveis de energia menores que os da barreira.

A densidade de portadores que chega ao poço depende apenas da densidade dos mesmos nas barreiras e do seu comprimento de difusão. A diminuição da espessura do poço quântico leva ao aumento da densidade de portadores confinados e, conseqüentemente, ao aumento do preenchimento da banda, que é traduzido pelo alargamento da linha de luminescência. Este alargamento (ΔE) pode ser

descrito como sendo a densidade de portadores livres (n_s/L) dividida pela densidade de estados no nível fundamental do poço quântico [22]

$$\Delta E = \frac{n_s \cdot \pi^2 \cdot h^3}{L \cdot M_e \cdot \left(2 \cdot M_e \cdot E_e\right)^{1/2}} \quad \text{II-14}$$

n_s = densidade superficial de portadores livres nas barreiras

M_e = massa efetiva do elétron

E_e = nível fundamental do poço quântico da banda de condução.

Flutuação de composição.

A variação aleatória da composição da liga que compõe as barreiras da estrutura produz alterações locais na altura da barreira de potencial do poço quântico. Estas variações serão perceptíveis quando ocorrerem dentro do volume do éxciton. No poço quântico, onde o volume permitido ao éxciton é diminuído, o efeito da flutuação de composição se torna importante e produz alargamento na banda de luminescência [22,23], que pode ser escrito por

$$\Delta E = 2,36 \frac{dE_g}{dx} \left(\frac{x \cdot (1-x)}{\frac{16}{3} a_o^{-3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\epsilon}{m_r} a_b\right)^2 L} \right)^{1/2} \quad \text{II-15}$$

a_b = raio de Bohr

a_o = parâmetro de rede da liga

m_r = massa reduzida do éxciton.

A figura 7 mostra a influência dos três mecanismos de alargamento da banda de luminescência no poço quântico de GaInP/GaAs. Os parâmetros utilizados nos cálculos do alargamento da linha de luminescência foram: variação da largura do poço de uma monocamada, densidade de portadores no GaInP de $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [24], variação da energia de banda proibida no GaInP, conforme a equação I-7.

Conforme a figura 7 mostra, a variação da largura do poço quântico é o mecanismo dominante do alargamento da linha de luminescência para poços menores que 25 Å, a densidade de impurezas domina a largura da banda de emissão para poços maiores que 25 Å. A variação de composição na liga da barreira do poço não afeta significativamente a largura da linha de luminescência nesta heteroestrutura.

EFEITO HALL.

O Efeito Hall foi utilizado para as medidas de densidade e mobilidade de portadores livres nas camadas epitaxiais. O método de medida utilizado é o proposto por Van der Pauw [25], com as amostras preparadas em forma de trevo de quatro folhas e contatos ôhmicos de Índio. A figura 8 mostra o esquema da montagem utilizada para o método de Van der Pauw.

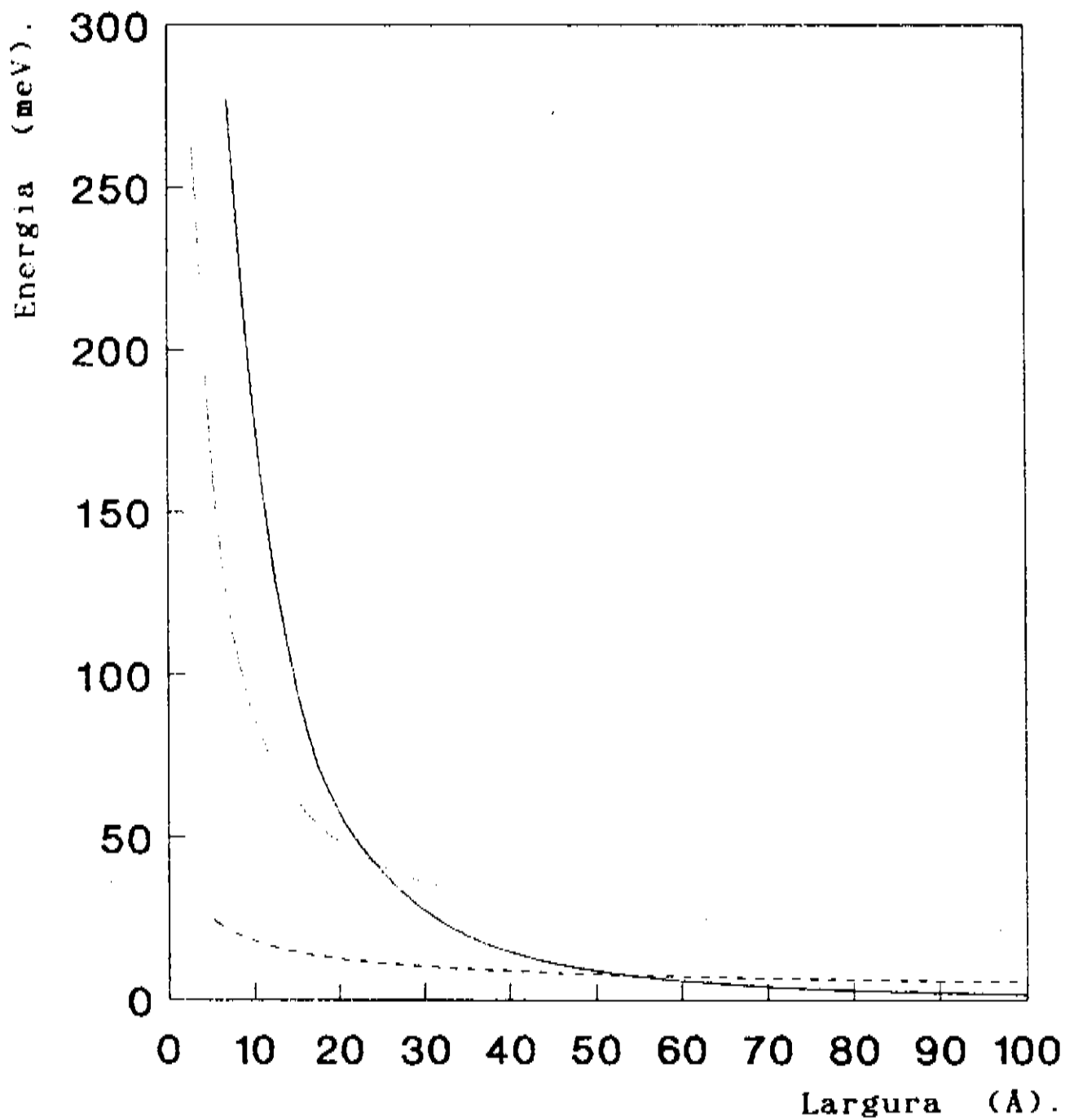


Fig. 7 - Cálculo teórico da variação da largura a meia altura do pico de fotoluminescência em poço quântico de GaInP/GaAs em função de sua largura. A linha contínua é o alargamento previsto para a variação na largura do poço quântico de uma monocamada. A linha pontilhada é a previsão para impurezas nas barreiras do poço gerando $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ portadores livres. A linha tracejada é o alargamento devido à variações na composição das barreiras.

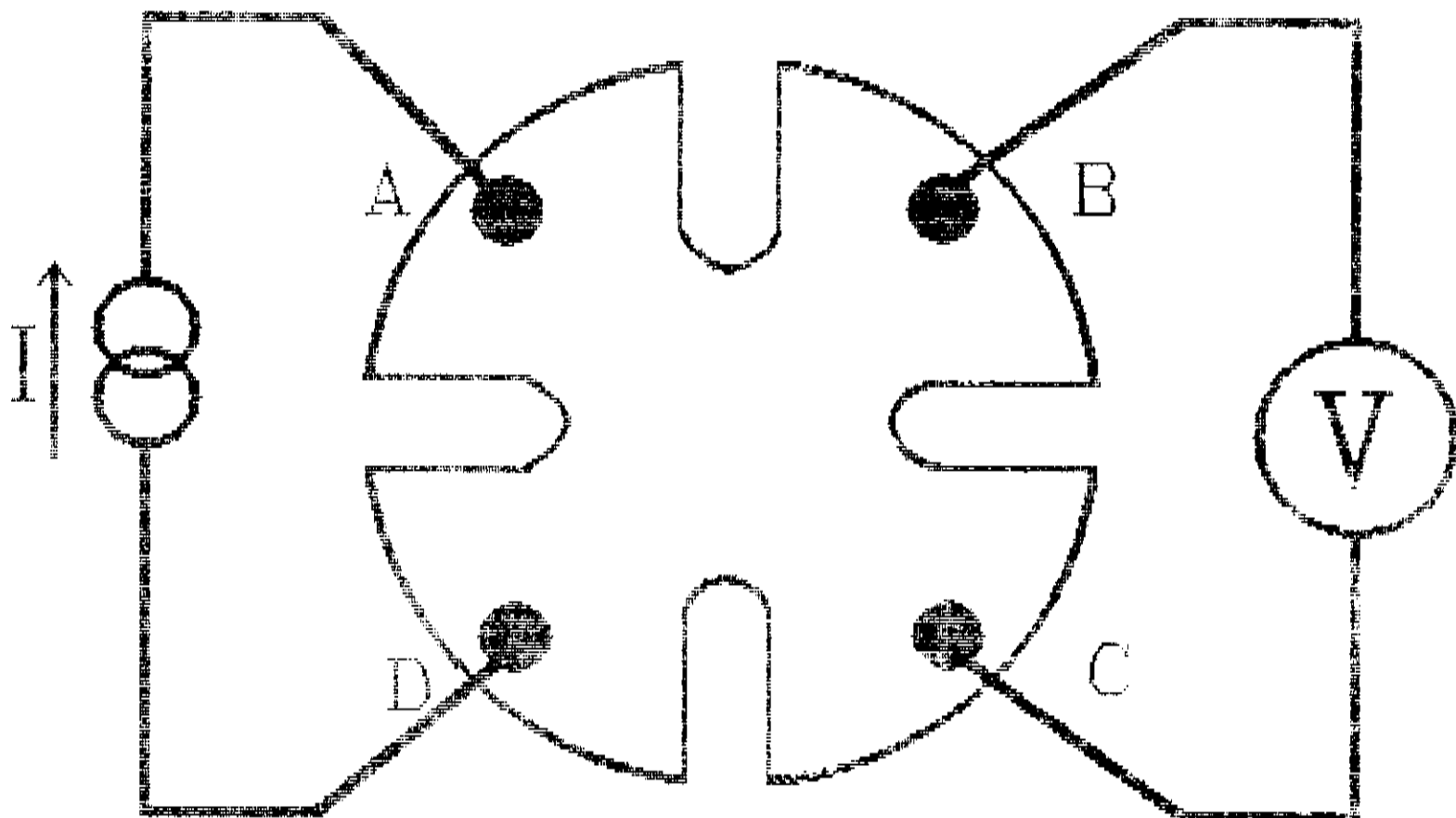


Fig. 8 - Esquema da amostra e da medida de Efeito Hall pelo método de van der Pauw.

Na ausência de campo magnético, a resistência $R_{ad,cb}$ é igual à V_{bc}/I_{ad} , que é obtida pela passagem da corrente elétrica I entre os contatos A e D e pela tensão V medida entre os contatos B e C. Da mesma forma, injetando corrente elétrica entre os contatos A e B e medindo a tensão entre D e C, determina-se a resistência $R_{ab,dc}$.

A resistência da camada epitaxial é dada por

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\log(2)} \cdot \frac{R_{ab,dc} + R_{ad,bc}}{2} \cdot f\left(\frac{R_{ab,cd}}{R_{ad,bc}}\right) \quad \text{II-16}$$

d = espessura da camada

$f(R)$ = fator de forma, igual à unidade se $R_{ab,dc} = R_{ad,bc}$.

Na presença de um campo magnético B , perpendicular à superfície da amostra, pode-se calcular a constante de Hall que se relaciona à densidade de portadores livres na camada através de

$$R_H = \frac{r_H}{n \cdot e} \quad \text{II-17}$$

e é calculada por

$$R_H = \frac{d}{B} \cdot \left| \Delta R_{ac,bd} \right| \quad \text{II-18}$$

sendo $\Delta R_{ac,bd}$ a variação da resistência $R_{ac,bd}$ provocada pela presença do campo magnético B . Considera-se o fator de Hall (r_H) igual a unidade.

A mobilidade dos portadores livres que é definida por

$$\mu = \frac{\sigma}{n \cdot e} \quad \text{II-19}$$

σ = condutividade elétrica.

e é calculada pela relação

$$\mu = \frac{2 \cdot \log(2) \cdot \left| \Delta R_{ac,bd} \right|}{\pi \cdot B \cdot (R_{ab,dc} + R_{ad,bc}) \cdot f\left(\frac{R_{ab,cd}}{R_{ad,bc}}\right)} \quad \text{II-20}$$

O valor da mobilidade dos portadores livres em um semicondutor é limitado por uma série de processos de espalhamento, devidos

às impurezas ionizadas, impurezas neutras, desordem na liga, fônons não-polares, fônons polares, etc.

O espalhamento por desordem na liga não aparece nos compostos III/V binários, e o espalhamento por impurezas neutras é negligenciável.

Impurezas ionizadas.

O espalhamento por impurezas ionizadas é o processo dominante a baixa temperatura. A densidade de impurezas N_i de valência Z_i impõe à mobilidade uma dependência com a temperatura da forma [13,26]

$$\mu \sim \frac{T^{3/2}}{M_e^{1/2} \cdot N_i \cdot Z_i^2} \quad \text{II-21}$$

Fônons acústicos (potencial de deformação).

Este espalhamento de portadores vem da variação local da energia de banda proibida, provocada pela vibração dos átomos da rede cristalina, em torno da sua posição de equilíbrio. A dependência deste tipo de espalhamento com a temperatura tem a forma

$$\mu \sim \frac{\delta \cdot V_s}{M_e^{5/2} \cdot E_p^2 \cdot T^{3/2}} \quad \text{II-22}$$

δ = densidade do cristal

V_s = velocidade do som neste cristal

E_p = energia do potencial de deformação.

Fônons acústicos (efeito piezoelétrico).

Nos compostos III/V as nuvens eletrônicas são igualmente distribuídas entre os elementos III e V. Qualquer movimento dos átomos está associado a um processo de polarização. Os elétrons livres interagem com os átomos polarizados dando origem a piezoelectricidade.

A limitação da mobilidade pelo efeito piezoelétrico [27] tem a forma

$$\mu \sim \frac{\delta \cdot V_s^2}{M_e^{3/2} \cdot h_{14}^2 \cdot T^{1/2}} \quad \text{II-23}$$

h_{14} = constante piezoelétrica do semiconductor.

RAIO - X

As ligas do tipo $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ podem ser crescidas com uma larga gama de parâmetros de rede. A difração de raio-X (simples ou duplo cristal) é o método de caracterização utilizado para a determinação do parâmetro de rede destas camadas [28].

Pela lei de Bragg. para um feixe de raio-X ser difratado por um cristal, a diferença de caminho óptico percorrido no cristal deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa por

$$n\lambda = 2.a.\text{sen}\theta$$

II-24

a = distância entre os planos cristalinos

λ = comprimento de onda da radiação incidente

θ = ângulo de difração

n = número inteiro.

A técnica de medida largamente utilizada é a "Rocking curve", na qual o cristal gira em frente ao feixe de raio-X. Desta forma é possível colocar em condição de difração o substrato e a camada epitaxial, quando estes possuem parâmetros de rede diferentes.

O descasamento de parâmetros de rede é definido por

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_s - a_c}{a_s}$$

II-25

ou seja,

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\text{sen}(\theta_c) - \text{sen}(\theta_s)}{\text{sen}(\theta_c)}$$

II-26

sendo a_s e a_c as distâncias entre os planos atômicos no substrato e na camada, θ_s e θ_c os ângulos de difração para o substrato e a camada, respectivamente.

O REATOR DE MOCVD.

Um sistema de MOCVD é constituído basicamente de quatro partes: a - câmara de reação, b - painel de manipulação de gases, c - fontes de precursores e d - equipamentos de segurança.

a - Câmera de reação.

Existe uma grande variedade de câmeras de reação que podem ser divididas em alguns grupos, de acordo com as seguintes características:

Forma do tubo	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Horizontal} \left\{ \begin{array}{l} \text{Redondo} \\ \text{Quadrado} \end{array} \right. \\ \text{Vertical} \end{array} \right.$
Forma de aquecimento	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Rádio-freqüência} \\ \text{Infravermelho} \end{array} \right.$
Pressão da câmara	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pressão atmosférica} \\ \text{Baixa pressão} \end{array} \right.$

Posição da amostra

{ Suporte plano { Fixo
{ Suporte inclinado { Giratório

A combinação destas características dá origem à grande variedade de câmaras de reação disponíveis atualmente.

b - Painel de manipulação de gases.

Este é composto de válvulas e canalizações de aço inox tendo, como elementos de controle, fluxômetros de massa e sensores de pressão. Os principais cuidados na elaboração de um painel de gases são: evitar a formação de volumes mortos e possibilitar a homogeneização da fase gasosa. Volumes mortos são pequenas regiões que, por não serem constantemente varridas pelo gás de arraste, aprisionam reagentes.

c - Fontes de precursores.

A figura 9 apresenta o esquema geral do reator a baixa pressão, de tubo horizontal, suporte inclinado e aquecido por rádio-freqüência, que foi utilizado no decorrer dos trabalhos aqui descritos. Neste reator foram utilizados, como precursores de crescimento, os seguintes elementos:

$(C_2H_5)_3Ga$ (Trietilgálio) como fonte de Gálio.

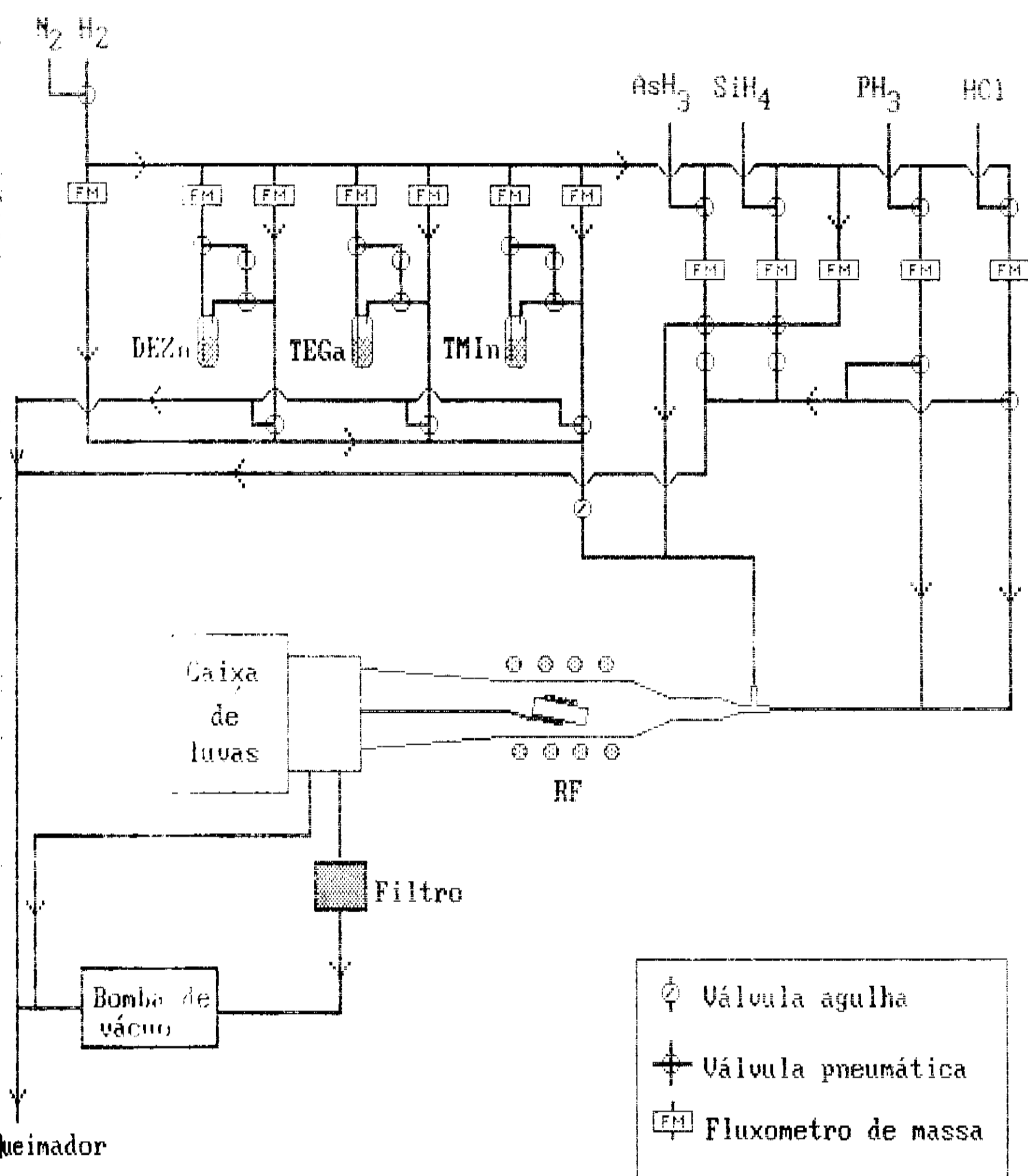


Fig. 9 - Esquema geral do reator de MOCVD a baixa pressão utilizado neste trabalho.

$(\text{CH}_3)_3\text{In}$ (Trimetilíndio) como fonte de Índio.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ (Dietilzinco) como fonte de Zinco.

AsH_3 (Arsina) como fonte de Arsênio.

PH_3 (Fosfina) como fonte de Fósforo.

SiH_4 (Silana) como fonte de Silício.

O H_2 é utilizado como gás de arraste dos Organometálicos por estes serem líquidos ou sólidos na temperatura em que são utilizados. Usou-se ainda o HCl como fonte de Cloro para a limpeza da câmara de reação e o Nitrogênio como gás inerte, durante as operações de carga e descarga da câmara de reação.

d - Equipamentos de segurança.

A grande atenção dedicada à segurança em sistemas de MOCVD se deve aos seguintes fatores:

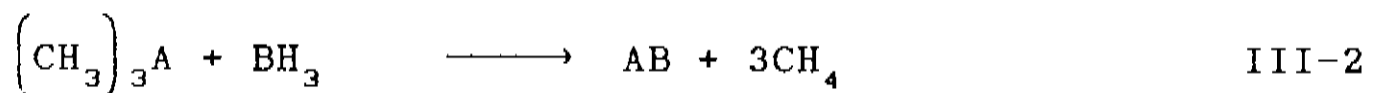
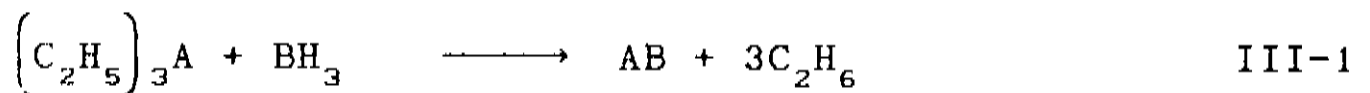
- i* - presença de Arsina e Fosfina que são tóxicos.
- ii* - presença de Organometálicos que são pirofóricos.
- iii* - presença de Hidrogênio que é explosivo.

Os cuidados básicos dispensados a um reator de MOCVD são: garantir a sua estanqueidade e monitorar continuamente as instalações com detetores de Arsina, Fosfina e Hidrogênio. Deve-se

possuir um sistema de tratamento de gases de exaustão que elimine os resíduos das reações de crescimento.

O CRESCIMENTO EPITAXIAL.

A reação fundamental para o crescimento epitaxial ocorre entre o Hidreto (fonte do elemento V) e o Alkil (fonte do elemento III). As equações abaixo exemplificam estas reações:



Na equação 1, o Alkil é um Organometálico da família trietil e, na equação 2, ele é da família trimetil. Para as ligas complexas introduz-se um número maior de reagentes e as reações são análogas às mostradas acima.

Modelo de crescimento.

O modelo de crescimento bem aceito em MOCVD é o da camada limite, onde se considera que parte das reações químicas ocorrem na fase gasosa e parte na superfície de crescimento. As condições exigidas para que a camada epitaxial crescida sobre um substrato monocristalino seja uniforme são:

- i* - temperatura uniforme na região de crescimento.
- ii* - fluxo homogêneo de gases.

O modelo da camada limite.

O crescimento epitaxial por MOCVD é normalmente controlado por difusão de reagentes em direção à superfície de crescimento. Sendo conhecido o coeficiente de difusão do reagente, a velocidade de crescimento pode ser calculada como função da velocidade dos gases, pressão parcial dos reagentes e temperatura do substrato. Existem vários modelos de simulação computacional [29] capazes de prever a velocidade de crescimento com grande precisão, mas estes modelos envolvem longos cálculos para cada conjunto de condições de crescimento, o que dificulta a visão geral do processo de crescimento. O modelo da camada limite dá uma melhor visão dos aspectos físicos envolvidos no crescimento.

Camada limite.

No modelo da camada limite, o fluxo gasoso na região de crescimento é dividido em duas regiões. Na primeira região, o fluxo não é perturbado, isto é, a concentração dos reagentes não sofre alteração. Na segunda região, a concentração de reagentes diminui continuamente chegando a zero na superfície de crescimento. Este modelo, conforme foi revisto por Gandhi [30],

parte da equação diferencial para fluxos reagentes

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \nabla \cdot D \nabla N - V \cdot \nabla N = 0 \quad \text{III-3}$$

N = concentração de reagentes

V = velocidade dos gases.

D = coeficiente de difusão dos reagentes.

A velocidade de crescimento é dada pelo fluxo de reagente (J_D) que chega à superfície de crescimento

$$J_D = - D \left. \frac{\partial N}{\partial y} \right|_{y=0} \quad \text{III-4}$$

Para se obter uma solução fechada são necessárias algumas aproximações:

- a velocidade dos gases na direção x é constante.
- a temperatura na superfície de crescimento é constante.
- a difusão de reagentes na direção x é desprezada.

A equação resultante é

$$D \frac{\partial^2 N}{\partial y^2} - V \frac{\partial N}{\partial x} = 0 \quad \text{III-5}$$

cujas condições de contorno são:

$$N = N_0 \quad \text{em} \quad x = 0 \quad \text{e} \quad 0 < y < h \quad \text{III-6}$$

$$N = 0 \quad \text{em} \quad x > 0 \quad \text{e} \quad y = 0 \quad \text{III-7}$$

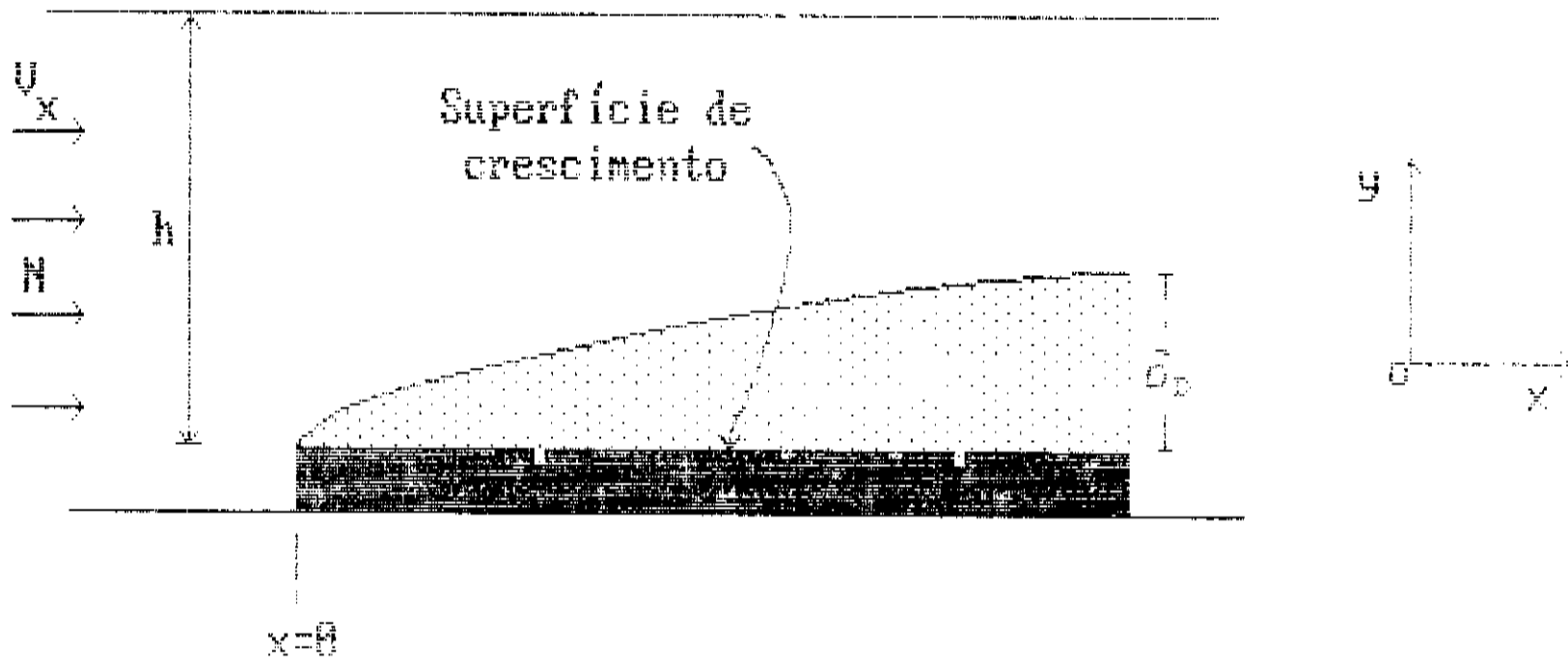


Fig. 9b - Diagrama da região de crescimento em um reator, de MOCVD, de suporte plano.

$$\frac{\partial N}{\partial y} = 0 \quad \text{em} \quad x > 0 \quad \text{e} \quad y = h \quad \text{III-8}$$

N_0 = concentração inicial de reagentes

h = altura da câmara de reação.

Estas condições implicam em: concentração de reagentes constante na entrada da região de crescimento e concentração de reagentes nula na superfície de crescimento. Não ocorre crescimento antes da região de crescimento, nem na parede superior do reator.

Resolvida esta equação, a expressão geral do fluxo de reagentes que chega à superfície de crescimento é

$$J_D = \frac{-2 D N_0}{h} \sum_{r=0}^{\infty} \exp \left(\frac{-\pi^2 D x (2r+1)^2}{4 V h^2} \right) \quad \text{III-9}$$

onde a camada limite de difusão (δ_D) pode ser identificada por

$$\frac{1}{\delta_D} = \frac{2}{h} \sum_{r=0}^{\infty} \exp \left(\frac{-\pi^2 D x (2r+1)^2}{4 V h^2} \right) \quad \text{III-10}$$

E, finalmente, a velocidade de crescimento é

$$v_g = -K_g \cdot J_D \quad \text{III-11}$$

K_g = volume do cristal.

Agora pode-se analisar o fluxo de reagentes que chega à

superfície de crescimento, em função da posição nesta superfície, na direção do fluxo gasoso. Da equação III-9 nota-se que o fluxo de reagentes que chega à superfície de crescimento não é uniforme. Conseqüentemente, a camada crescida nesta configuração não será uniforme em espessura.

Pode-se usar este modelo para analisar a situação em que a velocidade da fase gasosa na região de crescimento não é constante, como no caso de uma região de crescimento inclinada, ou seja, a altura livre h_y é função do ângulo de inclinação Θ

$$h_y = h - x \cdot \text{tg}(\Theta) \quad \text{III-12}$$

e a velocidade da fase gasosa será

$$v_x = V \cdot \left(\frac{h}{h - x \cdot \text{tg}(\Theta)} \right) \quad \text{III-13}$$

e o fluxo de reagentes na superfície de crescimento terá a forma

$$J_D = \frac{-2 D N_0}{h - x \cdot \text{tg}(\Theta)} \sum_{r=0}^{\infty} \exp \left(\frac{-\pi^2 \cdot D \cdot x \cdot (2r+1)^2}{4 \cdot V \cdot h \cdot (h - x \cdot \text{tg}(\Theta))} \right) \quad \text{III-14}$$

A figura 10 mostra a previsão da velocidade de crescimento, por este modelo, para um reator que pode trabalhar tanto a pressão atmosférica como a baixa pressão e utilizando dois suportes de amostra, um plano e outro inclinado de 7,5 graus com a horizontal. Para efeito de cálculo esta diferença de pressão se traduz em uma

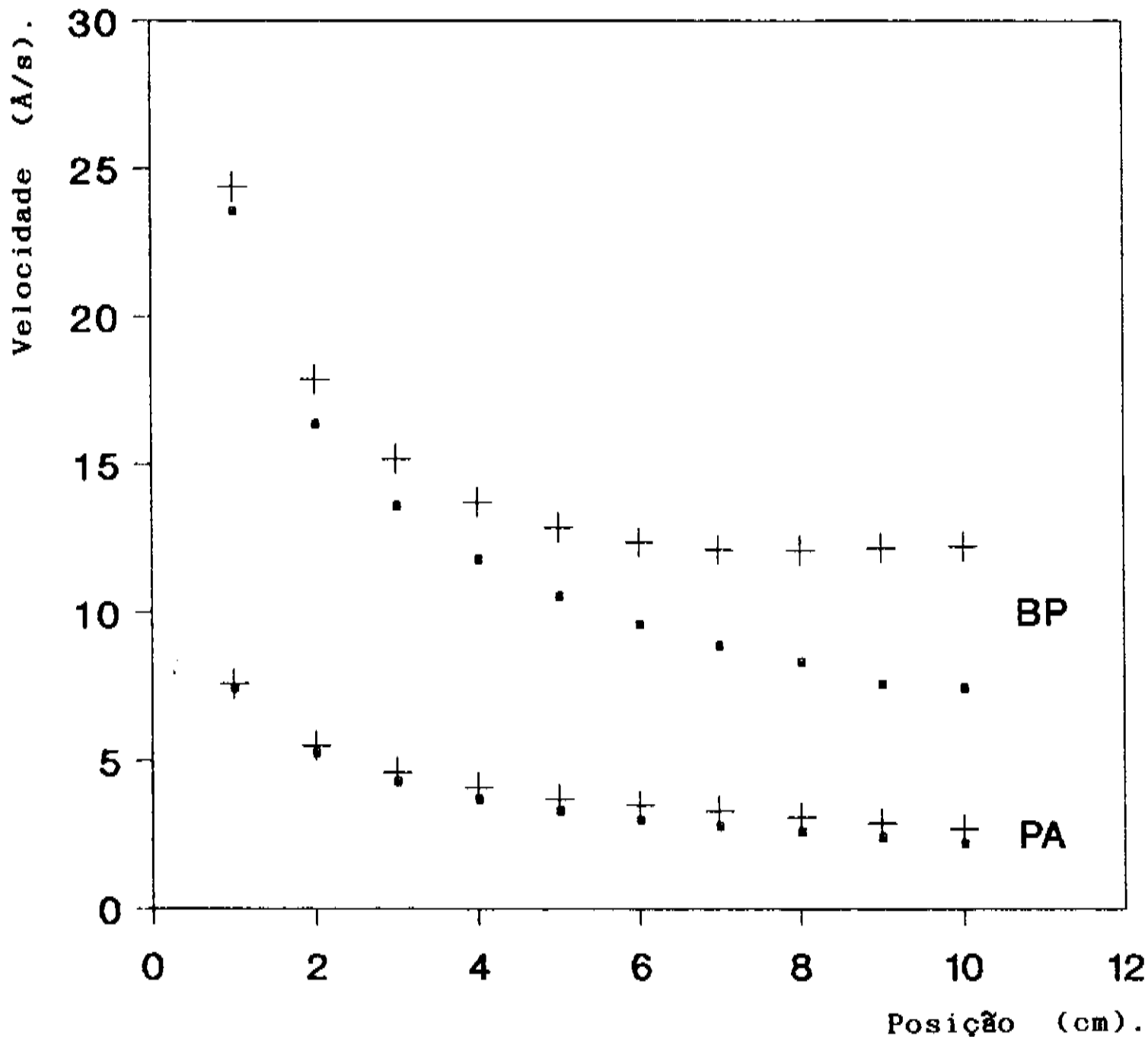


Fig. 10 - Velocidade de crescimento epitaxial conforme prevista pelo modelo da camada limite para o caso de crescimento a pressão atmosférica (PA) e para baixa pressão (BP). Os quadrados são para o caso de um suporte de amostra plano e as cruzes para um suporte de amostra inclinado de 7,5°.

grande diferença na velocidade do fluxo gasoso. De acordo com a figura, para um reator a pressão atmosférica (PA), a velocidade de crescimento cai continuamente ao longo da direção do fluxo gasoso. A inclinação do suporte de amostra diminui levemente a variação da velocidade de crescimento.

No caso do reator trabalhar a baixa pressão (100 mbar), a velocidade do fluxo gasoso aumenta de um fator 10, com isto a espessura da camada limite de difusão diminui e a velocidade de crescimento aumenta, em comparação ao caso anterior (PA). Usando o suporte inclinado, observa-se na figura 10 (BP) que a variação da velocidade de crescimento diminui sensivelmente, chegando a inverter a tendência de variação no final do suporte de amostras. Como este modelo não considera todos os aspectos da situação real do reator, este perfil de velocidade de crescimento é aproximado.

Efeitos de temperatura.

Quando o fluxo gasoso encontra o suporte aquecido, ele se aquece rapidamente, provocando distúrbios na velocidade, densidade e concentração de reagentes, estabelecendo em seguida uma nova condição de equilíbrio. Os conceitos de fluxo laminar e fluxo convectivo ajudam a compreender estes efeitos.

Fluxo Laminar.

O fluxo laminar é aquele em que o gás se desloca paralelamente às paredes do reator, sem turbulências e/ou retornos, apresentando um perfil de velocidade parabólico, isto é, a velocidade é zero nas paredes e máxima no centro do reator.

O número de Reynolds (Re) é um parâmetro que caracteriza o comportamento dinâmico de um gás em um tubo e é definido por

$$Re = \frac{V \cdot h \cdot \rho}{\nu} \quad \text{III-15}$$

V = velocidade média do gás

ρ = densidade do gás

ν = viscosidade do gás.

Um fluxo gasoso é laminar quando o número de Reynolds é menor que 2300. Para as condições típicas de MOCVD (tubo de \approx 4cm de altura, fluxo de 10 l/min, temperatura em torno de 600°C) o fluxo gasoso é sempre laminar, apresentando número de Reynolds inferior a 50.

Fluxo convectivo.

Em um fluxo gasoso com regiões quentes e frias pode haver formação de células de convecção, isto é, regiões onde os gases com diferentes temperaturas apresentam movimentos de rotação. Estas rotações (ou recirculações) aprisionam reagentes e dificultam

a renovação da fase gasosa sendo extremamente prejudiciais à construção de interfaces abruptas.

O comportamento convectivo de um gás é caracterizado pelo número de Rayleigh (Ra) que é definido por

$$Ra = \frac{\alpha \cdot g \cdot c_p \cdot \rho^2 \cdot h^3 \cdot \Delta T}{\nu \cdot \chi} \quad \text{III-16}$$

α = coeficiente de expansão térmica

g = constante gravitacional

c_p = calor específico

ΔT = diferença de temperatura

χ = condutividade térmica.

Um gás começa a apresentar convecção quando o número de Rayleigh é maior que 1700.

Os comportamentos laminar e não-convectivo caracterizados pelos números de Reynolds e de Rayleigh se aplicam a fluxos que estão em equilíbrio térmico e de velocidade. Nas regiões do reator onde existem alterações de geometria e/ou de temperatura, o fluxo gasoso passa por condições de não-equilíbrio e é submetido aos "efeitos de entrada". Nesta região, define-se o comprimento de entrada da velocidade (X_v) como sendo a distância necessária para o gás atingir o equilíbrio de velocidade. Define-se, ainda, o comprimento de entrada de temperatura (X_T) como sendo a distância necessária para o gás atingir o equilíbrio térmico. Estas distâncias (para fluxos não-convectivos) são calculadas em função do número de Reynolds [31]

$$X_v = 0,04 \text{ h Re}$$

$$X_T = 0,28 \text{ h Re}$$

Estes comprimentos, para reatores usando H_2 como gás de arraste com velocidade de fluxos em torno de 40 cm/s, são da ordem de

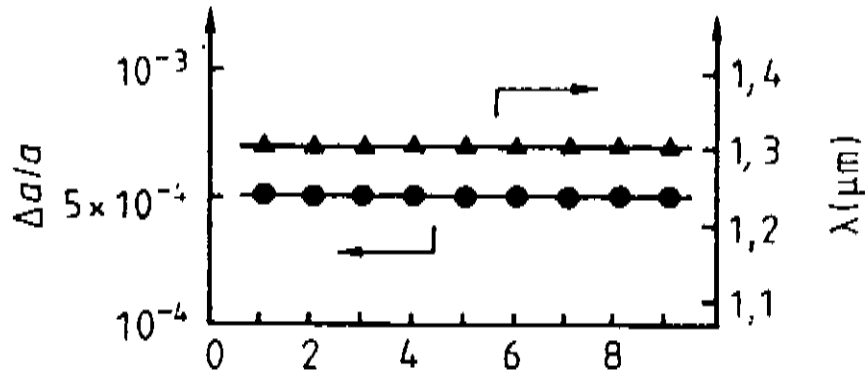
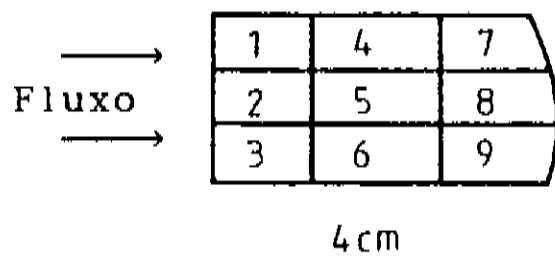
$$X_v = 1,2 \text{ cm}$$

$$X_T = 8,4 \text{ cm}$$

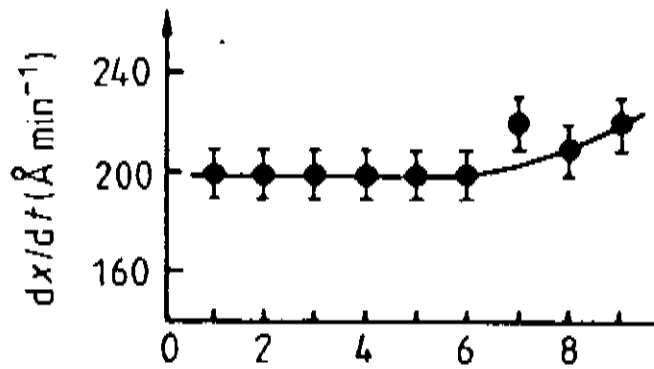
Isto mostra que o regime de fluxo laminar é estabelecido rapidamente na região de crescimento, mas a distribuição de temperatura não é uniforme nesta região.

No modelo apresentado na figura 10, considerou-se que a temperatura era uniforme. A não-uniformidade de temperatura afetará o coeficiente de difusão das espécies da seguinte forma: na entrada da região de crescimento o coeficiente de difusão será menor que o esperado, reduzindo a velocidade de crescimento. No final da região de crescimento, o coeficiente de difusão terá o valor previsto. O efeito global da não-uniformidade de temperatura da fase gasosa será uma queda na velocidade de crescimento no início da região de crescimento, podendo levar a um perfil de velocidade suave e mais próximo do perfil real obtido nos crescimentos epitaxiais por MOCVD.

A figura 11 mostra as variações medidas em uma camada de GaInAsP crescida sobre InP em um substrato de 10 cm^2 de área. O comprimento de onda da fotoluminescência e o descasamento dos parâmetros de rede não variam ao longo da amostra. A velocidade de crescimento aumenta na região posterior da amostra, estando em perfeito acordo com o modelo apresentado para um reator a baixa pressão com suporte inclinado.



(b)



(c)

Fig. 11 - Variação do comprimento de onda de fotoluminescência (λ), do descasamento de parâmetros de rede ($\Delta a/a$) e da velocidade de crescimento (dx/dt) em uma camada epitaxial de $3 \mu\text{m}$ de espessura de GaInAsP crescida sobre um substrato de InP com 10 cm^2 de área [32 pág. 169].

O REATOR DE MOCVD.

Nesta secção, será apresentado em detalhes o reator de MOCVD que foi utilizado no decorrer deste trabalho e cujo esquema geral já foi apresentado na figura 9. É um reator de baixa pressão, horizontal, de suporte inclinado e aquecido por rádio-freqüência.

Câmara de reação.

A câmara de reação consiste de um tubo de quartzo com 4 cm de diâmetro na região de crescimento. O suporte de amostras é de grafite com superfície útil de aproximadamente 18 cm². Este suporte é aquecido por indução de rádio-freqüência a 1 MHz e a temperatura é monitorada por um termopar em contato com a parte inferior do suporte. A pressão na câmara de crescimento é mantida a 76 torr, monitorada por um Baratron e controlada por uma válvula borboleta. Em uma das extremidades do tubo de quartzo estão as saídas para o sistema de vácuo e para a caixa de luvas, pela qual

são introduzidas as amostras a serem crescidas. Na outra extremidade estão as entradas de gases por onde são admitidos os Organometálicos e hidretos.

Fontes de Organometálicos.

Os Organometálicos (OMs) utilizados foram: Trietilgálio (TEGa), Trimetilíndio (TMin) e Dietilzinco (DEZn), sendo que o TEGa e o DEZn são líquidos e o TMin é sólido.

O arraste dos OMs para a região de crescimento é feito utilizando-se H_2 saturado por vapores de OMs. O controle da quantidade de OM arrastado pelo H_2 é feito através da pressão de vapor do OM, que é função da temperatura do mesmo, segundo relações do tipo

$$\log P = B - \frac{A}{T} \quad \text{IV-1}$$

P = pressão de vapor

T = temperatura da fonte

A, B = constantes características de cada OM.

O fluxo de H_2 é controlado e medido por fluxômetros de massa. Uma linha auxiliar de contorno do reator é utilizada para manter o fluxo de OM + H_2 estável. Antes de serem introduzidos na câmara de reação, os vapores dos diversos OMs + H_2 são misturados e diluídos com H_2 . Isto diminui o tempo de trânsito dos OMs nas canalizações.

A região do painel de gases que comporta os OMs é mantida a

pressão atmosférica; para este controle, dispõe-se de um medidor de pressão e de uma eletro-válvula tipo agulha. Desequilíbrios de pressão nesta região podem levar à aspiração de OMs para as canalizações, o que é extremamente prejudicial ao funcionamento do reator.

Fontes de hidretos.

Os hidretos utilizados foram a Arsina (AsH_3), Fosfina (PH_3) e a Silana (SiH_4), como fontes de arsênio, fósforo e silício, respectivamente. Como estes elementos são gasosos, eles são introduzidos no reator passando apenas pelos fluxômetros de massa, para controle e medida dos fluxos. As canalizações, desde os fluxômetros de massa até as entradas do tubo de quartzo, estão submetidas à mesma pressão que o tubo de quartzo.

Para diminuir o tempo de trânsito e os volumes mortos nas linhas de AsH_3 e SiH_4 foram utilizadas válvulas de quatro vias com fluxo de H_2 na via direta, prática esta que permite obter interfaces muito abruptas, como será mostrado adiante. Para a PH_3 as canalizações são mais simples, pois esta é incorporada com maior dificuldade nos compostos III/V, não causando problemas na construção das interfaces entre diferentes ligas.

Na entrada do tubo de quartzo, a AsH_3 e SiH_4 são misturadas ao fluxo de OMs. Para a PH_3 usa-se a segunda entrada do tubo de quartzo. Assim procedendo, evita-se a mistura prematura da PH_3 com a AsH_3 e os OMs. Esta mistura prematura pode levar a reações

parasitas que funcionam como fontes de impurezas para os semicondutores em crescimento.

Utilizando a entrada perpendicular do tubo de quartzo do reator para os OMs e AsH_3 (que somam 90% do fluxo total) são produzidas, nesta região, turbulências que levam à homogeneização do fluxo gasoso. A distância destas entradas à zona de crescimento é suficientemente longa para o desenvolvimento de um fluxo laminar.

Sistema de exaustão.

Para abaixar a pressão da câmara de reação usa-se uma bomba de vácuo mecânica de capacidade de $80 \text{ m}^3/\text{h}$ com proteção interna contra produtos corrosivos. Entre a bomba de vácuo e o reator usam-se filtros de peneira molecular para evitar o retorno de vapores de óleo e água. A exaustão da bomba de vácuo é tratada quimicamente e, em seguida, queimada em uma caldeira. O sistema possui, ainda, uma linha de exaustão auxiliar que se abre automaticamente quando a pressão da câmara de reação é igual à atmosférica.

Automação.

As válvulas pneumáticas que dirigem os fluxos para a câmara de reação ou para as linhas de contorno do reator são acionadas

por um microcomputador. O controle automático permite o acionamento simultâneo das válvulas, podendo executar estas operações em intervalos de tempo de 100 ms até 25 min, garantindo a reprodutibilidade dos crescimentos epitaxiais.

Falha do reator.

Neste sistema são obtidos rotineiramente materiais de excelentes qualidades ópticas, elétricas e morfológicas, conforme foi amplamente publicado por M. Razeghi [32]. Como falha de concepção do reator pode-se citar a falta de controle da pressão na linha de contorno do reator, que é utilizada como linha de estabilização de fluxos antes do início dos crescimentos epitaxiais. A linha de contorno é mantida a pressão atmosférica, enquanto as linhas que se dirigem à câmara de reação estão a baixa pressão. Isto pode provocar o retorno de reagentes das linhas de exaustão para as linhas que vão para a câmara de crescimento, gerando fontes de contaminação.

OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO DO REATOR DE MOCVD.

Operação do reator.

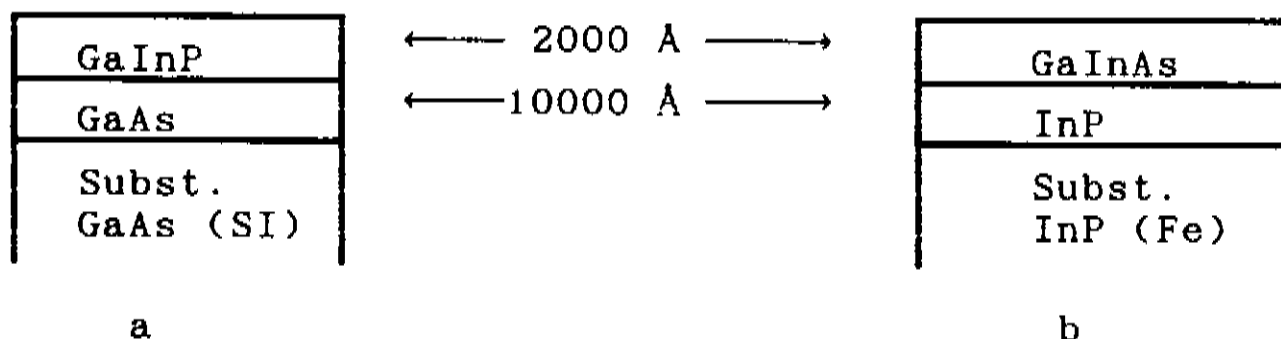
O procedimento de crescimento utilizado no reator de MOCVD de baixa pressão é o usual para este tipo de técnica de crescimento epitaxial. Com o reator a pressão atmosférica, colocam-se os substratos (semi-isolante e semiconductor) sobre o suporte de amostras dentro da câmara de reação, abaixa-se a pressão do reator (≈ 76 torr) sob fluxo de H_2 e inicia-se o aquecimento lento (≈ 5 min de 20° até $510^\circ C$). Com a temperatura em $300^\circ C$, admite-se o hidreto de proteção do substrato na câmara de reação e, após atingida e estabilizada a temperatura de crescimento, admite-se os organometálicos, iniciando o crescimento epitaxial. Para finalizar o crescimento epitaxial retira-se os organometálicos e começa-se a abaixar a temperatura. A $300^\circ C$ retira-se o hidreto de proteção e o H_2 , introduz-se N_2 e permite-se que a pressão suba até a atmosférica. Finalmente, retira-se os substratos sobre os quais as

camadas foram crescidas.

Após cada crescimento, introduz-se HCl na câmara de reação aquecida ($\approx 1000^\circ\text{C}$), para sua limpeza. Este procedimento limpa completamente o suporte de amostras e, parcialmente, o tubo de quartzo.

Manutenção do reator.

As características elétricas e ópticas dos materiais crescidos em um reator de MOCVD podem não ser reproduzíveis ao longo do tempo de uso do reator. Para avaliar as características dos materiais crescidos, utiliza-se as heteroestruturas abaixo:



Estas heteroestruturas apresentam comportamento de gás bidimensional nas interfaces GaInP/GaAs [24] e InGaAs/InP. A mobilidade do gás bidimensional a 77 K é muito sensível às características elétricas das camadas da heteroestrutura. Desta forma, a medida de Efeito Hall nestas heteroestruturas são excelentes sondas das condições de funcionamento do reator.

Com o reator em perfeitas condições de funcionamento, estas medidas de Efeito Hall fornecem:

$$a- \mu_{300K} = 6.500 \text{ cm}^2/\text{V.s.} \quad \mu_{77K} = 75.000 \text{ cm}^2/\text{V.S.}$$

$$b- \mu_{300K} = 12.000 \text{ cm}^2/\text{V.s.} \quad \mu_{77K} = 85.000 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$$

Qualquer queda nestes valores de mobilidade pode ser interpretada como reator sujo, alteração na pressão de crescimento, contaminação das fontes, fugas, etc.

O fator mais freqüente na degradação das características elétricas e ópticas dos materiais crescidos é o reator sujo, sendo que as "sujeiras" são normalmente produtos de reações parasitas nas canalizações do reator. O procedimento utilizado para a limpeza do reator é o de desmontar todas as linhas de organometálicos e lavá-las, por intermédio de ataque químico com HF:HNO₃ (1:1), lavagem com H₂O DI e secagem em N₂.

Após remontado o reator, são feitos os testes de estanqueidade do mesmo. Terminado estes testes, reinicia-se os crescimentos. Com raras exceções, reobtem-se os resultados acima para a mobilidade do gás bidimensional.

Preparação de substratos.

Existem vários métodos de preparação de substratos para o crescimento epitaxial [33,34], que são escolhidos em função do

tipo e da pré-limpeza dos substratos disponíveis. Os métodos utilizados foram desenvolvidos com o auxílio de RDS (Reflectance Difference Spectroscopy) para a análise da superfície dos substratos, em cada passo da preparação.

Os substratos de GaAs utilizados nos crescimentos epitaxiais são os do tipo super-limpos, com a superfície orientada no plano (100) e inclinada de 2° em direção à família de planos <110>, fornecidos pela Sumitomo. Para este tipo de substrato não há necessidade de limpeza química adicional, mas é necessário a desoxidação de sua superfície, antes do início do crescimento epitaxial. Isto é feito, aquecendo-se o substrato a 600°C por 2 minutos, sob fluxo de AsH_3 .

Os substratos de InP com a mesma orientação de superfície e mesmo fornecedor que o GaAs, sofrem limpeza química, cujas etapas são: fervura em propanol por 3 min, ataque químico de desoxidação por 20 s em $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (5:1:1), lavagem em H_2O por 1 min, enxague em propanol, secagem em N_2 .

GaAs.

O GaAs não dopado, crescido neste reator, é um semicondutor de dopagem intrínseca tipo n e de elevado grau de pureza. A figura 4 mostra o espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma camada de 12 μm de espessura e $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ portadores livres. As mobilidades medidas a 300 e 77 K, por Efeito Hall, são de 9.000 e 210.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ respectivamente. O GaAs com estas características ópticas e elétricas representa o melhor resultado já conseguido para este composto [18], por qualquer técnica de crescimento epitaxial, ou seja, material de alta mobilidade, baixa densidade de portadores livres e baixa razão de compensação de impurezas.

A tabela 1 apresenta as condições de crescimento desta camada de GaAs. A temperatura de crescimento é bastante baixa quando comparada com os valores usualmente encontrados na literatura (600 a 650°C); a pressão de crescimento é a usual para sistemas de baixa pressão; o fluxo total de gás pelo reator é baixo; a velocidade de crescimento nestas condições é de 150 Å/min e a razão V/III é de 155.

Condições	
Temp. de crescimento (°C)	510
Pressão de crescimento (torr)	76
H ₂ pelo TEG (cc/min)	120
Fluxo de AsH ₃ (cc/min)	30
Diluição no TEG (cc/min)	500
Fluxo de H ₂ (cc/min)	3000

Tabela 1. Condições para o crescimento de GaAs por MOCVD a baixa pressão.

GaInP.

Esta liga com composição de $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ possui o mesmo parâmetro de rede que o GaAs e uma energia de banda proibida de aproximadamente 1,9 eV (ver figura 1), sendo este, um substituto em potencial do $\text{Ga}_{0,64}\text{Al}_{0,36}\text{As}$, na confecção de dispositivos optoeletrônicos [35,36,37,38], com a vantagem de não apresentar os níveis profundos que normalmente aparecem no GaAlAs [39]. A figura 12 mostra o espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma camada de GaInP de boa qualidade. A emissão excitônica é bastante fina (≈ 8 meV) e a banda de impurezas aceitadoras tem baixa intensidade. A figura 13 é o espectro de RX da mesma camada, que é levemente rica em In, $\Delta a/a = 1,1 \times 10^{-3}$, justificando plenamente o fato da energia observada da região excitônica ser menor que a esperada. A mobilidade dos portadores livres nesta camada é de 5.500 e 28.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ a 300 e 77 K, respectivamente.

O ordenamento espontâneo na sub-rede dos elementos III no GaInP é marcante (ver Cap. I). A figura 14 compara as energias de banda proibida, medidas a 77K, com o descasamento de parâmetros de rede medido por difração de raio-X a simples e duplo cristal. O ponto marcante destas medidas é a variação da energia de banda proibida do material casado com as condições de crescimento, mostrando que a energia de banda proibida decresce com a temperatura de crescimento no intervalo de 510 a 580°C. Esta variação da energia de banda proibida já foi observada anteriormente [8] e é atribuída ao ordenamento dos planos atômicos dos elementos III da

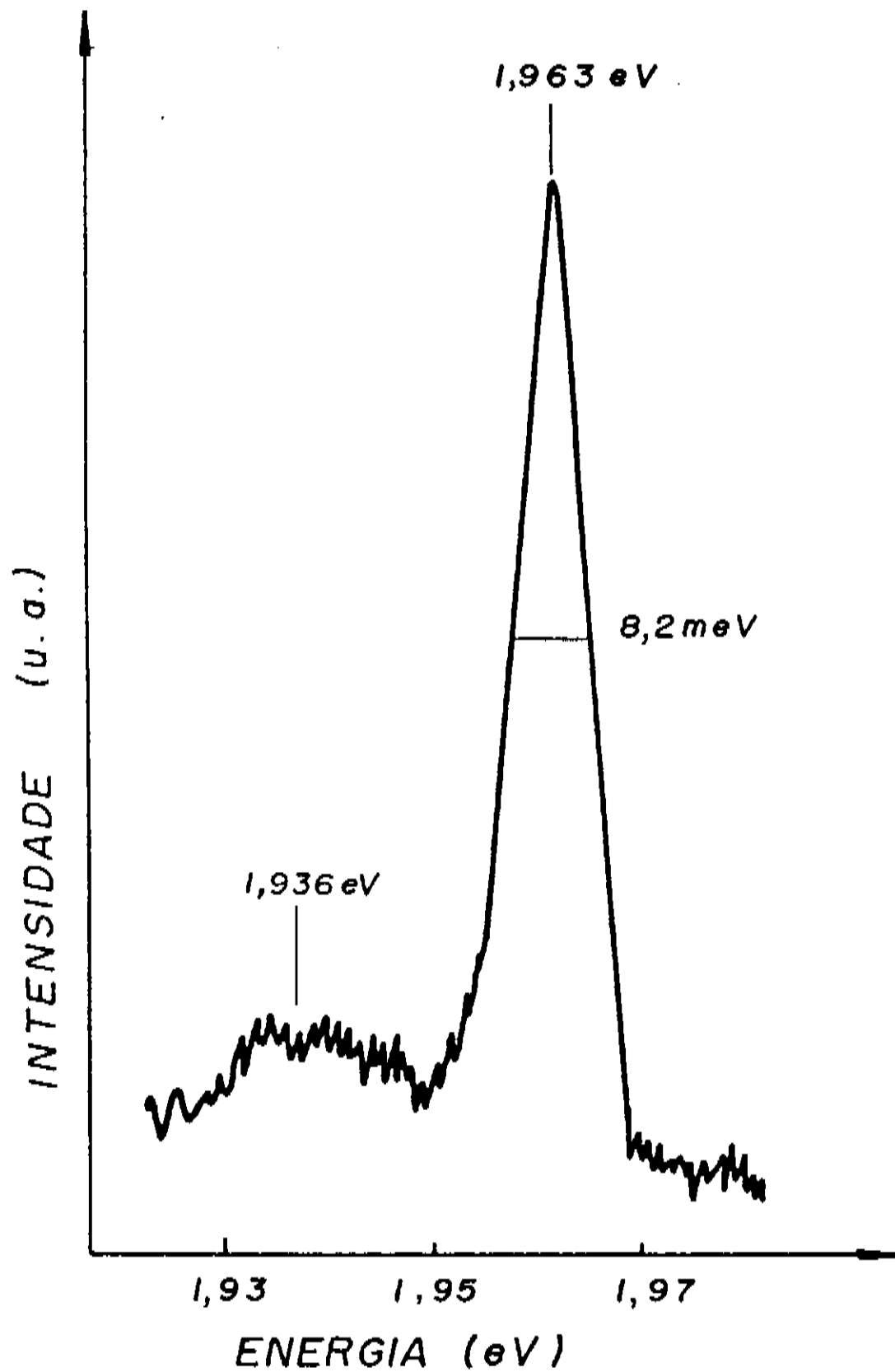


Fig. 12 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma camada de GaInP de $0,5 \mu\text{m}$ de espessura, crescida a 510°C .

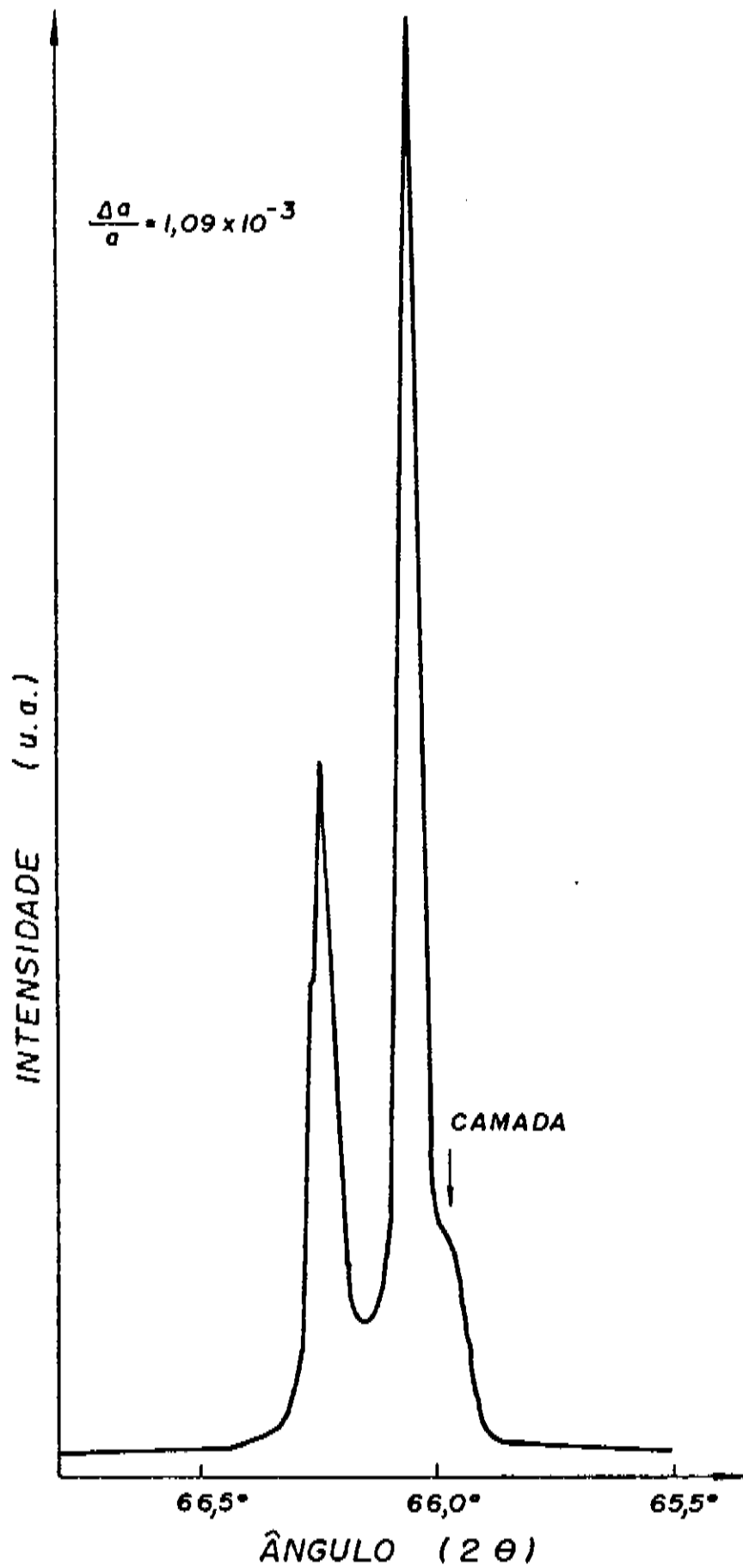


Fig. 13 - Espectro de difração simples de raio-X da camada de GaInP sobre GaAs na reflexão (400) usando a fonte de raio-X de cobre.

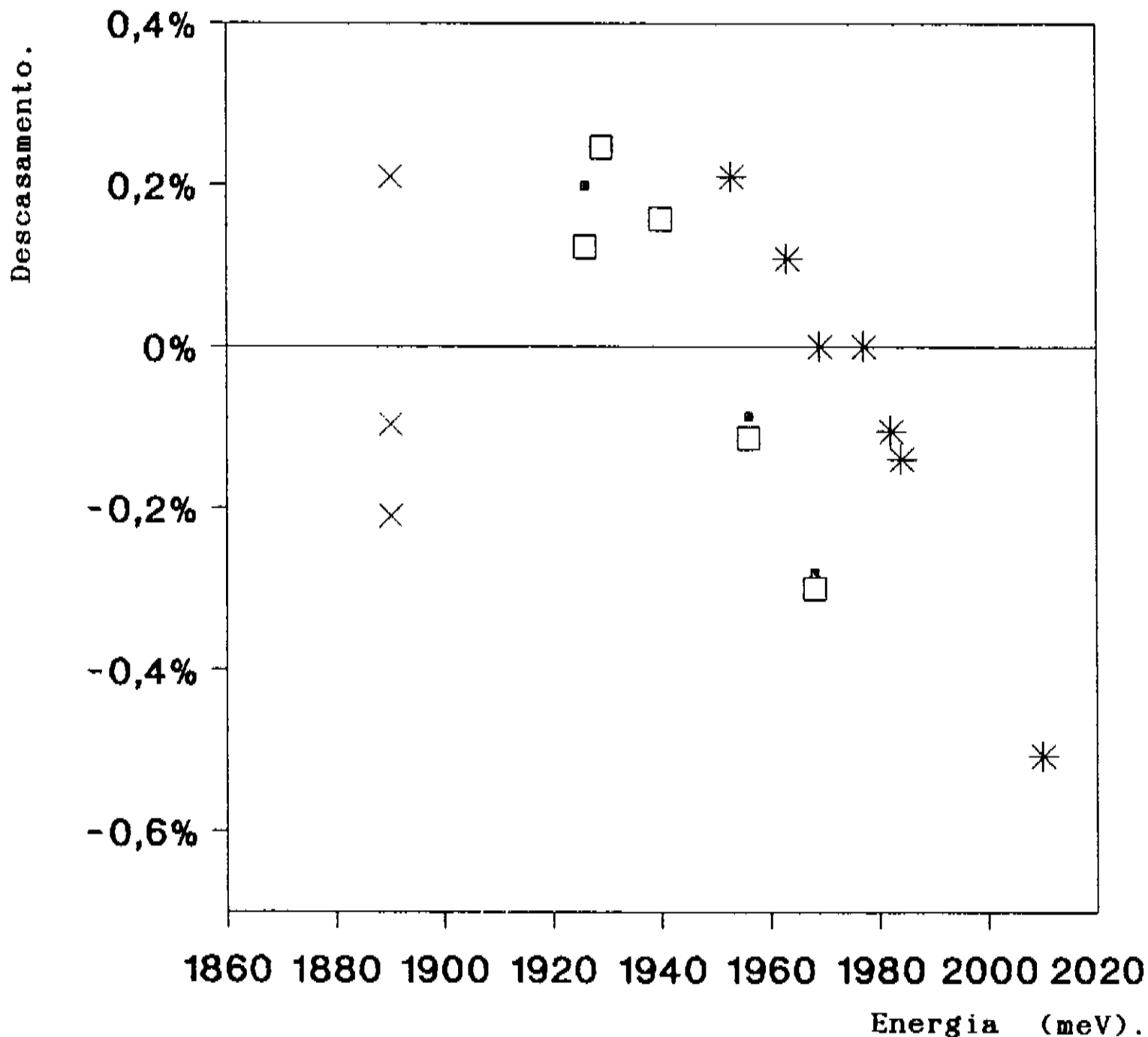


Fig. 14 - Variação da energia de banda proibida do GaInP em função do descasamento de parâmetros de rede e da temperatura de crescimento. *→510°C, □ •→540°C (□→difração simples, •→difração dupla de raio-X), X→580°C. Energia de banda proibida medida por fotoluminescência a 77K.

liga de GaInP. Este ordenamento produz planos alternados de Ga e In na direção $(\bar{1}11)$ (figura 3). As amostras com planos de Ga e In bem definidos apresentam baixa energia de banda proibida. Pode-se observar também que a energia de banda proibida do GaInP, crescido a 580°C , não depende do parâmetro de rede da liga. A razão para este comportamento ainda não foi estudada e deverá ser motivo de trabalhos futuros.

A figura 15 mostra a variação da energia de banda proibida das camadas de GaInP, medidas por fotoluminescência a 77K, em função da sua temperatura de crescimento. O mínimo da energia de banda proibida, ou seja, o máximo de ordenamento da liga, ocorre em torno de 580°C para as nossas condições de crescimento.

A figura 16 mostra a variação da mobilidade dos portadores livres, em camadas de $2\ \mu\text{m}$ de espessura, com a temperatura de crescimento. O aumento da mobilidade, com a queda da temperatura de crescimento, é bastante acentuado.

A tabela 2 mostra as condições otimizadas para o crescimento do GaInP, ou seja, as condições em que a densidade de portadores livres é baixa, a mobilidade dos mesmos é alta e a energia de banda proibida é alta.

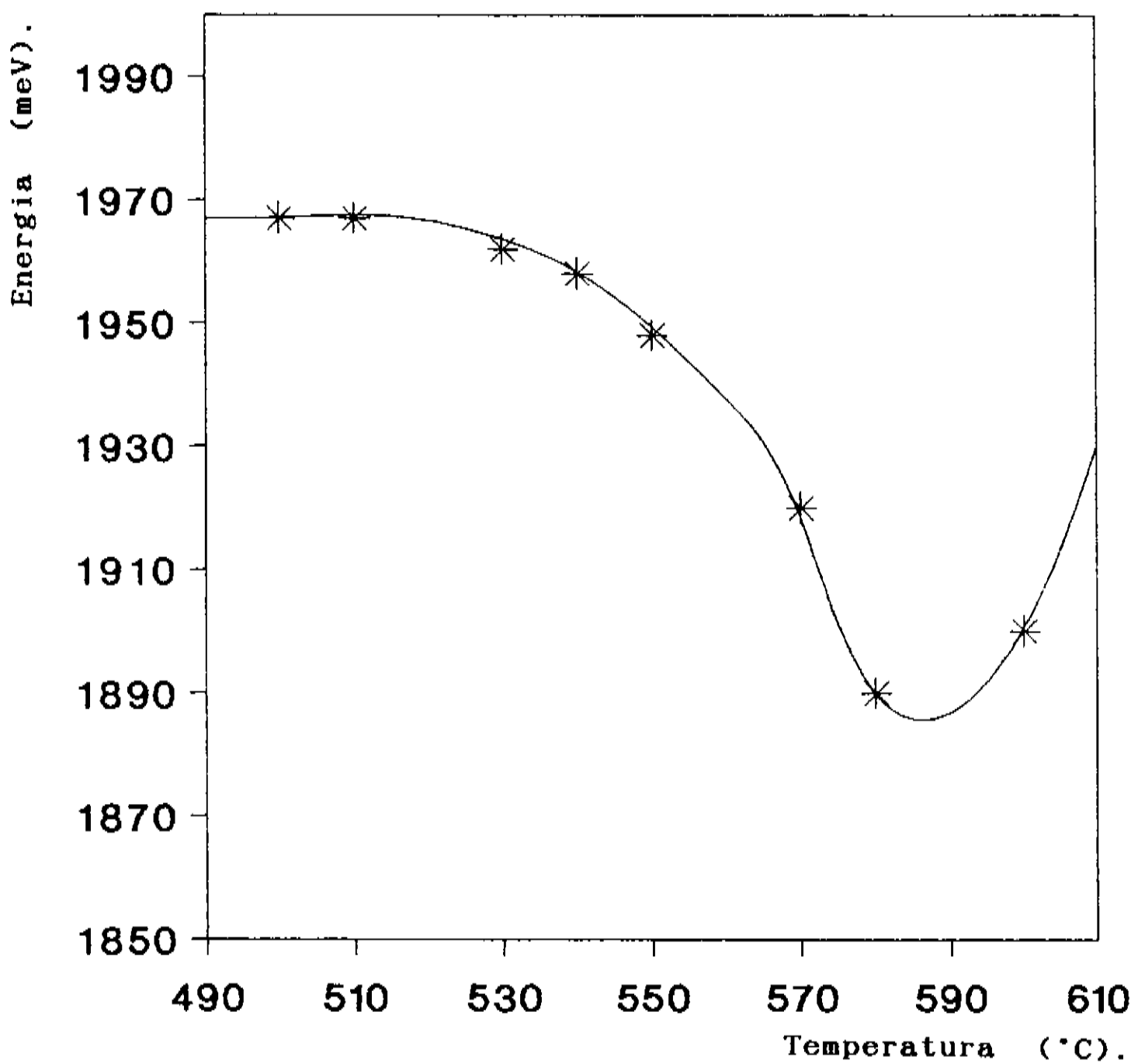


Fig. 15 - Variação da energia de banda proibida do GaInP

em função da temperatura de crescimento. * → pontos experimentais.

A curva desenhada é simplesmente um guia para os olhos, não possui significado.

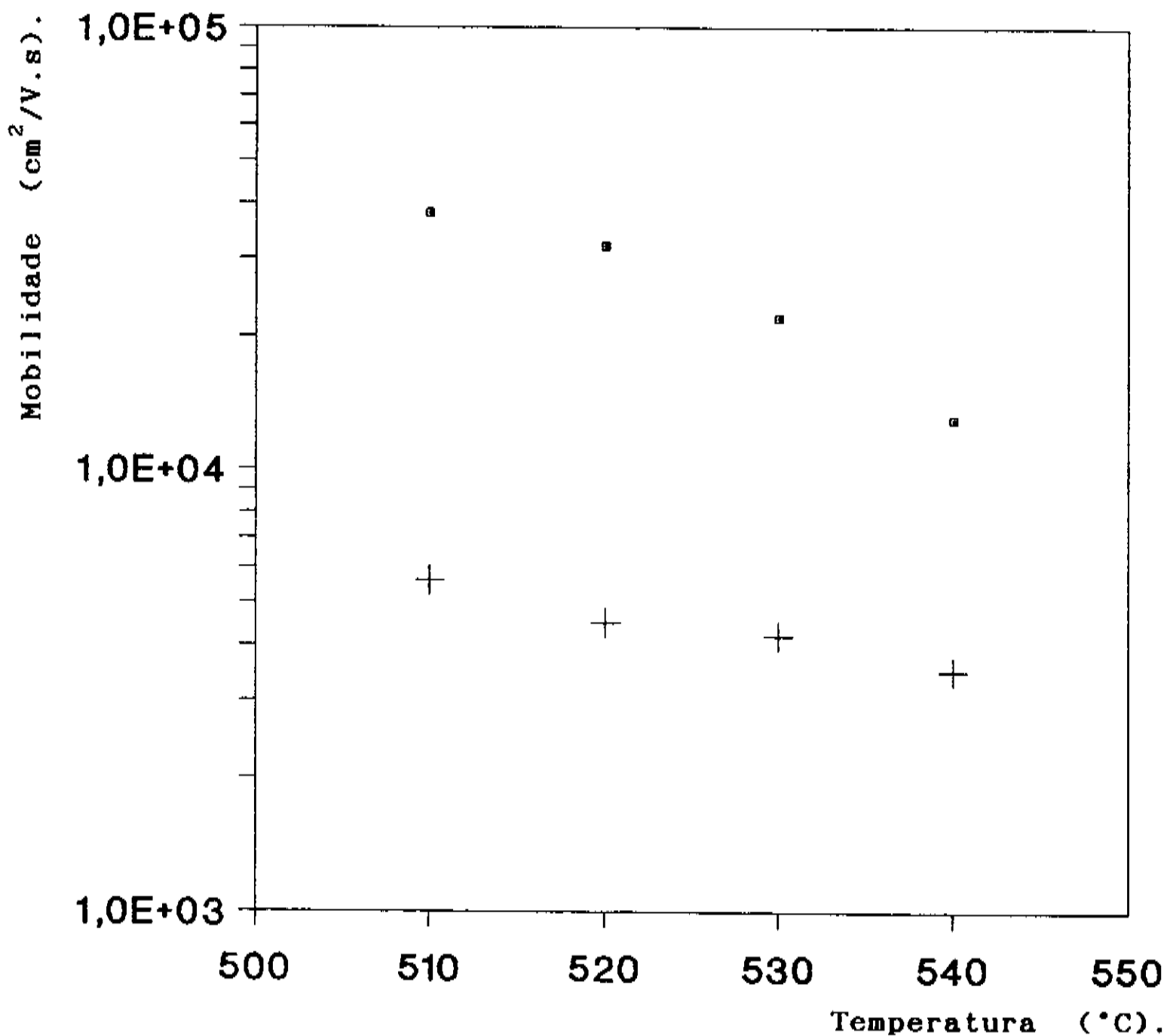


Fig. 16 - Mobilidade dos portadores livres no GaInP em função da temperatura de crescimento. Medidas realizadas pelo método de van der Pauw em camadas de 2 μm de espessura. ■ \rightarrow 77 K, † \rightarrow 300 K.

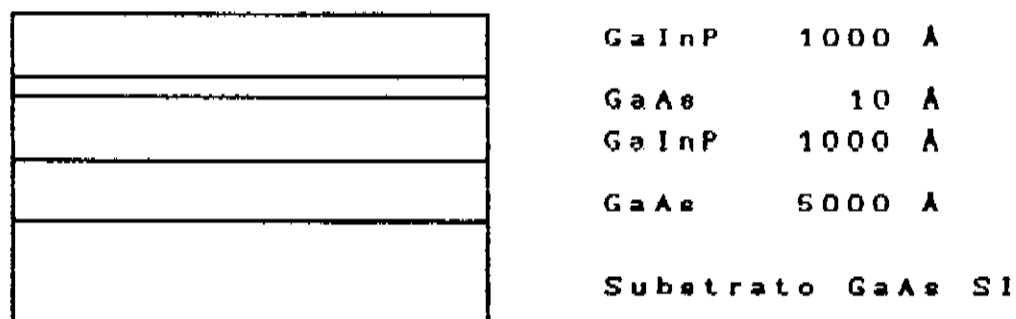
Condições	
Temp. de crescimento (°C)	510
Pressão de crescimento (torr)	76
H ₂ pelo TEG (cc/min)	80
Fluxo de Ph ₃ (cc/min)	350
Diluição no TMI (cc/min)	500
Diluição no TEG (cc/min)	500
Fluxo de H ₂ (cc/min)	3000

Tabela 2. Condições ótimas para o crescimento de GaInP.

GaInP/GaAs. Heteroestrutura simples.

Na confecção de heteroestruturas de poços quânticos e super-redes, os parâmetros de controle importantes, além da qualidade dos materiais, são o controle da reprodutibilidade temporal do crescimento e, principalmente, a perfeição da construção das interfaces, ou seja, o quão abruptas são as interfaces.

Para o estudo das interfaces de GaAs/GaInP, foram crescidas duas heteroestruturas. A primeira é uma camada de GaAs ($\approx 1 \mu\text{m}$) seguida de uma camada de GaInP ($\approx 2000 \text{ \AA}$), e a segunda heteroestrutura é um poço quântico de $\approx 10 \text{ \AA}$, com barreiras de 1000 \AA e camada "buffer" de GaAs de $\approx 5000 \text{ \AA}$, cujo esquema está representado na figura abaixo.



Heteroestrutura do poço quântico de GaAs/GaInP.

A estrutura de duas camadas é a heteroestrutura de teste do reator, já descrita (ver página 59), na qual se pode estudar a

transição da camada de GaAs para o GaInP. Conforme foi mostrado, as medidas de mobilidade de portadores livres nesta heteroestrutura fornecem valores elevados e, em amostras similares, constata-se a presença de gás bidimensional nesta interface [24]. Interpreta-se este resultado como uma comprovação de que, neste reator de MOCVD, pode-se construir a transição da camada de GaAs para GaInP de forma muito abrupta.

Na heteroestrutura de poço quântico coloca-se, lado a lado, duas interfaces (GaInP→GaAs e GaAs→GaInP). Como se conhece previamente a qualidade da segunda interface (GaAs→GaInP), o estudo do poço quântico trará informações a respeito da primeira interface.

Pode-se encontrar na literatura especializada algumas poucas publicações [20,40,41,42] a respeito de estruturas quânticas no sistema GaInP/GaAs. Estes trabalhos, com exceção dos de Hafich [41] e Usui [42], não apresentam caracterizações ópticas dos poços quânticos. Mostrar-se-á, no decorrer deste trabalho, que isto se deve a dificuldades na construção da interface GaInP para GaAs. O desenvolvimento deste trabalho leva a concluir que estas dificuldades são inerentes ao MOCVD. Nos trabalhos de Hafich e Usui, as técnicas de crescimento utilizadas foram o MBE (Molecular Beam Epitaxy) com fontes gasosas e a Epitaxia de Camadas Atômicas (ALE) pelo método dos Clorados.

GaInP/GaAs. Poço quântico.

A figura 6 mostra o resultado do cálculo da energia de

confinamento, para os poços quânticos de GaInP/GaAs, em função da largura (GaAs) do mesmo e da energia de banda proibida das barreiras de potencial (GaInP). Das recombinações possíveis, a que é observada nas medidas de fotoluminescência a 4,2 K é a de menor energia, ou seja, a recombinação do primeiro nível de energia entre elétron e buracos pesados.

Na figura 17 tem-se o espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura de poço quântico simples, crescido a 540°C, com 10 Å de largura. Esta largura foi estimada a partir da velocidade de crescimento de camadas espessas. As emissões de energias em 1,51 e 1,49 eV são facilmente identificadas como sendo as regiões excitônica e banda-impurezas do GaAs, provenientes da primeira camada da heteroestrutura ("buffer"), restando a emissão em 1,58 eV para ser identificada. Da figura 6 tem-se que a energia esperada para o poço quântico de 10 Å é em torno de 1,8 eV e a energia não identificada (1,58 eV) está muito abaixo do valor esperado.

Para se identificar a origem desta emissão utilizou-se, como técnica de caracterização, a fotoluminescência a 77 K sobre a superfície da heteroestrutura polida em ângulo. A figura 18 mostra o comportamento do sinal de fotoluminescência em função da posição do feixe de excitação na superfície polida. O polimento em ângulo foi realizado por via química com Bromo-Metanol [43] e a ampliação aparente das camadas é da ordem de 5000 vezes. Como mostra a figura 18, a luminescência emitida pelo topo da heteroestrutura (1) é composta de apenas um pico, cuja energia é superior à de banda proibida do GaAs. A luminescência da região do plano polido, onde

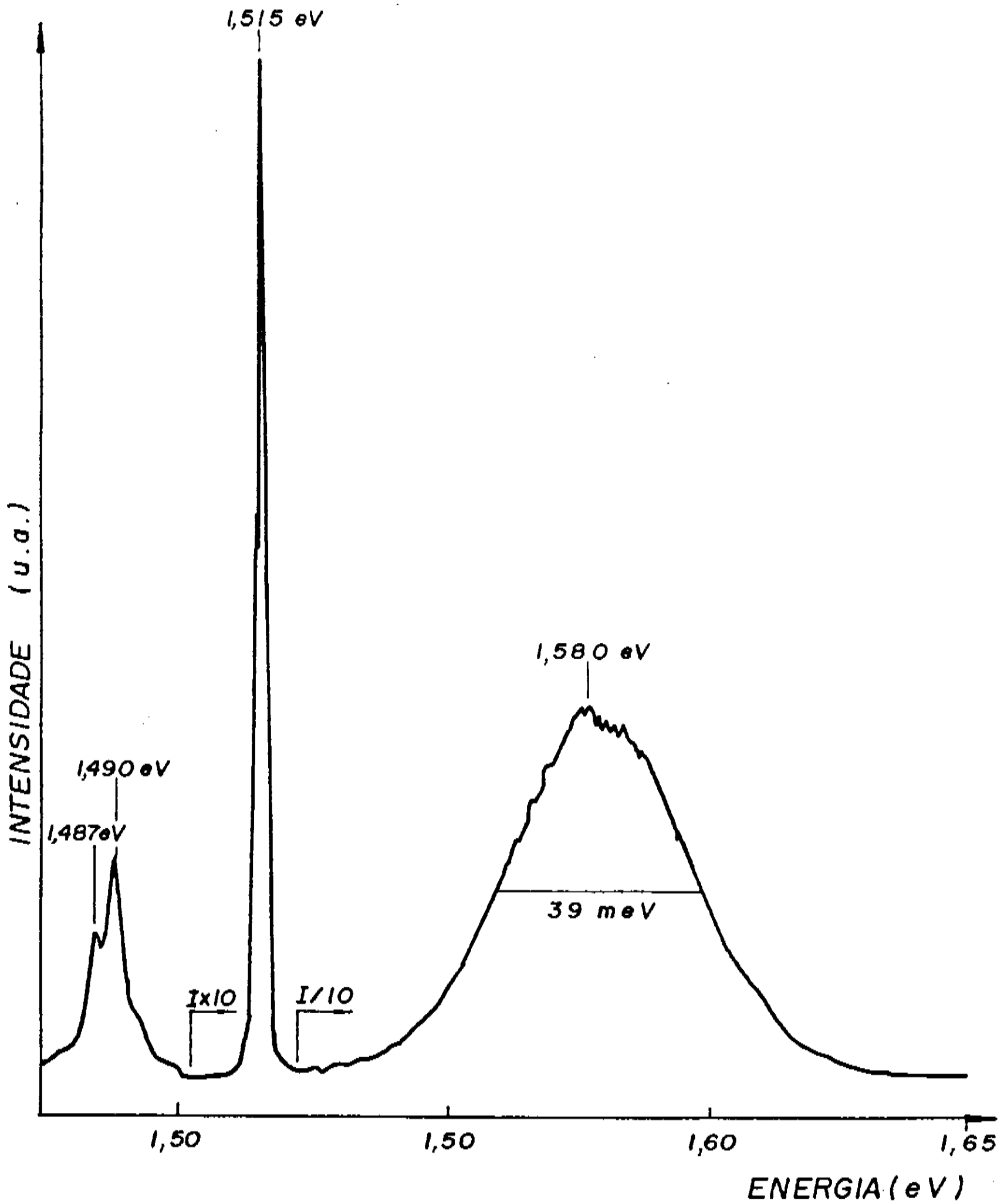


Fig. 17 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura de GaInP/GaAs com um poço quântico de 10 Å de largura, crescido a 540°C.

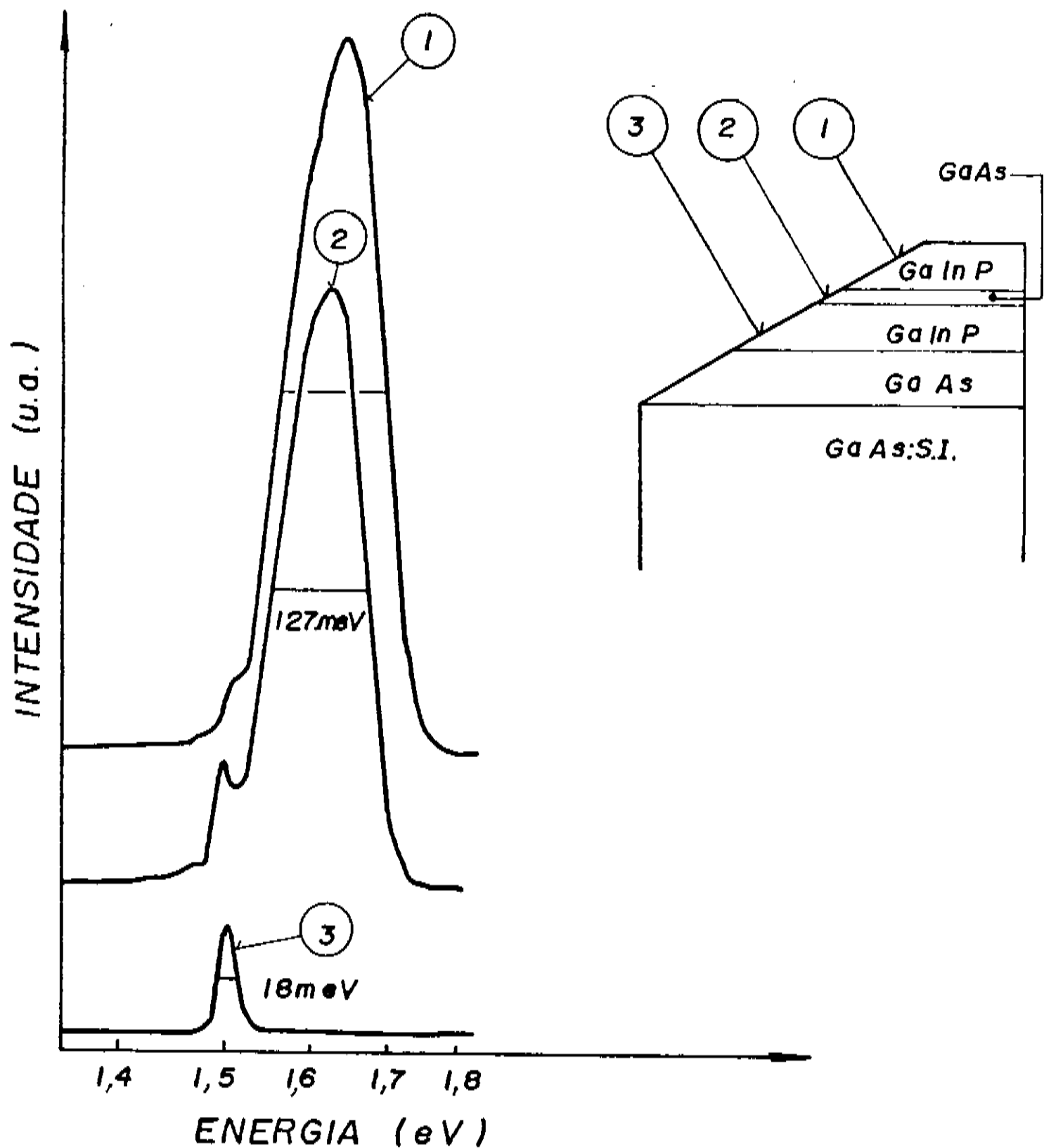


Fig. 18 - Espectro de fotoluminescência a 77 K realizado sobre a superfície polida de uma heteroestrutura de GaInP/GaAs de um poço quântico de 10 Å de largura, crescido a 540°C.

se encontra a camada de 10 Å de GaAs (2), apresenta dois picos de energia, sendo que o mais intenso apresenta a mesma energia que o da medida (1) e o de menor intensidade tem a energia esperada para a banda proibida do GaAs. Na luminescência da região próxima ao substrato (3) tem-se apenas a emissão correspondente ao GaAs. Isto mostra claramente que a emissão de alta energia é proveniente do poço quântico, porém, não fornece indicações da razão pela qual esta energia é muito menor que a prevista teoricamente.

Uma forma de identificação segura do comportamento quântico deste tipo de heteroestrutura é a observação do deslocamento da energia de recombinação em poço quântico de diferentes espessuras. A figura 19 mostra o espectro de fotoluminescência a 4,2 K de um poço quântico de 100 Å de espessura, crescido a 540 °C. O pico observado em 1,51 eV é correspondente à região excitônica do GaAs, o pico em 1,49 eV atribui-se ao poço quântico. Apesar deste último ter a mesma energia que as transições banda-impurezas, a sua largura a meia altura e sua intensidade são muito maiores que as esperadas para as transições banda-impurezas em uma camada de GaAs com o grau de pureza que se pode rotineiramente crescer. A energia de recombinação prevista teoricamente para um poço quântico de 100 Å de espessura é em torno de 1,55 eV e a observada foi em 1,49 eV.

Analisando o comportamento da energia de emissão nas heteroestruturas de poços quânticos de 10 e 100 Å de espessura, vê-se que este é o esperado para poço quântico, ou seja, a energia de emissão se desloca para valores menores quando a largura do poço quântico aumenta.

O fato surpreendente na figura 19 é a energia da emissão do

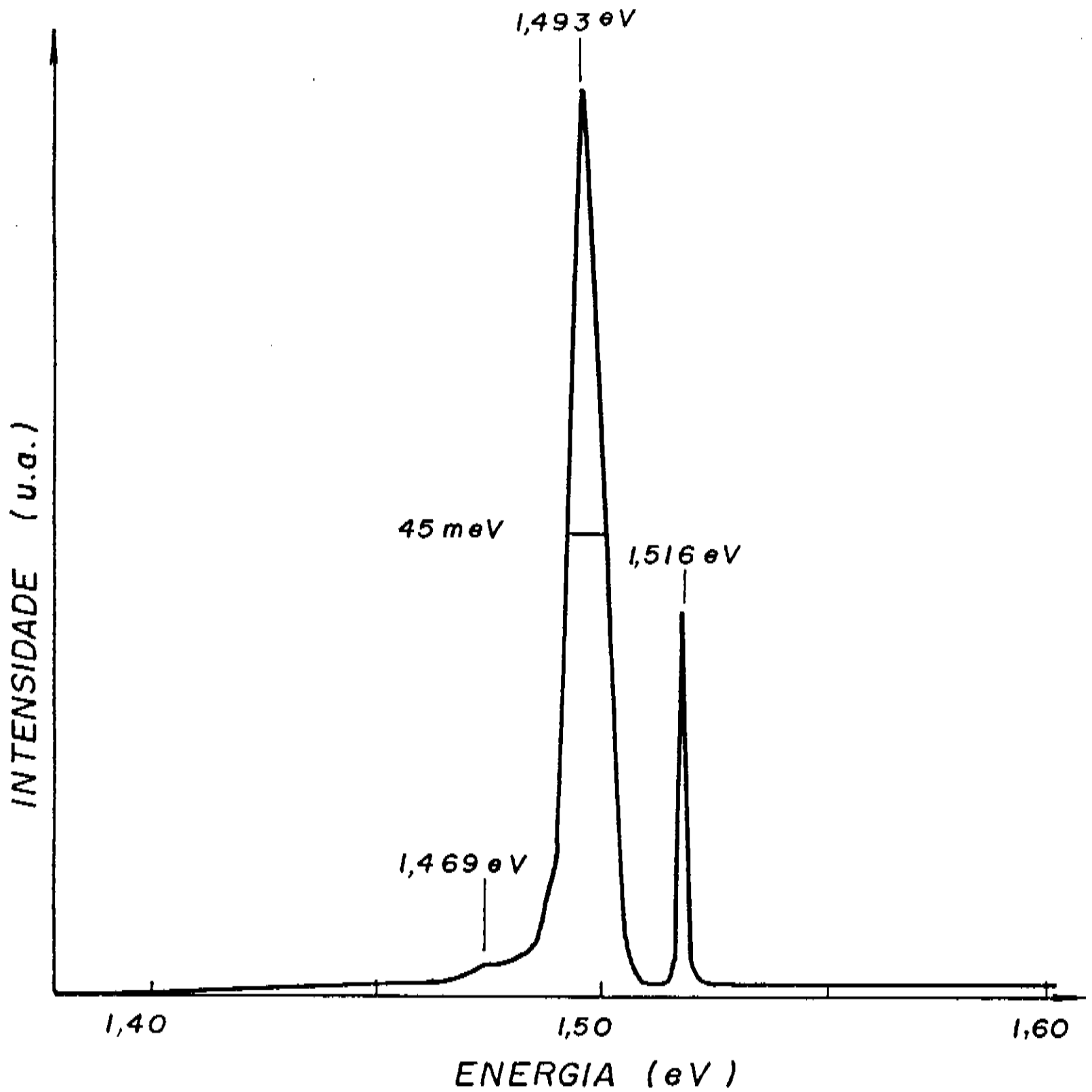


Fig. 19 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura de GaInP/GaAs com um poço quântico de 100 Å de largura, crescido a 540°C.

poço quântico estar abaixo da energia de banda proibida do GaAs, fato que só poderia ser explicado por má construção das interfaces ou por forte contaminação do fundo do poço quântico.

Purga nas interfaces.

As interfaces de má qualidade em MOCVD são provenientes de dois fatores: fase gasosa não-homogênea ou existência de volumes mortos. A primeira hipótese não pareceu razoável, visto que as propriedades elétricas e ópticas obtidas em outras heteroestruturas deste reator são uniformes em áreas de até 12 cm^2 , o que não seria possível se a fase gasosa não fosse homogênea. A existência de volumes mortos em um reator de MOCVD é um fator muito provável, devido a dificuldades mecânicas na construção das canalizações. Os efeitos dos volumes mortos podem ser drasticamente reduzidos pela interrupção do crescimento nas interfaces das camadas, isto é, as interfaces são construídas em duas etapas. Na primeira, interrompem-se os fluxos gasosos e aguarda-se o esvaziamento dos volumes mortos e, na segunda etapa, admite-se os fluxos gasosos correspondentes à próxima camada. Este procedimento é chamado de purga.

Foram utilizados vários tipos de purga no crescimento de heteroestruturas de poços quânticos em GaInP/GaAs de 10 Å de largura e analisadas as suas características ópticas. Nas primeiras purgas concentrou-se a atenção na possibilidade de volumes mortos na linha de PH_3 . Para isto, interrompia-se os flu-

xos de organometálicos em direção ao reator, cortava-se o fluxo de PH_3 e injetava-se H_2 nas canalizações de PH_3 . Mantinha-se esta situação por intervalos de tempo de até 1 min, após os quais continuava-se o crescimento da heteroestrutura. Na purga das linhas de organometálicos interrompia-se o crescimento na interface $\text{GaInP} \rightarrow \text{GaAs}$, cortando os fluxos de organometálicos e mantendo o fluxo de PH_3 . Após cerca de 30 s, trocava-se a PH_3 por AsH_3 e, só depois desta, introduzia-se o TEGa. Apesar da interface de $\text{GaAs} \rightarrow \text{GaInP}$ ser comprovadamente abrupta (ver página 73), realizaram-se purgas na linha de AsH_3 nesta interface, sendo que o procedimento foi análogo ao da purga de PH_3 . Todas estas purgas se mostraram inócuas.

Com a intenção de determinar se havia contaminações no fundo do poço quântico, passou-se a realizar a purga na camada de GaAs. Para isto, a heteroestrutura de poço quântico foi crescida com interrupção de crescimento durante a camada de GaAs e sem interrupções nas interfaces. A figura 20 mostra o espectro de fotoluminescência a 4,2 K do poço quântico crescido a 540°C , com interrupção de 10 s, sob atmosfera de AsH_3 . A interrupção foi realizada 1 s após o início do crescimento da camada de GaAs. Terminada a interrupção, o crescimento de GaAs continuou por mais 2 s e, em condições ideais, ter-se-ia um poço quântico de 10 Å de largura, igual ao da figura 17. Como a figura 20 mostra, têm-se 3 picos de energia no espectro de fotoluminescência, que foram identificados assim: 1,51 e 1,49 eV regiões excitônica e banda-impurezas do GaAs, o pico em 1,44 eV atribuiu-se ao poço quântico.

Nos espectros mostrados pelas figuras 17 e 20 existe uma

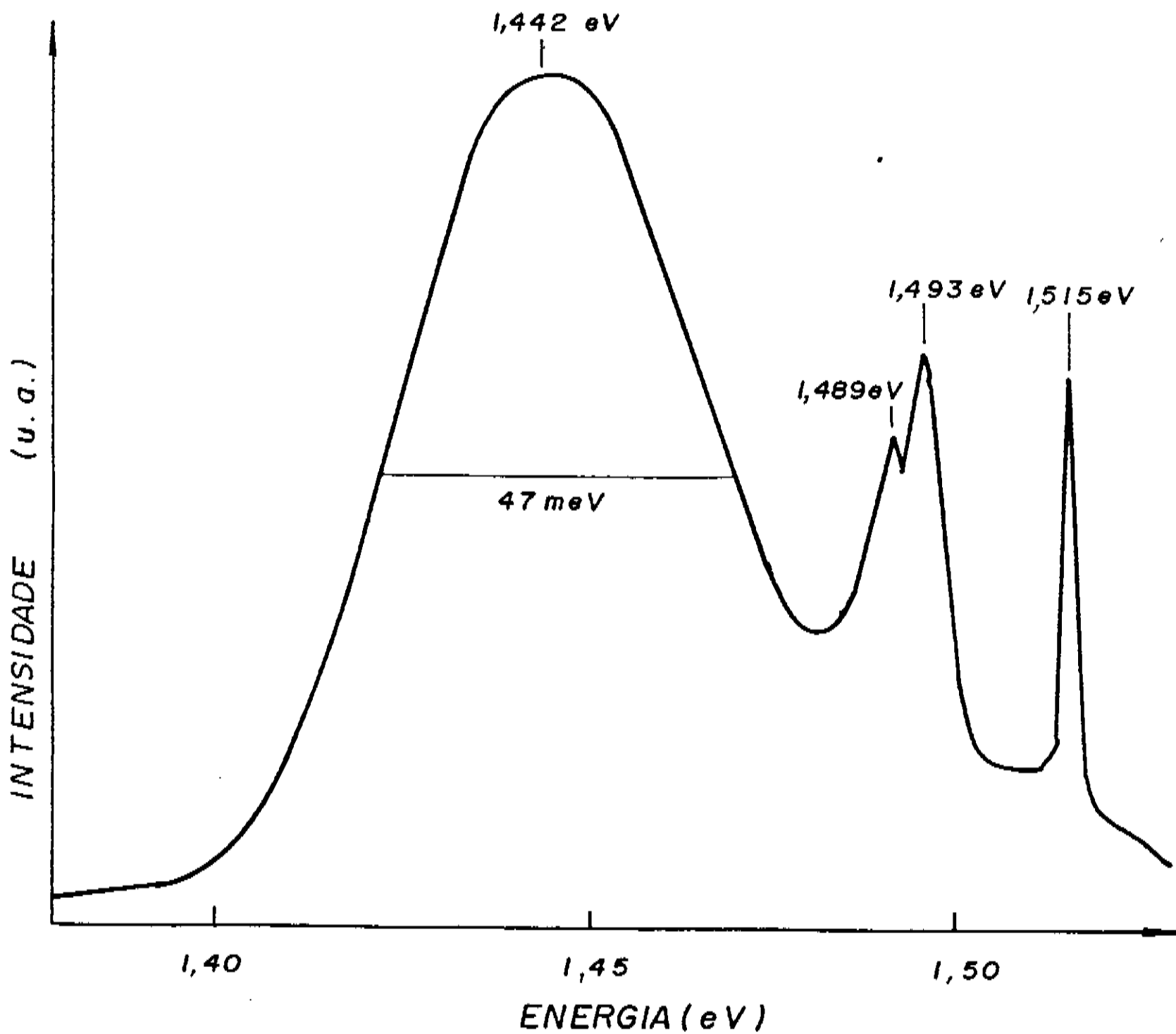


Fig. 20 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura de GaInP/GaAs com um poço quântico de 10 Å de largura, crescido a 540°C, com interrupção de crescimento de 10 s feita na camada de GaAs.

diferença de energia de 160 meV entre as emissões dos poços quânticos, quando era esperado que não houvesse diferença de energia entre estas heteroestruturas. Isto porque, ao se retirar o TEGa de dentro da câmara de reação, o crescimento deveria ter sido interrompido imediatamente e a largura dos dois poços quânticos seria a mesma (10 Å).

O deslocamento de energia apresentado pelo poço quântico da figura 20 demonstra que o crescimento epitaxial não foi interrompido com a retirada do fluxo de TEGa. Se na câmara de reações continuassem presentes espécies de Ga, ter-se-ia uma camada de GaAs crescida por 13 s, o que resultaria em um poço quântico de no máximo 36 Å e, neste caso, o espectro de fotoluminescência mostraria um pico de emissão de energia entre os valores dos poços de 10 e 100 Å (figuras 17 e 19). O que não aconteceu.

Analisando em conjunto estes 3 espectros de fotoluminescência (figuras 17, 19 e 20) e os vários procedimentos de purga experimentados, vê-se que, definitivamente, tem-se uma forte contaminação na camada de GaAs do poço quântico.

A heteroestrutura que pode apresentar as emissões de energia observadas é a de GaInP/GaInAs, porque o GaInAs é um semicondutor de energia de banda proibida menor que o GaAs (figura 1) e sua presença no poço quântico torna-o mais profundo, alterando a distribuição dos níveis de energia. A figura 21 mostra a energia de emissão do poço quântico de GaInP/GaInAs em função da sua largura e da concentração de Índio na camada de GaInAs. A emissão de energia do poço quântico de 10 Å crescido sem interrupções (figura 17), pode ser explicada supondo-se que exista cerca de 20%

de In na camada de GaAs e que a sua largura seja de $\approx 12 \text{ \AA}$ (a incorporação de In aumenta a velocidade de crescimento).

Na heteroestrutura com interrupção de crescimento na camada de GaAs, a emissão observada é explicada supondo-se que, durante a interrupção do crescimento, uma camada de InAs foi crescida. A energia da emissão observada corresponde à esperada de um poço quântico de GaInP/GaInAs de $\approx 6 \text{ \AA}$ de largura, o que dá duas monocamadas de InAs.

A energia observada no poço quântico de 100 \AA é mais difícil de ser explicada porque o tempo de crescimento da camada de "GaAs" é muito longo (30 s) e, por mais intensa que seja a fonte de contaminação de In, não é provável que esta contaminação se mantenha constante por tão longo tempo.

A fonte de contaminação de In não pode ser explicada por volumes mortos na linha de TMIn porque esta é rigorosamente igual à de TEGa e qualquer volume morto nestas duas linhas teria sido eliminado pela purga da linha de organometálicos. Portanto, a origem da contaminação de In deve ser atribuída a diferenças de comportamento entre as moléculas de TMIn e de TEGa, dentro da linha de organometálicos.

Um fato observado, nas diversas ocasiões em que foram desmontadas as linhas do reator para manutenção, foi a existência de depósitos nas paredes internas da canalização de TMIn, enquanto que na canalização de TEGa não havia depósito. Passou-se a interpretar estes depósitos como uma indicação de que o coeficiente de colagem do TMIn às paredes de aço inox é muito maior que o do TEGa e que estas moléculas coladas podem ser

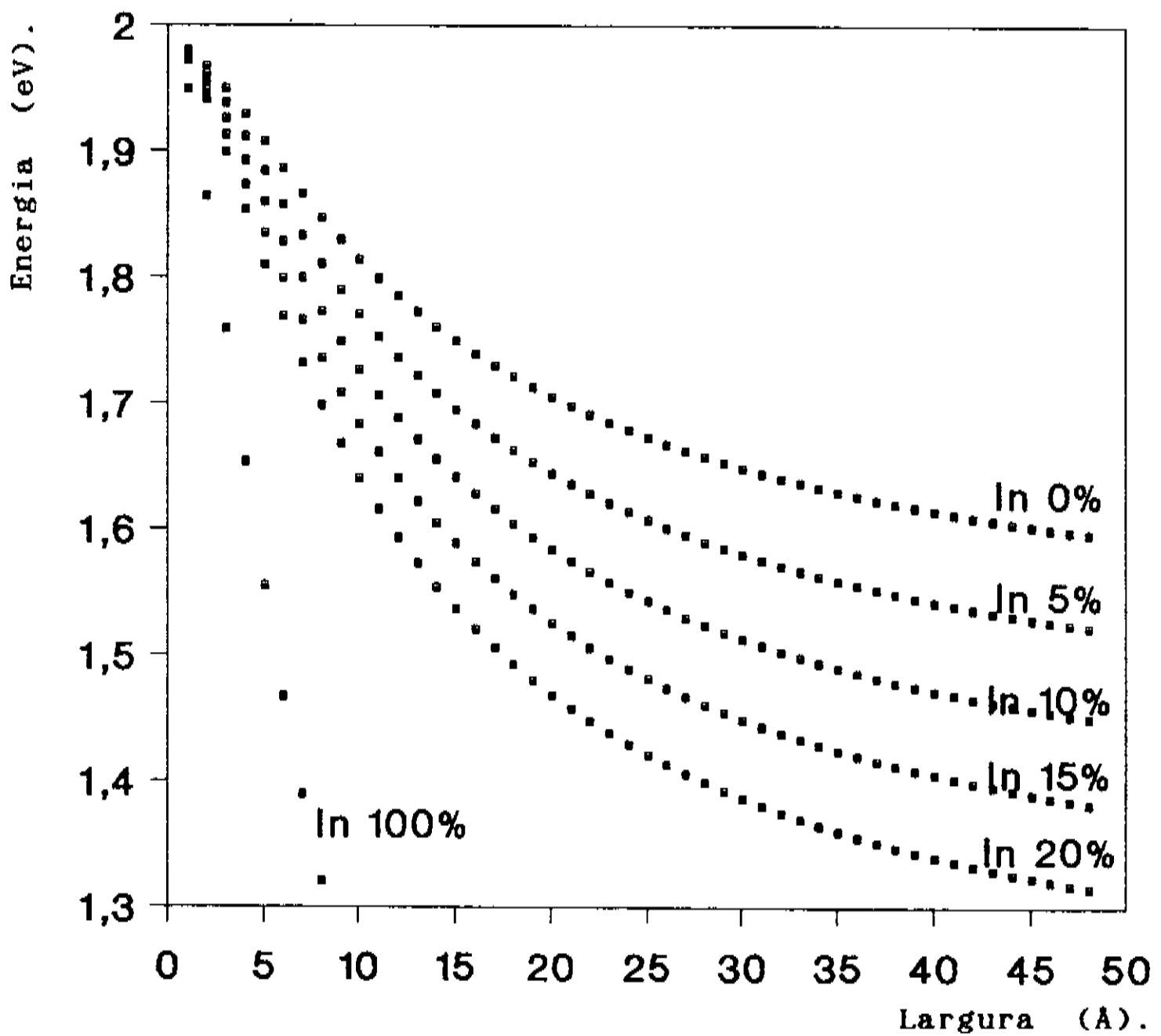


Fig. 21 - Variação da energia emitida pelo poço quântico de GaInP/GaInAs em função da largura do poço e da concentração de In na camada de GaInAs. Energias previstas para a recombinação elétron-buraco pesado a 4,2 K.

liberadas, em parte, por degasagem. Desta forma é possível ter-se a presença de In na câmara de reações mesmo após o fluxo de TMI_n ter sido interrompido.

Devido à forma como a linha dos organometálicos é construída, não é possível a realização de purga apenas na linha de TMI_n, porque os resíduos deste terão obrigatoriamente que passar por dentro da câmara de reações. Isto implica em crescimento epitaxial de camadas contendo In. Para contornar esta dificuldade experimental introduziu-se um novo tipo de purga, na qual a contaminação é absorvida na camada de GaInP, ou seja, retirava-se o fluxo de TMI_n da câmara de reações alguns segundos antes da troca da PH₃ pela AsH₃. A figura 22 mostra o diagrama temporal desta nova purga.

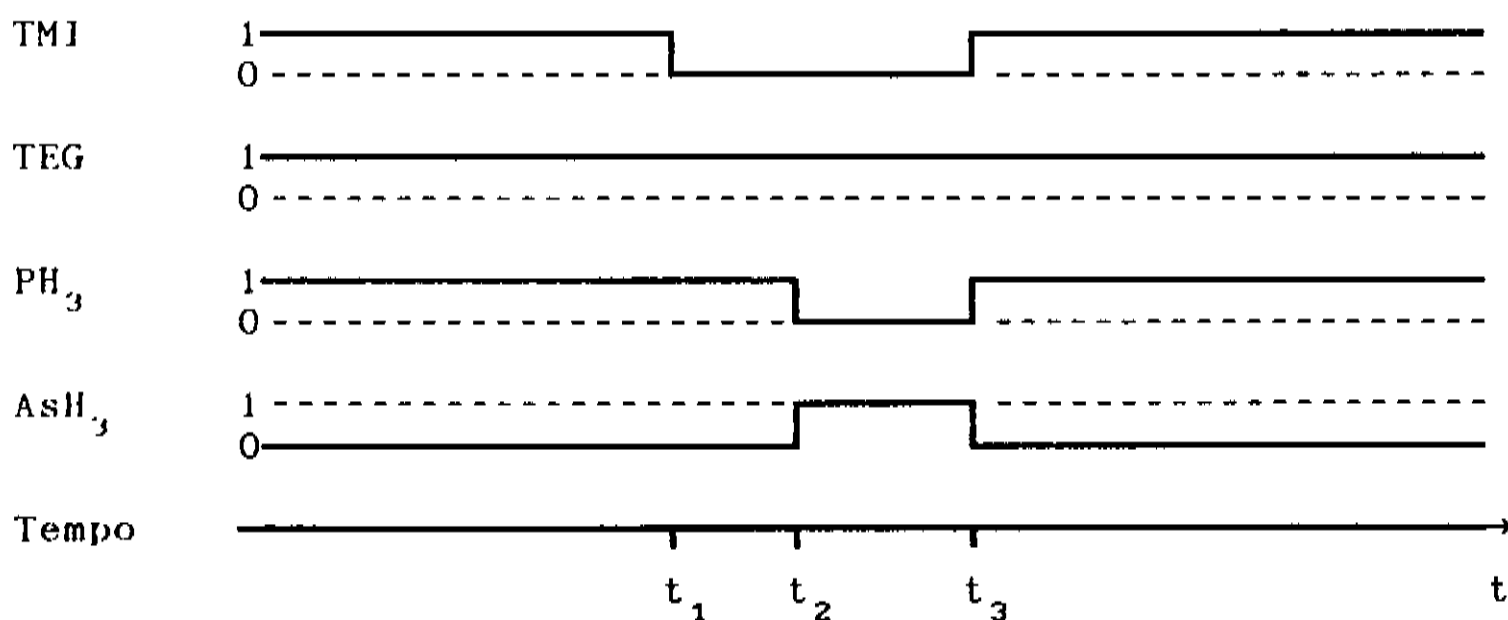


Fig.22 Diagrama temporal da purga de TMI_n.

Este procedimento pode introduzir uma nova camada na primeira interface do poço quântico. A nova camada será de Ga_xIn_{1-x}P com composição de In variável, podendo chegar a ser de GaP se a purga for longa o suficiente para exaurir completamente o TMI_n colado às

paredes da canalização.

Uma camada de $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ com $x > 0,51$ aumentará a energia de banda proibida nesta interface, elevando a altura da barreira de potencial. Se a espessura desta camada for suficientemente fina, os portadores de cargas livres no $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ tunelarão através desta camada e não haverá alteração significativa nas características ópticas do poço quântico. Por outro lado, a camada de composição variável possui parâmetro de rede diferente do $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ e isto introduzirá tensão na interface. Mas esta tensão não será maior que a introduzida pela camada de GaInAs que foi crescida pela contaminação de In, porque a diferença de parâmetros de rede entre o GaAs e o GaP é menor que a do GaAs e o InAs [3].

A figura 23 mostra o espectro de fotoluminescência a 4,2 K da heteroestrutura de poço quântico, crescida a 540 °C, onde o TMin foi retirado 4 s ($t_1 - t_2 = 4$ s) antes da troca da PH_3 pela AsH_3 . Nesta heteroestrutura, a primeira barreira de GaInP é mais espessa que nas heteroestruturas anteriores. Conforme a figura 23, há dois picos de emissão (1,693 e 1,929 eV): o primeiro proveniente do poço quântico e o segundo da camada de GaInP (que nesta heteroestrutura tem 3.400 Å de espessura).

A nova energia de confinamento representa níveis de quantização de ≈ 170 meV acima da energia de banda proibida do GaAs. Anteriormente, este deslocamento era de apenas 60 meV.

A diferença de tempo $t_1 - t_2$ foi variada de 1 a 6 s, sendo que, a partir de 4 s, a energia da emissão do poço quântico permaneceu praticamente constante, com leve tendência de aumento da largura a meia altura do pico de fotoluminescência.

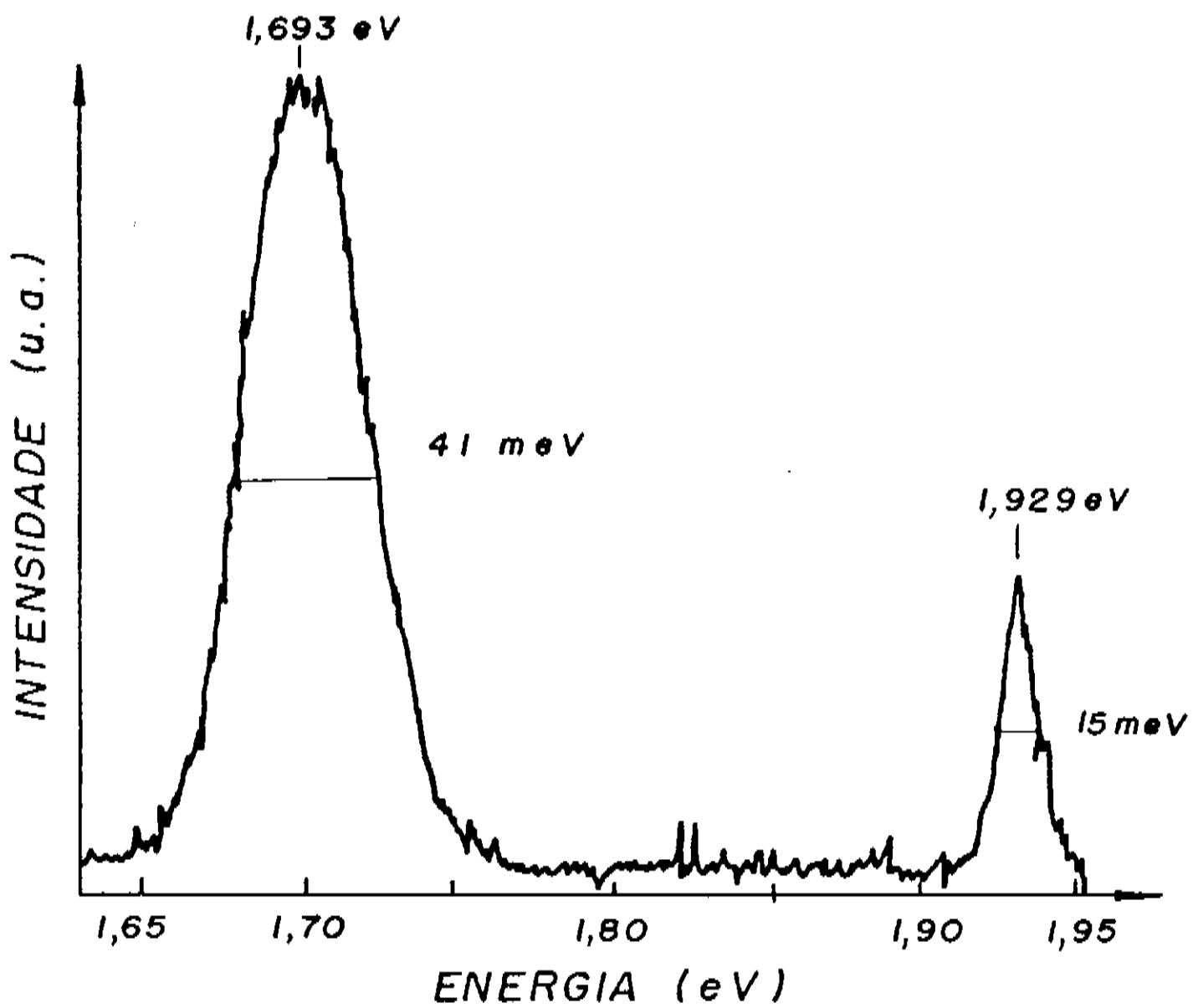


Fig. 23 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura de GaInP/GaAs com um poço quântico de 10 Å de largura, crescido a 540°C, com purga de In de 4 s na primeira interface.

A energia de recombinação observada (1.693 eV) na heteroestrutura da figura 23 ainda está abaixo do valor esperado teoricamente ($L=10 \text{ \AA} \rightarrow E \approx 1,8 \text{ eV}$), mas também pode-se ver que a energia de banda proibida do GaInP está abaixo do valor utilizado nos cálculos teóricos (figura 6).

A difração simples de raio-X mostrou que a camada de GaInP nesta heteroestrutura apresenta descasamento de parâmetros de rede de $2,5 \times 10^{-3}$, o que pode causar desvio de $\approx 20 \text{ meV}$ na energia de banda proibida do GaInP, mas não poderia explicar os $\approx 60 \text{ meV}$ de desvio observado no espectro de fotoluminescência.

O desvio observado na energia de banda proibida do GaInP pôde ser explicado pelo ordenamento espontâneo da liga (Cap. I) de GaInP. A temperatura de crescimento das heteroestruturas mostradas foi de 540°C e a figura 15 mostra que o GaInP é desordenado e apresenta energia de banda proibida máxima, para temperaturas de crescimento menores que 510°C .

A figura 24 mostra o espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura igual a anterior, mas crescida a 510°C . O resultado geral da alteração da temperatura de crescimento pode ser visto na queda da largura a meia altura dos picos de fotoluminescência do GaInP e do poço quântico. A energia de banda proibida do GaInP está em torno de 1,975 eV e a camada apresenta descasamento de parâmetros de rede de $\approx 1,5 \times 10^{-3}$, o que explica a diferença de -10 meV em relação à energia de banda proibida esperada. O deslocamento de energia produzido pelo confinamento dos portadores no poço quântico desta amostra, é de $\approx 230 \text{ meV}$, estando apenas a 60 meV abaixo do previsto teoricamente.

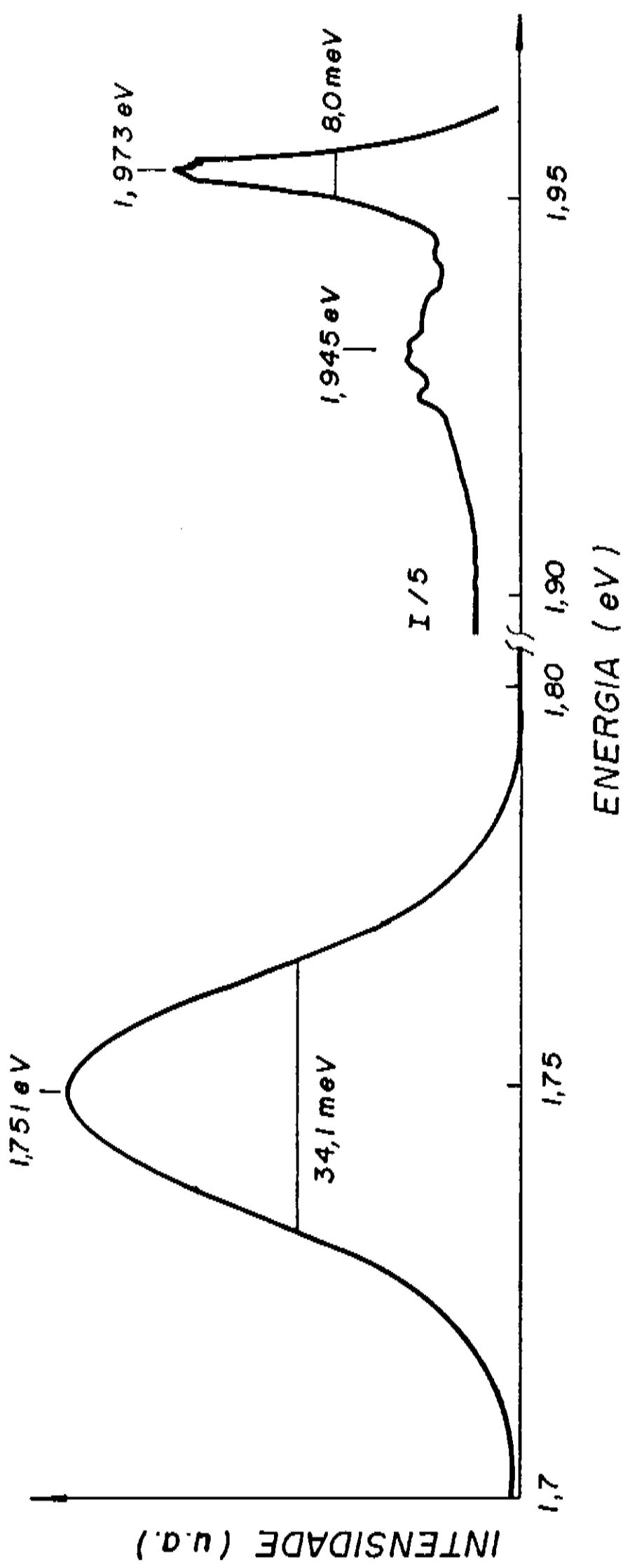


Fig. 24 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura de GaInP/GaAs com um poço quântico de 10 Å de largura, crescido a 510°C, com purga de In de 4 s na primeira interface.

A diferença de energia de 60 meV pode ser explicada por incerteza na largura do poço quântico ou contaminação da camada de GaAs por In. Se a largura real deste poço quântico for apenas uma monocamada maior que a estimada, a energia observada praticamente coincide com a prevista teoricamente. Por outro lado, se a purga de TIn não eliminou completamente a contaminação de In, a diferença de energia observada pode ser explicada pela presença de $\approx 7\%$ de In na camada de GaAs.

A incerteza na largura do poço quântico pode ser diminuída pela redução da velocidade de crescimento. A figura 25 mostra o espectro de fotoluminescência a 4,2 K, de uma heteroestrutura de poço quântico crescida a 510°C, com a velocidade de crescimento dividida por 2 em relação às anteriores. As larguras estimadas para os poços quânticos são de 3, 16 e 33 Å; as camadas "buffer" de GaAs e GaInP são muito finas e não são observáveis por fotoluminescência. As emissões observadas foram em 1,774 eV, 1,638 eV e em 1,581 eV; as diferenças entre as energias esperadas e as observadas são de 175, 100 e 54 meV para os poços de 3, 16 e 33 Å, respectivamente. Estas diferenças de energia são maiores que as obtidas com alta velocidade de crescimento, ou seja, uma incerteza menor na largura do poço quântico não melhorou o seu desempenho óptico, pelo contrário, piorou.

Se a redução da velocidade de crescimento for analisada, levando-se em consideração que ainda se tem contaminação de In na camada de GaAs, os resultados da figura 25 tornam-se mais claros. Para reduzir a velocidade de crescimento, diminuiu-se a pressão parcial de TIn e TEGa na câmara de reações, o que não afeta nem o

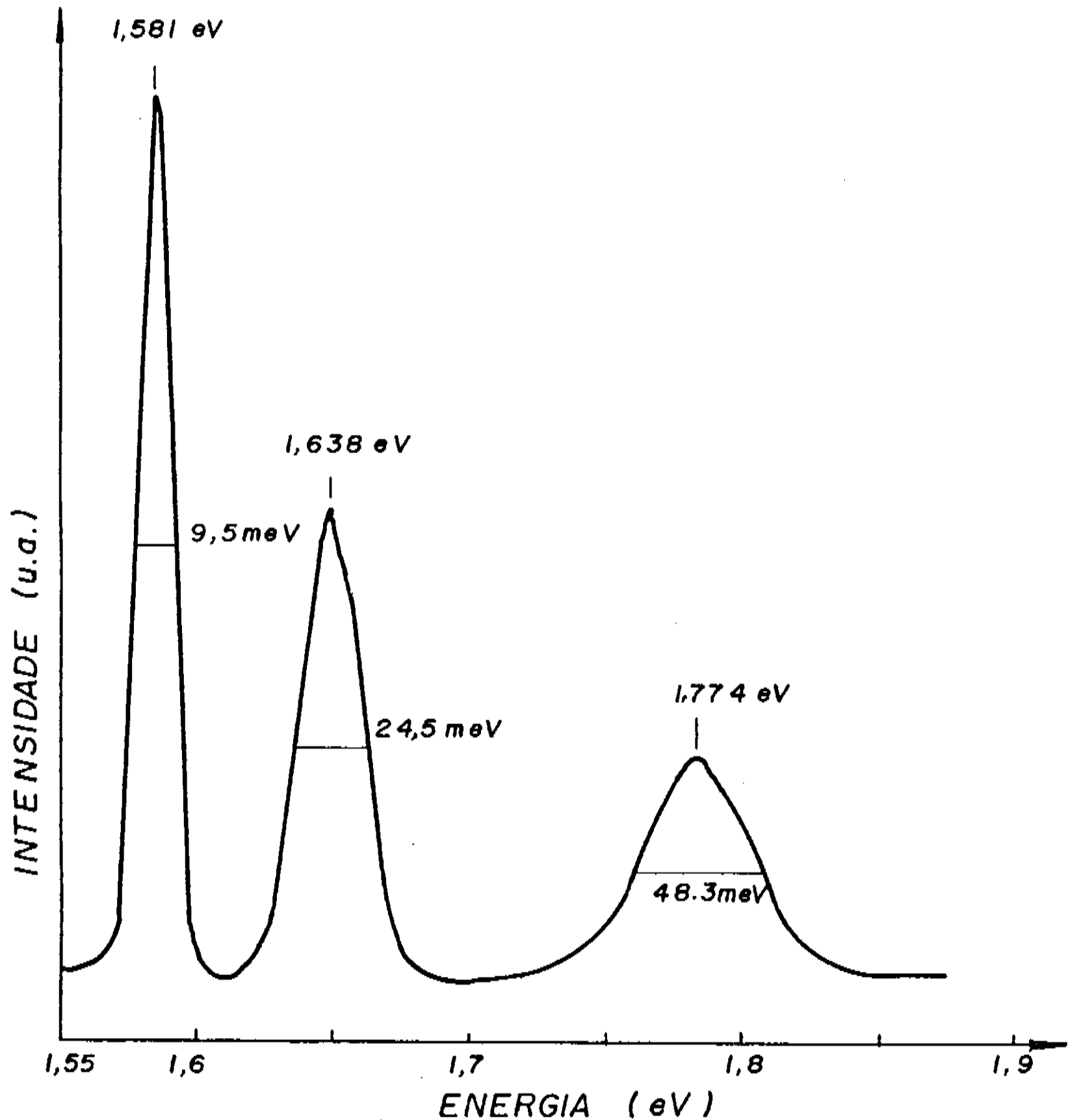


Fig. 25 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura de GaInP/GaAs com três poços quânticos de 3, 16 e 33 Å de largura, crescidos a 510°C, com purga de In de 4 s na primeira interface de cada poço quântico.

coeficiente de colagem, nem o de degasagem do TMin nas paredes da canalização. Portanto, a pressão parcial de TMin na câmara de reações (devida à degasagem), durante o crescimento de GaAs, permaneceu inalterada, enquanto a de TEGa diminuiu. Conseqüentemente, a incorporação de In na camada de GaAs aumentou.

A figura 26 mostra a estimativa da incorporação de In nestes poços quânticos. No caso de velocidade de crescimento alta (3,3 A/s), o poço quântico contém $\approx 7\%$ de In. Para o caso de velocidade de crescimento baixa (1,6 A/s), um poço quântico de espessura equivalente ao anterior teria $\approx 15\%$ de In.

Na figura 26, a incorporação estimada não é igual para poços quânticos de diferentes larguras, porque a degasagem de TMin obviamente não se mantém constante durante todo o crescimento da camada de GaAs. Os valores mostrados pela figura devem ser interpretados como incorporação média de In.

Analisando o esquema geral do reator (figura 9), observa-se que a forma de acelerar a degasagem do TMin, colado às paredes da canalização de organometálicos, seria manter toda a canalização sob baixa pressão ou aumentar o fluxo de gás vetor nesta canalização.

A primeira solução implicaria em uma grande e dispendiosa alteração do reator e não pôde ser adotada. A segunda solução implicava apenas na alteração de fluxos em algumas canalizações e pôde ser adotada. Para isto diminuíram-se os fluxos de diluição do TMin e do TEGa de 500 cc/min para 100 cc/min e aumentou-se em 800 cc/min o fluxo do gás vetor na canalização dos organometálicos. Assim, o fluxo total na câmara de reações permaneceu inalterado.

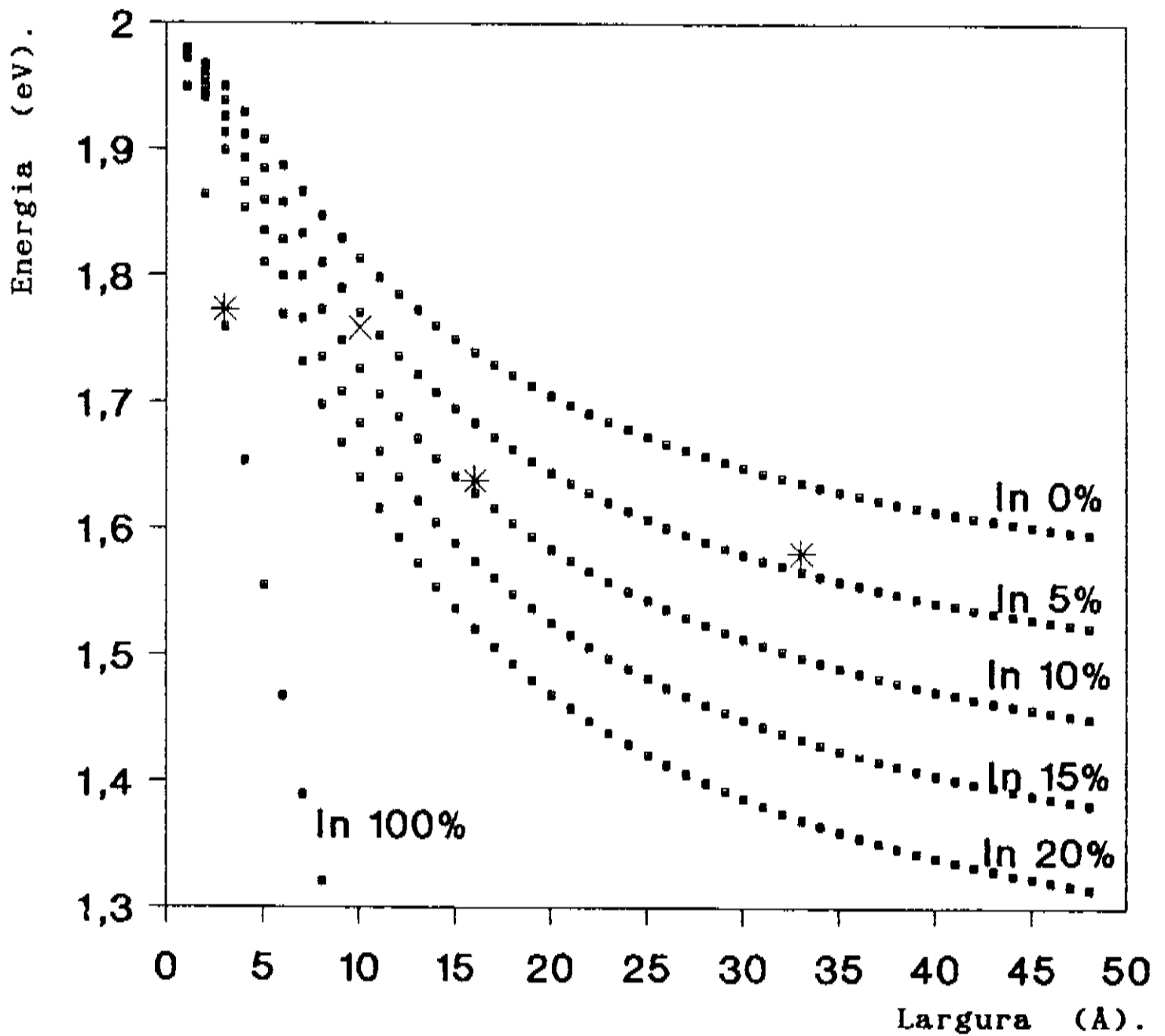


Fig. 26 - Estimativa da incorporação de In na camada de GaAs do poço quântico de GaInP/GaAs, crescido a 510°C, com purga de In de 4 segundos. X→velocidade de crescimento de 3,3 Å/s. *→velocidade de crescimento de 1,66 Å/s.

Com a redistribuição de fluxos acima, cresceu-se, a 510 °C, uma heteroestrutura de dois poços quânticos de largura estimada de 3 e 16 Å, com a velocidade de crescimento de 1,6 Å/s. A figura 27 mostra o espectro de fotoluminescência a 4,2 K, desta heteroestrutura. As energias emitidas por estes poços quânticos são de 1,881 e 1,690 eV; as diferenças destas para os valores teóricos são 67 e 49 meV. Utilizando a figura 26, pode-se estimar que, para o poço de 3 Å, a contaminação foi reduzida para $\approx 30\%$ de In e, no de 16 Å, ela foi reduzida para $\approx 4\%$, valores estes que na heteroestrutura da figura 25 eram de $\approx 100\%$ para o poço de 3 Å e de $\approx 9\%$ para o de 16 Å.

As amostras das figuras 24 e 27 representam os melhores resultados obtidos para heteroestruturas de poços quânticos no sistema GaInP/GaAs. O GaInP da heteroestrutura da figura 27 não apresenta descasamento de parâmetros de rede dentro da sensibilidade da medida de difração simples de raio-X ($\Delta a/a < 10^{-3}$). O pico de fotoluminescência desta camada possui a menor largura a meia altura observada neste trabalho (4,7meV) ou encontrada em trabalhos publicados [44].

Largura da linha de fotoluminescência.

A largura a meia altura dos picos de fotoluminescência é sensível a quão abruptas são as interfaces e à densidade de portadores livres na heteroestrutura (ver Cap.II). Contudo,

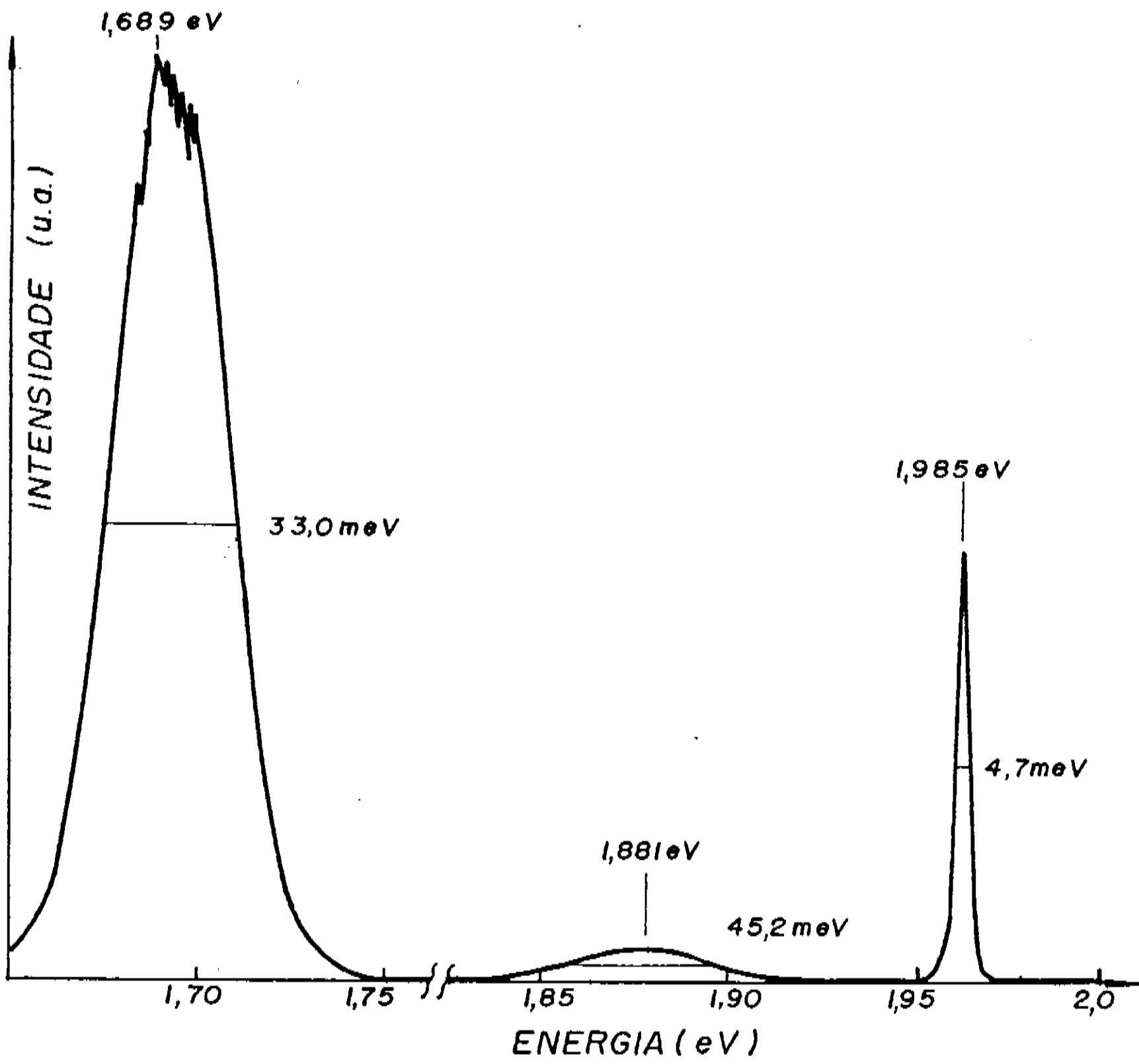


Fig. 27 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura de GaInP/GaAs com dois poços quânticos de 3 e 16 Å de largura, crescido a 510°C, com purga de In de 4 s na primeira interface de cada poço quântico e com redistribuição de fluxos de diluição.

a análise destas amostras é dificultada pela contaminação por In, cuja intensidade varia com a largura do poço quântico (ver figura 26). A figura 28 mostra a largura a meia altura do pico de fotoluminescência em função da largura do poço quântico para amostras cujas condições de crescimento foram idênticas. A forma de variação mostrada é compatível com a prevista pelo modelo de alargamento de linha devido à presença de impurezas nas barreiras de potencial, quando estas geram densidade superficial de portadores livres de $1,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, densidade esta compatível com os resultados das medidas de Efeito Hall [24]. O modelo de alargamento de linha por variação da largura do poço quântico não se ajusta a este conjunto de resultados experimentais. A largura a meia altura que se obteve para o poço quântico de 3 Å é explicada por variações de 0,02 monocamadas neste modelo.

Para estas análises, levou-se em consideração que cada poço quântico apresenta níveis de contaminação por In que são função de sua largura, isto é, nos poços estreitos tem-se alta incorporação de In e nos poços largos a incorporação média é baixa.

As estreitas larguras a meia altura obtidas nas heteroestruturas de GaInP/GaAs crescidas neste reator, mostram que as transições de interfaces que se podem construir são extremamente abruptas e que o fator de alargamento da linha de fotoluminescência, nestas amostras, é a densidade superficial de portadores livres nas barreiras de potencial, que também é bastante baixa.

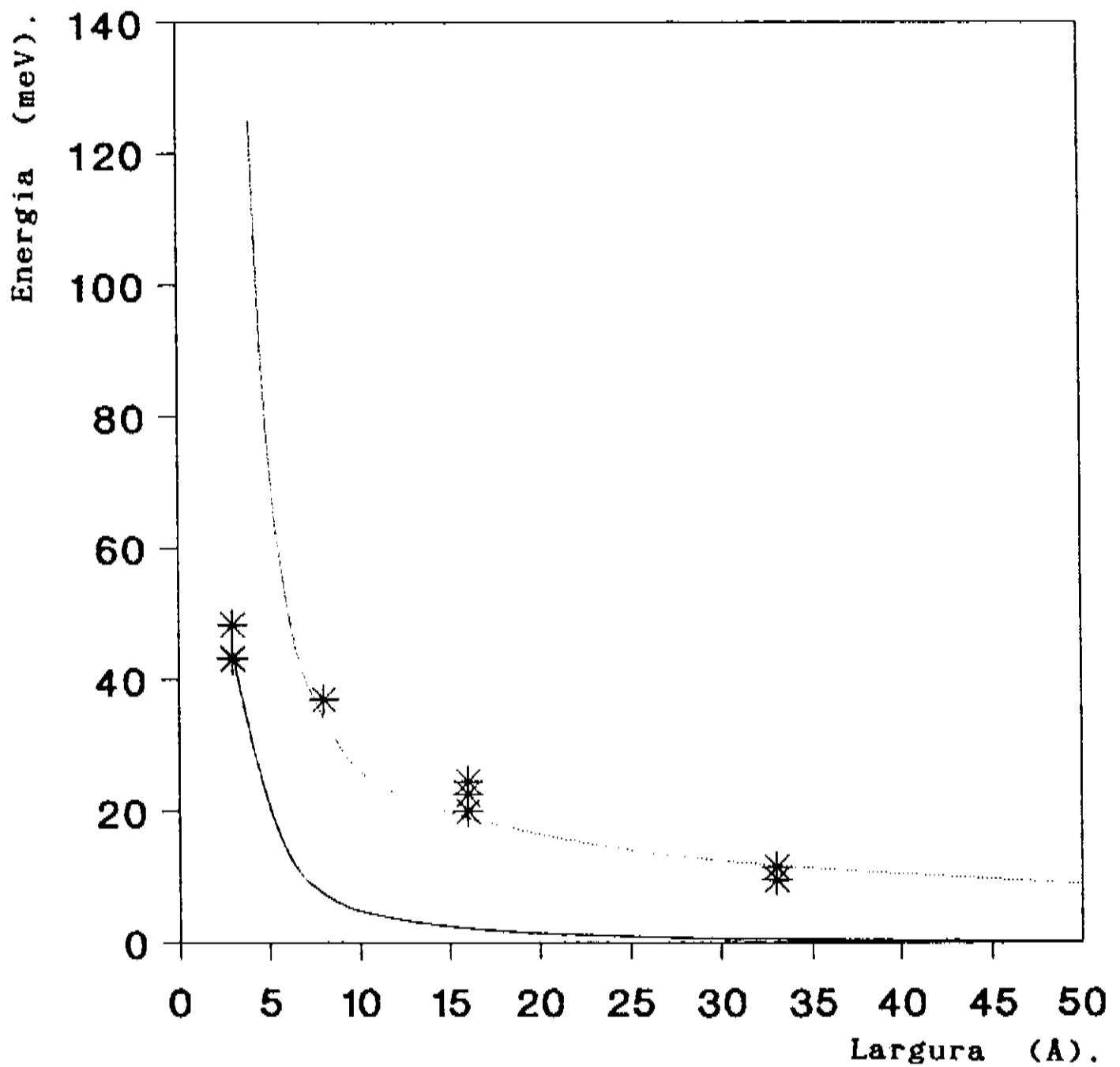


Fig. 28 - Forma da variação da largura a meia altura do pico de fotoluminescência a 4,2 K do poço quântico de GaInP/GaAs. * → pontos experimentais. Linha pontilhada → ajuste do modelo de alargamento pela presença de impurezas nas barreiras de potencial gerando $1,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ portadores livres. Linha cheia → ajuste do modelo de alargamento devido a flutuações de 0,02 monocamadas na largura do poço quântico.

Velocidade de crescimento.

As medidas de fotoluminescência, juntamente com o modelo de cálculo dos níveis de energia nos poços quânticos, permite calcular suas larguras. Este procedimento supõe que a heteroestrutura é ideal, não apresentando contaminações e com interfaces perfeitamente abruptas. A figura 29 mostra o resultado do cálculo da velocidade de crescimento a partir da espessura teoricamente esperada. As amostras utilizadas foram crescidas a 540 e 510°C, sendo que a 510°C a velocidade de crescimento foi de 1,66 Å/s e a 540°C ela foi de 3,3 Å/s (estimadas a partir da velocidade de crescimento de camadas espessas).

A velocidade de crescimento, apresentada na figura 29, é uma velocidade média, que não é constante nos instantes iniciais de crescimento, o que pode ser explicado por dois fatores: primeiro, as operações de comutação de gases para dentro e para fora da câmara de reação podem causar pequenas flutuações de pressão, que por sua vez afetariam a velocidade do fluxo gasoso na região de crescimento, produzindo variações na velocidade de crescimento; segundo, o poço quântico não tem as características impostas nos cálculos teóricos, isto é, há contaminações nos poços quânticos e a contaminação que justifica o comportamento da velocidade de crescimento calculada é a de In na camada de GaAs.

A diferença entre as velocidades calculadas não é igual à esperada e isto mostra novamente que a divisão por 2 da velocidade de crescimento levou ao aumento da incorporação de In na

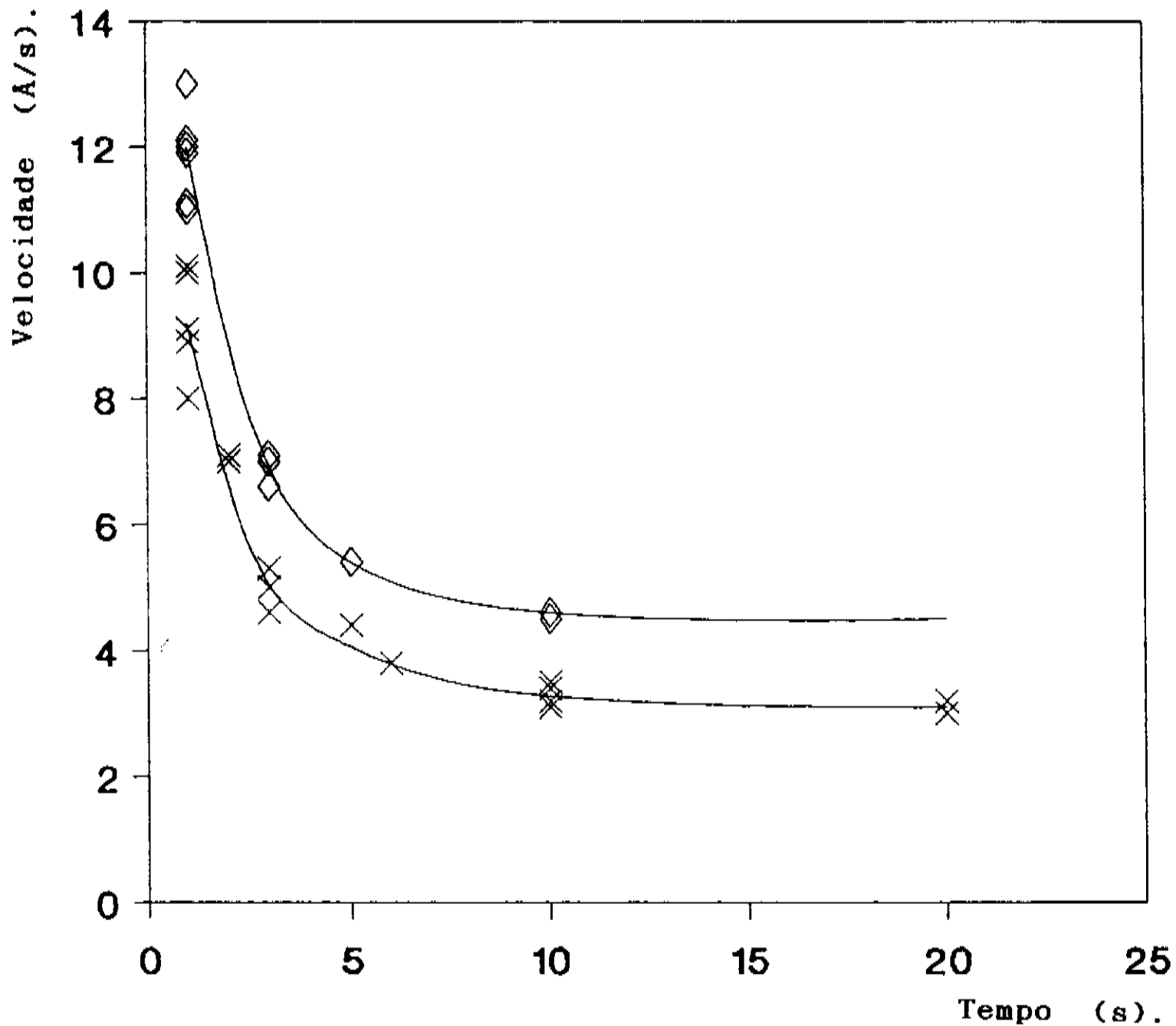


Fig. 29 - Velocidade de crescimento da camada de GaAs do poço quântico de GaInP/GaAs calculada a partir da energia medida por fotoluminescência a 4,2 K, apresentada em função do tempo de crescimento destes poços quânticos. ◇ → poço quântico crescido a 540°C. × → poço quântico crescido a 510°C.

camada de GaAs, o que resulta em queda na energia de emissão ou alargamento aparente do poço quântico.

A dispersão dos pontos experimentais se deve às flutuações da energia de banda proibida das barreiras dos poços quânticos.

Melhores resultados.

A figura 30 mostra os melhores resultados obtidos nos poços quânticos de GaInP/GaAs. Estes resultados são os níveis de energia medidos a 4,2 K por fotoluminescência apresentados em função da largura do poço quântico. Para se obter estas heteroestruturas, utilizou-se a purga de In por 4 s, acompanhada da redistribuição de fluxos descrita na página 94. As condições de crescimento para estes poços quânticos estão apresentadas na tabela 3.

Os resultados apresentados na figura 30 estão muito próximos dos previstos teoricamente, podendo ainda conter In na camada de GaAs. A figura 31 mostra a contaminação média que pode estar presente nestas heteroestruturas, que é de aproximadamente 25% na primeira monocamada de GaAs e de 6% na quarta monocamada, chegando a 3% após 12 monocamadas.

Condições	GaAs	GaInP
Temp. de crescimento (°C)	510	510
Pressão de crescimento (torr)	76	76
H ₂ pelo TEGa (cc/min)	80	80
Diluição no TEGa (cc/min)	100	100
H ₂ pelo TMin (cc/min)	--	60
Diluição no TMin (cc/min)	--	100
Fluxo de AsH ₃ (cc/min)	21	--
Fluxo de PH ₃ (cc/min)	--	35
Fluxo de H ₂ (cc/min)	3800	3800

Tabela 3. Condições para o crescimento do poço quântico de GaInP/GaAs.

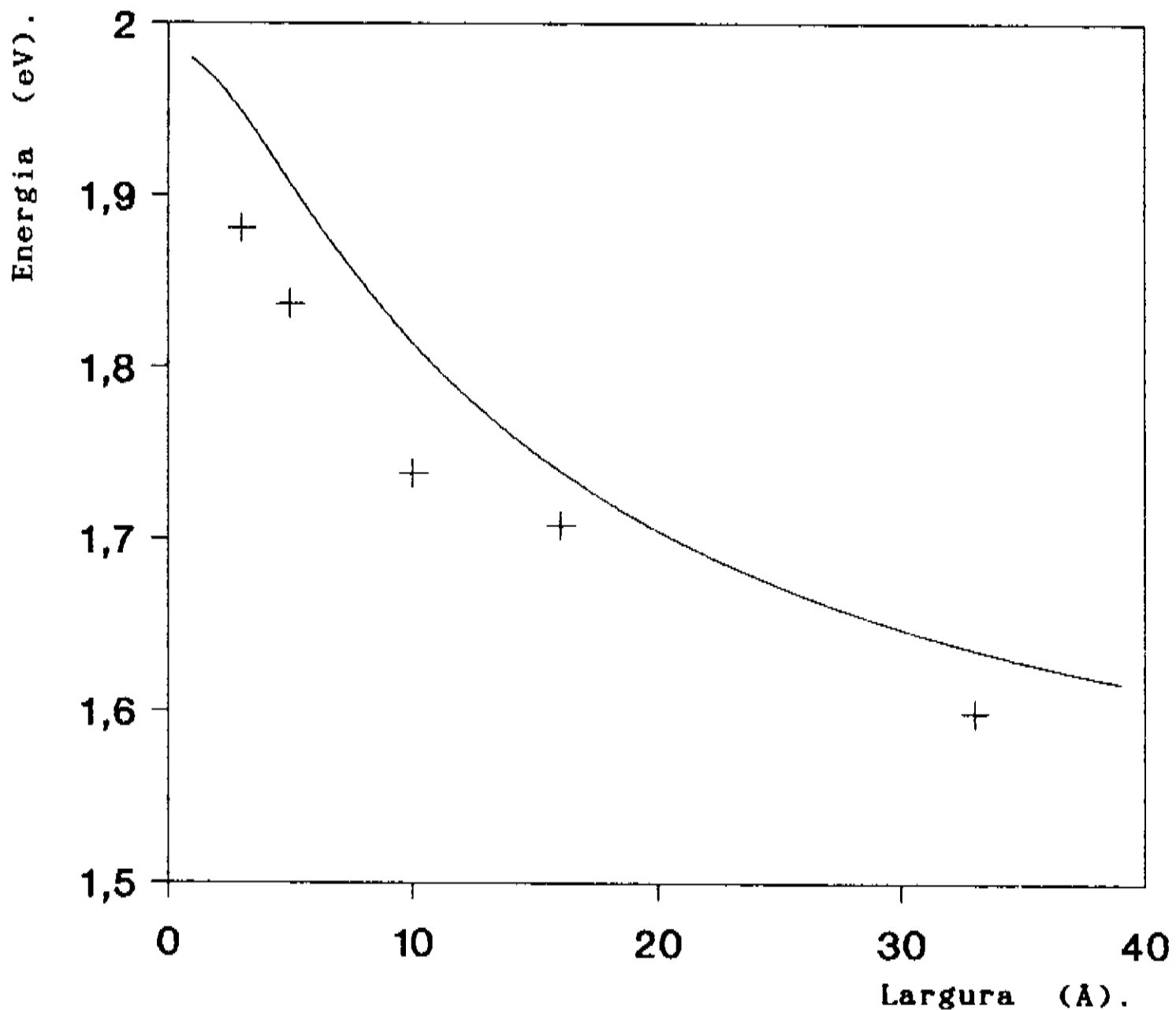


Fig. 30 - Melhores resultados obtidos da emissão do poço quântico de GaInP/GaAs, medidos por fotoluminescência a 4,2 K. As condições de crescimento estão na tabela 3. A linha cheia são as energias previstas teoricamente para a transição elétron-buraco pesado.

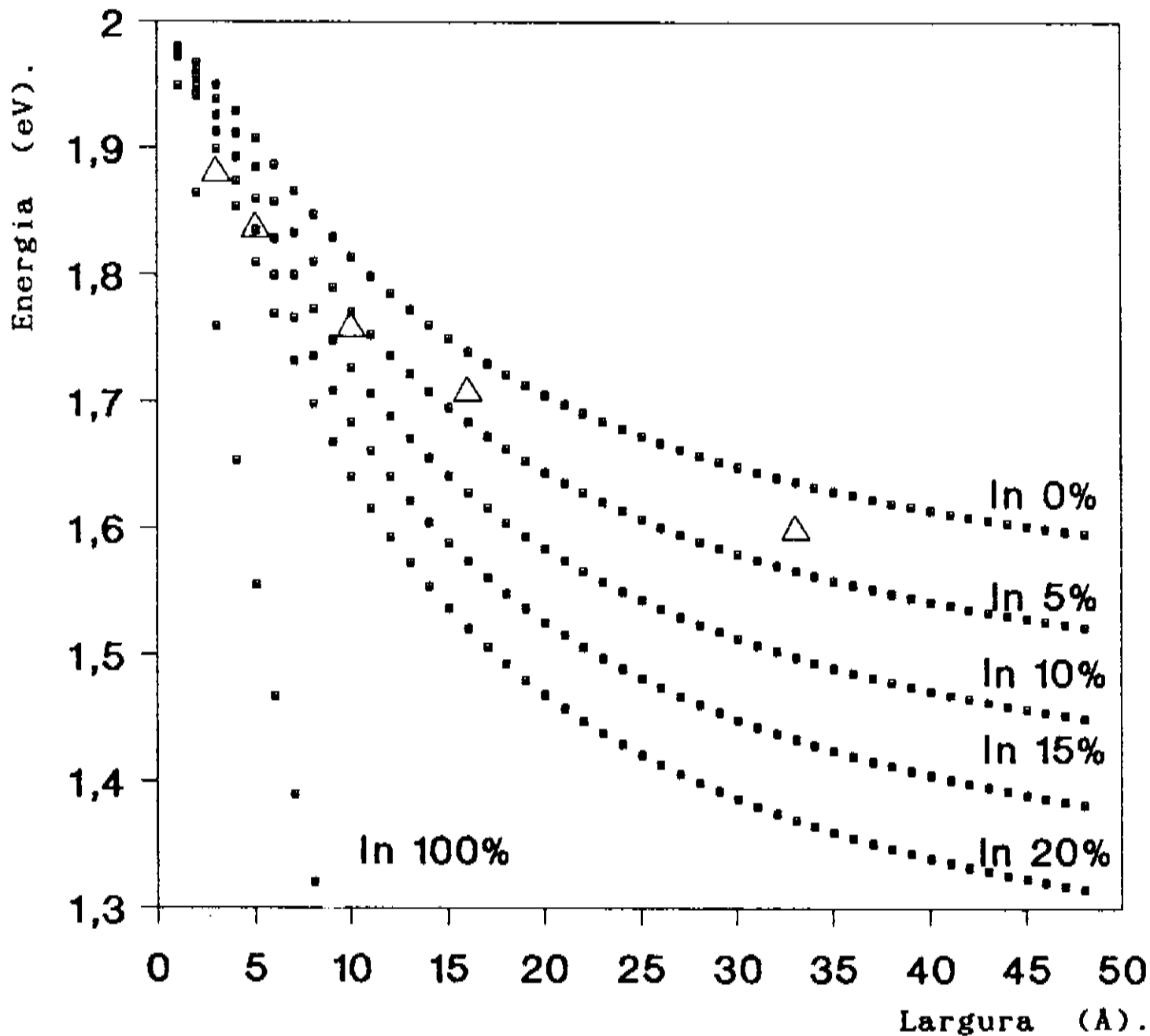


Fig. 31 - Estimativa da incorporação de In na camada de

GaAs dos melhores crescimentos de poço quântico GaInP/GaAs.

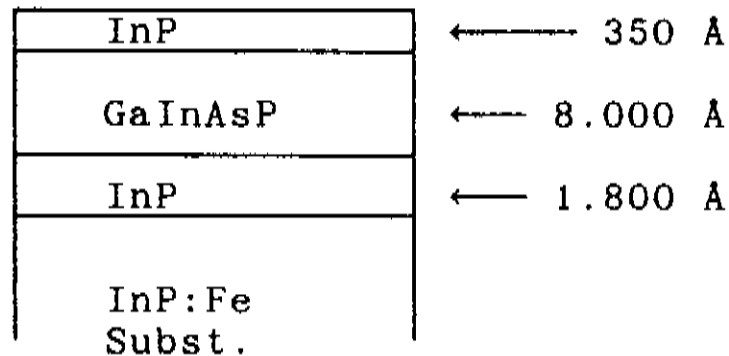
Δ \rightarrow cálculo teórico. \bullet \rightarrow valores experimentais.

A liga semicondutora $\text{Ga}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{As}_{0,85}\text{P}_{0,15}$ é casada em parâmetro de rede com o InP e apresenta energia de banda proibida de $\approx 0,8$ eV, o que corresponde ao comprimento de onda de $1,55 \mu\text{m}$ a 300 K. O que atrai a atenção neste sistema é a confecção de poços quânticos e o estudo de seu comportamento em relação ao do GaInP/GaAs.

O sistema InP/GaInAsP possui In em todas as camadas da heteroestrutura de poço quântico. Como na sua construção pode-se utilizar exatamente o mesmo fluxo de TMin em todas as suas camadas, o estudo destes poços quânticos pode confirmar mais uma vez as nossas conclusões a respeito do comportamento do TMin nas canalizações do reator. Outro fato que despertou interesse para este tipo de poço quântico foi a não existência de trabalhos publicados com esta heteroestrutura.

O InP que se pode produzir neste reator é de ótima qualidade elétrica e óptica [45], apresentando densidade de portadores livres de $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ e com mobilidade máxima a 50 K de $200.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. O espectro de fotoluminescência a 2 K desta amostra é muito bem resolvido e não apresenta luminescência na região banda-aceitador.

Para se verificar as características elétricas e ópticas do GaInAsP em 1,55 μ m cresceu-se a heteroestrutura abaixo:



Heteroestrutura de GaInAsP/InP crescida para o teste das qualidades óptica e elétrica do GaInAsP.

As medidas de Efeito Hall pelo método de van der Pauw, feitas nestas amostras, forneceram para a mobilidade dos portadores livres a 300 K, 11.657 cm²/V.s e a 77 K, 57.936 cm²/V.s. A figura 32 mostra o espectro de difração simples de raio-X desta heteroestrutura. A camada é bem casada ao substrato e não apresenta sinais de tensão. A figura 33 mostra o espectro de fotoluminescência a 300 K da mesma heteroestrutura. O sinal é bastante intenso para uma camada de apenas 5.000 Å de espessura, a largura a meia altura de apenas 76 meV é fina e o comprimento de onda da emissão é o desejado (1,55 μ m).

As caracterizações óptica e elétrica obtidas através de medidas de Efeito Hall, difração de raio-X e fotoluminescência mostram que estes materiais são de ótima qualidade.

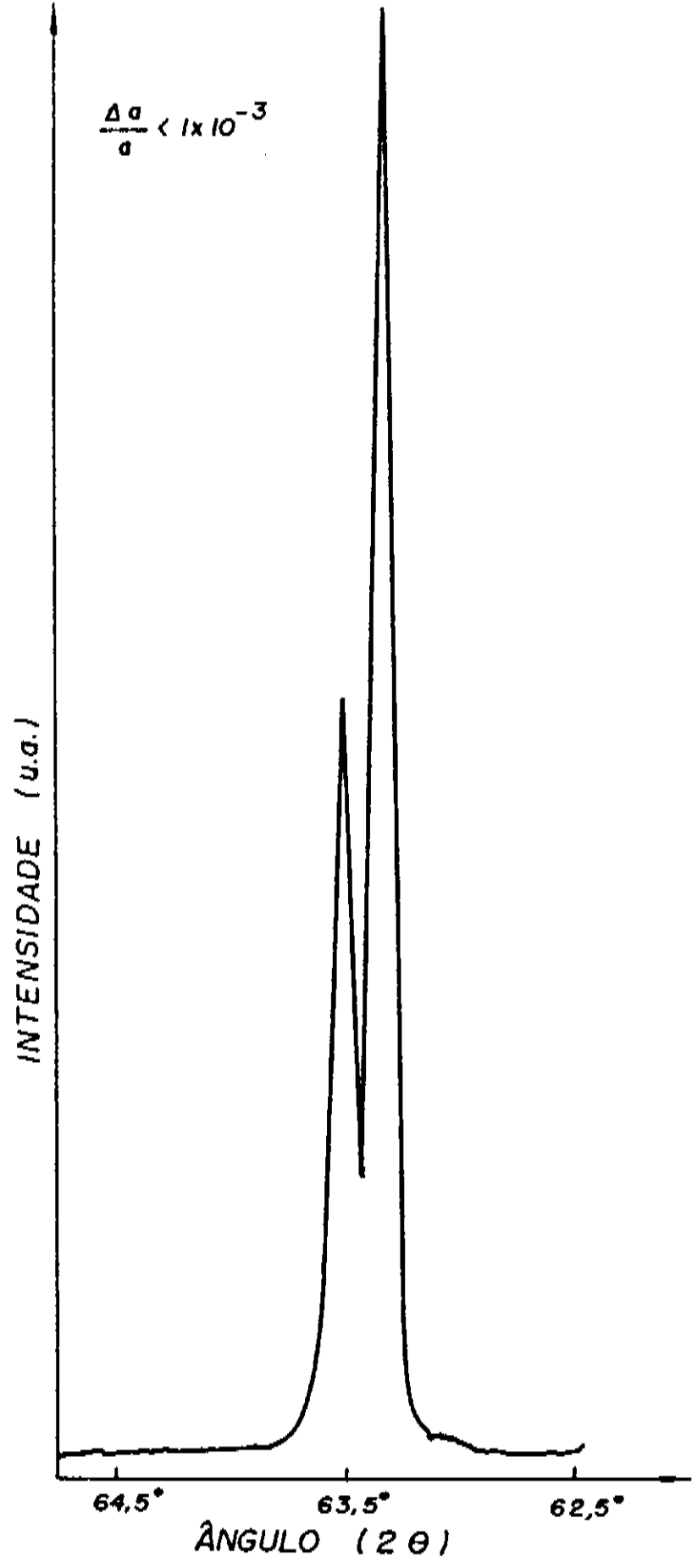


Fig. 32 - Espectro de difração simples de raio-X de uma camada de GaInAsP sobre InP usando a reflexão (400) e uma fonte de raio-X de cobre.

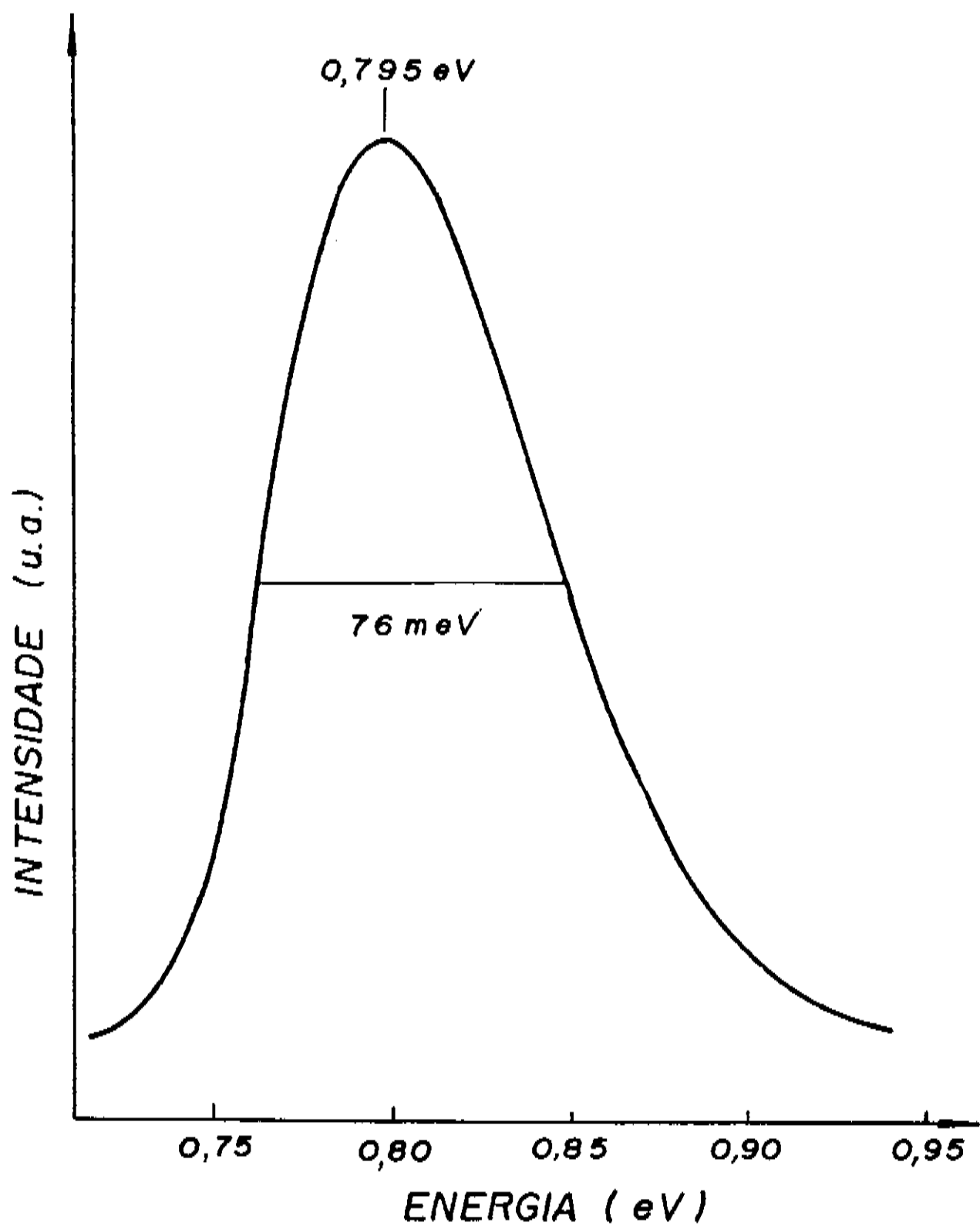


Fig. 33 - Espectro de fotoluminescência a 300 K de uma camada de GaInAsP com $0,8 \mu\text{m}$ de espessura, crescida a 590°C .

InP/GaInAsP. Poços Quânticos.

As condições de fluxos e temperatura para os poços quânticos foram otimizadas usando a heteroestrutura descrita acima e estão sumarizados na tabela 4, sendo que a velocidade de crescimento medida em camadas espessas resultou, para o InP, 240 Å/min e, para o GaInAsP, 420 Å/min.

Condições	InP	GaInAsP
Temp. de crescimento (°C)	590	590
Pressão de crescimento (torr)	76	76
H ₂ pelo TEGa (cc/min)	--	100
Diluição no TEGa (cc/min)	--	500
H ₂ pelo TMin (cc/min)	110	110
Diluição no TMin (cc/min)	500	500
Fluxo de AsH ₃ (cc/min)	--	28
Fluxo de PH ₃ (cc/min)	455	56
Fluxo de H ₂ (cc/min)	3000	3000

Tabela 4. Condições para o crescimento de InP/GaInAsP.

A figura 34 mostra o espectro de fotoluminescência de uma heteroestrutura de poços quânticos múltiplos, medido a 4,2K. A heteroestrutura é composta de 3 poços quânticos com larguras de 7, 21, 56 Å e uma camada espessa de GaInAsP de 5.000 Å. As barreiras

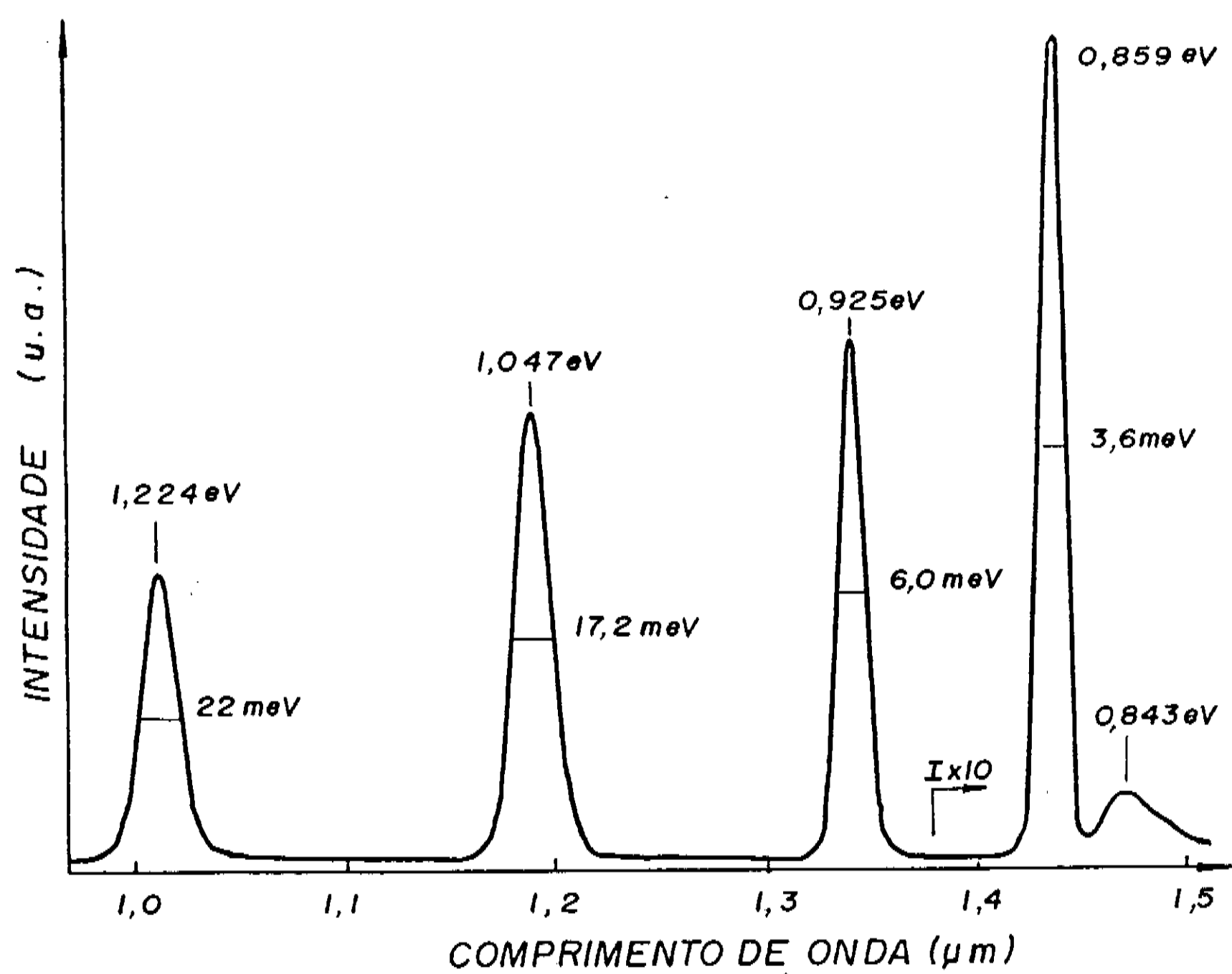


Fig. 34 - Espectro de fotoluminescência a 4,2 K de uma heteroestrutura de InP/GaInAsP com três poços quânticos de 7, 21 e 56 Å de largura, crescido a 590°C.

de InP tem 720 Å de espessura. A largura a meia altura dos picos de fotoluminescência dos poços quânticos e da camada espessa são bastante finos mostrando a ótima qualidade do material e das interfaces crescidas.

Utilizando o modelo do poço quântico ideal mostrado no capítulo II, calcularam-se os níveis de energia esperados para a transição elétron-buraco pesado. Para este cálculo utilizaram-se os seguintes parâmetros: descontinuidade de banda de condução de 40%, massas efetivas dos elétrons de 0,08 (InP) e 0,052 (GaInAsP) e massa efetiva dos buracos pesados de 0,85 (InP) e 0,65 (GaInAsP). Os resultados deste cálculo, juntamente com os das medidas de fotoluminescência a 4,2 K, estão na figura 35. A concordância entre os valores esperados e experimentais foi muito boa, principalmente se se levar em consideração que não foram usados recursos de purgas. Todas as interfaces foram construídas sem interrupções de crescimento.

A figura 36 mostra a variação da largura a meia altura dos picos de fotoluminescência a 4.2 K, em função da largura dos poços quânticos. A figura mostra também as larguras de linha de fotoluminescência previstas para este sistema, pelos modelos apresentados no capítulo II. As variações observadas nos dados experimentais apresentam o mesmo comportamento visto no sistema GaInP/GaAs, ou seja, a largura a meia altura varia de acordo com o previsto pelo modelo de alargamento de linha, devido à densidade superficial de portadores livres nas barreiras. A densidade que se ajusta a estes dados é de $1,4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. O modelo de alargamento de linha, por variação de espessura, para o poço quântico de 7 Å

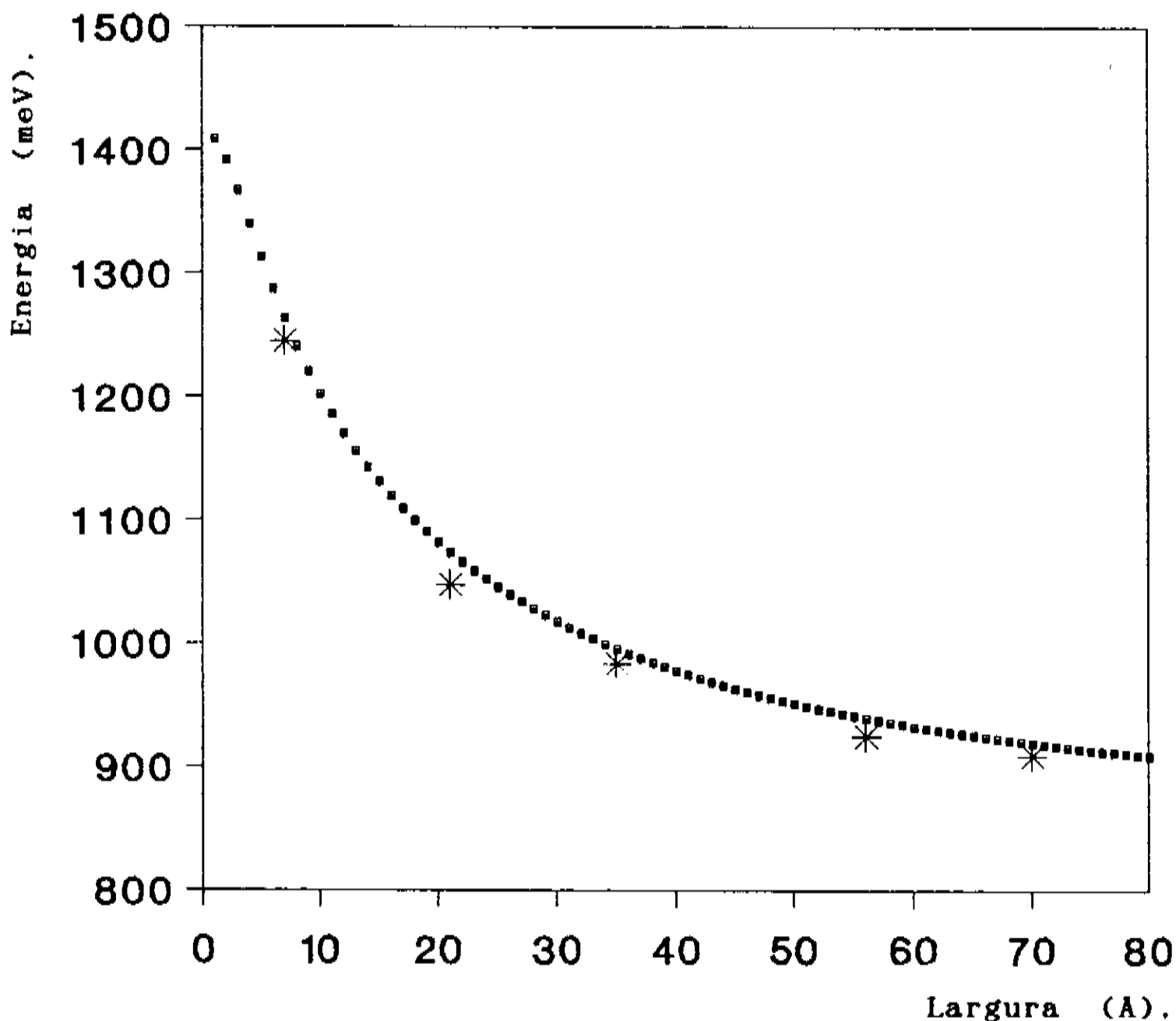


Fig. 35 - Energia emitida pelo poço quântico de InP/GaInAsP ($1,55 \mu\text{m}$) em função de sua largura. Medidas realizadas por fotoluminescência a $4,2 \text{ K}$. * \rightarrow pontos experimentais. • \rightarrow valores previstos teoricamente. As condições de crescimento estão na tabela 4.

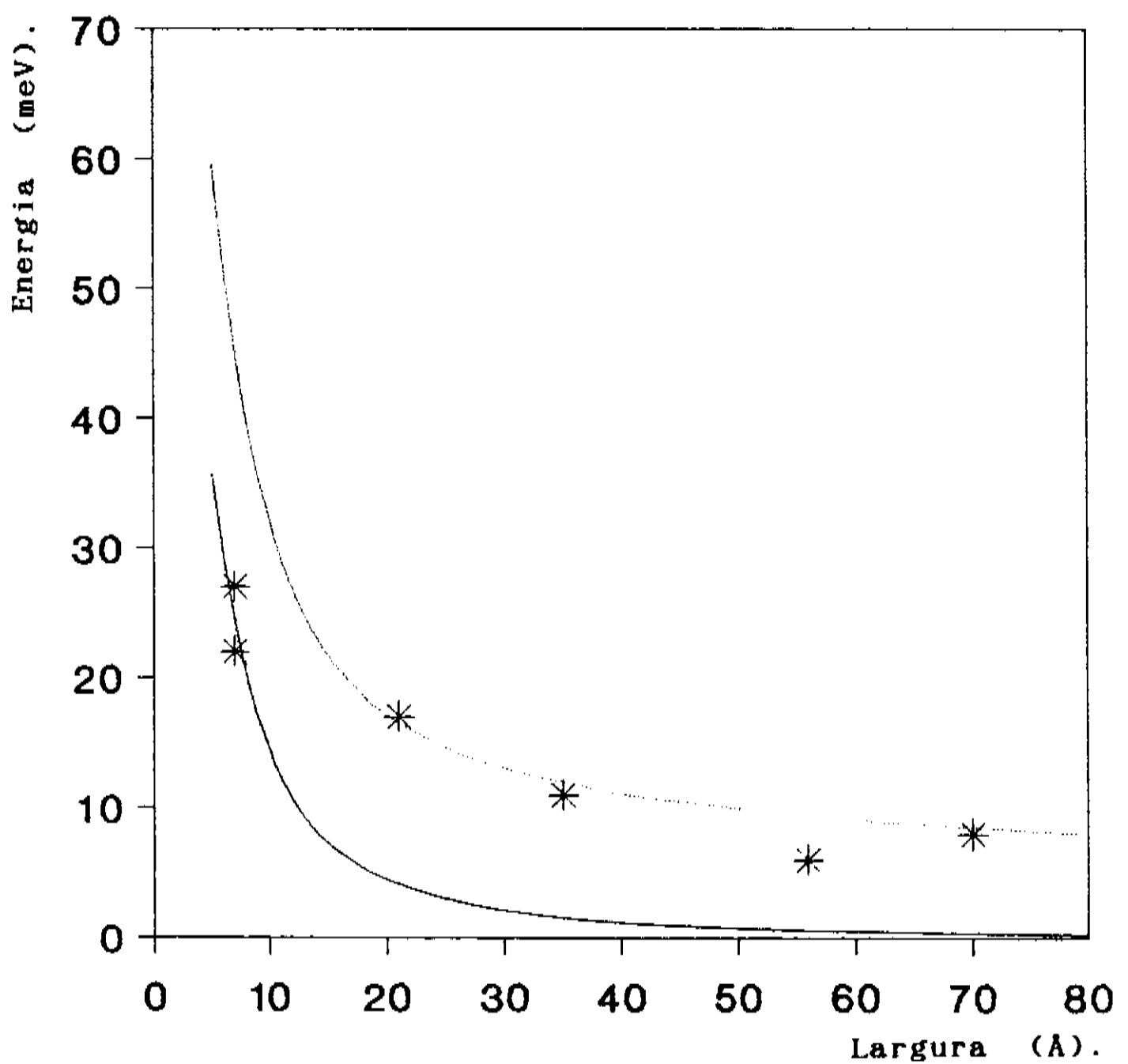


Fig. 36 - Forma da variação da largura a meia altura do pico de fotoluminescência a 4,2 K do poço quântico de InP/GaInAsP. * → pontos experimentais. Linha pontilhada → ajuste do modelo de alargamento pela presença de impurezas nas barreiras de potencial gerando $1,4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ portadores livres. Linha cheia → ajuste do modelo de alargamento devido a flutuações de 0,07 monocamadas na largura do poço quântico.

dá variações de 0,07 monocamadas nas interfaces do poço quântico.

Estes resultados mostram que, em heteroestruturas onde se tem compostos de In em ambos os lados das interfaces, estas podem ser facilmente construídas de forma abrupta, confirmando de maneira independente as interpretações a respeito do comportamento do TMin nas canalizações deste reator.

COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS GaAs/GaInP E InP/GaInAsP.

Conforme foi mostrado neste capítulo, os níveis de energia medidos por fotoluminescência a 4,2 K em poços quânticos no sistema GaAs/GaInP, só se aproximaram dos valores esperados teoricamente quando foram utilizados recursos que visavam eliminar os resíduos de TMin na canalização de organometálicos deste reator. O mesmo não ocorreu para o sistema InP/GaInAsP, onde se pôde construir heteroestruturas sem interrupções nas interfaces e apresentando níveis de energia bastante próximos dos previstos teoricamente.

A figura 37 mostra a diferença de energia entre os valores teóricos e os medidos experimentalmente, nos poços quânticos destes dois sistemas. Para o sistema GaAs/GaInP esta diferença varia de 30 até 70 meV e no InP/GaInAsP ela é de 15 a 30 meV. No caso do InP/GaInAs a diferença observada pode ser atribuída a variações de uma monocamada na espessura do poço quântico, pois as camadas de GaInAsP são crescidas em velocidade relativamente alta (7 Å/s). Já no caso do GaAs/GaInP onde a velocidade de crescimento

é baixa (1,66 Å/s), pode-se concluir que ainda há resíduos de In na camada de GaAs, conforme foi mostrado na figura 31.

Comparando as duas heteroestruturas pode-se ver que, no caso do InP/GaInAsP, existe In nos dois lados da estrutura, ou seja, neste caso as interfaces que devem ser abruptas são as de Ga, P e de As. Os resultados observados mostram que elas são realmente abruptas. No caso do GaAs/GaInP as interfaces que necessitam ser abruptas são as de In, As e P. A interface de As é abrupta, conforme foi mostrado nas heteroestruturas de testes (página 59) e as interfaces de P também se mostraram abruptas no sistema InP/GaInAsP, com isto, chega-se novamente à conclusão de que todo o problema residia em se retirar o In da câmara de crescimento.

Estes resultados são uma forte evidência de que o coeficiente de colagem do TMI às paredes internas das tubulações de aço inox é sensivelmente maior que o do TEGa.

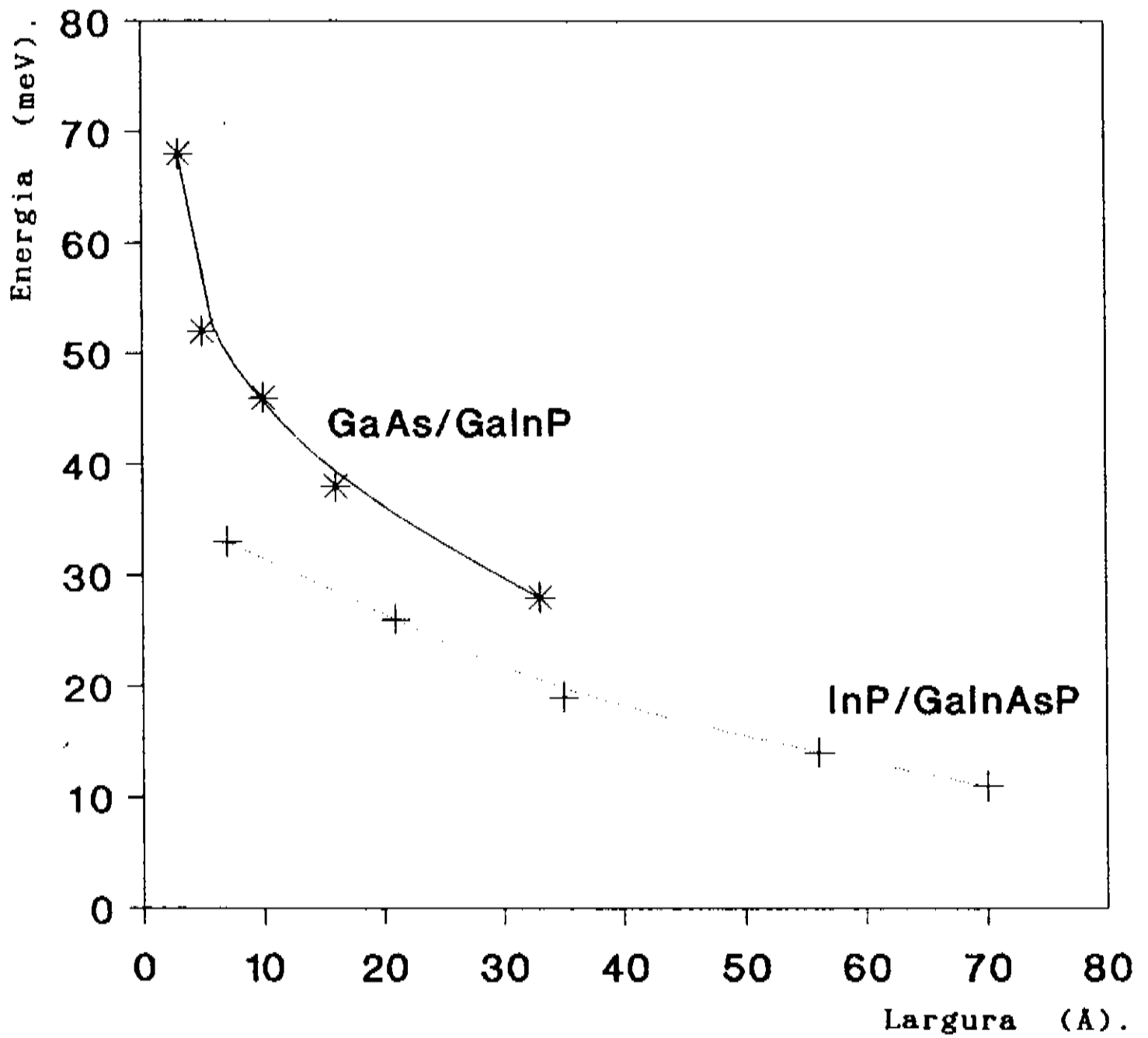


Fig. 37 - Comparação da diferença entre a energia medida e a prevista teoricamente para o poço quântico de GaInP/GaAs e InP/GaInAsP em função de sua largura. As linhas que unem os pontos são apenas guia para os olhos.

O Laser de semicondutor com emissão em 0,98 μm tem despertado grande interesse tecnológico, especialmente quando utilizado como fonte de bombeamento em amplificadores ópticos. Este laser tem sido realizado em GaAlAs/GaAs/GaInAs. Neste trabalho tentou-se, pela primeira vez e com sucesso, substituir o $\text{GaAl}_{0,37}\text{As}$ por GaInP. Os detalhes específicos deste trabalho não poderão ser aqui apresentados, pois são considerados segredo industrial da Thomson-CSF.

A heteroestrutura escolhida para este laser foi a de poços quânticos múltiplos de GaAs/GaInAs contidos por barreiras de GaInP. A figura 38 mostra a estrutura de camadas deste dispositivo que possui três poços quânticos de 30 Å, com barreiras de 100 Å e camadas confinantes de GaInP dopadas com Si (tipo n) e com Zn (tipo p). Uma camada de GaAs:Zn é utilizada como camada para o contato elétrico externo. A região ativa do dispositivo (os poços quânticos) é intencionalmente não dopada.

Os dispositivos foram confeccionados com contato em faixa e a região de passagem de corrente elétrica delimitada por bombardeamento de prótons.

Na otimização da estrutura do dispositivo utilizaram-se, como técnicas de caracterização, a fotoluminescência, a topografia de fotoluminescência e a difração de raio-X. Com a fotoluminescência realizada em três temperaturas (300, 77 e 4,2 K), foram ajustadas a largura, a quantidade dos poços quânticos, a composição de In

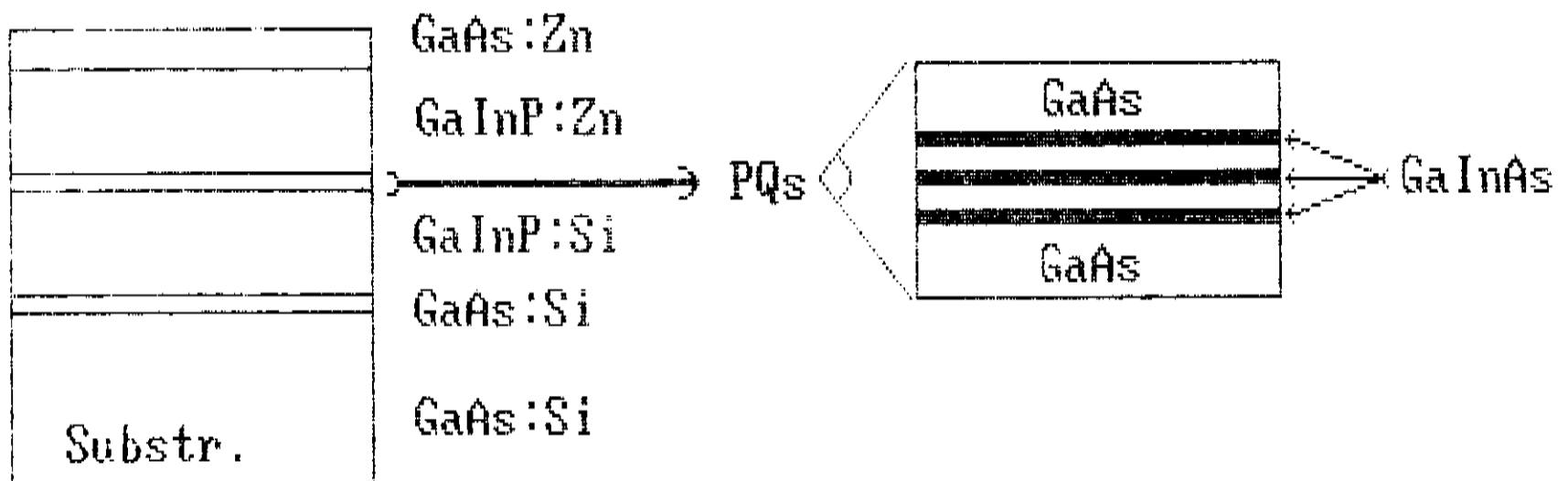


Fig. 38 - Esquema da heteroestrutura do laser de GaInP/GaAs/GaInAs de poços quânticos múltiplos, com emissão em $0,98 \mu\text{m}$. As espessuras das camadas estão no texto.

nas camadas de GaInAs e a espessura das barreiras de GaAs, de forma que o comprimento de onda da emissão da heteroestrutura fosse o desejado e apresentasse a maior intensidade de emissão possível. Com a topografia de fotoluminescência realizada a 300 K verificou-se a existência de regiões não-luminescentes na heteroestrutura e foram identificadas as suas origens. A difração de raio-X permitiu monitorar o casamento de parâmetros de rede entre as camadas de GaInP e GaAs.

As características eletro-ópticas dos dispositivos testados foram:

- comprimento de onda de emissão em 0,97 μm .
- corrente limiar de 30 mA, sendo linear até 40 mW.
- densidade de corrente limiar de 170 A/cm^2 .
- rendimento de 65% na placa processada.

Estes valores são muito bons e demonstram a viabilidade do GaInP para a substituição do $\text{GaAl}_{0,37}\text{As}$ neste tipo de dispositivo.

Deve ser ressaltado que esta foi a primeira vez que este dispositivo foi confeccionado utilizando GaInP como camada confinante e, portanto, não existem referências comparativas.

CONCLUSÕES.

Nesta tese foram apresentados alguns resultados dos estudos realizados em heteroestruturas quânticas de semicondutores III/V, crescidos por MOCVD a baixa pressão.

Dedicou-se atenção especial ao estudo de poços quânticos de $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}/\text{GaAs}$, $\text{Ga}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{As}_{0,85}\text{P}_{0,15}/\text{InP}$ e $\text{Ga}_{0,85}\text{In}_{0,15}\text{As}/\text{GaAs}$. As condições necessárias para que estas heteroestruturas apresentem comportamento quântico são que as tensões entre as camadas sejam mínimas, as interfaces sejam abruptas, a densidade de defeitos estruturais nas camadas seja mínima, a qualidade óptica e elétrica das camadas sejam as melhores possíveis.

Na caracterização das heteroestruturas utilizou-se, principalmente, a fotoluminescência auxiliada por difração de raio-X, Efeito Hall, fotoluminescência de excitação, ataques químicos, etc.

Os trabalhos desenvolvidos nestas heteroestruturas por MOCVD são inéditos, sendo que na heteroestrutura de GaInP/GaAs pôde-se colocar em evidência a grande diferença de comportamento entre o

TMin e o TEGa nas canalizações deste reator.

Comprovou-se a viabilidade da substituição do $\text{Ga}_{0,64}\text{Al}_{0,36}\text{As}$ por $\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}$ através dos estudos realizados nas heteroestruturas de lasers e poços quânticos.

Dentre os resultados mais expresivos obtidos no decorrer destes trabalhos pode-se citar:

- Crescimento de GaAs de alta pureza, com alta mobilidade de portadores livres e baixa densidade de impurezas residuais.

- Otimização das condições de crescimento do GaInP, obtenção de excelentes valores de mobilidade de portadores livres e perfeito casamento de parâmetros de rede sobre o GaAs. Foi possível observar o efeito de ordenamento de liga no GaInP, através da variação da sua energia de banda proibida com a temperatura de crescimento. Notou-se também que para o GaInP crescido a 580°C a energia de banda proibida é independente da composição da liga e pretende-se, na continuação destes trabalhos, estudar este comportamento.

- Durante o trabalho nos poços quânticos de GaInP/GaAs colocou-se em evidência a alta sensibilidade destes às contaminações e provou-se, várias vezes, que as contaminações observadas eram de In na camada de GaAs.

- Observação dos deslocamentos de energia, a partir da energia de banda proibida do GaAs, de até 366 meV, nestes poços quânticos, que é o melhor resultado já conseguido para esta heteroestrutura crescida por MOCVD.

- Observação de que a contaminação de In vem da dessorção de TMin das paredes internas das canalizações do reator de MOCVD;

há evidências fortes de que o coeficiente de colagem do TMin às paredes de aço inox das canalizações é muito maior que o do TEGa. O procedimento ideal para diminuir a contaminação por In da camada de GaAs do poço quântico, seria colocar a canalização dos organometálicos sob baixa pressão para acelerar a degasagem do TMin. Soluções como a purga seletiva são de difícil controle e podem introduzir novas contaminações como o crescimento de camadas não desejadas na interface.

-Obtenção nas heteroestruturas de InP/GaInAsP 1,55 μ m de boas propriedades elétricas, bom casamento de parâmetros de rede e boa intensidade do sinal de fotoluminescência.

-Concordância dos níveis de energia dos poços quânticos medidos experimentalmente, por fotoluminescência, com os previstos teoricamente. Esta foi a primeira vez que se conseguiu crescer e caracterizar opticamente poços quânticos no sistema InP/GaInAsP 1,55 μ m.

-Otimização das condições de crescimento da heteroestrutura de GaInP/GaAs/GaInAs para a fabricação de laser de poços quânticos múltiplos, com emissão em 0,98 μ m, utilizando-se medidas de fotoluminescência, raio-X e topografia de Fotoluminescência. Os resultados iniciais da caracterização destes dispositivos foram extremamente promissores:

-emissão em 0,97 μ m.

-corrente limiar de 30 mA e linear até 40 mW.

-densidade de corrente limiar de 170 A/cm².

-rendimento de 65% na placa processada.

Estes são os primeiros resultados positivos obtidos para este

laser crescido usando-se GaInP como substituto do GaAlAs.

FUTURO DO MOCVD

No futuro próximo do crescimento epitaxial por MOCVD pode-se visualizar algumas direções. A substituição da AsH_3 e da PH_3 por outras fontes de As e P permitirá a redução dos níveis atuais de toxicidade encontrados em MOCVD. Atualmente já são disponíveis organometálicos como o TBAs (Tertiarybutylarsine) e o TBP (tertiarybutylphosphine), que substituem a AsH_3 e a PH_3 , produzindo materiais de qualidades ópticas e elétricas bastante boas [46], mas apenas levemente menos tóxicos que as fontes originais.

A engenharia de moléculas de organometálicos espera eliminar as reações parasitas entre organometálicos e hidretos, que são as responsáveis pelas degradações dos materiais crescidos ao longo do tempo de uso do reator.

Os estudos de materiais que apresentam grandes alterações em suas propriedades físicas, devidas ao ordenamento espontâneo de ligas como a do GaInP, podem permitir o estudo e a compreensão dos mecanismos da cinética do crescimento epitaxial por MOCVD.

Técnicas de caracterização *in situ* do crescimento epitaxial como a Refletividade Anisotrópica [47], permitirão a otimização dos reatores e a monitoração em tempo real do crescimento epitaxial.

REFERÊNCIAS

- [1] CARDONA, M. Band parameters of semiconductors with zinc-blend, wurtzite, and germanium structure. *J. Phys. Chem. Solids.*, 24:1543-55, 1963.
- [2] ALIBERT, C. & BORDURE, G. Electroreflectance and band structure of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ alloys. *Phys. Rev.*, B-6:1301-10, 1972.
- [3] ADACHI, S. J. Material parameters of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ and related binaries. *Appl. Phys.*, 53:8775-92, 1982.
- [4] KUAN, T.S. et al. Long range order in InGaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 51:51-3, 1987.
- [5] JEN, H.R. et al. Ordered structure in GaAsSb alloys grown by MOCVD. *Appl. Phys. Lett.*, 48:1603-5, 1986.
- [6] KUAN, T.S. et al. Long-range order in GaAlAs. *Phys. Rev. Lett.* 54:201-04, 1985.
- [7] GOMYO, A. et al. Studies of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ layers grown by MOCVD effects of III/V ratio and growth temperature. *J. Crystal Growth*, 77:367-73, 1986.
- [8] SUZUKI, T. et al. Band-gap energy anomaly and sublattice ordering in GaInP and AlGaInP grown by MOCVD *Jap. J. Appl. Phys.*, 27:2098-106, 1988.
- [9] SRIVASTAVA, G. et al. Atomic structure and ordering in

semiconductor alloys. *Phys. Rev.* B-31: 2561-64, 1985.

- [10] SUZUKI, T. & GOMYO, A. Strong ordering in GaInP alloy semiconductor: formation mechanism for the ordered phase. *J. Crystal Growth*, 93:396-405, 1988.
- [11] BERNARD, J. et al. Ordering-induced changes in the optical spectra of semiconductor alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 52:311-13, 1988.
- [12] KOHN, W. Shallow impurity states in silicon and germanium. *Solid State Phys.* 5:297-320, 1957.
- [13] SZE, S.M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2.ed. New York, Wiley, 1981. p.27-35
- [14] WHITE, A.M. et al. On the origin of exciton lines in indium phosphine and gallium arsenide. *J. Phys.*, C7:1400-11, 1974.
- [15] HOPFIELD, J.J. The quantum chemistry of bound exciton complexes. In: *International conference on the Physics of Semiconductors*, 7., 1964. *Proceedings*.
- [16] SHARMA, R.R. & RODRIGUEZ, S. Exciton-donor complexes in semiconductors. *Phys. Rev.*, 159:649-51, 1967.
- [17] BOGARDUS, E.H, & BEBB, H.B. Bound-exciton, free-exciton, band-acceptor, donor-acceptor, and Auger recombination in GaAs. *Phys. Rev.*, 176:993-1002, 1968.
- [18] RAZEGHI, M. et al. High-purity GaAs layers grown by LP MOCVD. *Appl. Phys. Lett.*, 55:1677-79, 1989.
- [19] BASTARD, G. & BRUM, J.A. Electronic states in semiconductor heterostructures. *IEEE Journal of Quantum Electronics.*, QE-22:1625-44, 1986.

- [20] BISWAS, D. et al. Conduction and valence band offsets in GaAs/GaInP single quantum wells grown by MOCVD. *Appl. Phys. Lett.*, 56:833-5, 1990.
- [21] DEVEAUD, B. et al. Photoluminescence study of interface defects in high-quality GaAs-GaAlAs superlattices. *J. Appl. Phys.*, 59:1633-40, 1986.
- [22] WELCH, D.F. et al. Luminescence line shape broadening mechanisms in GaInAs/AlInAs quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 46:991-93, 1985.
- [23] SCHUBERT, E.F. et al. Alloy broadening in photoluminescence spectra of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. *Phys. Rev.*, B-30:813-20, 1984.
- [24] RAZEGHI, M. et al. Extremely high electron mobility in GaAs- $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ heterostructure grown by MOCVD. *Appl. Phys. Lett.*, 55:457-9, 1989.
- [25] VAN DER PAUW, L.J. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Tech. Review*, 20:220-24, 1958/59.
- [26] NAG, B.R. Electron Transporte in Compound Semiconductor. Berlin, Springer, 1980.
- [27] NEY, J.F. Propriété physiques des cristaux. Paris, Dunod, 1961.
- [28] BRÜHL, H.G. Determination of few selected basic parameter at the investigation of AIII-BV semiconductors using X-ray methods. In: *International Scholl on Crystal Growth and characterization of advanced materials, 1987. Proceedings.*
- [29] JANSEN, K.F. et al. In: *IC-MOVPE 5, Aachen, Germany, 18-22 de*

- [30] GHANDHI, S.K. & FIELD, R.J. A re-examination of boundary layer theory for a horizontal CVD reactor. *J. Cryst. Growth*, 69:619-22, 1984.
- [31] VAN DER VEN, J. et al. Gas phase depletion and flow dynamics in horizontal MOCVD reactors. *J. Cryst. Growth*, 76:352-72, 1986.
- [32] RAZEGHI, M. The MOCVD Challenge. Bristol, Adam Hilger, 1989.
- [33] CHANG, C.Y. et al. Characterization of GaAs layers by low pressure MOVPE using TEGa as Ga source. *J. Cryst. Growth*. 55:24-29, 1981.
- [34] IAKIMOVA, R. et al. Morphology of tin doped Gallium Arsenide grown by low pressure MOVPE. *J. Cryst. Growth*. 68:71-7, 1984.
- [35] GROVES, S.H. et al. GaInP mass transport and GaInP/GaAs buried-heter laser. *Appl. Phys. Lett.*, 56:312-14, 1989.
- [36] KAWAI, T.H. et al. Npn and Pnp GaInP/GaAs heterojunction bipolar transistors grown by MOCVD. *Electronics Lett.* 25:609-10, 1989.
- [37] RAZEGHI, M. et al.. The first fabrication of n and p type GaInP/Ga(In)As lattice matched and strained HIGFET structures grown by MOCVD. *Semicond. Sci. Technol.*, 5:274-7, 1990.
- [38] HAYAKAWA, T. et al. GaInP/AlInAs quantum well structures and double heterostructure laser grown by MBE on (100) GaAs. *Jap. J. Appl. Phys.*, 27:L1553-55, 1988.

- [39] SCHUBERT, E.F. & PLOOG, K. Shallow and deep donors in direct-gap n-type AlGaAs:Si grown by MBE. *Phys. Rev. B-30*:7021-29, 1984.
- [40] RAZEGHI, M. et al. High-quality GaAs/GaInP superlattices grown on GaAs and silicon substrates by MOCVD. *J. Appl. Phys.*, 63:4511-14, 1988.
- [41] HAFICH, M.J. et al. High quality quantum wells of InGaP grown by MBE. *Appl. Phys. Lett.*, 54:2686-88, 1989.
- [42] USUI, A. et al. InGaP/GaAs single quantum well structure grown on GaAs facet walls by chloride atomic layer epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 56:289-91, 1990.
- [43] MACHADO, A. & MAIA, I.A. Medidas de espessura em super-redes utilizando o método de desbaste Bromo-Metanol. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*. 4:123-32, 1989.
- [44] MACHADO, A. et al. Investigation of LP-MOCVD growth GaAs-GaInP multi-quantum wells by reflectance anisotropy. *SPIE*, 1283,64-69, 1990.
- [45] RAZEGHI, M. et al. Very high purity InP epilayer grown by MOCVD. *Phys. Lett.*, 52:117-9, 1988.
- [46] HAACKE, G. et al. Epitaxial growth of high-mobility GaAs using TBA and TEGa. *Appl. Phys. Lett.*, 56:478-80, 1990.
- [47] ACHER, O. Mise en oeuvre de la Réflectance Anisotrope Spectroscopique pour l'étude *in situ* de la croissance des semi-conducteurs III-V par la méthode des organométalliques. Université Paris Sud, Centre d'Orsay. 22 de junho de 1990. (Tese de Doutorado).