

TESE DE DOUTORAMENTO

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS SEMICONDUTORAS III-V
OBTIDAS PELO MÉTODO DOS ORGANOMETÁLICOS (MOVPE)

POR: MARCO ANTONIO SACILOTTI

ORIENTADOR: PROF. DR. BERNARD WALDMAN ⁺

FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

20 de junho de 1991

Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida por Marco Antonio

Saciloti aprovada pela Comissão
Julgadora em 20 de 06/1991.

Bernard Waldman
Orientador

PC 9108628

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos ao Professor Bernard Waldman (FEE-UNICAMP) pela responsabilidade, amizade e incentivo ao término deste capítulo de minha formação científica: minha tese de doutoramento. Nosso trabalho inicial de tese com o Prof. Waldman foi sobre silício, assunto no qual produzimos alguns fatos científicos importantes. Este seria nosso assunto de tese, não fosse o empreendimento pioneiro do CPqD-TELEBRÁS em trazer ao Brasil a técnica MOVPE (recebemos a incumbência de aprendê-la, projetá-la e construí-la no CPqD-TELEBRÁS).

Agradecemos ao CPqD-Telebrás, NRC-Canada, LME-POLI-USP e FAPESP por suportes financeiros e materiais a realização deste trabalho.

Agradecemos ao nossos mestres: A. Mircea, R. Azoullay, F. Alexandre, L. Dugrand, M. Mendilli, R. Mellet, P. Ossart e muitos outros do CNET-Bagneux pela amizade, carinho e pela iniciação à técnica.

O empreendimento MOVPE-CPqD não teria tido sucesso se não fossem as lutas constantes de viabilizá-lo que creditamos a A. C. Bordeaux, Aldionso M. Machado, Pei Shieh, M. S. Loural, M. Furtado, Christina F. Souza, A. Lamas, Isaque Maia, Jonder Moraes, H. Gazetta e L. Horiuchi.

O caminho tecnológico que trilhamos nos foi mais fácil pelos trabalhos já realizados pelos grupos de Crescimento, Caracterização, Processo, Teste, Manutenção, etc da CADO-CPqD-Telebrás.

Agradecemos aos Professores e seus respectivos grupos: P. Motisuke, Lisandro P. Cardoso, R. Landers, F. Cerdeira, Sandra B. Castro, do I.F. UNICAMP pelo constante apoio de caracterização e pela Ciência que muitas vezes ali fomos buscar.

Aos amigos e colegas: Aldionso, Maria José, Fernando, Ayrton, Remo, Patrick, Jim, Alain, Sasaki, Sérgio, Carla, Jonder, Isaque, Christina, Sachs, Ângelo, Cássia, Edna, Rogério, Kasuki, Hiram, Charry, Évora, Luciano, Ederval, Valentino, Moacir, Irval, Caumo, Hélio, Dilson, Filho, Jean, Maura, Bertan, Lúcia, Borin, Salomão, Ildefonso, Luis, Paulo, Moro, Moacir, Malberti, Ricardo, agradecemos todas as "pitadas" de ajuda e experiências proporcionadas.

O convívio e aprendizado com os que aqui mencionamos e os que ficam anônimos nas letras mas gravados na memória, nos proporcionaram a construção dos capítulos que se seguem:

Dedicação:

Dedicamos esta a minha esposa e filhos: Christine, Helena, Lucia e Paulo.

Dedicamos esta a minha mãe Ceci que nos indicou o caminho da cultura.

Dedicamos esta aos Professores responsáveis pela minha formação básica: Dinéa, Améris, Grisi, Maria Antonia, Caniato, Freire e Satoshi.

ÍNDICE:

	PAG.
0- RESUMO	8
I- MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE LIGAS SEMICONDUTORAS III-V ^o	9
II- PROJETO, CONSTRUÇÃO E FUNCIONAMENTO DO SISTEMA MOVPE	23
III- ALGUNS RESULTADOS OBTIDOS EM CRESCIMENTOS DE CAMADAS ESPESSAS	47
IV- FONTES ORGANO-METÁLICAS E FLUTUAÇÕES DE COMPOSIÇÃO EM CAMADAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS	67
V- CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS ALGÁINAS/INP	86
VI- CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DESCASADAS AO SUBSTRATO	118
VII- CONCLUSÕES	144
ANEXO 1	146

SÍMBOLOS E EXPRESSÕES:

OM - organo-metálicos

TMG ou TMGa - $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ - trimetilgálio

TMA ou TMAI - $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ - trimetilalumínio

TMI ou TMIn - $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ - trimetilíndio

TEG ou TEGa - $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ - trietilgálio

DEZ ou DEZn - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ - dietilzinco

HCl - ácido ou gás clorídrico

SiH_4 - silana

AsH_3 - arsina

PH_3 - fosfina

LPE - crescimento de cristal por fase líquida

VPE ou CVD - crescimento por fase vapor

MBE - crescimento de cristal por feixe molecular

GSMBE - idem ao MBE utilizando hidretos como fontes de elemento V

CBE - idem ao MBE utilizando compostos OM e hidretos

MOVPE ou MOCVD - crescimento por fase vapor utilizando OM

III-V - refere-se aos elementos das colunas III e V da tabela periódica dos elementos

V/III - razão entre os fluxos dos hidretos e dos OM

T_G e V_G - temperatura e taxa de crescimento

ccm ou sccm - fluxo medido em centímetros cúbicos por minuto

lm ou slm - fluxo medido em litros por minuto

RF - rádio frequência

n e p - dopagens líquidas de elétrons e lacunas (cm^{-3})

μ - mobilidade dos portadores (cm^2/Vs)

EDX - Energy Dispersive X-Ray Analysis

TEM - microscopia eletrônica de transmissão

SIMS - espectroscopia de massa de íons secundários

CL - catodoluminescência

FL ou PL - fotoluminescência

AES - espectroscopia de elétrons Auger

RX - raios-x

SEM - microscopia eletrônica de varredura

Polaron - refere-se a medida de dopagem residual pelo método C-V com contato eletrolítico
 MFC ou MF - controlador de fluxo gasoso
 Manifold - sistema de válvulas que permitem a entrada dos gases no reator
 h - constante de Plank, $\hbar = h/2\pi$
 $h\nu$ - energia correspondente ao fóton
 k - constante de Boltzmann
 $\vec{k}$ - vetor de onda
 $a_{//}$ e $a_{\perp}$ - referem-se aos parâmetros de rede nas direções paralelas e perpendiculares a superfície do cristal
 L_z - largura do poço quântico
 MQW - poços quânticos múltiplos
 SQW - poço quântico simples
 BL e BP - buraco leve e buraco pesado
 TA - temperatura ambiente
 NRC - Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá
 CNET - Centro Nacional de Estudos de Telecomunicações, França
 EPFL - Escola Politécnica Federal de Lausanne, Suíça
 CPqD - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás
 C_{As} - carbono em sítio de arsênio
 Zn_{Ga} - zinco em sítio de gálio
 2D - refere-se ao gás de elétrons ou lacunas confinados em estrutura de duas dimensões
 BC, BV - bandas de energia de condução e valência no semiconductor
 E_g ou "gap" - banda de energia proibida do material
 "band-offset" - intervalo, em energia, entre as bandas de energia, na interface, entre dois materiais
 ΔE_g - diferença entre as bandas de energia de dois materiais
 ΔE_c - "band-offset" entre BC
 ΔE_v - "band-offset" entre BV
 $\Delta a/a$ - descasamento relativo do parâmetro de rede entre camada (a_c) e substrato (a), $\Delta a = a_c - a$
 FWHM - largura de linha de RX ou FL, medida a meia altura do pico

REFERÊNCIAS:

JCG - Journal of Crystal Growth
JAP - Journal of Applied Physics
APL - Applied Physics Letters
JESOC - Journal of the Electrochemical Society
JEM - Journal of Electronic Materials
PR - Physical Review
JJAP - Japanese Journal of Applied Physics
JJAPL - Japanese Journal of Applied Physics Letters
AP - Applied Physics
SSC - Solid State Communication
JVST - Journal of Vacuum Science and Technology
EL - Electronics Letters
SST - Semiconductor Science and Technology
CJP - Canadian Journal of Physics
BSSP - Brazilian School of Semiconductor Physics

TÍTULO : CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS SEMICONDUTORAS III-V OBTIDAS PELO MÉTODO DOS ORGANOMETÁLICOS (MOVPE)

RESUMO:

Apresentamos neste trabalho os aspectos mais importantes da técnica MOVPE com ênfases na construção do sistema, no crescimento de camadas epitaxiais e na caracterização destas.

Relataremos a utilização de dois sistemas: um que participamos do projeto e construção e operamos à pressão atmosférica e o aprimoramento e utilização de um outro sistema que funciona a baixa pressão.

Nos sistemas acima citados obtivemos materiais básicos e estruturas quânticas de: GaAs, GaAlAs, InP, GaInAs, AlGaInAs e GaInAsP, estruturas estas que possuem o mesmo parâmetro de rede que o substrato. Obtivemos também estruturas tensionadas do tipo GaInAs/GaAs, onde o substrato e as camadas possuem parâmetros de rede diferentes.

A qualidade destes crescimentos foi avaliada através de várias técnicas de caracterização como fotoluminescência, efeito Hall, ataques químicos, microscopia óptica e eletrônica, AES, TEM, SIMS, etc.

Estruturas de dispositivos laser de GaAs/GaAlAs e AlGaInAs/InP também serão apresentadas.

A parte inicial deste trabalho é dedicada à descrição dos vários métodos de crescimento e à comparações entre estes. Em seguida apresentamos o projeto, construção e utilização do sistema MOVPE. Nos capítulos seguintes serão apresentados o crescimento e caracterizações de camadas binárias, ternárias e quaternárias; incluindo no capítulo IV a solução do problema de flutuação de composição, reportada na literatura mas sem que tenha sido encontrada a causa real desta.

No Anexo 1 apresentamos a literatura publicada ou apresentada durante o trabalho de lactação desta tese.

Capítulo - I

MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE LIGAS SEMICONDUTORAS III-V

Descreveremos neste capítulo os principais métodos de obtenção de camadas finas e espessas de ligas semicondutoras das colunas três e cinco da tabela periódica dos elementos.

I-A "LIQUID PHASE EPITAXY" (LPE)

O crescimento por fase líquida é o método mais tradicional, o mais utilizado, o mais barato, etc, entre os métodos de obtenção de ligas III-V, e na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos (I-1).

De uma maneira bastante simples, LPE pode ser visto como a precipitação de uma solução composta de solvente e soluto. Um exemplo simples desta técnica é a precipitação de sal na água, em uma solução saturada.

No crescimento de GaAs, por ex., o Ga é o solvente e o As o soluto. A precipitação de GaAs se dá com a diminuição da temperatura. Notar que esta é uma maneira simples de "ver" o crescimento. Existem também outros tipos de precipitações a considerar.

Em crescimento LPE, de ligas III-V, a precipitação ocorre sobre um substrato convenientemente orientado cristalograficamente. A Fig.I-1 exemplifica este tipo de crescimento. A composição da camada depositada sobre o substrato depende principalmente do diagrama de equilíbrio de fase da

solução e depende fracamente da orientação cristalográfica. O crescimento LPE depende basicamente de: composição da solução ("melt") e da temperatura. Isto significa que se não houver uma certa composição a uma certa temperatura pode não haver crescimento (crescimento em equilíbrio).

Algumas das vantagens do método LPE são: simplicidade de equipamento, alta taxa de crescimento e não apresenta problemas com uso de gases tóxicos e explosivos.

Algumas desvantagens da técnica LPE, em comparação com outras técnicas, são: não uniformidade nas espessuras das camadas, crescimento em equilíbrio, superfície rugosa, crescimento de pequenas áreas de cada vez e pequena produção diária. Devido a alta taxa de crescimento tem sido muito difícil a obtenção de camadas ultra-finas ($\sim 100 \text{ \AA}$), sendo muito difícil a construção de dispositivos com estruturas que apresentem efeitos quânticos.

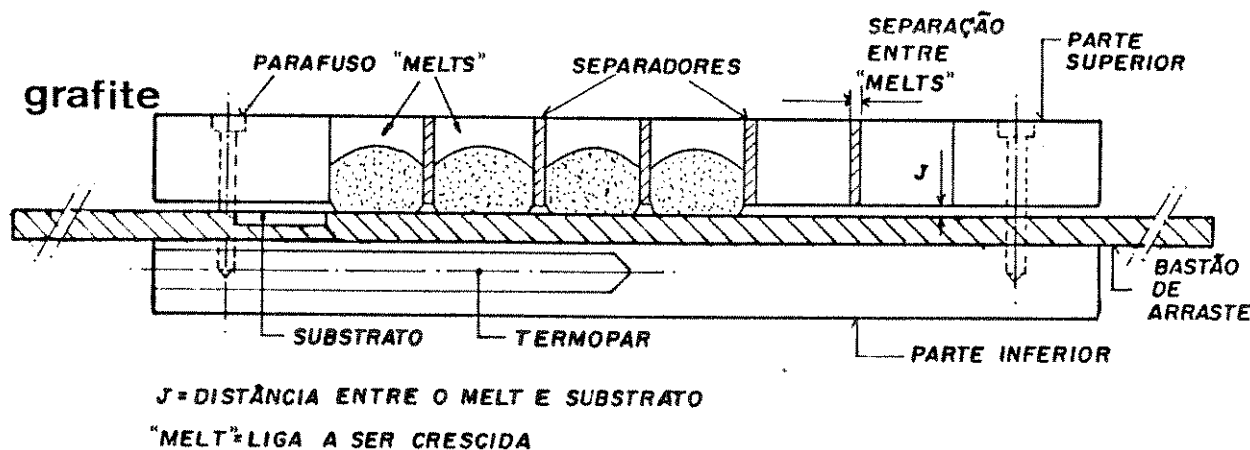


Fig.I-1- Crescimento por fase líquida - LPE. Este envolve a precipitação, sobre um substrato, a partir de uma solução ("melt"). O aquecimento do suscepter (bote de grafite) e da solução é gerado externamente, razão pela qual LPE é considerado como sendo de "paredes quentes".

I-B "VAPOUR PHASE EPITAXY - CHLORIDES" (VPE)

Este método de crescimento por fase vapor utiliza fontes gasosas, líquidas ou sólidas como: PH_3 , AsH_3 , As_2O_3 , HCl , AsCl_3 , PCl_3 , In , Ga , InP , GaAs , etc, na obtenção de ligas III-V.

O princípio básico deste método consiste em que espécies metálicas do grupo III, mantidas a uma certa temperatura, são levadas pelo Cl, para deposição sobre o substrato que se encontra a uma temperatura mais baixa.

O elemento da coluna V é levado para a região de crescimento sob várias formas, das quais ainda não se conhece a predominante (V_2 , V_4 , VH_x , VCl_x , etc, com $x = 1, 2, 3$).

VPE requer fornos (paredes quentes) de duas ou mais zonas (I-2).

As vantagens do VPE são: sistema fácil de se operar, flexibilidade, alta produção, preço moderado, materiais de alta pureza, etc.

As desvantagens são: toxicidade dos gases utilizados, crescimento em equilíbrio, morfologia da superfície leitosa, defeitos, transições não abruptas entre camadas, decomposição de interfaces durante pré-aquecimento e problemas no crescimento de ligas contendo alumínio. Para o crescimento de ligas contendo Al, as paredes internas do reator devem ser cobertas com grafite para evitar a reação do Al com o quartzo (I-2).

Na Fig.I-2 mostramos um sistema VPE comumente utilizado. Notar que apresentamos a região de crescimento com um só tubo. Devido à inércia gasosa os sistemas mais modernos possuem multi-tubos, para a confecção de camadas com interfaces mais abruptas (I-2).

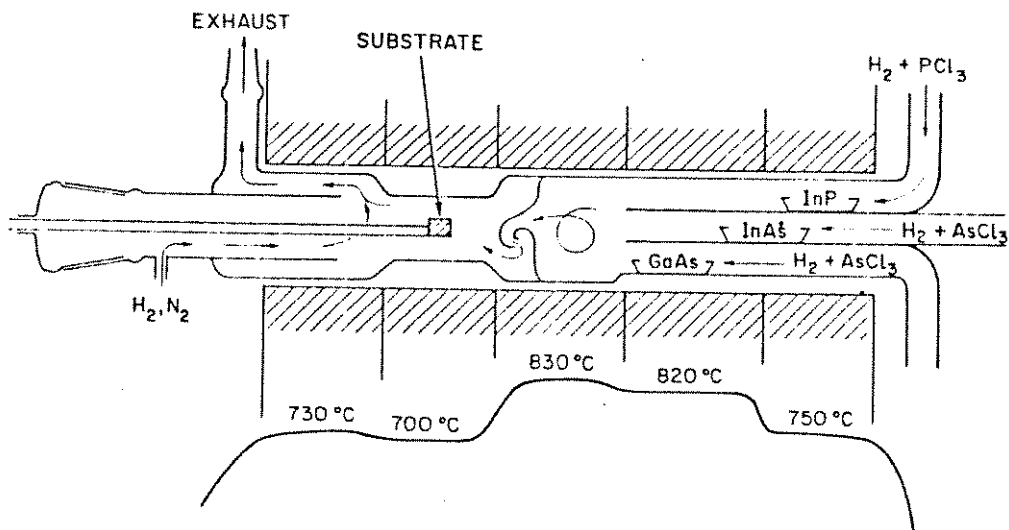


Fig. I-2- Sistema básico VPE - Clorados (P. Vohl I-2). Este método também é considerado de paredes quentes, pois o suscepter é aquecido pelo exterior.

I-C "MOLECULAR BEAM EPITAXY" (MBE)

Entre os métodos de epitaxias modernos, o crescimento epitaxial por feixe molecular é o mais sofisticado, mais caro e mais difícil de se operar. Em consequência é o método que apresenta maior controle durante o crescimento de camadas epitaxiais. Mas nem por isso é o método que apresenta os melhores resultados em termos de materiais básicos ou produção.

Basicamente, MBE é um método de evaporação em alto vácuo, onde as moléculas evaporadas são direcionadas, em forma de feixe, sobre o substrato. A evaporação de espécies III e V provém de cadinhos aquecidos a temperaturas apropriadas (Fig. I-3).

O vácuo exigido para um sistema MBE é de 10^{-10} a 10^{-12} torr e, quando em operação, a pressão sobe para 10^{-4} a 10^{-6} torr sobre a superfície do substrato (I-3).

Existem variantes do método MBE: CBE ("Chemical Beam Epitaxy") ou MO-MBE ("Metal-Organic Molecular Beam Epitaxy") e GS-MBE ("Gas-Source Molecular Beam Epitaxy"), que utilizam o mesmo princípio, mas as fontes de matéria prima são diferentes do convencional. Estas variantes tem apresentado melhores resultados em termos de materiais básicos. Isto porque as fontes gasosas ou organo-metálicas são consideradas inesgotáveis e os sistemas não necessitam de abertura para troca destas.

Os sistemas MBE produzem geralmente materiais básicos tipo-p, como impurezas residuais (aceitadoras), provenientes do carbono residual das fontes e do próprio sistema. Um problema a ser contornado em MBE é a dificuldade no crescimento de ligas de alta pureza contendo fósforo, devido a alta pressão de vapor deste.

Uma característica excelente da técnica MBE é a baixa pressão parcial de gases constituídos de moléculas contendo oxigênio. Isto faz com que MBE seja uma técnica excelente para crescer materiais contendo alumínio. As mobilidades mais elevadas para gás de elétrons em duas dimensões (2D) foram obtidas com esta técnica (I-4).

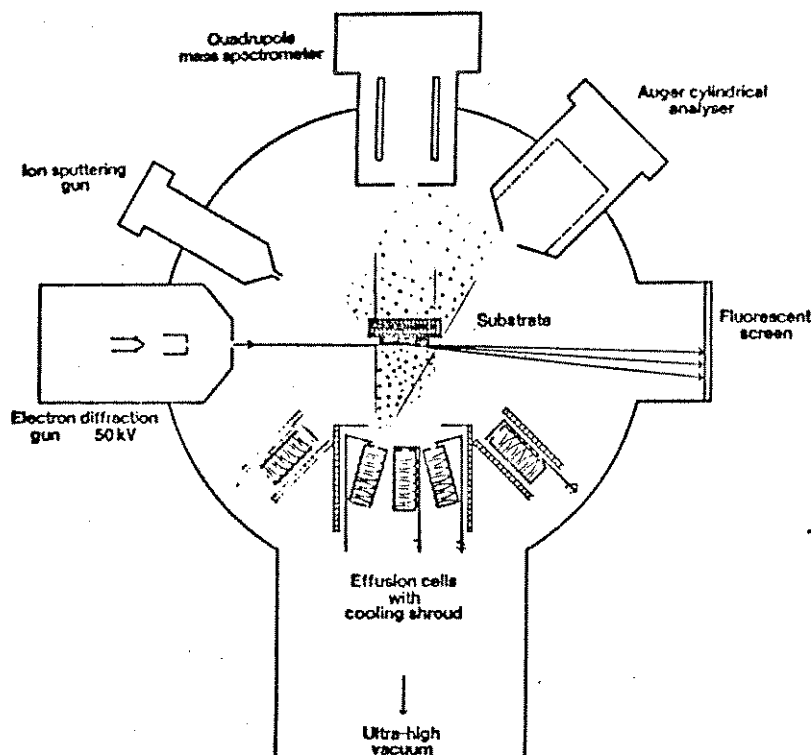


Fig.I-3- Sistema básico MBE para crescimento de ligas III-V (K. Floog (I-3)). Notar que o sistema é composto de vários elementos para análise in-situ. O aquecimento do substrato é gerado no próprio suscepter.

I-D "METAL-ORGANIC VAPOUR PHASE EPITAXY" (MOVPE)

Crescimento por fase vapor (MOVPE ou MOCVD), utilizando compostos metálicos, ligados a radicais orgânicos tem hoje sua maturidade e excelência, após vinte anos de desenvolvimento, desde o trabalho pioneiro de H. Manasevit (I-5). Cronologicamente, MOVPE é a técnica mais jovem, comparada com as técnicas convencionais citadas acima.

Devido ao alto grau de riscos que envolve esta técnica, houve certo atraso em seu desenvolvimento entre 1968 e 1978. Somente com o desenvolvimento de melhores técnicas de detecção e

manuseio de gases tóxicos e explosivos , e com o avanço tecnológico de equipamentos, foi possível o desenvolvimento mais rápido da técnica MOVPE.

O crescimento MOVPE, de uma maneira simplificada, é a deposição de elementos metálicos da coluna III (partindo de compostos OM) e de elementos da coluna V (partindo de hidretos) sobre um substrato. Esta deposição acontece com o concurso da temperatura, da catálise proporcionada pelo substrato e interação entre as espécies reagentes (Fig.I-4).

A principal desvantagem do método MOVPE reside na utilização de gases tóxicos e/ou pirofóricos como: AsH_3 , PH_3 , H_2Se , SiH_4 (hidretos) e $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3)_3\text{In}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ (OM). Os hidretos são letais com poucos PPM (partes por milhão) de exposição e não há antídoto. Os OM explodem em contacto com oxigênio, sendo ainda desconhecido o efeito nocivo à espécie humana.

As vantagens do método MOVPE, comparativamente a outros métodos, são: versatilidade, capacidade de produção, número de ligas possíveis, interfaces abruptas, facilidade de operação, etc.

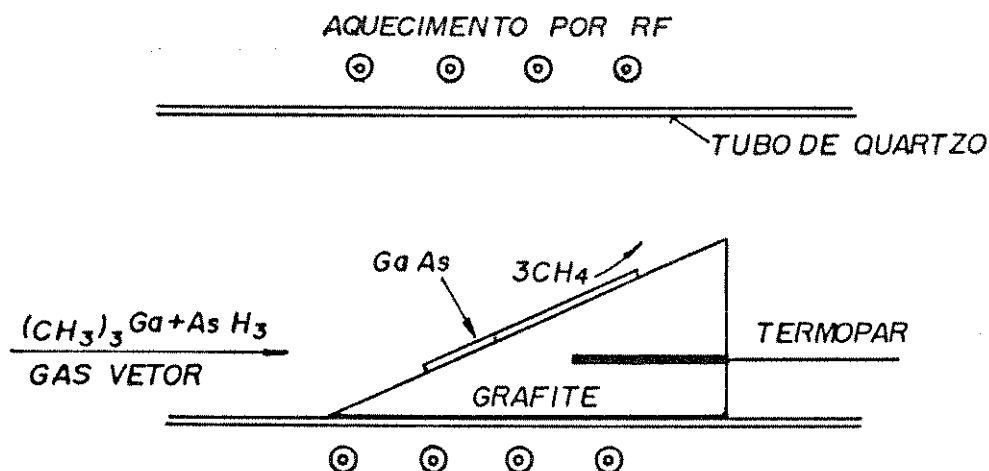


Fig. I-4- Sistema básico MOVPE. Apresentamos a região de crescimento, utilizando o GaAs como exemplo. Notar que o aquecimento é gerado no próprio suscepter, por RF.

I-E COMPARAÇÕES ENTRE AS TÉCNICAS DE CRESCIMENTO

Apresentaremos, entre as técnicas aqui descritas, as principais contribuições na obtenção de ligas semicondutoras III-V, reportadas na literatura especializada. Este tipo de informação é importante para a escolha do método de crescimento. Estas informações complementam as discussões iniciais deste capítulo.

Apresentamos na Tabela I-1 os melhores resultados obtidos e reportados na literatura, com as técnicas acima descritas, para os materiais básicos: GaAs, AlGaAs, InP e GaInAs. Estas ligas básicas são consideradas como se os seus parâmetros de rede fossem casados aos parâmetros de redes dos substratos GaAs e InP.

Na Tabela I-1, notar que:

- GaAs de boa qualidade foi obtido praticamente por todas as técnicas mencionadas,
- 2D (gás de elétrons em duas dimensões) tem seu melhor resultado com a técnica MBE para ligas GaAlAs/GaAs,
- 2D tem seu melhor resultado com a técnica MOVPE para GaInAs/InP,
- MOVPE apresenta os melhores resultados para ligas InP e GaInAs,
- Materiais de boa qualidade tem sido obtidos entre pressões de 20 a 760 torr para VPE ou MOVPE,
- Os resultados expoentes obtidos por uma técnica pode significar que a fonte de matéria prima é de alta pureza e não estão diretamente ligados à técnica. Esta consideração é válida, a

parte os problemas intrínsecos como: incompatibilidade da técnica VPE e o elemento Al, dificuldade de se obter InP de alta pureza por MBE convencional, alta pressão parcial de gases contendo moléculas de oxigênio em sistemas MOVPE, etc.

TÉCNICA	LIGAS	DOPAGEM RESIDUAL (cm ⁻³)	MOBILIDADE 300K (cm ² /Vs)	MOBILIDADE 77K (cm ² /Vs)	MOBILIDADE 2D T < 10K/ns	ΔE(meV) QUALIDADE ÓPTICA T < 10K	REFERÊNCIA I-6	CARACTERÍSTICAS DA TÉCNICA E OBSERVAÇÕES				
								PREÇO (x10 ⁵ US)	CRESCIMENTO POR DIA: ~2um	TROCA DE FONTE	ESPESSURA INTERFACE	PROBLEMAS INTRÍNSECOS
L	GaAs	1,2x10 ¹⁴	-	129.000	-	-	a	1	1	A	200	Preparação de fontes, baixa produção, morfologia
	AlGaAs/GaAs	-	-	-	2,5x10 ⁴ / 7x10 ¹¹	-	a	a	a	cada	a	
	InP	4x10 ¹⁴	5.310	94.000	-	-	b, f	2	2	crescimento	300Å	
	GaInAs/InP	2x10 ¹⁴ In=0,53	13.800	70.000	6x10 ⁴ / 7x10 ¹¹	-	b, c, d					
V	GaAs	1,6x10 ¹²	9.000	202.000	-	0,24 (D°, X)	e	2	2	Após	10	Problemas
	AlGaAs/GaAs	1x10 ¹⁶ Al=0,17	1.500	-	-	4,0 (BE)	s	a	a	dezenas	a	com
	InP	1,2x10 ¹⁴	5.000	140.000	-	-	f	3	3	de	300Å	Al
	GaInAs/InP	-	13.800	-	1x10 ⁵ / 2x10 ¹¹	3,3 (BE)	g			crescimentos		
M B E	GaAs	3x10 ¹³	8.920	211.000	-	0,4 (FE) 0,7 (D°, X)	h	10	3	Após		Defeitos ovais, ligas
	AlGaAs/GaAs	Normalmente tipo p	-	-	5x10 ⁶ / 1,5x10 ¹¹	3,6 (BE)	i	a	a	50 a 100	< 5Å	a
	InP	2x10 ¹⁴	4.800	112.000	-	3,2 (D°, Å)	j			crescimen- tos		base de InP
	GaInAs/InP	5x10 ¹⁴	11.400	47.500	4x10 ⁴ / ?	3,1 (BE)	k	15	4			
C	GaAs	4,1x10 ¹⁴	7430	81.300	-	0,4(X, Å)	l	10	3	I n e s o t a v e i		Problemas
	AlGaAs/GaAs	3,5x10 ¹⁴ Al=0,23	510	-	8,8x10 ⁴ / 5,6x10 ¹¹	-	n	a	a		< 5Å	com
	InP	9x10 ¹³	4.800	132.000	-	0,08(D°, X) 1,0(X)	n, m	15	4			Al
	GaInAs/InP	5x10 ¹⁴	12.000	67.000	1,3x10 ⁵ / 2x10 ¹¹	1,2(X)	n					toxicidade
H O U P E	GaAs	1x10 ¹³	9070	210.000	-	0,06(D°, X)	o, t	3	3	I n e s o t a v e i		toxicidade
	AlGaAs/GaAs	5-10x10 ¹⁵ Al=0,25-0,3	1.600	5.800	4x10 ⁵ / 5x10 ¹¹	4,9(BE)	p, t	a	a		< 5Å	periculosidade
	InP	3x10 ¹³	6.000	150.000	-	0,77 (FE)	q					
	GaInAs/InP	1x10 ¹⁵ In=0,53	12.000	100.000	7x10 ⁵ / 4x10 ¹¹	1,8 (D°, X)	r	5	4			

Tabela I-1 Resultados mais significativos, reportados na literatura, para as técnicas acima descritas, na obtenção de ligas III-V. Veja definições de transições ópticas (BE, FE, etc) no Capítulo III.

REFERÊNCIAS CAP. I

- I-1- H. Casey e M. Panish, Heterostructure Lasers - Part A and B, New York, Academic Press, 1978.
- I-2- J. Teijnen e J. Anick, JESOC, 113, 724, 1966.
- P. Vohl, JCG, 54, 101, 1981.
- G. Beuchet e J. Duchemin. JCG, 57, 379, 1982.
- I-3- K. Ploog e A. Fischer, AP, 13, 111, 1977.
- A. Cho e J. Arthur, Progress in Solid-State Chemistry, vol. 10, part 3, pag. 157, Pergamon Press, 1975.
- I-4- M. Sacilotti, A.C. Bordeaux Rêgo, Revista de Instrumentação e Física Aplicada, 4, 189, 1989.
- I-5- H. Manasevit, APL, 12, 156, 1968.
- M. Ludowise, JAP, 58, R31, 1985.
- I-6-
a- S. Tiwari e L. Eastman, Gallium Arsenide and Related Compounds, pag. 148, 1981.
- D. Tsui e A. Logan, APL, 35, 99, 1979.
- J. Chamberlain e R. Stradling, SSC, 7, 1275, 1969.
- b- E. Kuphal e D. Fritzsche, JEM, 12, 743, 1983.
- c- J. Olivier, L. Eastman, JEM, 9, 693, 1980.
- L. Cook, T. Low e G. Stillman, JCG, 56, 475, 1982.
- d- T. Dai e Y. Su, JJAP, 27, 1100, 1988.
- e- J. Diloranzo, JCG, 17, 189, 1972.
- C. Wolfe, G. Stillman e W. Lindley, JAP, 41, 3088, 1970.
- S. Boris, A. Zemon e Y. Chi, JVST, B5, 757, 1987.
- f- C. Chen, M. Kitamura e G. Stringfellow, APL, 49, 963, 1986.
- C. Pickering, P. Dean e P. Davies, JCG, 64, 142, 1983.
- P. Vohl, JCG, 54, 101, 1981.
- g- M. Takikawa, J. Komeno e M. Ozeki, APL, 43, 280, 1983.
- A. Macrander e V. Swaminathan, JESOC, 134, 1247, 1987.
- h- N. Chand, R. Miller e D. Land, APL, 52, 1721, 1988.
- J. Cunningham, W. Tsang, D. Lang, Gallium Arsenide and

Related Compounds, B12, 28, 1988.

- B. Skromme, S. Bose e G. Stillman, JAP, 58, 4685, 1985.
- E. Larkins, J. Hanis e G. Stillman, JCG, 81, 344, 1987.
- C. Stanley, M. Holland e A. Kean, APL, 57, 192, 1990.
- i- J. Cunningham, W. Tsang, T. Chiu e E. Schubert, APL, 50, 769, 1987.
- J. English e K. Baldwin, APL, 50, 1826, 1987.
- M. Shayegan, L. Engel, M. Santos e T. Sajoto, JVST, B7, 388, 1989.
- j- J. Roberts e J. Marsh, EL, 52, 506, 1986.
- D. Andrews, S. Davey e G. Davies, APL, 52, 816, 1988.
- M. Lambert, A. Perales, R. Vergnaud, C. Starck, JCG, 105, 97, 1990.
- A. Iliadis e S. Ovadia, JAP, 63, 5460, 1988.
- Y. Kawaguchi e H. Nagai, Inst. Phys. Conf. Ser. 79, 2, 1985.
- k- W. Lee e C. Fonstad, JVST, B4, 536, 1986.
- E. Scott, D. Andrews e G. Davies, JCG, 81, 296, 1987.
- l- J. Saito, K. Ono e K. Kondo, JJAP, 27, L1144, 1988.
- T. Chiu, W. Tsang e E. Agyekum, APL, 51, 1109, 1987.
- m- Y. Kawaguchi, H. Asahi e H. Nagai, Inst. Phys. Conf. Ser., n: 79, ch. 2, 1985.
- H. Heinecke, B. Baur e A. Miklis, JCG, 105, 143, 1990.
- n- W. Tsang, E. Schubert e N. Tabatabaie, APL, 49, 170, 1986.
- W. Tsang, A. Chang e J. Ditzenberger, APL, 49, 960, 1986.
- W. Tsang, JCG, 105, 1, 1990.
- o- S. Shastry, S. Zemon, D. Kenneson e D. Lambert, APL, 52, 150, 1988.
- A. M. Machado, Tese de Doutorado, I.F. Unicamp, 05/04/1991.
- M. Razeghi, F. Omnes, M. Defour e P. Bove, APL, 55, 1677, 1989.
- J. Shealy, D. Wagner e J. Woodwall, APL, 42, 83, 1983.
- p- Y. Mory, F. Nakamura e N. Watanabe, JAP, 60, 334, 1986.
- q- D. Nicholas, A. Peaker, E. Thrush e J. Davies, Inst. Phys. Conf. Ser. n: 91, 295, 1987.
- M. Razeghi, F. Omnes e A. Kosaki, APL, 52, 117, 1988.
- S. Bose, G. Stillman e A. Briggs, Electronics Materials Conf.

R8, 36, Colorado, june, 1988.

- r- J. Andre E. Menu e G. Marin, Inst. Phys. Conf. Ser. n: 83, 417, 1986.
- IV-ICMOVPE, Hakone, Japao, 1988, (M. Razegui, pag. 1), (J. Knauf, pag. 9), (G. Laube, pag. 10), (K. Eguhi, pag. 91).
- E. Menu, P. Gentric, J. Andre, SST, 3, 546, 1988.
- s- M. Deschler, M. Heyen, P. Balk, JCG, 82, 628, 1987.
- E. Menu, Thèse de Doctorat, Université de Caen, 1987.
- t- Crescimento MOCVD - CPqD - Telebrás, n: 6649 (para a mobilidade do GaAs a TA), 6313 e 6339 (para o AlGaAs).

Capítulo -II

PROJETO, CONSTRUÇÃO E FUNCIONAMENTO DO SISTEMA MOVPE.

Este capítulo é dedicado à descrição das partes que compõem o sistema MOVPE, construído para trabalhar a baixa pressão ou pressão atmosférica. Apresentaremos também um sistema que trabalha a baixa pressão, do qual participamos da modificação e utilizamos no National Research Council of Canada (NRC).

Uma questão muito importante aparece quando se pergunta: porque construir um sistema MOVPE? Em nosso caso temos algumas razões para construí-lo:

- a) Produção de tecnologia nacional,
- b) Preço muito menor que quando adquirido no exterior,
- c) Conhecimento do sistema para eventuais modificações,
- d) Formação de pessoal, etc.

Os resultados que obtivemos com este empreendimento nos deram o prazer de ter crescido, pela primeira vez no Brasil, estruturas de compostos III-V que apresentam respostas quantificadas: poços quânticos, super-redes, dispositivos com efeitos quânticos, materiais binários e ternários de excelente qualidade, etc.

II-1 SISTEMA MOVPE CPoD - TELEBRÁS

II-1-1 PROJETO

O projeto do sistema que ora descrevemos obedeceu a critérios dos mais sofisticados e modernos para sua época, contendo padrões de segurança existentes em laboratórios congêneres de países mais avançados. Tínhamos também em mente que

deveria ser um sistema versátil e que acomodasse modificações tecnológicas com o decorrer do tempo.

Este sistema compreende dois reatores horizontais e paralelos, para crescer ligas de compostos III-V, contendo Ga, Al, In, As, P e quaisquer outros elementos que pudessem ser interessantes (ex. Sb). A Fig.II-1 apresenta esquematicamente o sistema geral sobre o qual nos baseamos para a construção. Nesta figura são apresentadas as partes principais: reatores, canalização, caixa de luvas, gerador de rádio frequência, etc. Passaremos a descrever cada parte separadamente, comentando sua importância e funcionamento.

SISTEMA DUPLO "MOCVD" GaAs / GeAlAs E InP / GaInAs / GaInAsP PARA CRESCIMENTO DE CRISTAIS.

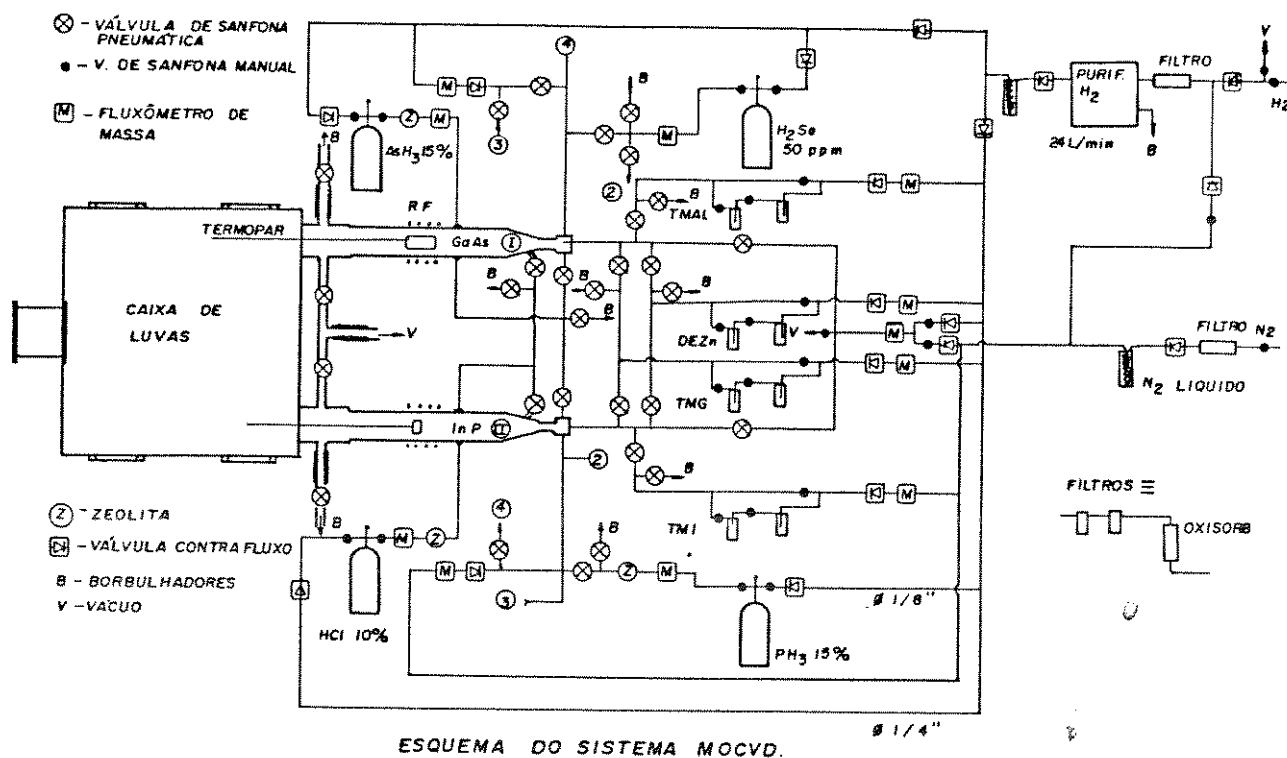


Fig.II-1- Esquema geral do sistema MOVPE de reator duplo, construído no CPqD-Telebrás.

II-1-2 DESCRIÇÃO DAS PARTES QUE COMPÕEM O SISTEMA MOVPE:

A) CAPELA E SISTEMA DE EXAUSTÃO

A capela e a exaustão do sistema MOVPE foram construídos e dimensionados de maneira a dar o máximo de segurança ao operador e aos laboratórios vizinhos do mesmo prédio. O uso de gases tóxicos mais pesados que o ar (AsH_3 e PH_3) e gás vetor mais leve que o ar (H_2) nos fez optar por um fluxo de ar de arraste de baixo para cima na capela. Isto foi conseguido com um motor de sucção de $19,5 \text{ m}^3/\text{min.}$ e com as janelas tipo "porta de geladeira" para a capela. A entrada de ar é feita pela parte inferior da capela, através de filtros. Com esta configuração, há uma diferença de pressão de 5mm de água entre o interior e o exterior à capela. A troca de ar dentro da capela se dá a cada 20 segundos.

A Fig.II-2 representa a montagem da capela, exaustão, um reator de quartzo, etc e suas posições relativas no interior do sistema.

O sistema de exaustão é duplo e está ligado ao circuito de emergência de alimentação elétrica.

A capela tem acesso por todos os lados, através de janelas de acrílico transparentes, facilitando operações e observação do crescimento. A abertura de uma ou duas folhas de janela faz com que o operador tenha proteção com um fluxo de ar de fora para dentro da capela.

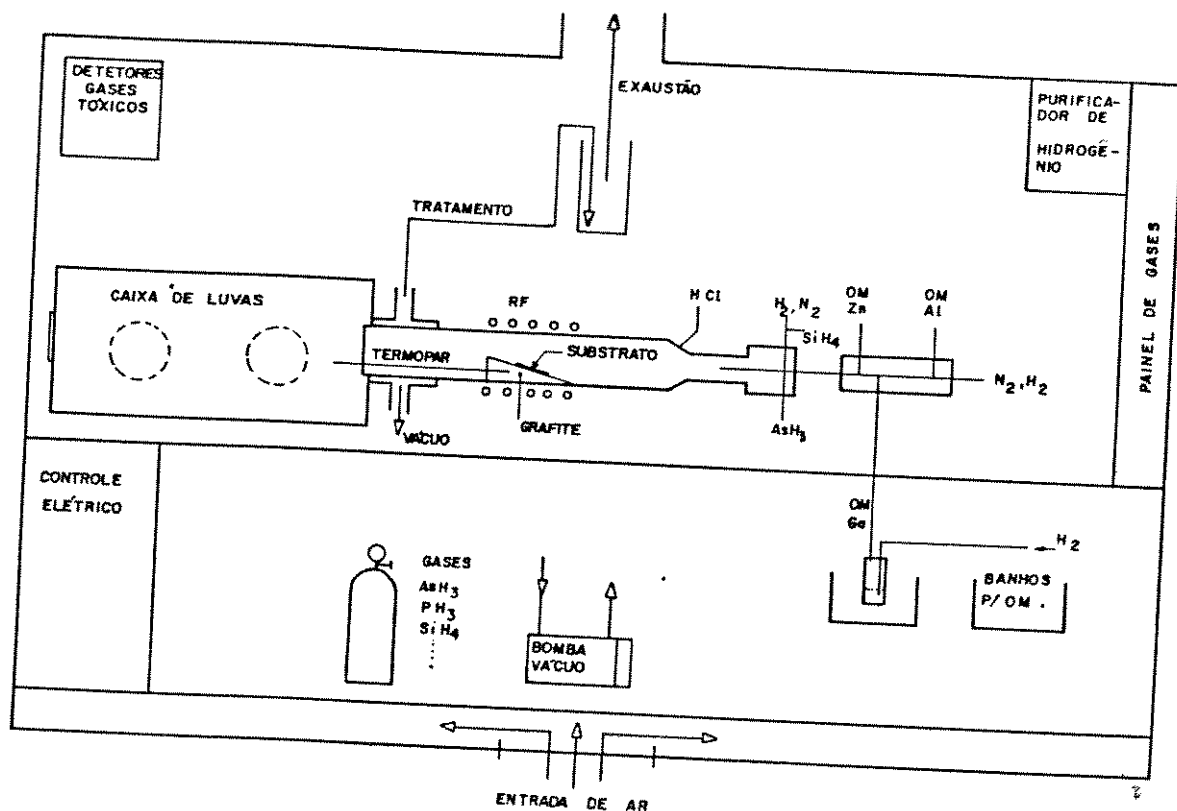


Fig.II-2- Esquema do sistema MOVPE envolvendo a capela, exaustão, reator, caixa de luvas, etc.

B) REATOR E PEÇAS DE ENTRADA E SAÍDA DOS GASES

O reator ou forno de quartzo é o local onde são crescidas as ligas semicondutoras. No interior do reator é colocada uma peça de grafite que é aquecida por rádio frequência. Este aquecimento se dá por indução magnética de uma corrente elétrica na peça de grafite e a geração de calor por efeito Joule. Sobre a peça de grafite é colocado o substrato que é a semente inicial para o crescimento das camadas epitaxiais.

Nas extremidades do reator (Fig.II-2) são colocadas as peças de entrada e saída dos gases. A peça de entrada (ou "manifold") é uma parte muito importante do sistema MOVPE. Deste "manifold" vão depender fortemente as transições de camadas e de dopagens das heteroestruturas crescidas.

O "manifold", juntamente com a geometria do reator,

devem evitar:

- i- volumes desnecessários que ocasionem volumes "mortos",
- ii- válvulas com respostas lentas para as trocas dos fluxos dos diferentes gases,
- iii- baixas velocidades dos gases que não possibilitem a troca de qualquer volume em pelo menos uma vez por segundo.

A velocidade de crescimento por esta técnica é da ordem de 5 a 10 Å por segundo e, portanto, a necessidade de equipamentos que proporcionem transições mais rápidas e que substituam a fase gasosa em tempos menores que um segundo, para a obtenção de interfaces (camada de transição) $< 10 \text{ Å}$.

À peça de saída dos gases estão conectadas tubulações que levam à exaustão e à bomba de vácuo. A bomba de vácuo foi instalada para auxiliar nos testes de fugas e para crescimentos a baixa pressão (20 a 760 torr).

A geometria do reator, juntamente com o "manifold", apresentados na Fig.II-2, serão discutidos em detalhes mais adiante quando discutiremos crescimentos a baixa pressão.

C) GERADOR DE RÁDIO FREQUÊNCIA (RF)

Existem várias maneiras de se aquecer o susceptor de grafite na técnica MOVPE (II-1): Indução magnética com rádio frequência, aquecimento com lâmpadas de infra-vermelho (IR) ou ultra-violeta (UV), aquecimento resistivo (R), etc. O tipo de aquecimento mais utilizado é por RF.

O gerador com o qual trabalhamos foi construído pela Inductotherm, fabricado no Brasil, feito especialmente para atender nossas exigências. Possui 8 kW de potência, frequência de 450 kHz e trabalha acoplado a um controlador de temperatura PID (Euro-Control) que forma um circuito fechado: termopar, controlador PID e RF, para o controle da temperatura do susceptor. A RF aquece simultaneamente o grafite nos dois reatores, embora o crescimento não possa ser simultâneo. A região de temperatura para o crescimento é de 500 a 800° C. A região de temperatura para

ataque químico para a limpeza do reator é de 800 a 1000° C.

D) CAIXA DE LUVAS

A caixa de luvas é uma parte muito importante do sistema MOVPE e tem a finalidade de proteger o operador da inalação de gases e o reator da contaminação do ar ambiente. Esta evita a entrada de gases ambiente (O_2 por ex.) no reator os quais podem contaminar o recinto de crescimento e/ou reagir com os produtos que se depositam nas paredes do reator (P_2 ou P_4 , por ex.) e que tem ignição espontânea com O_2 . O operador também é protegido quando da abertura do reator se este contiver gases tóxicos residuais. A abertura do reator é feita com fluxo de H_2 e/ou N_2 , dependendo da pureza disponível deste último.

A caixa de luvas instalada no sistema MOVPE ora descrito é feita inteiramente em acrílico espesso e transparente para maior segurança e melhor inspeção visual. Ela é constantemente varrida por fluxo de N_2 que mantém o nível de O_2 e H_2O menor que 10ppm. A entrada e saída de amostras, para o crescimento no reator, é feita através de uma ante-câmara que também pode ser purgada com N_2 .

Segundo temos conhecimento, fomos os pioneiros na utilização de uma caixa de luvas acoplada a um sistema MOVPE (II-1). E isto ocorreu justamente porque tínhamos problemas de ignição do fósforo depositado nas paredes do reator. Toda a peça de saída se incendeiava com a abertura do reator, se houver depósito de fósforo nas paredes desta.

E) CANALIZAÇÃO DO SISTEMA

O esquema geral do sistema MOVPE, mostrado na Fig.II-1, representa de maneira simplificada o que foi construído dentro da capela descrita em A). A canalização do sistema, que está representada pelas linhas retas e interconexões, foi toda construída em aço inoxidável 316L (baixo teor de carbono), com tubos de 1/4 e 1/8 de polegada de diâmetro externo.

As conexões entre linhas e válvulas são normalmente do tipo VCR (conexões especiais da Nupro que vedam mediante o esmagamento de uma anilha), CAJON e SWAGELOCK. Temos ainda filtros, válvulas de fole e diafragma, fluxômetros de massa, armadilhas, etc.

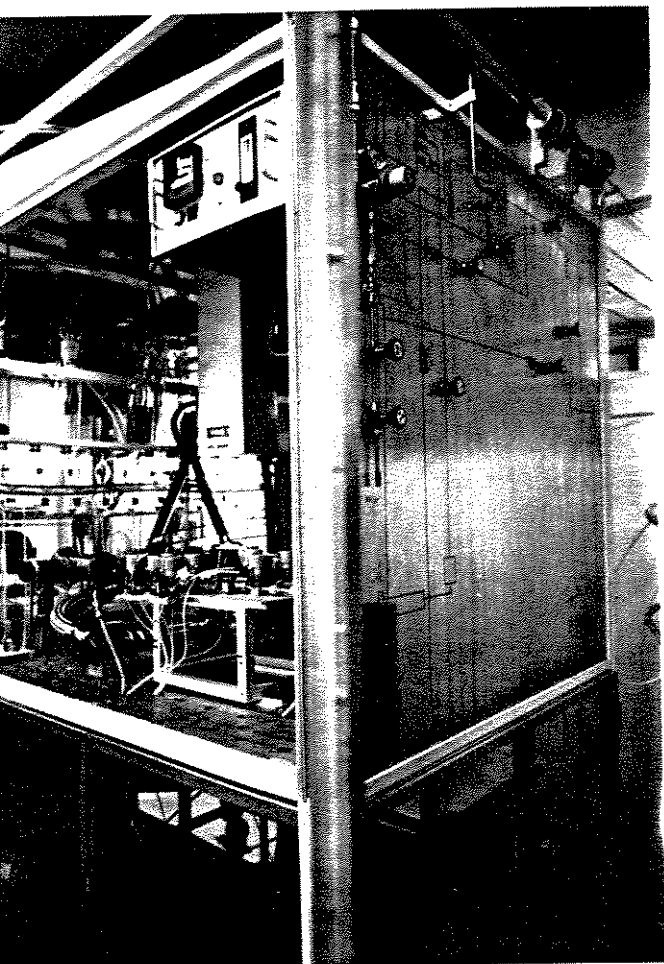
As válvulas e conexões, etc, apresentam certo volume morto interiormente. O ideal seria trabalhar com peças que minimizem este problema, sendo impossível encontrá-las comercialmente. Em certas partes do sistema colocamos tubulação de 1/8 de polegada, onde as conexões e válvulas o permitiam.

As partes que apresentam maiores espaços internos acarretam também maior contaminação para a fase gasosa pois suas superfícies são maiores. Menores volumes internos também representam maiores velocidades para os gases que trafegam pelo interior. Em consequência acarretam menores tempos de troca de volumes.

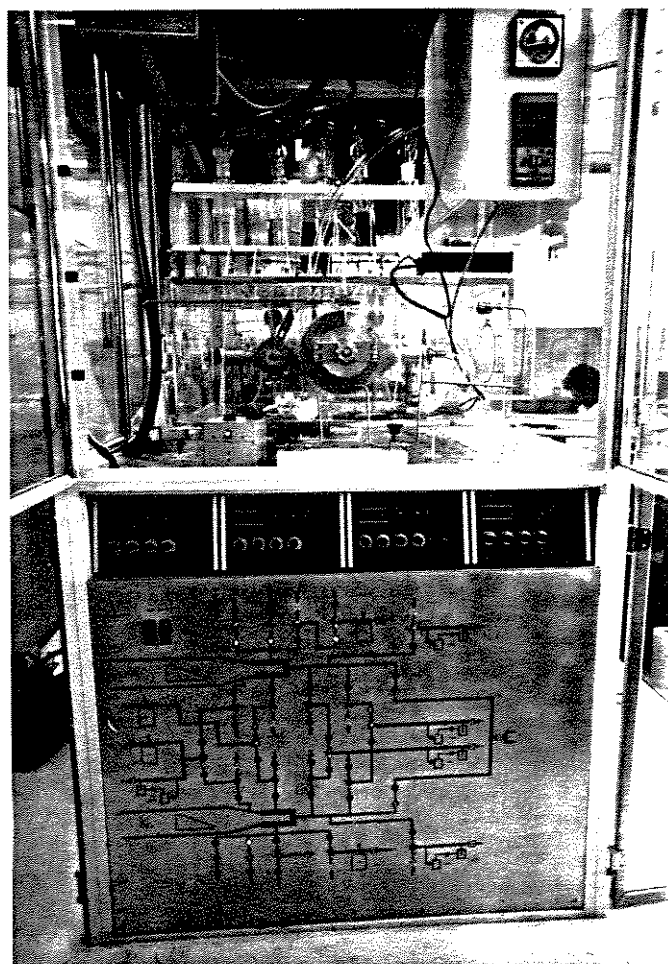
Todos os componentes acima descritos tiveram processo de limpeza à base de solventes (tricloro, acetona e álcool 5 a 15 min.), à base de ácidos (HNO_3 : HF : H_2O , 4:1:5, 5 a 15 min.), água deionizada (DI, 30 min) e fluxo de nitrogênio seco (N_2 , 10 min). Após este processo, faz-se teste de vácuo para verificar a estanqueidade do componente.

A canalização do sistema foi projetada de maneira que todos os gases tóxicos e/ou pirofóricos parem de fluir no caso de falta de energia elétrica, utilizando válvulas normalmente fechadas.

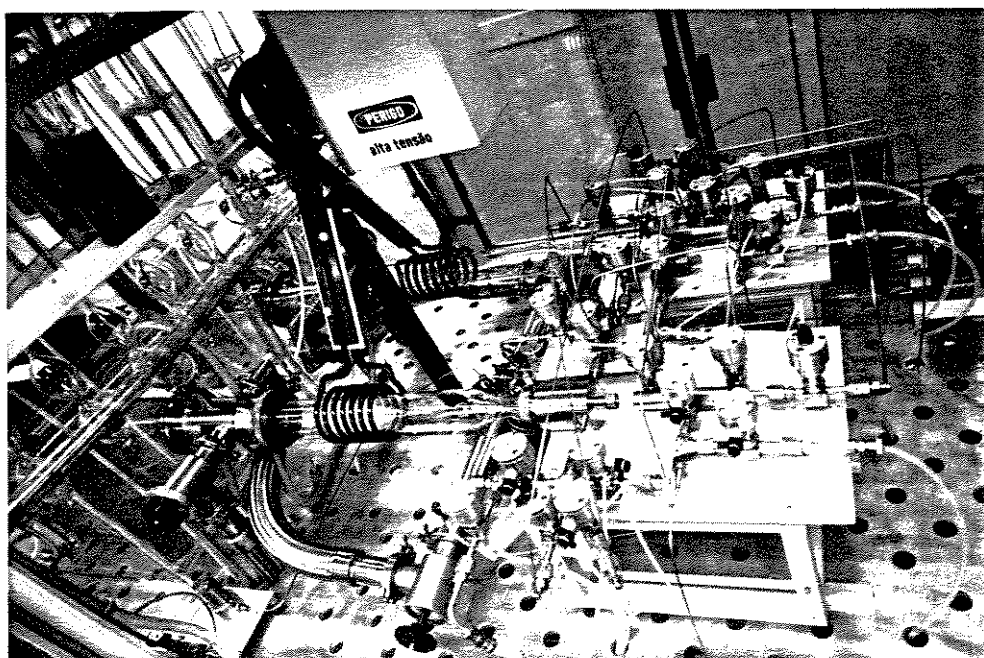
Para o controle e operação do sistema projetamos um painel de comando de fácil reconhecimento (Fig.II-3) e um painel de controle de válvulas manuais (para testes de vácuo e/ou abertura do sistema). A Fig.II-3 também apresenta fotografias de parte da canalização, reator, etc do sistema construído.



b-



a-



c-

Fig.II-3- Fotografias do sistema MOVPE (CPqD): a) painel de controle elétrico do sistema, b) painel de controle de válvulas, c) parte da canalização e reator de quartzo (o susceptor está aquecido a 900°C).

F) BANHOS TÉRMICOS PARA OS ORGANO-METÁLICOS (OM)

A matéria prima para o crescimento de cristais por MOVPE, que contém elementos da coluna III da tabela periódica, são compostos contendo um metal, ligado a radicais orgânicos (ligações covalentes), como $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, etc.

Estes compostos OM são levados à região de crescimento pelo hidrogênio, como gas de arraste, que borbulha nos cilindros que os contém. Com isto, a quantidade de OM arrastado depende da pressão de vapor deste e do fluxo borbulhador de H_2 (II-2).

As pressões de vapores dos OM são controladas por banhos térmicos que apresentam variações de temperatura menores que $0,1^\circ\text{C}$. Os fluxos dos OM (F_{OM}) são calculados (eq. II-1), considerando que o coeficiente de arraste destes seja unitário:

$$F_{\text{OM}} = (F_{\text{H}_2} \cdot PV_{\text{OM}}) / PC \quad \text{eq. II-1}$$

onde F_{H_2} é o fluxo de hidrogênio que borbulha no cilindro, PV_{OM} é a pressão de vapor do OM considerado. PC é a pressão na canalização (760 torr). A Tabela II-1 apresenta alguns valores normalmente utilizados nos crescimentos de cristais no sistema CPqD.

Os banhos térmicos (Haake) que instalamos tem os seguintes intervalos de temperaturas para utilização:

- DEZn : -10 a -30
- TMGa : -15 a -10
- TMA1 : 18 a 35
- TMIn : 10 a 40
- TEGa : -10 a 20°C ;

estes intervalos de temperatura compreendem aqueles que normalmente utilizamos, em que o OM é líquido (TMGa, TEGa, TMA1 e DEZn) e sólido (TMIn).

Tabela II-1 Parâmetros usuais relacionados aos gases que fluem para a região de crescimento no sistema MOVPE (CPqD). Temperatura de crescimento: 600 a 700° C para GaAs, InP e GaInAs; 650 a 800° C para GaAlAs. TA = temperatura ambiente. N₂ é o gás diluidor da linha "bypass". HCl é o gás utilizado para ataque químico do suscepter e das paredes do reator a 950° C.

SÍMBOLO	FÓRMULA	TEMPERATURA DO BANHO OM (°C)	PRESSÃO DE VAPOR (mm Hg) OU DO CILINDRO A TEMP. DE UTILIZAÇÃO	FLUXO BORBUZADOR (H ₂ em cm ³ /min) OU HIDRETO	OM ou HIDRETO ARRASTADO (cm ³ /min)	PRESSÃO PARCIAL NA REGIÃO DE CRESCIMENTO (mmHg)	FLUXO MÁXIMO DO FLUXÔMETRO (cm ³ /min)	GÁS DILUIDOR (cm ³ /min)
TMGa	Ga(CH ₃) ₃	-13	25,0	5 a 10	19,7 x 10 ⁻² a 39,4 x 10 ⁻²	29,2 x 10 ⁻³ a 59,8 x 10 ⁻³	10	100
TMAI	Al(CH ₃) ₃	24	11,0	2 a 9	3,5 x 10 ⁻² a 15,9 x 10 ⁻²	5,3 x 10 ⁻³ a 24,1 x 10 ⁻³	50	100 a 200
TMIn	In(CH ₃) ₃	18	1,5	100 a 300	18,4 x 10 ⁻² a 55,2 x 10 ⁻²	27,9 x 10 ⁻³ a 83,9 x 10 ⁻³	500	-
DEZn	Zn(C ₂ H ₅) ₃	-20	1,3	2 a 5	3,4 x 10 ⁻³ a 8,5 x 10 ⁻³	5,1 x 10 ⁻⁴ a 12,9 x 10 ⁻⁴	10	-
PH ₃	PH ₃	T.A.	Pura: 2,3 x 10 ⁻⁴	20 a 30	20,0 a 30,0	3,0 a 4,5	50	-
AsH ₃	AsH ₃	T.A.	Pura: 1,0 x 10 ⁻⁴	20 a 30	20,0 a 30,0	3,0 a 4,5	50	-
SiH ₄	SiH ₄	T.A.	100ppm de diluição 1,0 x 10 ⁻⁵	5 a 20	5,0 x 10 ⁻⁴ a 2,0 x 10 ⁻³	7,6 x 10 ⁻⁵ a 30,4 x 10 ⁻⁵	50	-
HCl	HCl	T.A.	1,0 x 10 ⁻⁵ 10% diluído em H ₂	500	50,0	7,6	5.000	-
H ₂	H ₂	T.A.	Pressão da linha	5.000	5000,0	760	5.000	-
N ₂	N ₂	T.A.	Pressão da linha	1.000 a 2.000	1000,0 a 2000,0	Diluidor da exaustão	5.000	-

Os hidretos PH_3 , AsH_3 , SiH_4 e HCl são utilizados à temperatura ambiente (21°C) e são arrastados para a região de crescimento pela diferença de pressão existente entre os cilindros e o reator. Portanto, não utilizamos banhos térmicos para os hidretos.

Os banhos térmicos que estão a temperaturas abaixo de zero grau centígrado apresentam problemas de condensação de umidade, mesmo com a atmosfera do laboratório controlada. Este problema é parcialmente contornado colocando-se os banhos envoltos em bolsas plásticas de nitrogênio. Os líquidos utilizados para os banhos térmicos podem ser: água, álcool etílico ou etileno-glicol, dependendo da temperatura desejada.

g) GASES

Descreveremos neste item informações sobre: procedência, toxicidade, cuidados a serem tomados, pureza, fluxo utilizado e finalidade dos gases que utilizamos.

H_2 - O hidrogênio é utilizado como gás de arraste de todos os outros gases e compostos utilizados em crescimento MOVPE. O arraste pode ser tanto dentro da canalização como dentro do reator em quartzo. Outros gases como He , N_2 , Ar , etc podem ser utilizados como gás de arraste, mas estes não atingem o grau de pureza que se consegue com H_2 .

O H_2 é fornecido pela Unicamp na qualidade "alta pureza" e repurificado em nosso próprio sistema, através de filtragem com célula de paládio (Matheson, 24 l/min, pressão 250psi). O fluxo utilizado durante os crescimentos é de 5 a 10 l/min (Tabela II-1).

Em repouso o sistema (reator e canalização) é varrido por fluxo de 1 l/min de H_2 para impedir a auto contaminação e a entrada de contra-fluxo de gás atmosférico pela saída de exaustão do reator. A auto contaminação ocorre com a desgaseificação

natural de qualquer material. Neste caso, os sub-produtos desprendidos das paredes internas da canalização são arrastados pelo H_2 .

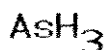
A filtração do H_2 pela célula de paládio deveria, em princípio, produzir um gás sem contaminação (somente moléculas pequenas podem passar através dos espaços interatômicos do paládio). Na prática, observa-se a existência de H_2O (< 1 ppm) e O_2 ($\sim$ ppb). Esta contaminação pode ser oriunda da reação do H_2 com as paredes da canalização e/ou da auto-desgaseificação desta. Outros contaminantes como Cr, C, Si, etc, que são encontrados nas camadas crescidas, podem ter origem na canalização ou reator em quartzo, não havendo estudos conclusivos a este respeito (II-3).

O H_2 não é tóxico quando respirado misturado ao ar em certas proporções. Há entretanto o perigo de asfixia quando, por exemplo, houver fuga em ambiente sem ventilação. O perigo maior do H_2 , que existe frequentemente, é o de explosão, quando em contato com O_2 e uma fonte de ignição.

N_2 .- O nitrogênio é um gás inerte muito utilizado na indústria microeletrônica. Sua abundância e preço justificam esta escolha. Nós o utilizamos de fontes líquidas fornecidas pela indústria nacional. Segundo os fabricantes, as impurezas residuais são: H_2O (< 1 ppm), O_2 (< 1 ppm), CO, CO_2 e outros radicais carbônicos (~ 1 ppm). Como não existem purificadores eficientes para retirar estas impurezas residuais, nós preferimos não injetar N_2 na canalização, a menos que seja necessário.

A utilização do N_2 se restringe a: purga do sistema antes e após abertura para reparos, purga e diluição da linha de exaustão, "bypass", atmosfera inerte da caixa de luvas e gás de acionamento das válvulas pneumáticas, etc. O fluxo total utilizado normalmente, deste gás, é 3 l/min (Tab. II-1).

Embora este gás não seja tóxico, é bastante perigoso pois pode provocar asfixia, principalmente quando utilizado em ambientes fechados e a exaustão apresentar falhas.



e

PH_3 - Arsina e fosfina são gases tóxicos e são armazenados sob alta pressão em cilindros apropriados. A toxicidade destes dois gases é tão alta que poucos ppm de inalação por minuto são considerados letais (II-4). Há muita controvérsia a respeito dos limiares letais e poucos acidentes ocorreram durante as duas décadas de desenvolvimento da técnica MOVPE.

Os livros especializados informam que estes gases exalam odores de peixe em deterioração ou de alho. Nossa experiência tem mostrado que estes gases exalam estes e outros odores após reações com o ar, transformando-se talvez em peróxidos a base de P ou As - também nocivos à saúde. Já presenciamos acidentes em que havia ~200 ppm de PH_3 no ar sem conseguirmos detectar odores.

Estes gases são atualmente fornecidos pela Air Liquide (França), em cilindros de alumínio, os quais apresentam menor risco de contaminação por reações indesejáveis com as paredes dos mesmos. A água e o zinco são contaminantes naturais destes gases (pelo processo de fabricação e estocagem).

Estes gases podem ser adquiridos na forma líquida (pura) com a vantagem da diminuição dos riscos por apresentarem menor pressão que quando diluídos em H_2 . A pressão de vapor destes líquidos é de 7 a 10 vezes menor, se comparados aos produtos diluídos. AsH_3 pura tem pressão de vapor ~200 psi e a PH_3 ~300 psi à temperatura ambiente. A razão da maior segurança reside no fato de termos um gás tóxico a menor pressão, embora possamos tê-lo em maior quantidade.

Outra razão importante para utilizá-los puros (sem diluição) advém do fato de estarmos contaminando em menor grau o crescimento se enviarmos menor volume, no caso do gás apresentar contaminação residual.

PH_3 e AsH_3 são gases que fornecem os elementos da coluna V da tabela periódica, para o crescimento de ligas

binárias, ternárias e quaternárias (GaAs, InP, GaInAs, GaInAsP, etc.). Durante o crescimento é usual manter a atmosfera (dentro do reator) rica em AsH_3 ou PH_3 (Tab. II-1). Isto porque As e P são os participantes mais voláteis nas condições usuais de crescimento.

SiH_4 - A silana é o gás dopante mais utilizado em MOVPE, para obtenção de camadas tipo-n (doador), apesar da característica anfótera do Si. Este ocupa preferencialmente os sítios dos elementos da coluna III da tabela periódica, nas condições usuais de crescimento. A silana é uma molécula não polar e isto faz com que ela seja apropriada para dopagens abruptas em MOVPE (não apresenta efeito memória e suas moléculas não aderem às paredes do reator).

Um dos primeiros dopantes tipo -n para MOVPE foi H_2Se , a qual é uma molécula polar e apresenta toxicidade muito maior que a arsina e a fosfina.

Atualmente, a técnica MOVPE apresenta a tendência de utilizar a disilana (Si_2H_6) como gás dopante tipo-n. A disilana é não polar e apresenta menor dependência da dopagem com a temperatura, como ocorre para a silana (II-5).

Utilizamos a silana diluída em H_2 a 53 ppm, o que nos permite obter dopagens entre $1,0 \times 10^{16}$ a $5,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, nas camadas crescidas. Os fluxos usuais e pressões parciais, para as dopagens tipo-n, estão indicados na Tabela II-1. A pressão do cilindro de silana é igual à pressão do hidrogênio que a dilui.

A silana não apresenta graves problemas de toxicidade. Ela se pirolisa espontaneamente à concentração de 5% no ar e não nos oferece perigo, devido a grande diluição utilizada.

OM - Os organometálicos são altamente pirofóricos quando em contato com o ar. Seus efeitos ou os efeitos dos produtos da sua combustão sobre o ser humano são desconhecidos. Recomenda-se muita cautela com o odor que, em geral, causa náuseas instantaneamente quando inalado.

A procedência dos OM que utilizamos é da Alfa Ventron

(USA) e encontram-se atualmente compostos bastante puros, permitindo a obtenção de camadas binárias com dopagens residuais tipo-n $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. As impurezas residuais dos OM são: Si, Al, Zn, etc e são encontrados em concentrações da ordem de 1 ppm, segundo o fabricante.

Na Tabela II-1 apresentamos os fluxos usuais para os OM. O DEZn é utilizado como dopante tipo-p. Os demais OM da Tabela II-1 fazem parte do grupo que contém elementos da coluna III da tabela periódica, para a formação dos compostos III-V.

Outros OM também são utilizados como fontes de Ga, Al, In, Zn, As, P, Te, etc. Por exemplo TEGa ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$), TEAl, TEIn, etc. Alguns autores afirmam que a utilização de OM com radicais etil fazem diminuir a contaminação da camada pelo carbono. A razão disto seria a ligação covalente C-C que é mais difícil de ser rompida que a ligação C-H (II-6).

H) SISTEMA DE SEGURANÇA E DETECÇÃO DE FUGAS

O sistema de segurança é composto de uma parte preventiva, já descrita em A), e outra parte de detecção e ação que envolve os gases tóxicos e outros gases como H_2 , detecção de fumaça, etc.

Possuimos dois detetores de gases tóxicos : Matheson, com sensibilidade a nível de ppm e MDA, com sensibilidade a nível de ppb. Estes dois detetores baseiam-se no princípio de detecção óptica, com uma fita branca impregnada de compostos contendo mercúrio que reage com o gás a ser detetado. O sistema MDA possui memória e é controlado por uma programa que registra os eventos à medida que ocorrem.

No interior e exterior da sala do sistema MOVPE existem máscaras autonomas de oxigênio para fugas ou socorro a acidentes ou acidentados.

Temos também um lavador de rosto e um chuveiro para socorrer acidentados com produtos químicos como ácidos. Extintores

de incêndios de diversos tipos também são colocados dentro e fora da sala do sistema MOVPE.

D) SISTEMA ELÉTRICO E PAINEL DE OPERAÇÃO

O sistema MOVPE é alimentado eletricamente em 110 e 220 volts (AC) e 12 e 24 volts (DC). Contamos também com um gerador de emergência (essencial) para o caso de falta de energia elétrica. Alguns aparelhos necessitam trabalhar sem interrupção: purificador de H_2 , exaustão, alarmes e detetores de gases tóxicos, detetores de H_2O e O_2 , etc.

As entradas de gases no reator são controladas por válvulas pneumáticas ou eletroválvulas, que cortam o fluxo dos gases perigosos em caso de acionamento de uma chave geral.

O painel do sistema MOVPE foi projetado de maneira a facilitar a visualização da operação de crescimento (Fig. II-3). O gás escolhido é injetado dentro do reator, com o acionamento de um interruptor, que fica na linha de entrada, como esquematizado na figura do painel. Estes interruptores poderiam ser acionados por um computador, sendo este um próximo passo para aprimoramento e modernização do sistema.

J) SISTEMA DE LIMPEZA DOS GASES EXPELIDOS (POLUIÇÃO)

A poluição também representou fator de segurança para o projeto, construção e operação do sistema MOVPE. Os gases expelidos pelo sistema são tratados, diluídos e jogados na atmosfera a 12 metros de altura do solo.

O tratamento compõe-se de uma série de filtros mecânicos, filtro químico, lavagem com água e diluição com ar da exaustão ($\sim 20 \text{ m}^3/\text{min.}$) (Fig. II-4). O fluxo máximo de gás tóxico, utilizado durante o crescimento é de 50 ccm. Se considerarmos que este gás não é pirolizado, teremos uma concentração de 2 ppm sendo expelida na atmosfera. O sistema lavador apresentado na

Fig.II-4 diminui o nível de poluição a nível de ppb. Estes níveis são aceitáveis, segundo normas internacionais.

Embora o sistema que acabamos de descrever seja adaptável a crescimentos de 760 torr até baixas pressões (> 20 torr), este foi essencialmente utilizado em crescimentos à pressão atmosférica. Existem várias razões para isto: nossa maior experiência a 760 torr, maior facilidade (não necessitamos trabalhar com bomba de vácuo) e a literatura demonstra que os melhores materiais ("bulk") semicondutores foram obtidos à pressão atmosférica (Tabela I-1).

Por outro lado, usualmente, sistemas que operam à pressão atmosférica apresentam maiores problemas de transições entre as heteroestruturas. Isto significa que é mais difícil a obtenção de interfaces abruptas à pressão atmosférica pois as mudanças da fase gasosa são mais lentas neste caso. Voltaremos a este assunto no parágrafo II-3 para explicar como o problema pode ser contornado.

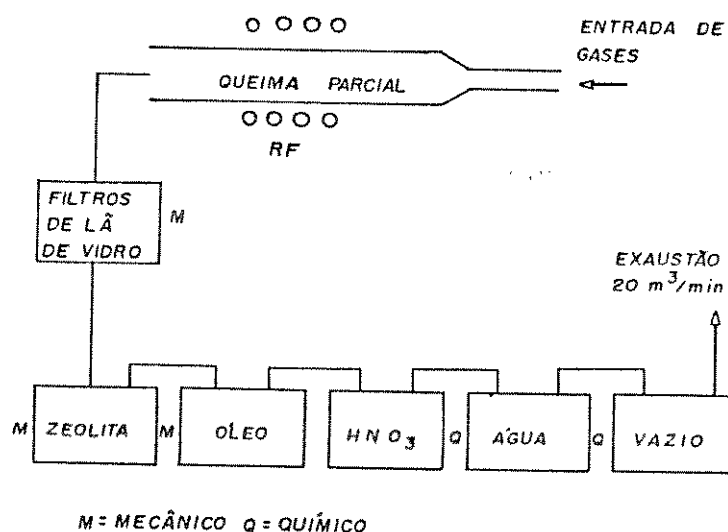


Fig.II-4- Conjunto de limpeza dos gases expelidos no sistema MOVPE. Os quadros representam borbulhadores em pirex.

II-2 MODIFICAÇÕES NO SISTEMA MOVPE/CPoD

O sistema MOVPE descrito no parágrafo II-1, apesar de ter proporcionado bons resultados, foi modificado parcialmente para que pudéssemos obter interfaces mais abruptas entre as camadas e homogeneidade na composição e espessura. As modificações foram:

A) DILUIÇÃO NAS LINHAS DE TMG E TMAI

Os fluxos borbulhadores usuais, apresentados na Tabela II-1 para TMG e TMAI, acarretam baixa velocidade do gás na canalização e nas válvulas de troca de direção (dentro / fora do reator). Foi adicionado um fluxo extra de 100 ccm de H_2 para que a velocidade do gás na canalização aumentasse de um fator de dez.

B) "MANIFOLD"

O sistema de entrada de gases no reator também foi substituído por dois outros "manifolds" mais rápidos e que apresentam menor volume morto. Um "manifold" é utilizado para os hidretos e o outro para os OM, para evitar que haja mistura entre estes dois tipos de nutrientes dentro da canalização. O manifold atual é da Thomas Swan (UK) (Fig.V-2, Capítulo V).

C) GEOMETRIA DO REATOR

A geometria do reator (Fig.II-2) foi modificada para aumentar a velocidade da mistura gasosa (Fig.V-2) na região de crescimento. Isto fez com que a troca de misturas de gases seja feita mais rapidamente. Com a geometria antiga, além de volumes mortos indesejáveis, a velocidade do gás sobre o substrato era 5 cm/seg. Na nova configuração podemos obter velocidades de 30 a 60 cm/seg, conforme o fluxo de gas portador (H_2) injetado.

D) RESFRIAMENTO DO REATOR

As paredes dos reatores de crescimento são normalmente envoltas pelo ar ambiente. Mas isto não significa que estas paredes não possam alcançar altas temperaturas (400 a 500° C), conforme o tipo e a temperatura de crescimento. Isto faz com que a própria parede do reator seja catalizadora de depósitos. Quanto mais aquecida maior a deposição, o que a torna mais absorvedora de calor proveniente do susceptor. Este processo faz com que as condições de crescimento sejam diferentes no início (paredes limpas) e no final (paredes cobertas) do crescimento.

Para minimizar este problema, varremos a parede do reator com fluxo de ar atmosférico. O resultado desta modificação pode ser observado na diminuição do depósito nas paredes do reator.

As modificações descritas neste parágrafo nos permitiram obter bons materiais e boas interfaces que serão descritas no próximo capítulo.

II-3 SISTEMA MOVPE NRC (BAIXA PRESSÃO)

Neste parágrafo descreveremos os pontos mais importantes do sistema MOVPE de cujo aprimoramento participamos nos laboratórios do NRC (National Research Council of Canada) (II-7). Este sistema foi projetado para trabalhar entre 760 e 20 torr, simplesmente controlando uma válvula tipo borboleta que fica entre a bomba de vácuo e o reator de quartzo.

A Fig.II-5 apresenta o esquema geral do sistema MOVPE. Além da baixa pressão, os pontos principais a serem destacados com relação ao sistema que já descrevemos são:

a) Forno de aquecimento por infra-vermelho. Este apresenta vantagens e desvantagens com relação ao aquecimento por RF. A vantagem está na maior eficiência de quebra das moléculas de arsina e fosfina (inclusive por fotólise). A desvantagem é que aquece mais a fase gasosa o que provoca uma decomposição mais

fácil das moléculas que se pirolisam e se depositam antes da região desejada (ex. TMI (II-1)).

b). Sistema de entrada de gases ("manifold") com volumes internos mortos minimizados e chaveamento entre gases rapidíssimo. Estes detalhes fazem com que tenhamos interfaces mais abruptas.

Maiores detalhes do sistema NRC podem ser encontrados nas referências incluídas em (II-7). Os parâmetros usuais de crescimento para o sistema NRC estão apresentados na Tabela II-2.

Com relação à desvantagem descrita em A), esta pode ser parcialmente solucionada com o resfriamento do reator, por um fluxo de ar varrendo a superfície externa deste. Este resfriamento faz com que diminua o depósito sobre as paredes. Os resultados de materiais básicos (GaAs e GaInAs) obtidos com este sistema serão descritos nos próximos capítulos.

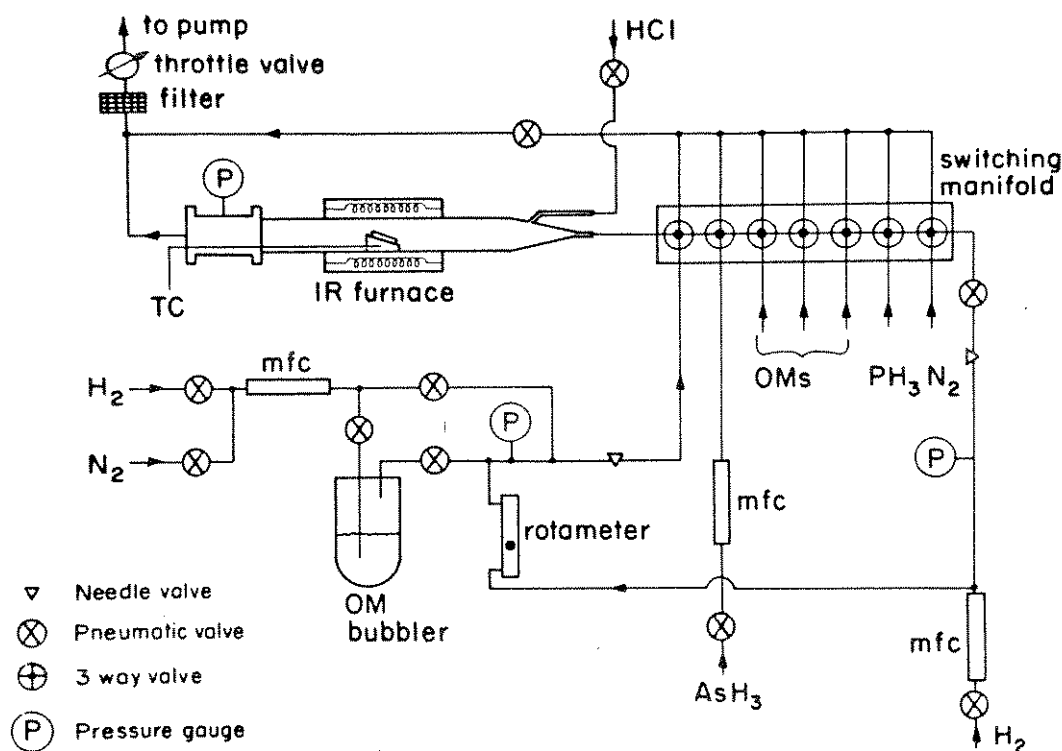


Fig.II-5- Esquema do reator MOVPE, baixa pressão, utilizado no NRC. mfc = "mass flow controller" (II-7).

SÍMBOLO	FÓRMULA	TEMPERATURA DO BANHO TÉRMICO (°C)	PRESSÃO DE VAPOR (mm Hg)	FLUXO BORBULHADOR OU FLUXO ENVIADO (H ₂ em cm ³ /min)	QM ou HIDRETO ARRASTADO (cm ³ /min)	PRESSÃO PARCIAL NA REGIÃO DE CRESCIMENTO (mmHg)	FLUXO MÁXIMO DO FLUXÔMETRO DE MASSA (cm ³ /min)	GÁS DILUIDOR
TMG	Ga(CH ₃) ₃	-12	35,1	5 a 10	0,26 a 0,52	4,2 x 10 ⁻³ a 8,4 x 10 ⁻³	50	-
TMI	In(CH ₃) ₃	+35	7,0	2 a 8	0,018 a 0,073	2,8 x 10 ⁻⁴ a 11,5 x 10 ⁻⁴	100	-
AsH ₃	AsH ₃	T.A.	1,0 x 10 ⁵	50 a 200	5 a 20	8 x 10 ⁻² a 32 x 10 ⁻²	500	10,5% de AsH ₃ em H ₂
HCl	HCl	T.A.	1,0 x 10 ⁵	5 a 25	0,5 a 2,5	8 x 10 ⁻³ a 40 x 10 ⁻³	100	10% de HCl em H ₂
H ₂	H ₂	T.A.	Pressão da linha	2.500	-	40	5.000	-

II-4 BAIXA PRESSÃO VERSUS PRESSÃO ATMOSFÉRICA

A questão que concerne a escolha entre baixa pressão e pressão atmosférica para MOVPE apresenta muita controvérsia na comunidade científica. Acreditamos que, hoje em dia, a escolha deve ser baseada mais na prática do pesquisador do que nas vantagens sobre qual deve ser a melhor pressão de crescimento.

A pressão parcial de dopantes residuais e a auto-dopagem deveriam ser menores nos crescimentos a baixa pressão (II-8). Deveríamos então esperar que materiais mais puros pudessem ser obtidos neste caso. Mas isto não tem sido o usual. Tem sido reportado na literatura que os melhores materiais básicos (GaAs, InP, GaAlAs, GaInAs, etc), em termos de qualidades eletro/ópticas, foram obtidos a pressão atmosférica (I-6).

Uma das principais características do crescimento a baixa pressão é a alta velocidade do gás sobre o susceptor (> 100 cm/seg). Isto faz com que a troca da fase gasosa seja rápida na construção de heteroestruturas. Esta alta velocidade faz com que a fase gasosa seja mais fria na região do susceptor. Isto é altamente benéfico para o caso de compostos que se pirolisam mais facilmente em presença de calor (caso do TMin). A este respeito, demonstramos que, para o caso de crescimentos contendo TMin, dependendo do estado de aquecimento da fase gasosa, o depósito sobre o susceptor ocorre como frentes de crescimento bem definidas de InP (II-9).

A Fig. II-6 exemplifica o que dissemos para o caso de crescimento contendo compostos a base de In. Esta quebra prematura do TMin faz com que, na camada crescida, a concentração de In diminua no sentido do fluxo gasoso.

Uma alternativa ao uso de baixa pressão é utilizar a simplicidade do crescimento a pressão atmosférica e a utilização de grande fluxo do gás vetor (H_2). A minimização da área transversal do reator (diminuindo volume) e resfriamento das

paredes do reator, para evitar depósitos, também são alternativas para obtenção de camadas abruptas e homogêneas. Com estas alternativas a velocidade do gas sobre o suscepter deve ser > 50 cm/seg, apresentando as vantagens da baixa pressão e pressão atmosférica juntas.

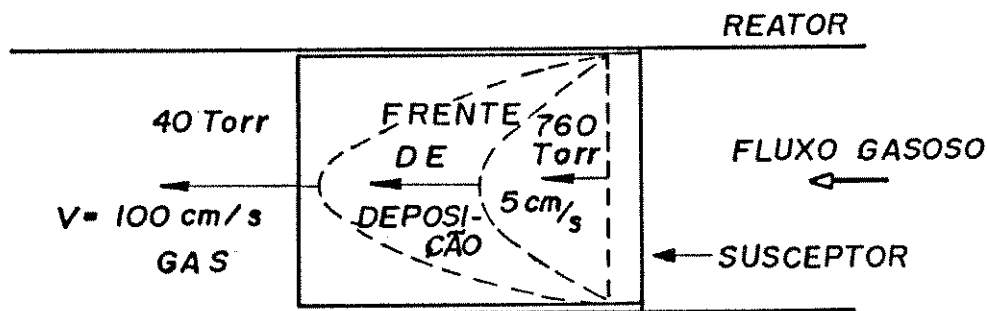


Fig. II-6- Posição da frente de depósito de DMs mais frágeis sobre o suscepter, dependendo da velocidade do gás (ou da pressão) dentro do reator.

Os resultados dos crescimentos de camadas espessas (> 1 μm) e finas (~ 100 $\text{\AA}$), obtidos com os dois sistemas aqui apresentados, serão descritos nos próximos capítulos.

CONCLUSÃO II

Apresentamos neste capítulo os principais detalhes do sistema MOVPE, descrevendo as suas partes e suas importâncias, descrevendo os gases e suas peculiaridades e o funcionamento geral do sistema. Apresentamos uma discussão sobre a pressão de operação do sistema e os principais aspectos na obtenção de camadas homogêneas e com interfaces abruptas.

Creemos serem muito importantes estas informações como experiências adquiridas e registradas para aqueles que delas desejarem participar.

REFERÊNCIAS CAP. II:

- II-1- M. Sacilotti, A. Mircea e R. Azoulay, JCG, 63, 111, 1983.
- A. Roth, M. Sacilotti, R. Masut, A. Machado, P. D'Arcy, JAP, 60, 2003, 1986.
- N. Putz e P. Balk, JCG, 68, 194, 1984.
- II-2- C. Barreto, M. Carvalho, K. Ito e L. Fraas, Revista de Física Aplicada e Instrumentação, 2, 307, 1987.
- ALFA Cathalogue: Organometallics - Literature and Products Review, 1986.
- I. Maia, Crescimento Epitaxial de GaAs pela Técnica MOVPE, Tese de Mestrado, I. Q. - Unicamp, 1988.
- II-3- ICMOVPE, JCG, 55, 1981 e 68, 1984.
- II-4- E. Johnson e J. Curless, JCG, 68, 497, 1984.
- K. Hess e R. Riccio, JCG, 77, 95, 1986.
- II-5- T. Kuech, E. Veuhoff e B. Meyerson, JCG, 68, 148, 1984.
- II-6- P. Norris e G. Lambert, JCG, 68, 437, 1984.
- II-7- A. Roth, M. Sacilotti, R. Masut, A. Machado e P. D'Arcy, JAP, 60, 2003, 1986; CJP, 65, 909, 1987; JCG, 77, 571, 1986.
- II-8- J. Duchemin, Journal de Physique, C5, 87, 1982.
- J. Duchemin, F. Koelsch e D. Huyghe, JCG, 45, 181, 1978.
- II-9- M. Sacilotti, A. Mircea, R. Azoulay e L. Dugrand, JEM, 13, 603, 1984.
- M. Koppitz e A. Mircea, JCG, 68, 136, 1984.

Capítulo III

ALGUNS RESULTADOS OBTIDOS EM CRESCIMENTOS DE CAMADAS ESPESSAS ($> 1 \mu m$).

Descreveremos neste item alguns dos resultados mais significativos obtidos no crescimento de ligas binárias e ternárias, nos sistemas descritos anteriormente. Esta descrição será breve visto que são comuns aos sistemas MOVPE convencionais.

A técnica MOVPE, aqui descrita, apresenta os seguintes comportamentos, com relação a seus parâmetros de crescimento:

III-A TEMPERATURA E VELOCIDADE DE CRESCIMENTO.

A velocidade de crescimento apresenta pouca variação com a temperatura na região de 550° a 750° C (III-1 a 4). Fora desta faixa de temperatura a velocidade de crescimento decresce pela ineficiência da pirólise dos reagentes ($T < 550^{\circ}$ C) ou decresce pela pirólise prematura ou depósito nas paredes do reator antes de chegar ao substrato ($T > 750^{\circ}$ C). Deve ser mencionado também que a taxa de evaporação das espécies é maior a altas temperaturas e que o coeficiente de aderência diminui com o aumento da temperatura. Isto também faz com que a velocidade de crescimento diminua para $T > 750^{\circ}$ C. Nestas afirmações deve-se levar em conta um certo deslocamento da faixa de temperatura de crescimento, conforme a liga crescida ou sistema MOVPE utilizado. Por ex., InAs é suscetível de ser crescida a temperatura mais baixa que AlAs.

III-B VELOCIDADE DE CRESCIMENTO E FLUXOS DE NUTRIENTES.

A velocidade de crescimento aumenta com o aumento do fluxo dos gases que contêm elementos da coluna III (TMGa, TMIIn, TMAI) e independe do fluxo dos gases que contêm elementos da

coluna V (AsH_3 , PH_3), na gama de variação que utilizamos (III-1,2).

Para ligas ternárias (GaAlAs e GaInAs) a composição do elemento da coluna III também aumenta com o aumento do fluxo do organo-metálico correspondente. A Fig.III-1 apresenta o caso para o GaAlAs e a Fig.III-2 para o caso GaInAs , crescidas sobre substratos GaAs . Notar que as curvas apresentadas nestas figuras apresentam tendência de saturação para fluxos borbulhadores (H_2) elevados. Esta saturação provém da ineficiência do gás de arraste em retirar o OM do cilindro que o contém (III-4). As composições destas ligas foram obtidas por meio de FL e/ou RX.

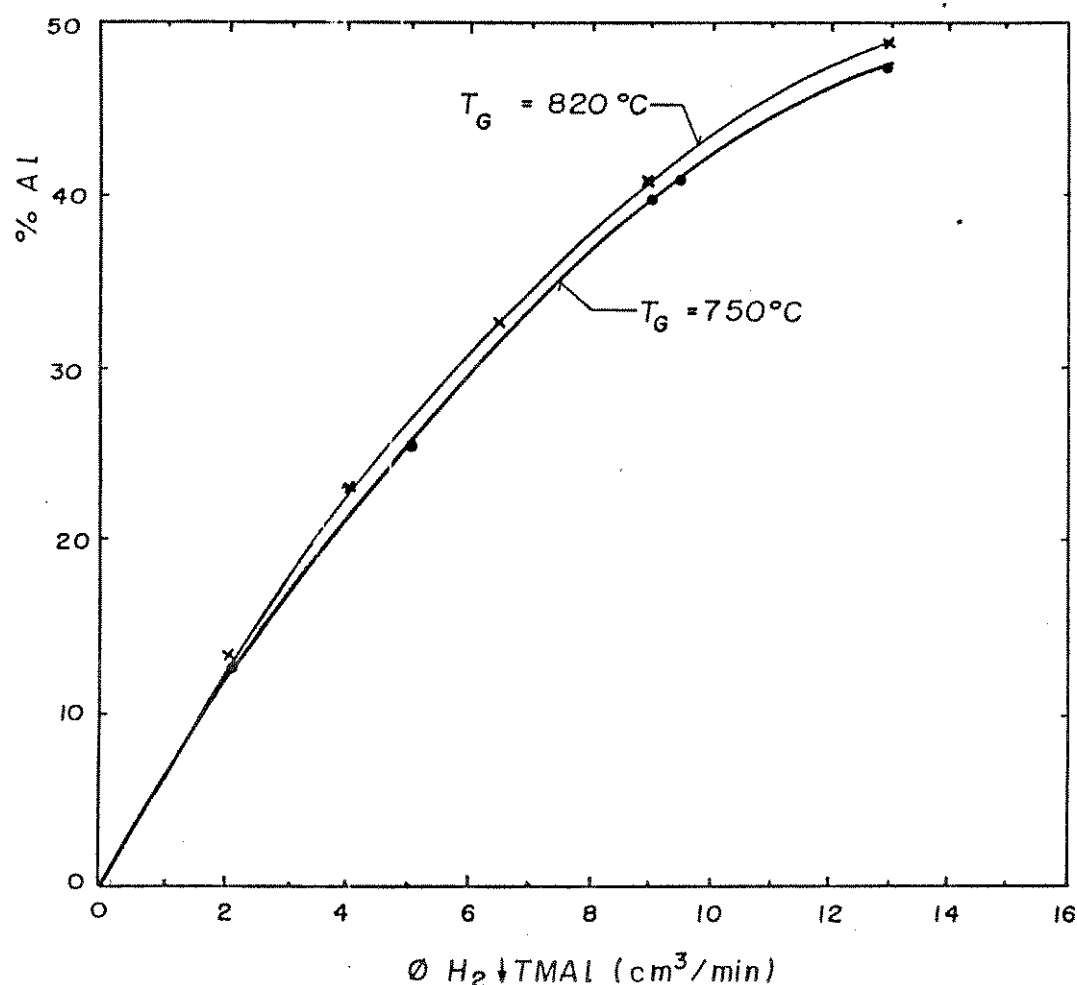


Fig.III-1- Porcentagem de Al na camada de AlGaAs versus fluxo de H_2 ($\phi \text{H}_2 \downarrow$) que borbulha no TMAI. TMG (-13°C) = 10 ccm), TMAI (24°C), $\text{H}_2 = 5 \text{ lm}$, $T_G = 750$ e 820°C . Vide Tab. II-1, capítulo II (CPqD).

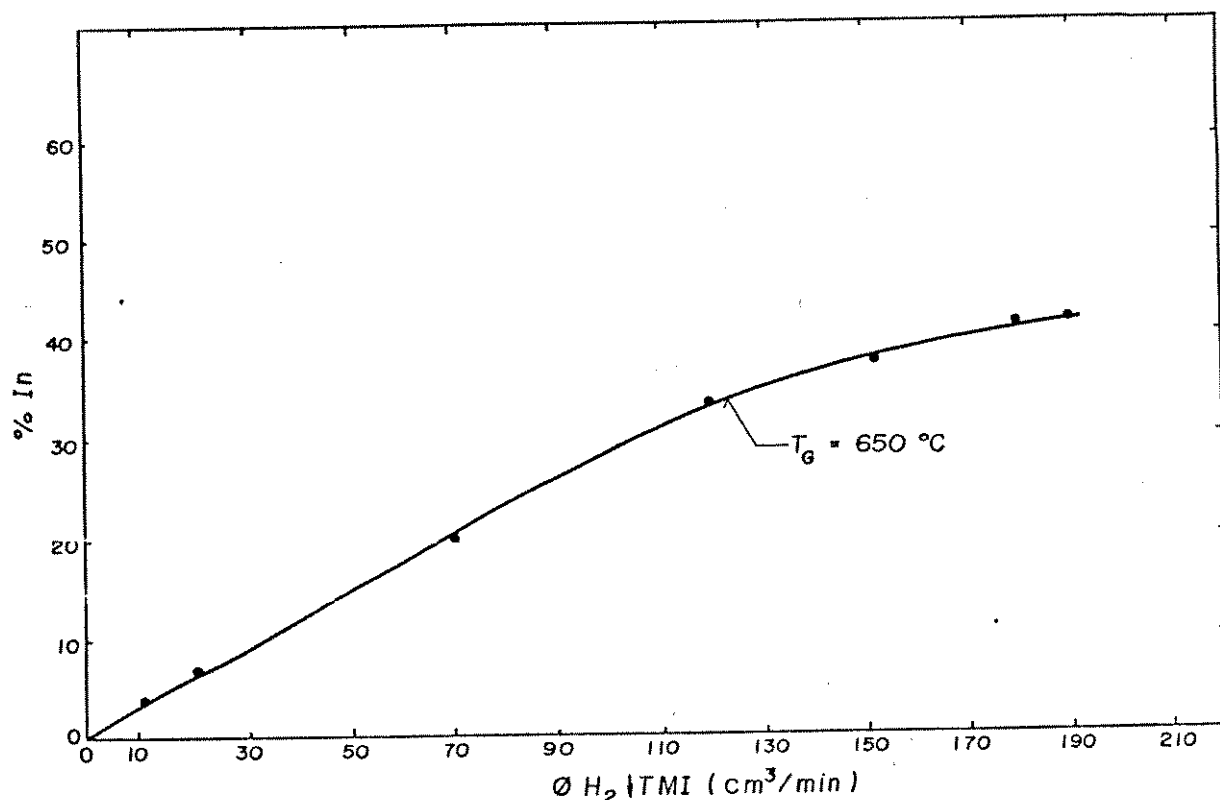


Fig. III-2 Variação da porcentagem de In na liga GaInAs versus fluxo borbulhador de H₂ (Ø H₂ ↓) no TMIn (18° C). TMGa (-13° C) = 10 ccm, H₂ = 5 lm, T_G = 650° C (CPqD).

III-C DOPAGEM RESIDUAL E FLUXO DE HÍDRETOS.

A dopagem residual apresenta dependência com relação ao fluxo de hidreto, para as ligas GaAs, GaInAs e GaAlAs. Há uma variação nas propriedades elétricas conforme a relação dos fluxos dos componentes V/III (III-3).

Para o crescimento de GaAs, por exemplo, para baixas razões de fluxos V/III (pouca arsina) é comum a obtenção de materiais com impurezas residuais tipo-p. A falta de arsina acarreta uma disponibilidade maior de radicais -CH₃ na superfície de crescimento e uma maior contaminação da camada com carbono (III-5). Para altas razões V/III, diminui a contaminação pelo carbono e as impurezas residuais mais habituais em MOVPE incorporam-se ocupando preferencialmente sítios dos elementos III. Este é o caso do Si que provém das fontes e do próprio

sistema de crescimento (III-5).

A passagem de tipo-p para tipo-n se dá como mostra a Fig.III-3, apresentando um vale com baixa dopagem residual. Materiais MOVPE de alta qualidade elétrica (mobilidade elevada e baixa concentração de impurezas) são crescidos na região deste vale. A posição deste vale depende de vários fatores como: procedência das fontes, sistema de crescimento, tipo de aquecimento do suscepter e pressão de crescimento.

Sabemos que, se utilizarmos uma fonte contaminada com certo tipo de dopante, teremos maior contaminação deste com o aumento do fluxo correspondente. Este é o caso da fonte Matheson na Fig.III-3.

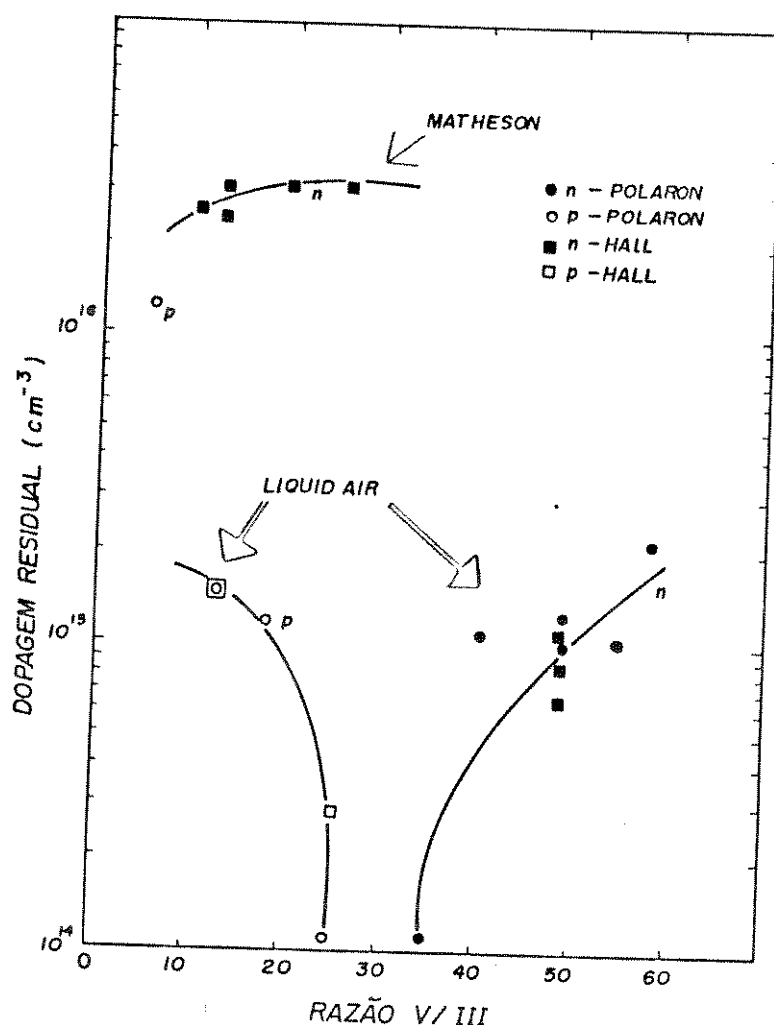


Fig. III-3 Variação da dopagem residual n-p em função da razão AsH_3/TMGa para o crescimento de GaAs a 625°C , 40 Torr. Foram utilizadas duas fontes de arsina (NRC).

Para a liga InP, as características elétricas variam pouco com a razão PH_3/TMin , para o intervalo estudado e as fontes utilizadas (III-4).

III-D PROPRIEDADES ELÉTRICAS DAS LIGAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS.

A qualidade elétrica das ligas crescidas foi verificada utilizando-se medidas de efeito Hall e medidas C-V (capacitância x voltagem) com o sistema Polaron (III-2).

Apresentamos na Tabela III-1 os resultados mais representativos para as ligas crescidas nos dois sistemas acima descritos (NRC e CPqD). Verificamos a baixa dopagem residual e que a mobilidade é razoavelmente alta para estas ligas. Embora estes resultados sejam bons, estas ligas apresentam compensação por impurezas residuais das fontes e do próprio sistema. Esta compensação pode ser observada comparando-se as dopagens residuais e mobilidades das ligas obtidas com fontes repurificadas ("special grade") apresentadas na Tab.I-1 (capítulo I) e nossos resultados na Tab.III-1. As impurezas residuais mais encontradas nos sistemas MOVPE e suas fontes, segundo a literatura, são:

- Carbono (provém de: reações durante o crescimento, fontes e paredes da canalização),
- Silício (fontes, reator de quartzo, canalização),
- Zinco (fontes),
- Enxofre (fontes, canalização), etc (III-2,3,5).

Apresentamos na Fig. III-4 os perfis de dopagem residual (tipo-n) de camadas de GaAs e InP, obtidos pelo método C-V, com o sistema Polaron. Notamos a uniformidade, abrupticidade e baixa concentração residual. Notamos também que não há problemas de segregação de impurezas na interface substrato/camada devido a contaminação durante a estabilização da temperatura para o crescimento. A região de depleção para o InP é menor que para o GaAs, embora deva ser o contrário. Creditamos isso a um erro

inicial de medida.

A incorporação de impurezas residuais aumenta (Si e C) ou diminui (Zn) com o aumento da temperatura de crescimento. Este é o caso do GaAs e AlGaAs, apresentado na Fig.III- $\bar{v}$.

MATERIAL		GaAs			GaInAs			InP			AlGaAs			
SISTEMA	n	μ_{300K}	μ_{77K}	n_{300K}	μ_{300K}	μ_{77K}	%In / SUBST.	n	μ_{300K}	μ_{77K}	n	μ_{300K}	μ_{77K}	% AL
CPqD	2×10^{14}	9070	94780	5×10^{15}	48	-	0,35/GaAs	1×10^{15}	4247	83000	6×10^{15}	1490	5680	0,35
				4×10^{15}	8704	63550	053/InP							
N	2×10^{14}	7400	85000	4×10^{14}	4800	25000	0,03/GaAs	2×10^{16}	2948	13900	-	-	-	-
R				5×10^{14}	3200	21000	0,12/GaAs							
				6×10^{14}	890	12000	0,22/GaAs							
C				2×10^{16}	3295	2745	0,62/InP							
				3×10^{17}	3420	-	0,44/InP							

Tab.III-1 Propriedades elétricas de ligas binárias e ternárias, obtidas nos sistemas MOVPE NRC e CPQD. Estas medidas foram obtidas com C-V ou Hall. A dopagem residual n (cm^{-3}) e a mobilidade μ (cm^2/Vs). Notar que há crescimentos de ligas ternárias descasadas com relação ao substrato (Cap. VI).

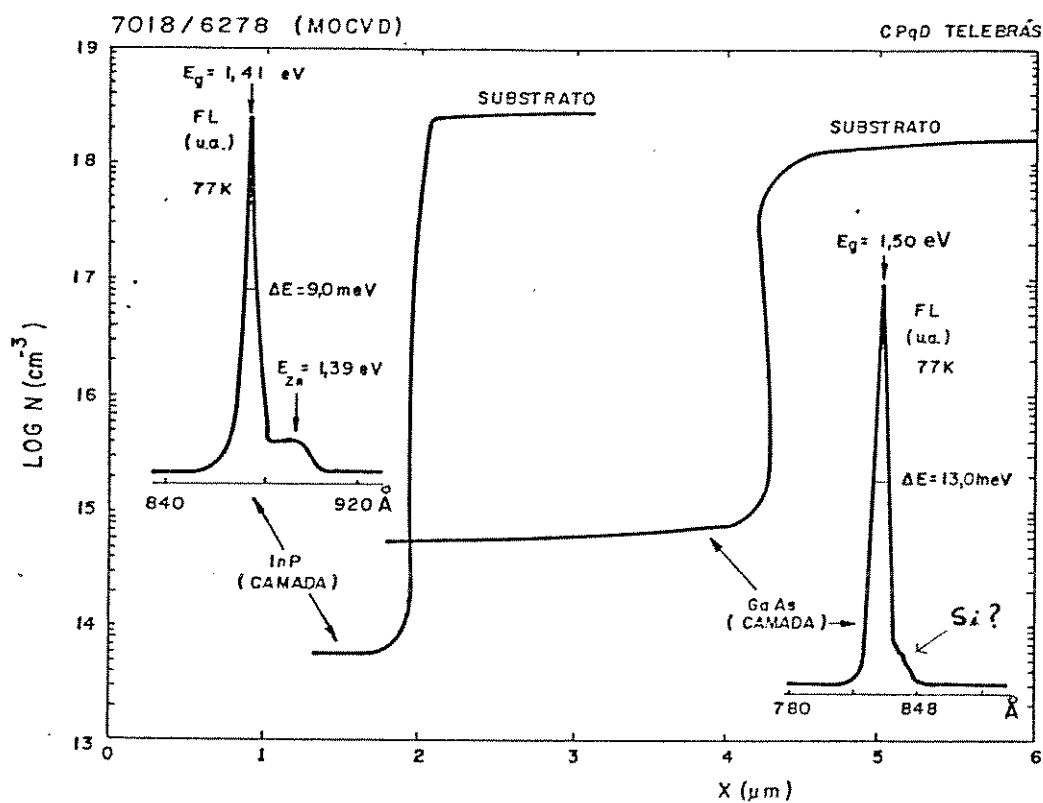


Fig.III-4 Perfis de dopagem de camadas de GaAs e InP, crescidas a 650° C, obtidos pelo método C-V (Polaron). Podemos notar a uniformidade da dopagem residual, abrupticidade da concentração na passagem camada/substrato e baixa dopagem residual. Incluídos estão espectros de FL a 77K, que mostram as regiões de impurezas rasas.

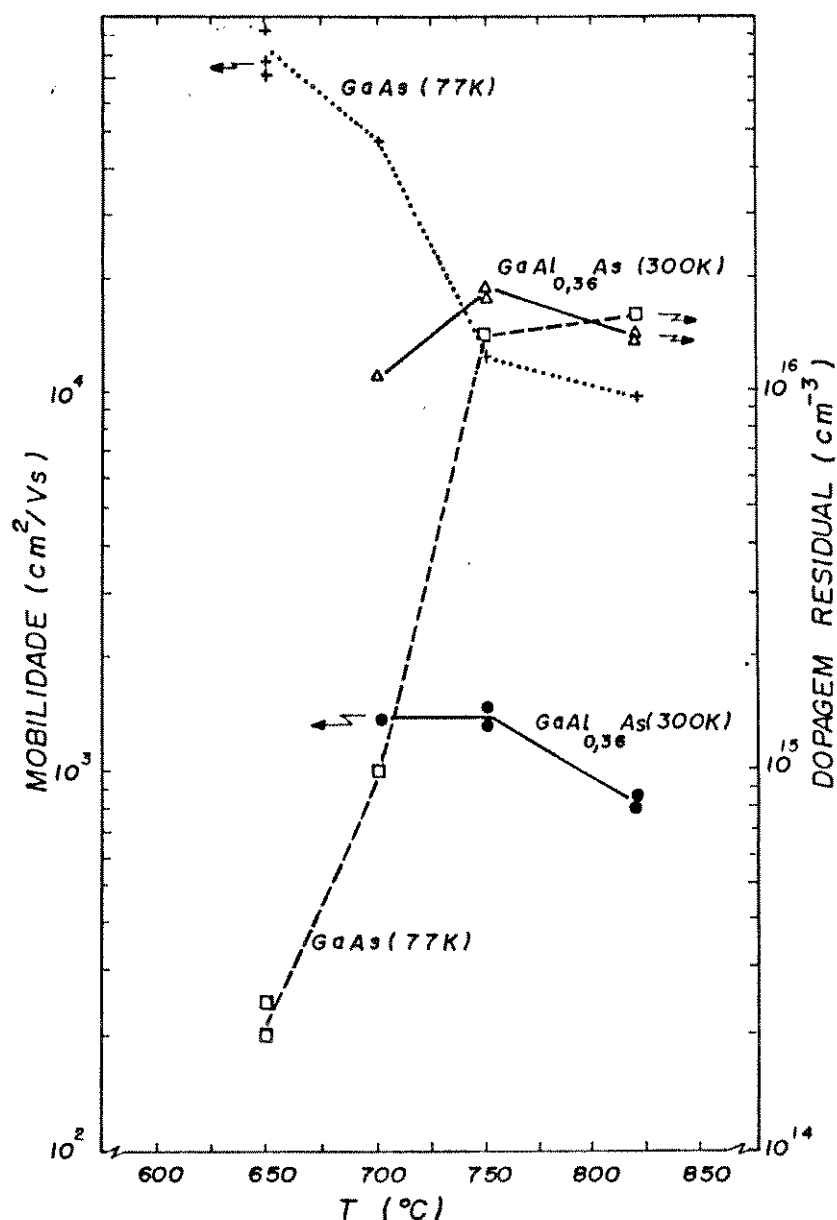


Fig.III-5- Dopagem residual (n) e mobilidade em camadas de GaAs e $\text{Al}_{0,36}\text{Ga}_{0,64}\text{As}$, em função da temperatura de crescimento ($V/\text{III} = 50$). Os valores para o ternário não são apresentados a 77 K por problemas de contato ôhmico a baixa temperatura. Os pontos foram interligados para visualização da tendência.

III-E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CAMADAS ESPESSAS.

Descreveremos neste parágrafo as principais características ópticas, encontradas na literatura, para os

materiais básicos GaAs e InP e os resultados de fotoluminescência a baixas temperaturas das camadas binárias que crescemos.

Fotoluminescência (FL) é o processo pelo qual um cristal excitado volta ao estado de equilíbrio, com elétrons e buracos se recombinando com ou sem emissão de radiação luminosa.

Os resultados de FL que descreveremos neste parágrafo são consequência de alguns processos radiativos de relaxação que levam o semiconductor ao equilíbrio. Os processos de relaxação que descreveremos podem ser divididos em dois grupos:

- Intrínsecos, que envolvem as bandas de condução e valência, com a recombinação elétron-buraco.
- Extrínsecos, que envolvem pelo menos um estado com nível de energia situado dentro da banda de energia ("gap") do material.

Apresentamos na Fig. III-6 os parâmetros relativos às energias e transições envolvidas nas recombinações encontradas mais frequentemente na literatura para GaAs e InP (III-6,7). Estas recombinações serão descritas abaixo (III-8):

- 1 - processo de excitação com $h\nu > E_g$.
- 2 - processo de termalização do elétron (e) ou lacuna (L) dentro da BC ou BV, respectivamente.
- 3 - processo radiativo intrínseco de recombinação banda/banda.
- 4 - processo radiativo intrínseco de recombinação do éxciton livre (X).
- 5 - processo radiativo extrínseco de recombinação do éxciton ligado a impurezas (B X), (D^0 X), (D^+ X) e (A^0 X).
- 6 - processo radiativo extrínseco de recombinação do elétron livre a um nível aceitador neutro ($e A^0$).
- 7 - processo radiativo extrínseco de recombinação do elétron de um nível doador neutro à banda de valência ($D^0 L$).
- 8 - processo radiativo extrínseco de recombinação de um elétron ligado a um doador neutro a uma lacuna ligada a um aceitador neutro ($D^0 A^0$).

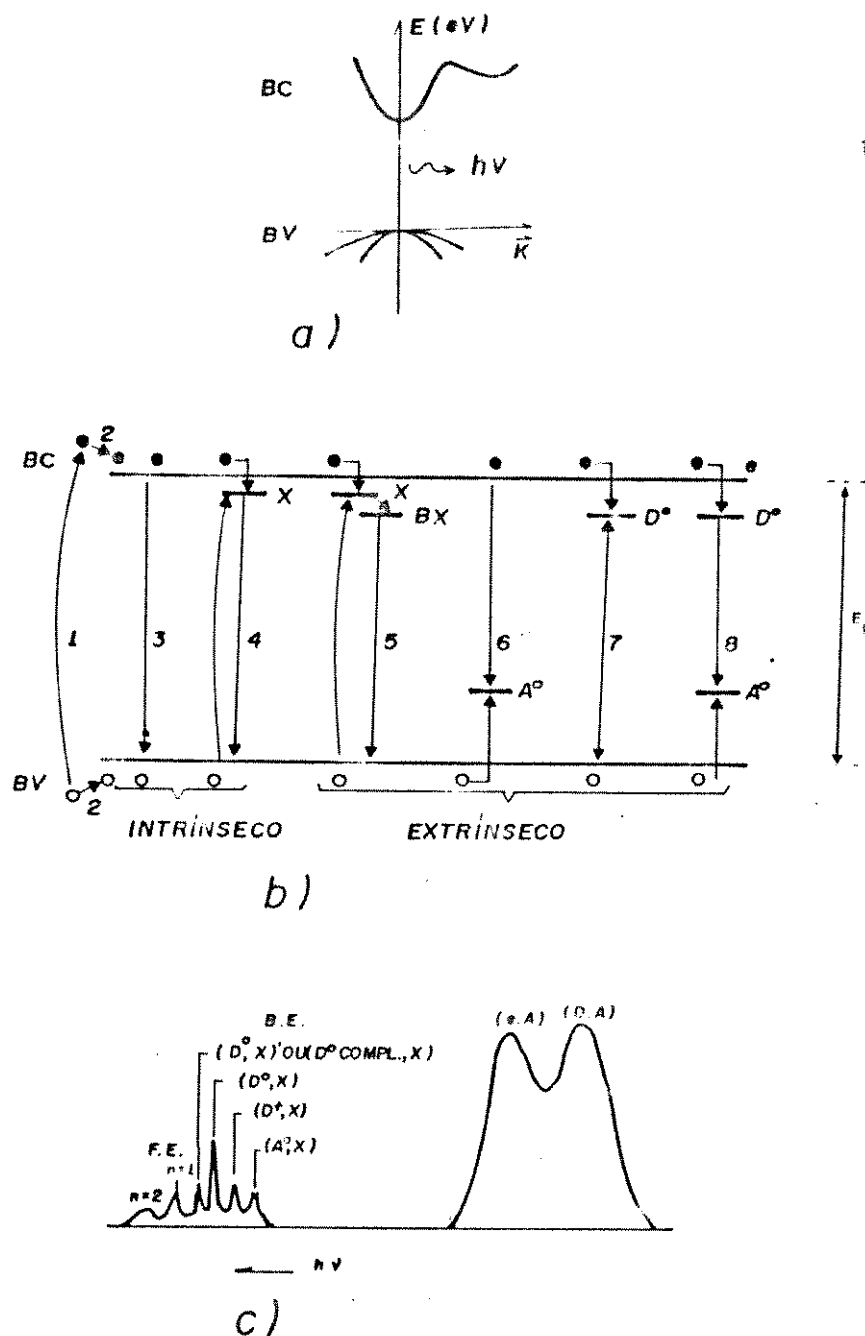


Fig.III-6 Parâmetros relativos aos níveis de energias e suas transições: a) Representação da banda de energia no espaço dos vetores de onda, b) Transições entre níveis (e : elétron, L : lacuna, A : aceitador, D : doador, X : éxciton - veja-se texto para outros detalhes), c) Posição relativa dos níveis de transição observados por FL a baixa temperatura para o GaAs ou InP - notamos que há uma região excitônica e outra relativa a impurezas - não estão indicadas (baixa energia ou $h\nu$ menores) as transições relativas a níveis mais profundos que se aproximam do centro da banda proibida.

III-E-1- RESULTADOS DE FOTOLUMINESCÊNCIA .

Apresentaremos neste parágrafo os principais resultados de fotoluminescência (FL) das camadas de GaAs e InP, realizados na gama de temperatura de 2 a 10K (III-9).

As medidas de FL foram realizadas com :

- espectrômetro simples de 0,5m (Spex - 1870), com grade de 600 linhas/mm., para a região espectral 0,9 a 2,0 μ m (impurezas profundas) e resolução espectral de 32Å/mm..
- espectrômetro simples de 0,5m, com grade de 1200 linhas/mm, para a região espectral 0,81 a 0,9 μ m (região excitônica e impurezas rasas) e resolução espectral de 16 Å/mm..

As fontes de excitação foram:

- Laser He-Ne, com emissão em 632,8 nm,
- Laser de Ar, com emissão em 514,5 nm e a potência variável entre 0,1 a 1 W/cm².

Na detecção foi utilizada uma fotomultiplicadora Si, resfriada com vapor de N₂ líquido.

As amostras foram inseridas em um criostato de imersão de hélio líquido, para os estudos de FL a baixa temperatura.

D) GAAS

O espectro de emissão do GaAs, analisado a 2K está apresentado na Fig.III-7, contendo as regiões espectrais excitônicas e impurezas rasas. Podemos notar que há uma boa separação espectral das linhas excitônicas, o que indica a alta qualidade do filme crescido. Este espectro é representativo de uma das melhores amostras que obtivemos, em termos de Qualidade elétrica e óptica.

Para o GaAs, as estruturas excitônicas e de impurezas dependem dos parâmetros de crescimento (III-9):

UNICAMP - INSTITUTO DE FÍSICA - DFESCM - LABORATÓRIO DE ESPECTROSCOPIA II

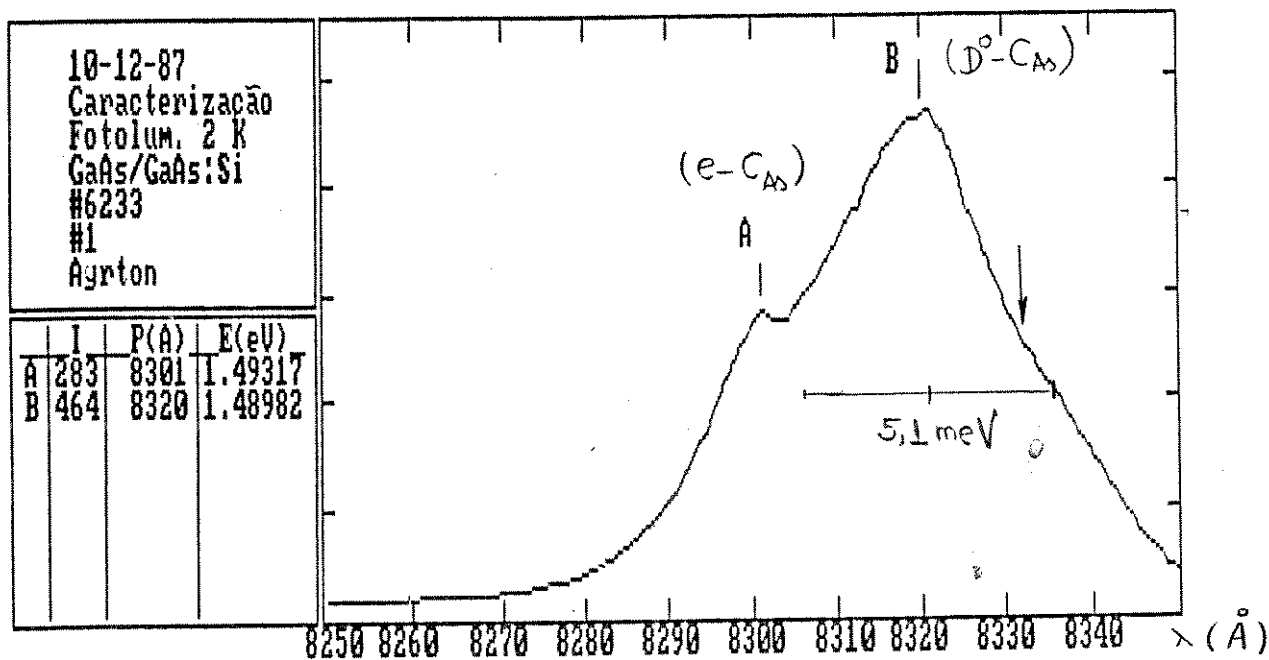
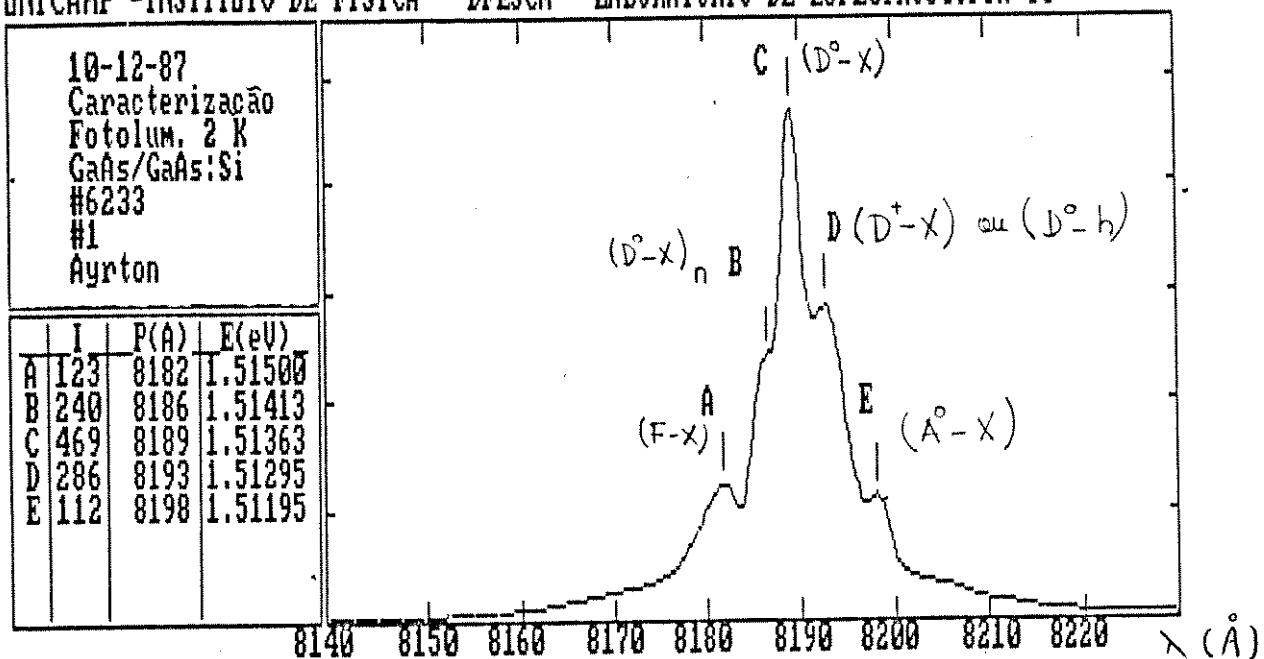


Fig.III-7 Espectro de emissão do GaAs a 2K, mostrando as regiões excitônica e de impurezas rasas. Amostra # 6233, $T_G = 650^\circ \text{C}$, razão V/III = 52, espessura $3,4 \mu\text{m}$, $\mu_{77\text{K}} = 71770 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $n_{77\text{K}} = 2,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. C_{As} = carbono em sítios de As.

A) TIPO DE SUBSTRATO:

Utilizamos basicamente três tipos de substrato, provenientes do mesmo fabricante (Sumitomo): tipo-n dopado com Si $\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (GaAs:Si), semi-isolante dopado com Cr (GaAs:Cr) e semi-isolante não dopado ou "undoped" (GaAs:un). Todos estes substratos são orientados na direção $(100) \pm 0,5^\circ$.

O tipo de substrato não causa grande influência no espectro de FL, na região de impurezas rasas (doadoras e aceitadoras). As pequenas variações de intensidades de FL foram observadas na região excitônica (A^0, X) e (D^0, X) (Fig.III-7). Atribuímos estas pequenas variações às diferentes posições do substrato no reator ou às pequenas diferenças de orientação entre um e outro substrato (III-5).

A influência maior do tipo de substrato ocorre na região de centros profundos (III-9):

GaAs:Cr - FL mostra uma banda em torno de 0,79 eV, com largura de linha ~ 90 meV.

GaAs:un - FL mostra uma banda em torno de 1,029 eV, com largura de linha ~ 130 meV.

GaAs:Si - FL mostra duas bandas em torno de 1,154 e 0,995 eV, com larguras de linhas ~ 150 e 250 meV, respectivamente.

Atribuímos estas diferentes bandas a transições associadas a defeitos e/ou complexos envolvendo impurezas rasas e defeitos nativos que difundem do substrato para a camada e, em menor grau, aos defeitos. Por exemplo, a 650°C , o coeficiente de difusão do Cr no GaAs, para o tempo de crescimento considerado, é da ordem da espessura da camada (III-10). Outros elementos (Mn, Cd, Cu, Be, etc) também são suscetíveis de sofrerem o mesmo

processo de difusão durante o crescimento e provocarem o aparecimento das estruturas nas bandas de energia.

Notamos então que a qualidade do substrato é primordial quanto à existência de centros profundos na camada crescida. A existência destes centros pode também afetar as características elétricas das camadas.

B) TEMPERATURA DE CRESCIMENTO (T_G):

O efeito de T_G na região de centros profundos é bastante pronunciado, visto que o coeficiente de difusão aumenta significativamente com a temperatura. Este efeito é amplificado no caso de impurezas que se difundem via vacâncias de As, para o caso de se aumentar T_G e conservar-se o fluxo de AsH_3 (III-5).

Na região de impurezas rasas, o efeito de T_G é evidenciado por vários fatores: eficiência no rendimento da quebra de moléculas nutrientes (TMG e AsH_3), evaporação de elementos presentes (Ga e As_2) e coeficiente de aderência ao substrato de espécies nutrientes e impurezas.

Para baixas temperaturas ($<650^\circ C$), a eficiência no rendimento de quebra da arsina diminui. Para altas temperaturas ($>700^\circ C$), a evaporação de As_2 aumenta. Estas duas tendências fazem com que a concentração de C_{As} (carbono em sítios de As) aumente na camada crescida nestes dois extremos. O efeito da temperatura está relacionado com o efeito da razão V/III, como veremos abaixo.

O processo de fabricação da AsH_3 envolve compostos contendo Zn. Esta é então uma das impurezas aceitadoras encontradas nas camadas crescidas (III-5). Esta impureza ocupa sítios de Ga na rede cristalina. O efeito da temperatura sobre a incorporação de Zn ocorre no sentido de que seu coeficiente de aderência diminui com T_G .

O aumento da temperatura também contribui com o aumento da incorporação de silício (Si_{Ga}), provenientes das paredes do reator e da fonte de OM. Esta é uma das razões para o aumento da dopagem residual com o aumento da temperatura. O rendimento na

eficiência de quebra de moléculas contendo Si e a incorporação deste aumentam com T_G (III-11).

c) RAZÃO V/III :

A variação da razão entre o fluxo de arsina e o fluxo de OM, enviados à região de crescimento, está relacionada principalmente a dois fatores que influenciam a dopagem residual:

- variação na concentração de dopantes residuais existentes nos nutrientes(ex. Si e Zn),
- variação nas condições de estabilização da camada em crescimento (por ex. se as condições de crescimento favorecem vacâncias de Ga ou As).

Para uma temperatura fixa, constatamos que, para baixos valores de V/III, a impureza rasa predominante é C_{As} . Para altos valores desta razão, a impureza predominante é Zn_{Ga} . Isto implica em maior agregação da impureza segundo a predominância da vacância.

A influência da razão V/III na região de centros profundos é bastante fraca para uma dada temperatura T_G e o mesmo tipo de substrato. Esta influência pode ser forte no caso da impureza profunda ser proveniente de difusão via vacância de gálio ou arsênio. Este caso não foi estudado.

Devemos chamar a atenção para o fato que a literatura MOVPE, que trata da influência da temperatura e da razão V/III, jamais levar em consideração o fato da maior evaporação de As_2 (III-5). Isto significa que necessitamos maiores valores da razão V/III para conservarmos, em parte, as condições de crescimento, quando aumentamos T_G .

II) INP

As ligas de InP, como no caso AlGaAs, servem de

barreiras energéticas, com suas propriedades eletro-ópticas para os dispositivos optoeletrônicos. Portanto, as camadas de InP fazem parte de heteroestruturas do tipo: InP/InGaAs ($1,64\mu\text{m}$) e

InP/InGaAsP ($1,3$ e $1,55\mu\text{m}$), mais comumente encontrados na tecnologia de compostos III-V.

Apresentamos neste parágrafo resultados de FL, considerando alguns aspectos do crescimento de InP: Temperatura, razão V/III e velocidade de crescimento. Como discutido anteriormente, estas ligas foram obtidas com boa mobilidade ($\mu_{77\text{K}} = 84000\text{ cm}^2/\text{Vs}$), baixa dopagem residual ($n = 10^{14}\text{ cm}^{-3}$), boa morfologia, boa uniformidade de espessura sobre área $> 10\text{ cm}^2$, etc.

Os resultados de FL a 2K mostram distintamente as regiões excitônicas e de impurezas rasas (Fig.III-8):

- (F-X) - éxciton livre, em 8738 e 8740 Å,
 - (D⁰-X) - éxciton ligado a doador neutro, em 8745 e 8747 Å,
 - (D⁺-X) - éxciton ligado a doador ionizado, em 8752 Å,
 - (A⁰-X) - éxciton ligado a aceitador neutro, em 8759 e 8761 Å
- (III-9,12).

A transição em 9022 Å foi atribuída à recombinação de um par aceitador-doador, cuja impureza identificamos como sendo zinco substituindo o índio na rede cristalina (III-10,11). Devemos lembrar que o Zn é a impureza mais comum em MOVPE e a fabricação de PH₃ envolve compostos contendo zinco.

Na região do espectro de FL a 2K (Fig.III-8) de 8866 a 8898 Å aparecem duas ou mais transições (denominadas A e B), cuja natureza nos é desconhecida. Experimentos com variação da temperatura de medida ou potência de excitação não permitiram uma identificação das impurezas e/ou defeitos envolvidos nestas estruturas (III-9).

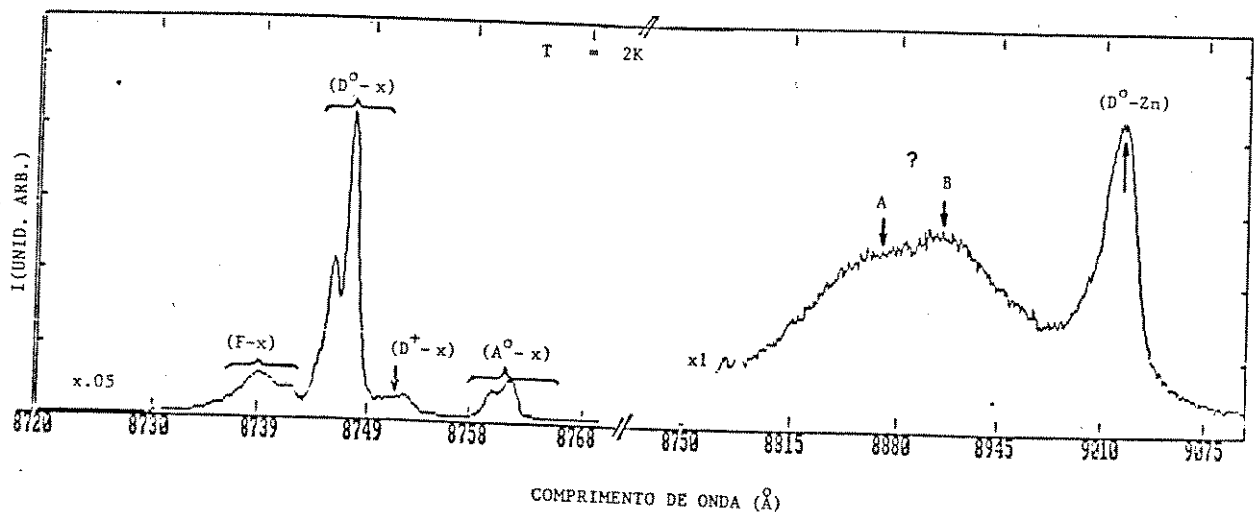


Fig.III-B- Espectro de FL a 2K do InP, crescido a 650 °C, mostrando distintamente as regiões excitônicas e a região doador aceitador. O tipo de transição correspondente às bandas A e B é desconhecido.

O crescimento de InP em função da temperatura mostrou que a incorporação de Zn diminui à medida que T_G aumenta.

Com a variação da relação V/III, para o crescimento de InP, notamos que a incorporação de impurezas comuns como o Zn não provoca alterações sensíveis no espectro de FL. É de se esperar uma maior incorporação de Zn para maiores fluxos de PH_3 , sendo esta uma das principais fontes desta impureza. O que observamos foi um aumento das bandas A e B com o aumento da razão V/III.

Notamos também que as bandas A e B dependem de outros fatores como velocidade de crescimento e, também, dependem do estado de limpeza do reator, não ficando claro quais as suas origens.

Com relação aos níveis profundos notamos que estes estão

relacionados ao substrato, como ocorreu para o GaAs.

As caracterizações das ligas ternárias e quaternárias serão apresentadas nos próximos capítulos.

CONCLUSÃO III

Apresentamos neste capítulo os principais comportamentos dos parâmetros de crescimento para a técnica MOVPE e suas influências nas características eletro-ópticas. Apresentamos, principalmente, a qualidade das ligas binárias GaAs e InP, em termos de definição das estruturas nos espectros de FL. Segundo temos conhecimento, estes dois binários representam o melhor resultado já obtido em território nacional.

REFERÊNCIAS CAP. III

- III-1- A. Roth, M. Sacilotti, R. Masut, A. Machado, P. D'Arcy, JAP, 60, 2003, 1986, CJP, 65, 909, 1987, JCG, 77, 571, 1986.
- III-2- M. Sacilotti, A.C. Bordeaux Rêgo, Revista de Física Apl. e Instrumentação, 4, 189, 1989.
- III-3- J. Duchemin, Journal de Physique, C5, 87, 1982.
- J. Duchemin, F. Koelsch, D. Huyghe, JCG, 45, 181, 1978.
- III-4- M. Sacilotti, A. Mircea, R. Azoulay, JCG, 63, 111, 1983.
- M. Koppitz e A. Mircea, JCG, 68, 136, 1984.
- III-5- T. Kuech e E. Veuhoff, JCG, 68, 148, 1984.
- III-6- G. Stillman e C. Wolfe, Characterization of Epitaxial Semic. Film, Ed. Elsevier Sci. Publ. Co., by H. Kressel, vol. 2, pag. 86, 1976.
- P. Dean, Electroluminescence, Ed. J. Pankove, Springer-Verlag, NY, vol. 17, pag. 3 e 64, 1977.
- III-7- Y. Makita, M. Mori, K. Irie, SPIE-Growth of Compound Semic. 796, 204, 1987.
- III-8- P.L. de Souza, Tese de Doutorado, IF - Puc, RJ, 1989.
- III-9- A. Bernussi, Caracterização de Filmes Semicondutores III-V e suas Ligas por Técnicas Óticas e de Transportes, Relatório LPD - IF-Unicamp, agosto de 1988.
- III-10- L. Zhu, K. Chan, K. Wagner, J. Ballantyne, JAP, 57, 5486, 1985 e APL, 47, 47, 1985.
- K. Uwai, S. Yamada, K. Takahei, JAP, 61, 1059, 1987.
- Current Topics in Materials Science, Ed. E. Kaldis, North Holland, vol. 5, pag. 16, 1980.
- III-11- J. Hallais, J. Andre, A. Vink, JEM, 10, 665, 1981.
- III-12- H. Webb and E. Williams, Semiconductors and Semimetals, Ed. R. Willardson (Academic Press), 8, 181, 1973.

Capítulo IV

FONTES ORGANOMETÁLICAS E FLUTUAÇÕES DE COMPOSIÇÃO EM CAMADAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS.

IV-0- Introdução

Descreveremos neste capítulo as dificuldades encontradas para crescer camadas ternárias e quaternárias utilizando fontes organometálicas que apresentam alta pressão de vapor (TMG, por ex.).

Apresentamos também os resultados dos crescimentos utilizando fonte com baixa pressão de vapor (TEG, por ex.). Estes resultados se aplicam ao crescimento MOVPE a pressão atmosférica.

Mostraremos que a flutuação de composição é um processo intrínseco à técnica de extração do OM do cilindro que o contém: a forma pulsada com que os OM líquidos convencionais são levados à região de crescimento a pressão atmosférica.

Estes resultados explicam muitos fatos reportados na literatura sobre MOVPE e explicam as soluções encontradas para os problemas de flutuação sem que esses autores tenham encontrado a causa real do problema. As ligas que estudamos foram: AlGaAs/GaAs, GaInAs/InP e GaInAsP/InP.

IV-1- CARÁTER PULSADO DOS OM LÍQUIDOS

O caráter pulsado de OM líquidos de alta pressão de vapor tem sido "sentido" na literatura MOVPE, sem que este caráter seja relacionado à causa real e à solução do problema (IV-1). O caráter pulsado com que os nutrientes OM chegam à região de crescimento pode ser verificado e relacionado à frequência de bolhas do gás transportador e às flutuações de composições nas

camadas ternárias.

Uma maneira de se estimar a frequência de bolhas (ou pulsos) que borbulham no cilindro de OM líquido, que ocorre em nossos experimentos, foi a adaptação de um cilindro transparente, com baixo nível de óleo mineral, em série com o cilindro de OM (IV-2).

Representamos na Fig. IV-1 a montagem utilizada para estimar a frequência dos pulsos de vapores de OM transportados para a região de crescimento. Um pulso corresponde a uma região na canalização em que a pressão parcial de vapor de OM é maior que nas outras regiões.

A frequência destes pulsos depende de: parâmetros físicos do cilindro, do OM e do fluxo de hidrogênio transportador (IV-3,4). Apresentamos na Tab. IV-1 os parâmetros físicos dos OM mais comumente utilizados e os resultados das experiências para estimar a frequência dos pulsos. Podemos notar que OM com alta pressão de vapor (TMG e TMA) apresentam baixa frequência de pulso, relativamente ao OM de baixa pressão de vapor (TEG). Isto é devido à diferença entre os fluxos de hidrogênio transportador.

Estas experiências mostraram que a frequência de pulsos para o TEG é da ordem de dez vezes maior que para o TMG. Esta é também a causa da impossibilidade de obtenção de camadas espessas ($> 0,2 \mu\text{m}$) de GaInAs e GaInAsP com TMG para as condições usuais do sistema MOVPE.

Para mostrar a diferença entre TMG e TEG no crescimento de estruturas GaAs/AlGaAs, foi instalado, na linha de TMA, um orifício (impedância) para fazer o efeito de câmara de mistura, como ocorre nos sistemas a baixa pressão, utilizando válvulas de agulhas ou reguladores de pressão (IV-4).

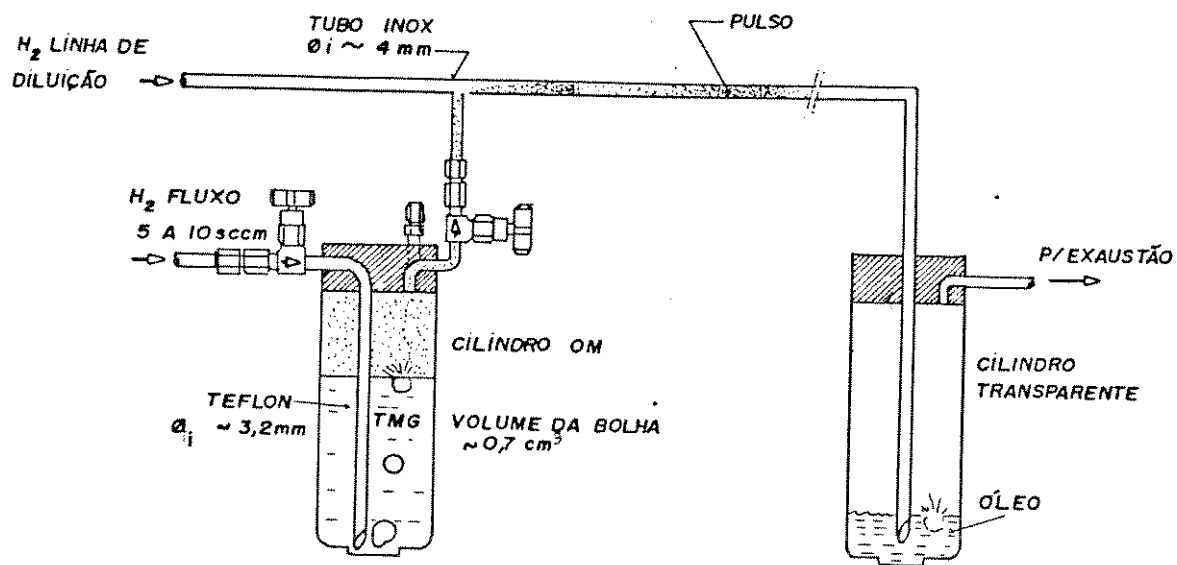


Fig. IV-1- Representação do cilindro que contém o OM e a montagem da experiência para estimar a frequência dos pulsos transportados para a região de crescimento.

OM	Temperatura do banho (°C)	Estado Físico	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm³)	Pressão de vapor (mm Hg)	Fluxo borbulhador (sccm)	Número de bolhas observado por minuto	VOLUME aproximado das bolhas (cm³)
TMG	-13	Líquido	-15,8	1,10	25	5 to 10	10 to 14	0,7
TMA	24	Líquido	15,4	0,752	11	5 to 10	8 to 12	0,8
TEG	0	Líquido	-82,3	1,057	1,5	90 to 100	96 to 108	1,0
TMI	18	Sólido	88	1,568	1,5	75 to 100	Fluxo contínuo	-
TEA	20	Líquido	-52	0,835	0,3	-	Não utilizado	-
TEI	30	Líquido	-32	1,260	0,56	-	Não utilizado	-

Tab. IV-1- Parâmetros físicos das fontes de OM, condições de crescimento e resultados obtidos com os fluxos de hidrogênio através de cada fonte. Acrescentamos duas fontes de OM não utilizadas para comparação de pressões de vapores (IV-4).

IV-3- CRESCIMENTO DE LIGAS GAlNAs E GAlNAsP SOBRE INP

a- GAlNAs:

O crescimento desta liga ternária foi efetuada utilizando as fontes TMG e TEG, obtendo-se resultados ruins, para o caso trimetil, e bons para o caso trietil, no crescimento de camadas espessas ($\sim 1 \mu\text{m}$). No caso de poços quânticos ($L_z \sim 100 \text{ \AA}$), obtivemos resultados (boa intensidade de FL) semelhantes para as duas fontes de Ga.

O ternário possui dois elementos da coluna III^a da tabela periódica e um da coluna V. O seu crescimento ocorre com o corte do fluxo de PH_3 (que foi utilizado para estabilizar o InP durante 5 minutos) e 1 segundo após estabelece-se o fluxo de AsH_3 . O TMI e a fonte de Ga são injetados simultaneamente 1 segundo após a arsina.

Os coeficientes de aderência dos OM são considerados iguais e o crescimento depende da difusão destes nutrientes na fase gasosa (IV-5). O coeficiente de aderência do As é da ordem de 50 vezes maior que o do elemento P (IV-6).

Com estas considerações, observamos ser mais fácil construir heteroestruturas com interfaces abruptas trocando os elementos III que quando se troca P por As (IV-6,7,8). Observamos também que o problema da obtenção de resultados ruins para o caso TMG não está ligado à confecção da interface pois os poços quânticos apresentam resultados semelhantes para ambas as fontes de Ga. As interfaces são construídas da mesma maneira para ambas as fontes de Ga. Portanto, é de se supor que o problema resida no fato do TMG possuir alta pressão de vapor.

O crescimento de GAlNAs com TMG forneceu somente camadas de péssima qualidade cristalina (espessura $> 0,5 \mu\text{m}$). Estas camadas também não puderam ser avaliadas elétrica e ópticamente. Os espectros de caracterização com RX apresentaram-se largos e, no melhor dos casos, casamento do parâmetro de rede "em

média" (quando os picos dos espectros de RX da camada e do substrato se sobrepõem).

Apresentamos na Fig. IV-2 um resultado característico de espectro de RX de uma camada de GaInAs utilizando TMG como fonte. Na mesma figura é apresentada uma fotografia SEM do plano de clivagem da camada atacada quimicamente. O ataque químico preferencial na estrutura "cristalina" é evidente. Associamos à largura a meia altura do espectro de RX da Fig. IV-2 uma flutuação de 6% no elemento Ga. A largura do espectro também deve estar associada aos defeitos cristalinos, gerados durante o crescimento.

As camadas de GaInAs crescidas com TEG apresentam espectros de RX e FL razoavelmente estreitos (Fig.V-4, no próximo capítulo). Os planos de clivagem destas camadas são bem delineados, mostrando boa cristalinidade (Fig.IV-3b).

b- GaInAsP

No crescimento de GaInAsP temos um fator complicador a mais: dois elementos da coluna V. Sendo o coeficiente de aderência do As muito maior que o valor para P (~ 50 vezes), o fluxo de PH_3 deve ser muito maior que para AsH_3 (para a relação entre concentrações $\text{As/P} = 1$ na liga). Nossa experiência mostra que pequenas flutuações nos fluxômetros ($\sim 1\%$), acarretam grandes flutuações na fase sólida (IV-9).

Para o caso quaternário crescido com TMG, o espectro de RX apresenta-se mais largo e o plano de clivagem com maior número de defeitos que para o caso dos ternários. A Fig.IV-3a apresenta fotografia SEM de uma camada quaternária crescida com TMG. Comparando as fotografias SEM das Figs. IV-2 e 3a podemos notar uma estrutura muito mais defeituosa nesta última. A explicação disto estaria na flutuação relativa entre os fluxos AsH_3 e PH_3 , devido a pequena flutuação no fluxômetro que mede o fluxo de PH_3 ($\sim 1\%$), adicionado ao problema do TMG.

Nestas condições, utilizando TEG como fonte de Ga, conseguimos crescer quaternários de boa qualidade óptica e

cristalina com espessuras de $\leq 2000 \text{ \AA}$. Esta espessura encontra-se abaixo da espessura crítica. Neste caso, o descasamento devido a flutuação não ocasiona relaxamento das tensões com a formação de defeitos (veja Cap. VI).

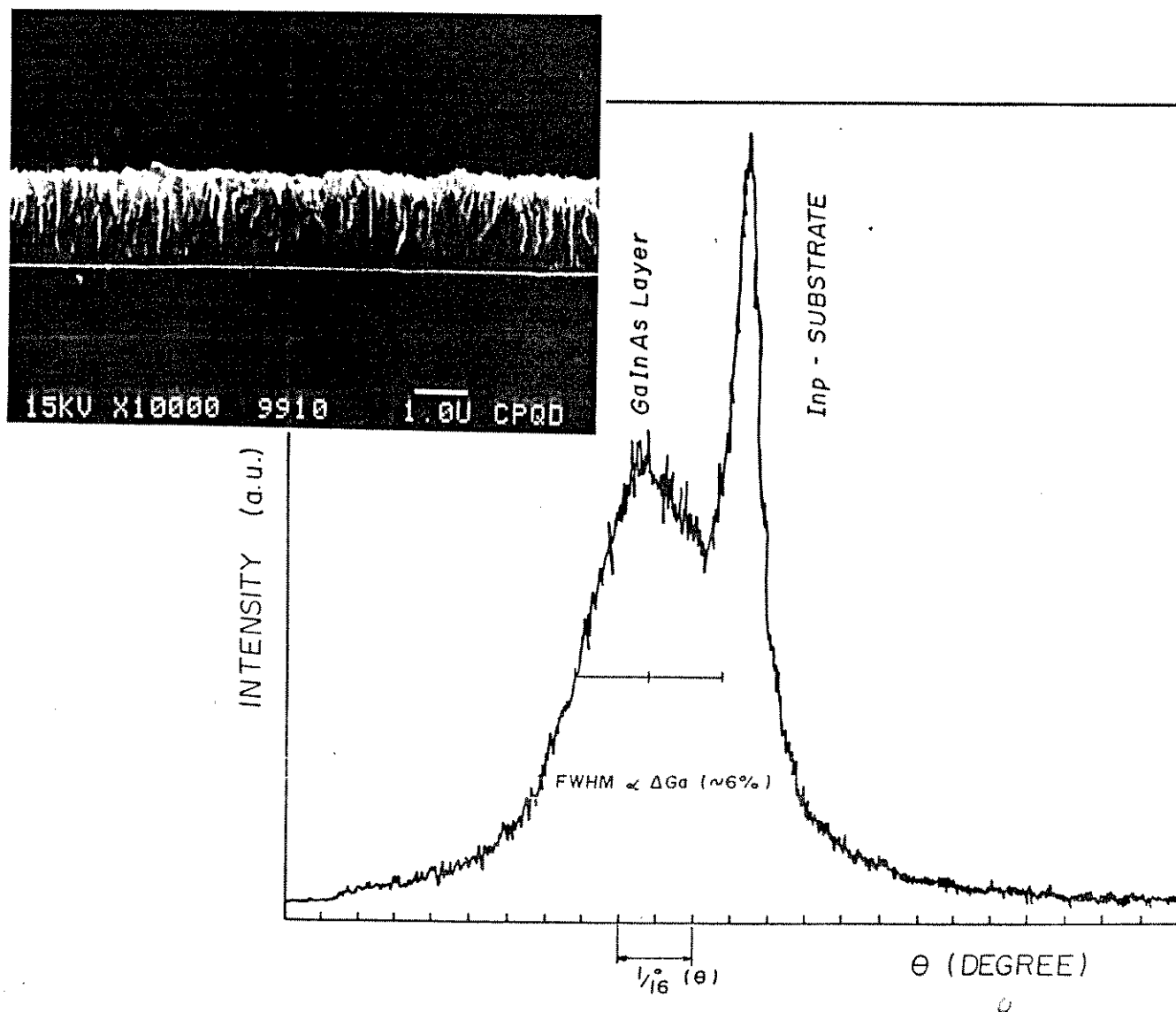
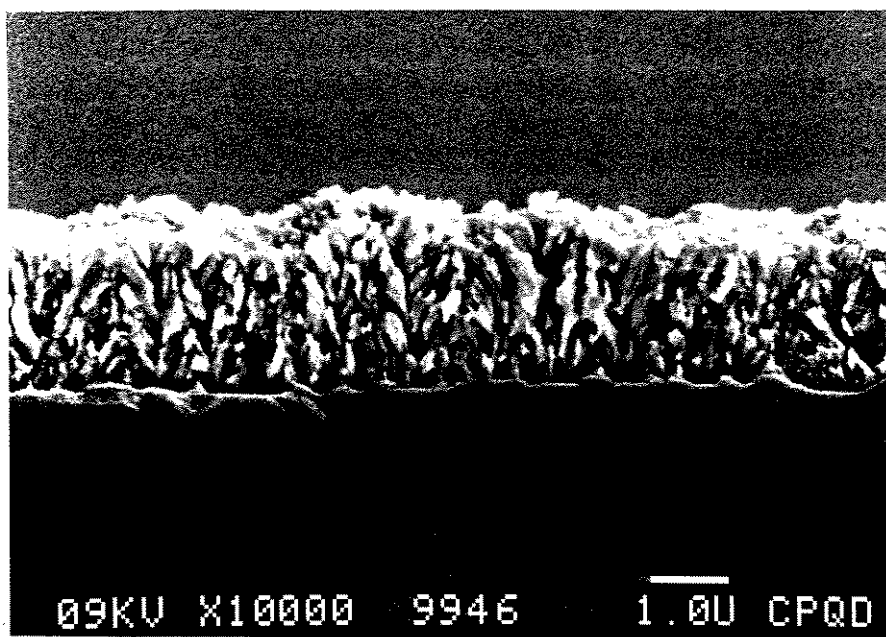


Fig. IV-2- Espectro de RX ("rocking curve") de uma camada GaInAs 004, crescida sobre InP, utilizando radiação CuK_α . A largura a meia altura corresponde a flutuação de $\sim 6\%$ de Ga e $\Delta a/a \sim 2,5 \times 10^{-3}$. Ao lado, a fotografia SEM da mesma camada atacada quimicamente. Fontes: TMI e TMG (IV-4).

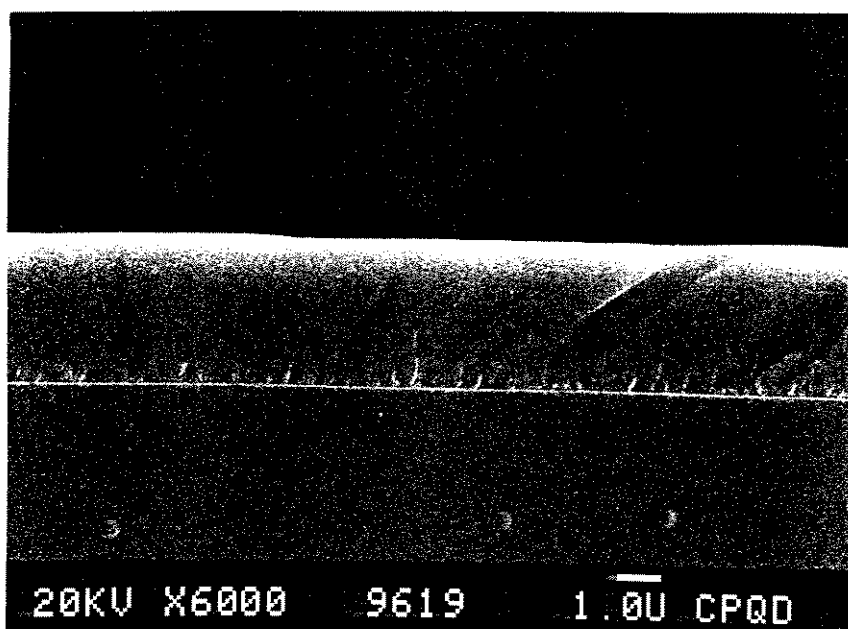


Ga In As P

COM TMG

(6444)

$$\frac{\Delta a}{a} \sim 2 \times 10^{-3}$$



Ga In As

COM TEG

(6453)

$$\frac{\Delta a}{a} \sim 4 \times 10^{-3}$$

Fig. IV-3- Fotografias SEM dos planos de clivagem de camada quaternária, crescida com TMG (a) e ternária, crescida com TEG (b). Notar que no caso b) aparecem alguns defeitos, na interface, atribuídos a problemas de clivagem. Espessura da camada $\sim 4 \mu\text{m}$.

IV-3- CRESCIMENTO DE LIGAS ALGaAs/GaAs SOBRE GaAs

Para as ligas AlGaAs/GaAs não há o problema de descasamento do parâmetro de rede para as composições e espessuras que necessitamos, como ocorre no caso anterior. Portanto, a flutuação de composição não implica em formação de defeitos, podendo a mesma ser perceptível com técnicas de maior resolução, como AES e TEM.

Essas ligas foram crescidas sob forma de camadas espessas e poços quânticos simples e múltiplos, utilizando as fontes TMG e TEG para o Ga. A concentração de Al nas ligas foi variada de 8 a 45% (medidas com AES e FL). Apresentamos na Fig. IV-4 um esquema de estrutura de 4 poços quânticos, para o qual o tempo de crescimento utilizado foi de 2 a 16 segundos, com a taxa de crescimento de 8 a 10 Å/seg.

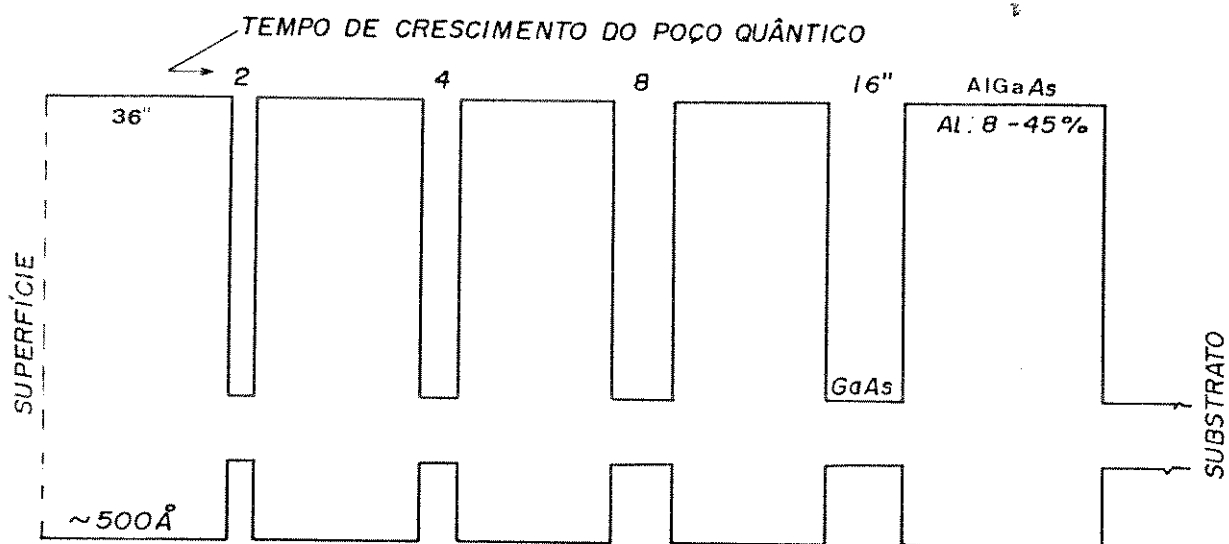


Fig. IV-4- Representação da estrutura de quatro poços quânticos, tendo GaAs e AlGaAs como materiais de bandas proibidas menores e maiores, respectivamente. A concentração de Al nas ligas crescidas: 8 a 45%. Tempos de crescimento: 2, 4, 8 e 16 segs.

Apresentamos abaixo os resultados das caracterizações

utilizando AES, TEM e FL, das estruturas representadas na Fig IV-4.

As camadas ternárias crescidas com TMG apresentam flutuações de composição, de acordo com a Fig. IV-5. Estas flutuações dependem da %Al e variam de 5 a 8% do valor agregado à camada. A precisão da técnica AES é de 12 Å em profundidade e 3% como ruído de fundo na composição medida. A flutuação apresentada no espectro AES pode estar representando uma média da composição.

A análise com TEM da mesma estrutura mostra claramente a existência de franjas nas barreiras energéticas dos poços (Fig. IV-6). Estas franjas estão associadas à variação de composição (IV-4, 10).

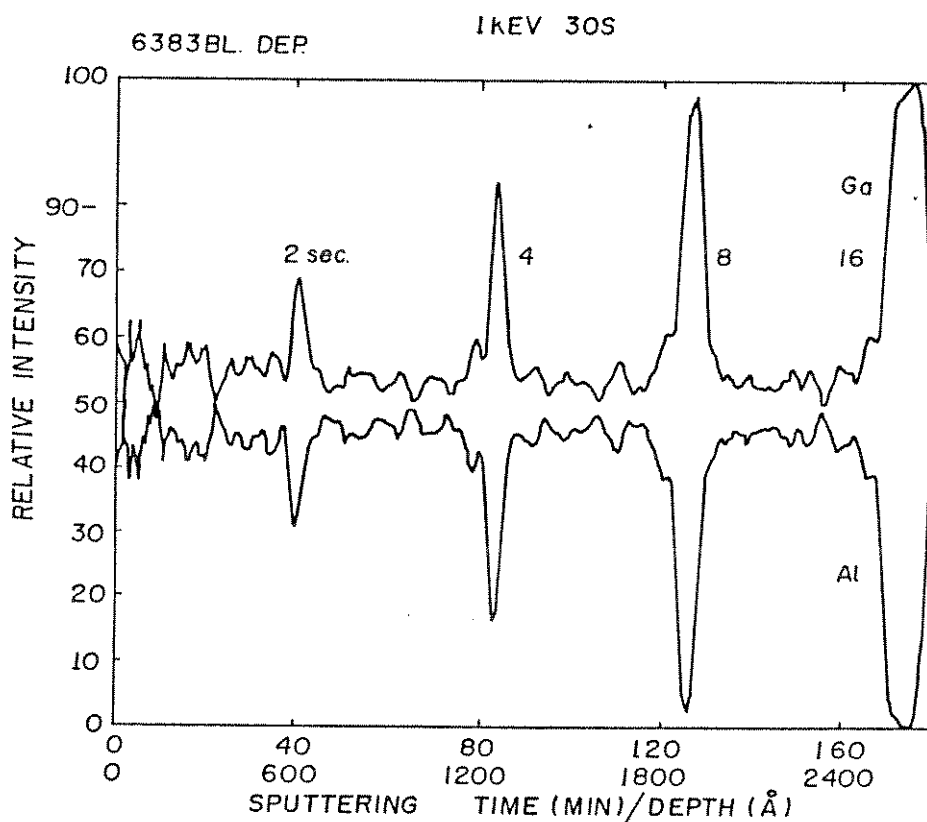


Fig. IV-5- Perfil de composição de Ga e Al, obtido com a técnica AES, de uma estrutura de 4 poços quânticos, (ver figura anterior). Al ~ 45% e espessura de 500 Å para a barreira. $V_G = 10 \text{ Å/s}$ para o poço, (IV-4).

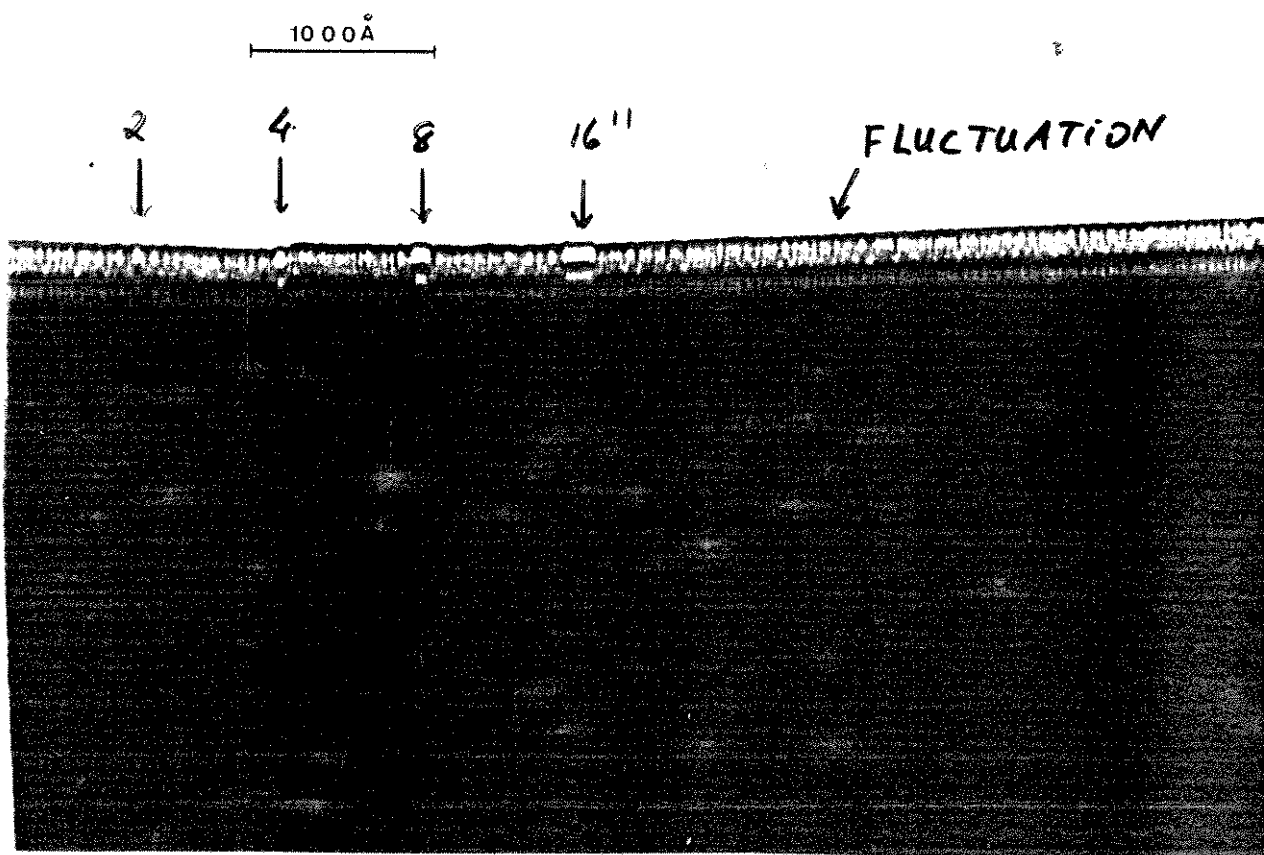


Fig. IV-6- Caracterização da estrutura anterior utilizando a técnica TEM com incidência do feixe eletrônico na junção dos planos de clivagem perpendiculares entre si. As franjas observadas nas camadas de AlGaAs são características de variação de composição (IV-10).

O tempo de crescimento das barreiras de AlGaAs (36 seg.) e o número de picos de Ga (6 a 8) entre cada poço no perfil AES (Fig. IV-5), podem ser correlacionados com as experiências de estimativa da frequência dos pulsos através do OM (~ 14 pulsos/min., Tab. IV-1). Esta correlação nos mostra que a taxa de crescimento do GaAs é da ordem de algumas dezenas de Angströms por pulso para o TMG. Isto implica que, para o crescimento de um poço

quântico de $100 \text{ \AA}$, teremos 2,3 pulsos (IV-2,4). Notar que é um número não inteiro e pequeno.

Esta é uma séria limitação da técnica MOVPE a pressão atmosférica, no crescimento de super-redes, se utilizarmos fontes de alta pressão de vapor, para as condições que aqui apresentamos.

As camadas crescidas com TEG não apresentam o mesmo perfil de flutuação, como mostrado nas figuras anteriores. O perfil de composição AES apresenta o ruído de fundo de 3-4% de amplitude, característico da técnica.

As experiências com TEM também não apresentam o comportamento de franjas, como para o caso precedente. A Fig.VI-7 representa a caracterização de uma mesma estrutura de multi-poços, crescidos com TEG. Podemos notar a inexistência de franjas, contrário ao caso anterior.

Para o caso TEG podemos fazer o mesmo tipo de consideração e estimar a taxa de crescimento (para o GaAs) por pulso, que é de $1-2 \text{ \AA/pulso}$ (IV-2,4). Esta baixa taxa de crescimento por pulso explica porque as camadas espessas de GaInAs puderam ser obtidas com as fontes de TEG, mas não com TMG, mesmo que estas fontes tenham sido instaladas na mesma linha do reator.

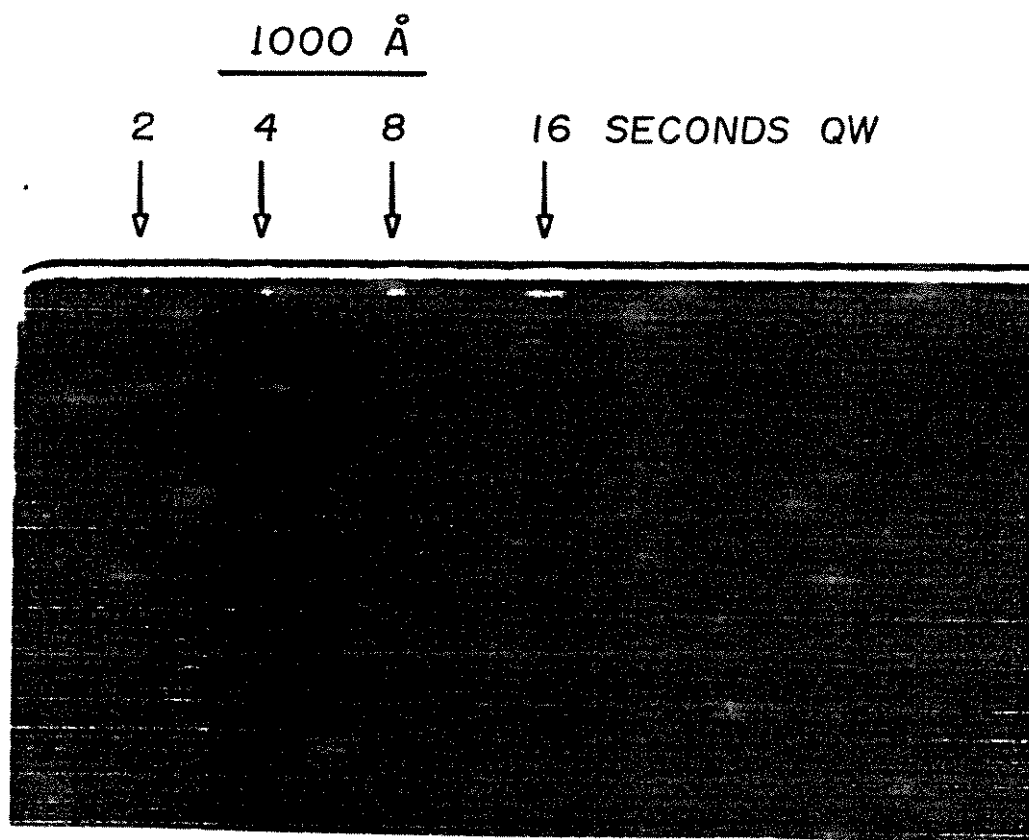


Fig. IV-7- Fotografia TEM da estrutura de 4 poços quânticos AlGaAs/GaAs, crescida com TEG. Podemos notar a inexistência de franjas nas barreiras (Al ~ 35%).

A caracterização óptica destas estruturas de poços quânticos foi efetuada em diversas condições de temperatura e potência de excitação.

A 77 e a 300 K os espectros apresentam transições elétron---> buraco pesado e buraco leve, para Al < 35%, para ambas as fontes de Ga (IV-11). O aumento da composição de Al faz aumentar a dopagem intrínseca e a rugosidade de interface, ocasionando um aumento na largura a meia altura do espectro de FL de cada poço quântico (IV-4, 11).

A fonte de TEG apresentou dopagem residual 10 vezes maior que a fonte de TMG. Devido, então, a alta dopagem intrínseca (caso TEG) e flutuação de composição (caso TMG), as regiões de

éxciton livre e éxciton ligado não puderam ser resolvidas claramente, para experiências de FL a 2 K.

Para a técnica MBE tem sido reportadas larguras de linha $< 0,2$ meV, para estas estruturas (IV-12).

Apresentamos na Fig. IV-8 os espectros de FL a 2K das estruturas de 4 poços quânticos, crescidos com TMG (a) e TEG (b), onde $Al \sim 12\%$. Podemos notar nestes espectros de FL as regiões do GaAs (influenciando o poço de 16 segs.), a região do AlGaAs e os picos relativos aos poços. Somente nos poços correspondentes a 4 e 8 segundos de crescimento pode ser observado um alargamento do pico no lado de mais baixa energia, que supomos devido a éxcitons ligados a impurezas (IV-4). Notar que os picos de FL da Figs IV a) e b), correspondentes ao mesmo tempo de crescimento, não tem o mesmo valor em energia ou comprimento de onda. As razões para esta diferença são: diferença na taxa de crescimento para as duas fontes e erro no tempo de crescimento (que é manual no abrir e fechar da válvula).

Apesar dos picos de FL não se apresentarem resolvidos, estes valores (de largura a meia altura) estão entre os melhores já reportados na literatura MOVPE (IV-13).

UNICAMP - INSTITUTO DE FÍSICA - DFESCM - LABORATÓRIO DE ESPECTROSCÓPIA II

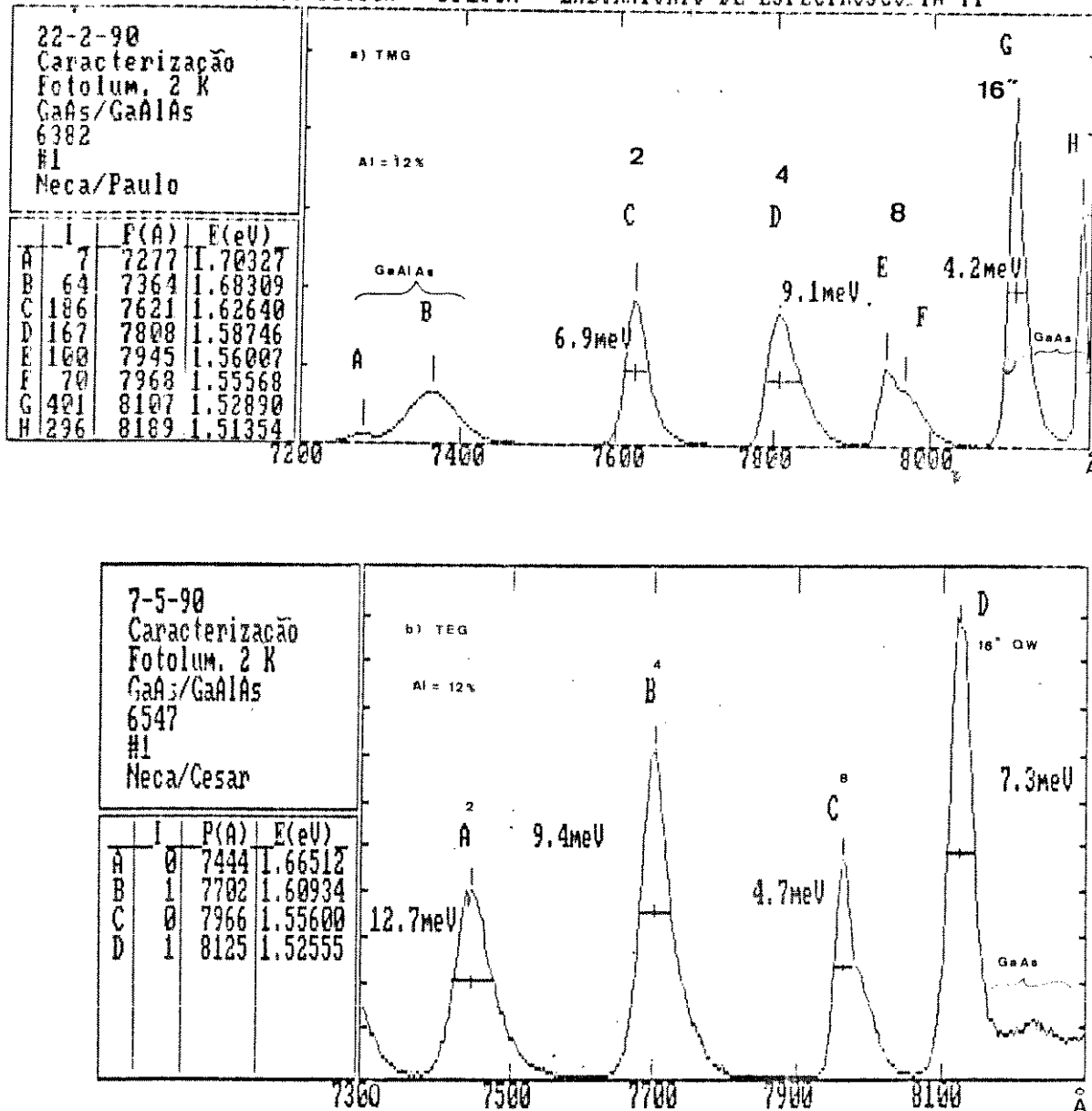


Fig. IV-B- Espectros de FL de estruturas de 4 poços quânticos (2 a 16 segs.) de AlGaAs/GaAs, crescidos com TMG (a) e TEG (b). Al = 12% e T = 2 K.

IV-4- LASER DE POÇO QUÂNTICO DE ALGAAs/GAAs

As camadas binárias e ternárias descritas foram utilizadas para os mais diversos dispositivos: FET, fotodetector pin, várias estruturas de lasers, HEMT, camadas para OEIC, etc. Detalhes relativos a esses dispositivos encontram-se nas referências do Anexo 1.

Descreveremos neste parágrafo, de maneira resumida, a estrutura e os resultados de caracterização, da estrutura laser de um poço quântico, com confinamento elétrico-óptico gradual (GRINCH). As Figs. IV-9 e 10 apresentam a estrutura pretendida e as características elétrico-ópticas de funcionamento destes lasers. A estrutura da banda de condução apresentada não corresponde à realidade por causa das flutuações de composição, devido ao caráter pulsado do OM TMG (IV- 4, 14).

A densidade de corrente limiar medida ($J_1 \sim 0,8 \text{ kA/cm}^2$) é alta para este tipo de estrutura. A literatura tem apresentado valores abaixo da metade do valor que encontramos. Apesar disto, estes resultados preliminares são encorajadores e nos mostram possibilidades para fabricação de dispositivos, com o aprimoramento das condições do sistema de crescimento.

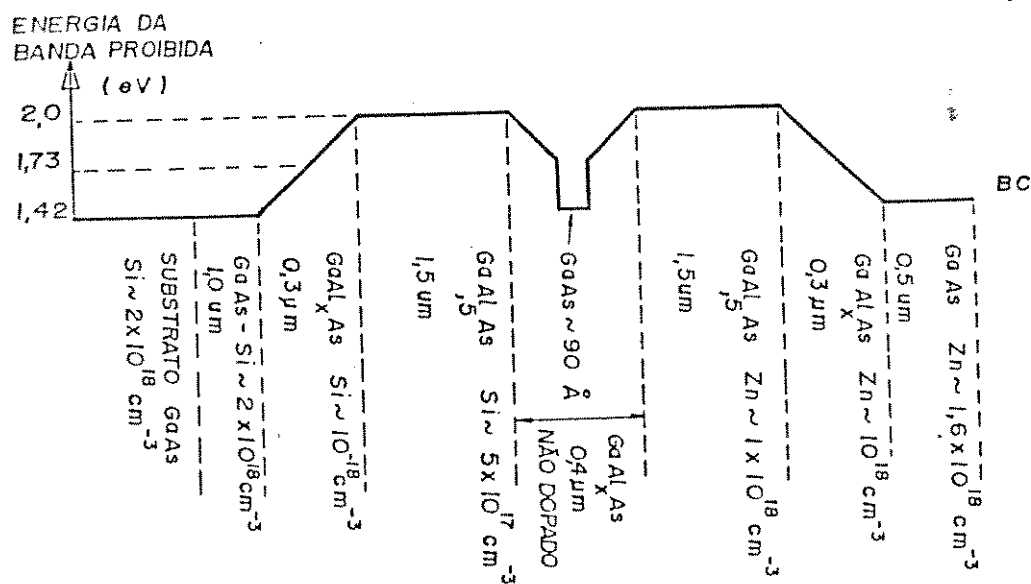


Fig. IV-9- Estrutura do laser de poço quântico com confinamento gradual (GRINCH). São mostradas as composições, espessuras e a banda de condução idealizada.

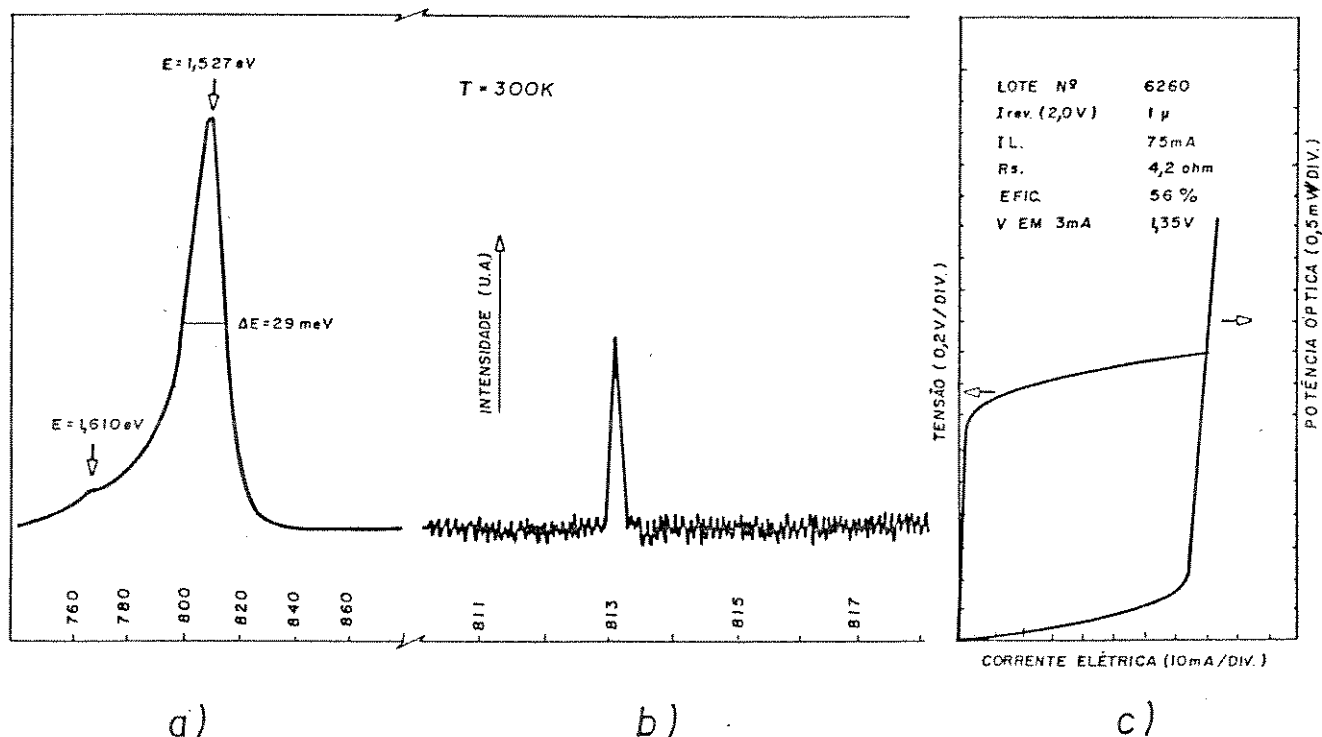


Fig. IV-10- Resultados de caracterização óptica por FL (a), espectro de emissão monomodo quando em funcionamento (b), curvas de características elétricas (c) do laser de estrutura GRINCH. $J_1 \sim 0,8 \text{ kA/cm}^2$.

CONCLUSÃO IV

Apresentamos neste capítulo os problemas intrínsecos aos reatores MOVPE - operados a pressão atmosférica - e a utilização de fontes OM de alta pressão de vapor. Mostramos que camadas ternárias e quaternárias apresentam flutuações de composição quando a fonte de TMG é utilizada. Estas flutuações não ocorrem para a fonte TEG.

As experiências de contagem dos pulsos do gás portador, através do cilindro dos OM, proporcionaram a atribuição de dezenas de Angström/pulso (caso TMG) e poucos Angström/pulso (caso TEG), para a taxa de crescimento. Estes resultados permitem explicar várias questões surgidas em publicações apresentada na literatura MOVPE.

REFERÊNCIAS CAP. IV

- IV-1- E. Thrush, J. Writeway, G. Evans e A. Cullis, JCG, 68, 412, 1984.
- R. Sillmon, N. Bottka, J. Butler, D. Gaskill, JCG, 77, 73, 1986.
 - C. Schaus, J. Sheally e L. Eastman, JAP, 59, 678, 1986.
 - E. Smeens e A. Cox, JCG, 77, 347, 1986.
 - A. Mircea, R. Mellet, P. Daste e G. Schiavini, JCG, 77, 340, 1986.
- IV-2- P. Ossart, M. Brasil, L. Cardoso, J. Ganière, L. Horiuchi, J. Decobert, M. Sacilotti, JJAPL, vol.30, no. 5, 1991.
- IV-3- H. Boeglin, L. Kenney e P. Rhodes, Microelectronics, Manufacturing and Testing, 13, 23, 1990.
- IV-4- M. Sacilotti, L. Horiuchi, J. Decobert, M. Brasil, L. Cardoso, P. Ossart, J. Ganière, submetido a JAP, 1991.
- IV-5- A. M. Machado, Tese de Doutorado, I.F. Unicamp, 5/4/1991.
- IV-6- J. Duchemin, J. Hirtz, M. Razeghi e S. Hersee, JCG, 55, 64, 1981.
- IV-7- M. Sacilotti e A.C. Bordeaux Rego, Revista de Física Aplicada e Instrumentação, 4, 189, 1989.
- IV-8- M. Quillec, Conf. Intern. SPIE, 1990, Aachen, Alemanha.
- IV-9- M. Sacilotti, R. Masut, A. Roth, AFL, 48, 481, 1986.
- R. Masut, M. Sacilotti, A. Roth, D. Williams, CJP, 65, 1047, 1987.
 - R. Masut, M. Sacilotti, A. Roth, NATO Workshop, St. Andrews, England, june 1988.
- IV-10- J. Faist, J. Ganière, P. Buffat, S. Sampson e F. Reinhardt, JAP, 66, 1023, 1989.
- IV-11- M. Furtado, M.S. Loral, J. Decobert, L. Horiuchi, M. Sacilotti, First Intern. Conf. on Epitaxial Crystal Growth, April 1 - 7, Budapest, Hungary, 1990.
- IV-12- R. Tsui, G. Kramer, J. Curless e M. Pffley, AFL, 40, 940, 1986.

-C. Tu, R. Miller, S. Sputz e M. Lamont, JCG, 81, 159, 1987.
IV-13-B. Skromme, R. Bhat e M. Koza, APL, 52, 990, 1988.
IV-14-R. Marques Ribeiro, Tese de Mestrado, Depto Física FUC, RJ,
. julho 1989.

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS ALGAINAS/INP

V-0 INTRODUÇÃO

Ligas quaternárias do tipo AlGaInAs (Q) têm se tornado muito importantes recentemente para dispositivos optoeletrônicos (V-1). A faixa de energia de banda proibida coberta por estas ligas (0,75 a 1,45 eV - 1,65 a 0,87 μm a 300K) é mais extensa que a faixa coberta pela liga GaInAsP (Q₀) (0,75 a 1,25 eV). Além da faixa de energia ser maior, existem outros fatores mais atraentes nas ligas Q, em relação a Q₀ :

- barreira Schottky maior, formada em contato com metal,
- recombinação Auger e intra-banda menores,
- descontinuidade de banda de condução maior ("band offset"),
- existência de somente um elemento V na liga (V-1),
- existência de descontinuidade de banda escalonada entre as bandas de condução e valência (V-2,3).

Apresentamos na Tabela V-1 os principais parâmetros de comparação entre as ligas Q e Q₀ (V-1). Dentre os atrativos acima descritos, o mais importante para opto-eletrônica, circuitos integrados (OEIC) e dispositivos discretos poderá ser o de descontinuidade de bandas de energias proibidas escalonada que descreveremos mais abaixo (V-2).

O guiamento da luz nos dispositivos está diretamente ligado à descontinuidade das bandas de energia e o confinamento eletrônico depende diretamente do "offset". Estes fatores justificam a escolha de materiais com "gaps" maiores do que o InP.

A inexistência de dois elementos da coluna V torna muito

mais fácil crescer heteroestruturas intercambiando somente elementos da coluna III da tabela periódica. Neste caso as interfaces serão muito mais abruptas, tanto para a técnica MBE como para MOVPE (V-1,3).

A existência de descontinuidades abruptas de energia entre as bandas de condução e valência nas interfaces de materiais, crescidos por técnicas modernas, fez aparecer na ciência de materiais um novo e promissor futuro: trabalhar experimentalmente com propriedades e dispositivos quânticos (V-4,5).

As posições relativas das bandas de energia nas interfaces entre dois materiais diferentes, comumente encontradas na literatura, são do tipo I, isto é, a banda de energia proibida menor encontra-se encaixada na banda proibida de maior valor (Fig.V-1).

Existe, porém, uma outra família de interfaces (tipo II), em que as bandas de energia proibidas encontram-se escalonadas ou deslocadas umas em relação às outras, como mostra a Fig.V-1. Este tipo de interface propicia o aparecimento de gases de elétrons e de lacunas confinados em duas dimensões e separados espacialmente pelo plano da junção metalúrgica entre os dois materiais.

Tabela V-1 Parâmetros de comparação entre as ligas AlGaInAs e GaInAsP, crescidos sobre substratos InP (ref. V-1).

	InGaAlAs	InGaAsP
BANDGAPS(300K)	0.75 to 1.45 eV	0.75 to 1.34 eV
m_c/m_0	0.041 to 0.083	0.041 to 0.08
m_v/m_0	0.47 to 0.87	0.47 to 0.85
$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	13000 to 4600	13000 to 6000
OFFSETS ($\Delta E_c/\Delta E_g$)	0.7-0.85 CNET 84 0.6 ATT 85 0.75-0.8 ENS 88 > <u>0.75</u>	0.39 ATT 84 0.5 ATT 85 0.35 Thomson-CSF83 0.45 Clarenton 87 0.42 ATT 88 0.35 Philips 88 > <u>0.40</u>
SCHOTTKY BARRIER	on InAlAs:0.77-0.85 eV	on InP:0.43 eV
REFRACTIVE INDEX	3.58 to 3.21	3.58 to 3.17
staggered - lineup	yes (Al > 20 %)	no

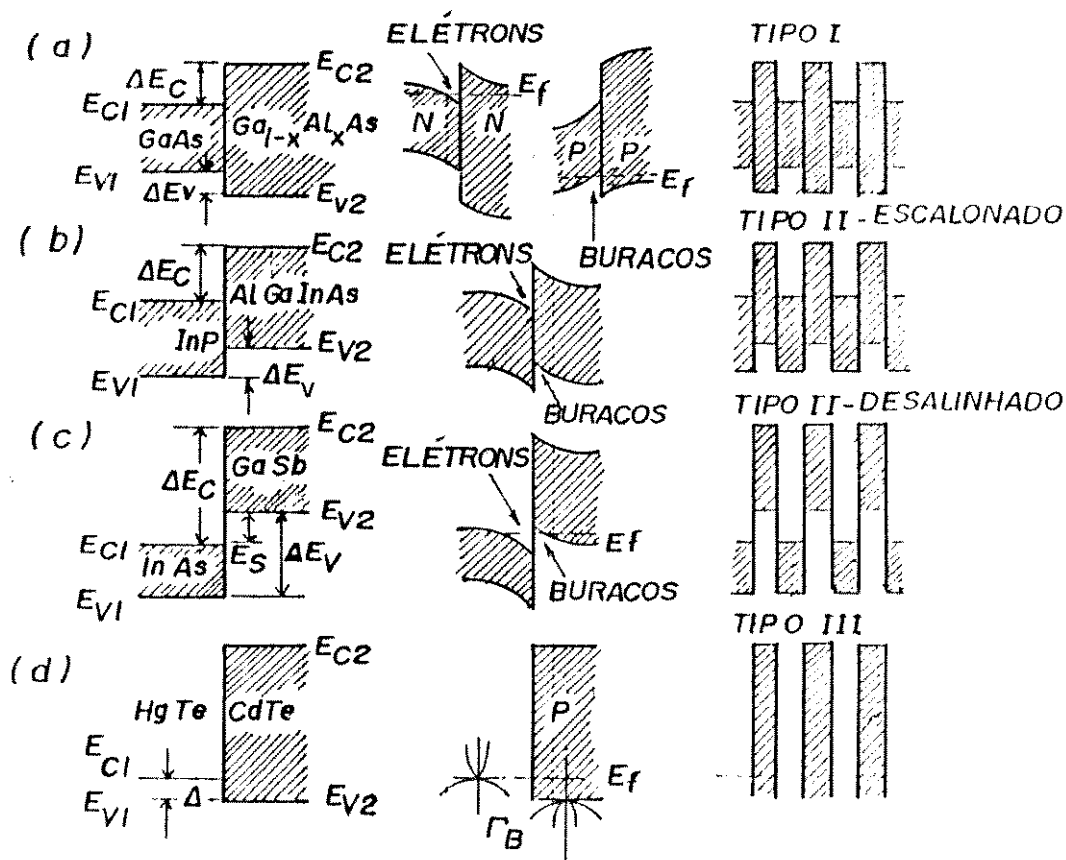


Fig. V-1- Diferentes alinhamentos entre as bandas de energia proibidas, existentes entre os diversos materiais semicondutores (ref. V-4).

A existência de interfaces do tipo II para o AlInAs/InP foi prevista por Kroemer, no início da década de 80 (V-2), mas só foi verificada experimentalmente em 1987 por Aina (V-6), utilizando a técnica MOVPE.

A técnica MBE convencional não é apropriada para crescer interfaces do tipo II entre AlInAs/InP porque necessita estabilizar (manter a estequiometria) o substrato sob fluxo de As_2 ou As_4 , formando uma fina camada de InAs, a qual apresenta-se como tipo I (V-1,7,B).

Não existe na literatura nenhuma referência, teórica ou experimental, da existência de interfaces tipo II entre AlGaInAs e InP.

V-1- CRESCIMENTO DAS LIGAS ALGAINAS SOBRE INP

As camadas de AlGaInAs e InP foram crescidas a 650°C no sistema apresentado no capítulo II, numa versão modificada do reator de quartzo e do sistema de válvulas ("manifold") mais rápidas e com volumes mortos minimizados (Fig. V-2). Esta versão, aliada ao maior fluxo de gás vetor, proporcionou velocidade de 64 cm/s do gás portador, sobre a superfície de crescimento, melhorando a homogeneidade de espessura e composição da camada (V-9). As fontes de OM e hidretos foram: TMA, TEG, TMI, AsH₃ e PH₃. Apresentamos no capítulo IV a razão para a escolha da fonte de Ga: ausência de flutuação de composição. A velocidade de crescimento destas camadas foi de 4 a 5 Å/s.

Estas camadas foram analisadas por meio de medidas de efeito Hall, fotoluminescência, raios-X, desbaste em ângulo, SIMS, microscopia óptica e eletrônica (morfologia), etc. Estas técnicas de caracterização visaram sempre a melhora na qualidade do material $\text{Al}_y\text{Ga}_x\text{In}_{1-y-x}\text{As}$ e o casamento do parâmetro de rede ao substrato de InP, onde $x + y = 0,48$ e $1 - y - x = 0,52$.

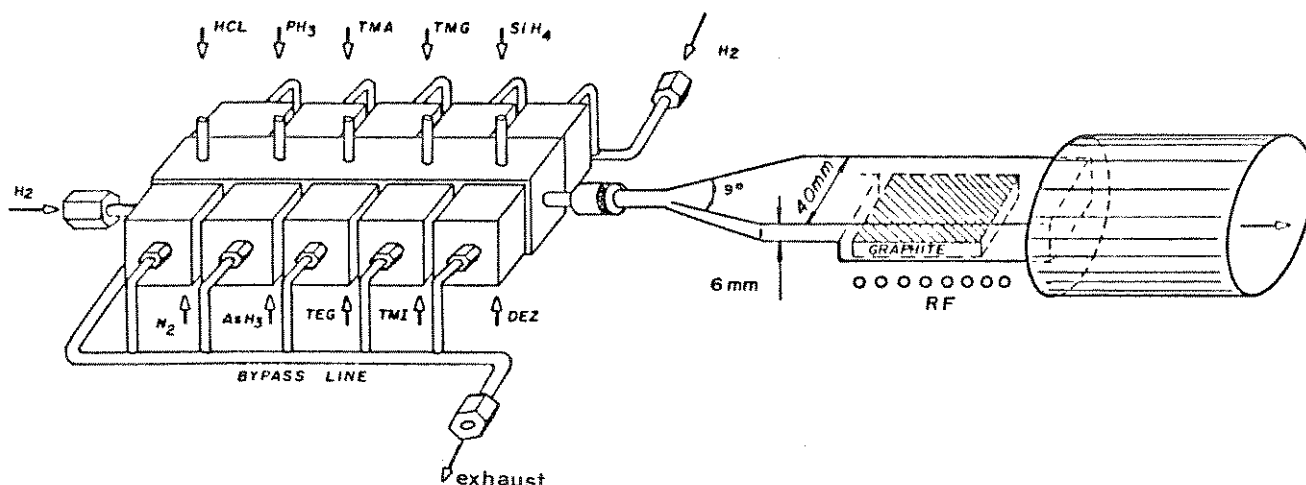


Fig. V-2- Versão modificada do reator em quartzo e do sistema de válvulas de entrada dos gases neste reator.

V-2- CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS ALGAINAS ESPESSAS

As características elétricas destas camadas mostraram os resultados: mobilidade decrescente e dopagem intrínseca crescente com aumento de alumínio (Fig.V-3). Este comportamento é idêntico ao observado nas camadas de AlGaAs (Cap. IV). Concluimos então que a fonte de alumínio, ou a presença deste na liga, faz com que a dopagem residual cresça.

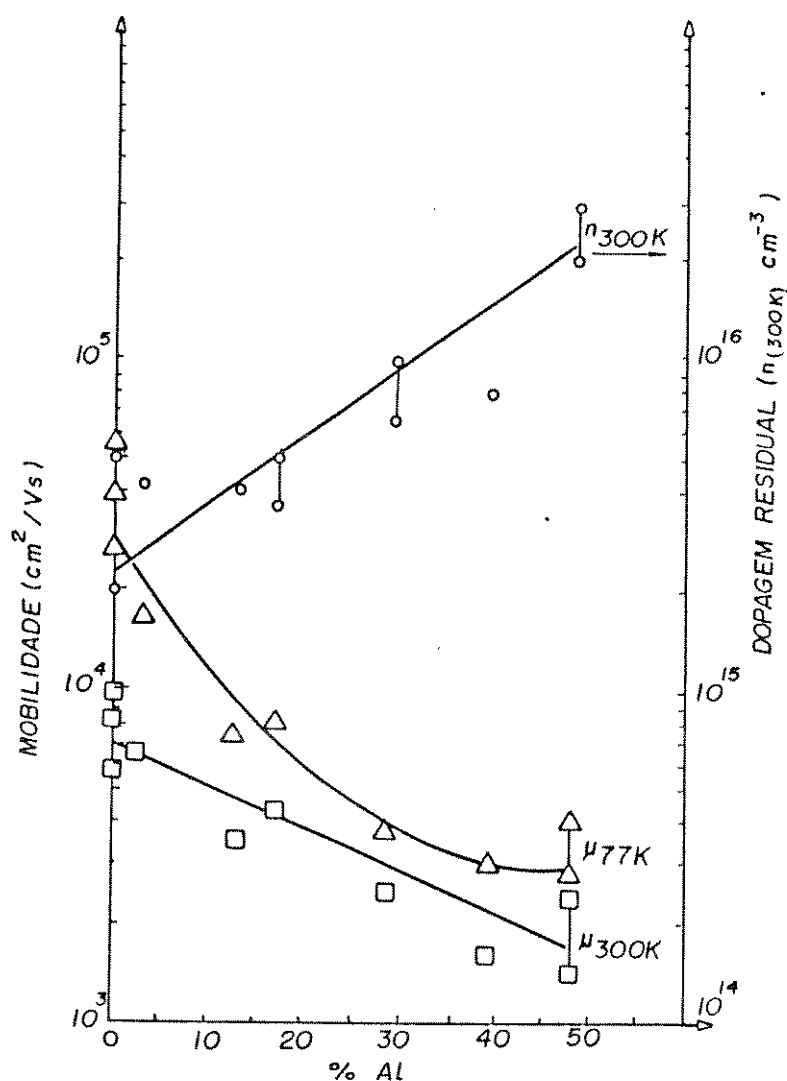
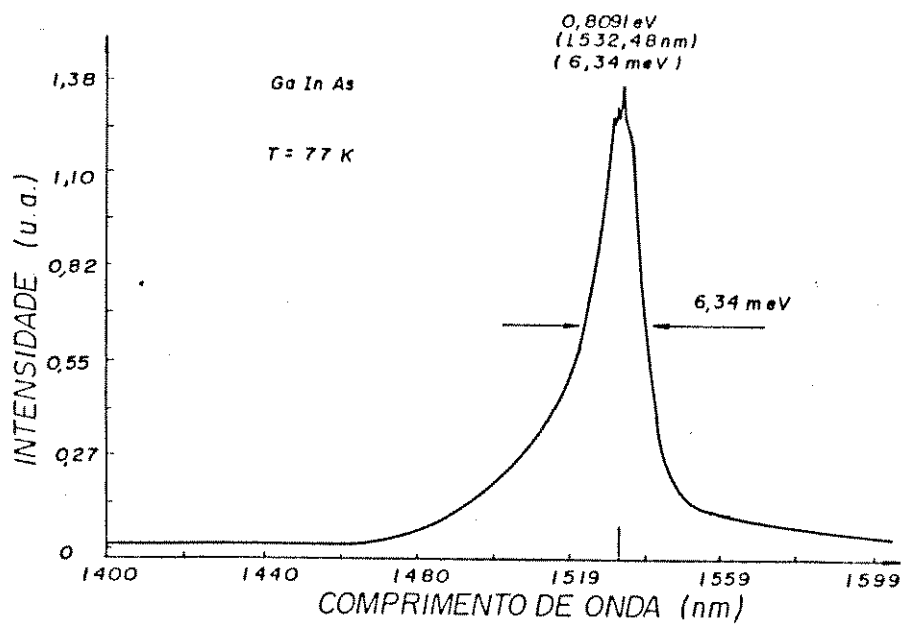


Fig.V-3- Dopagem residual (n) e mobilidade (μ) em função da porcentagem de alumínio na liga AlGaInAs. As linhas traçadas entre os pontos experimentais indicam a tendência da variação.

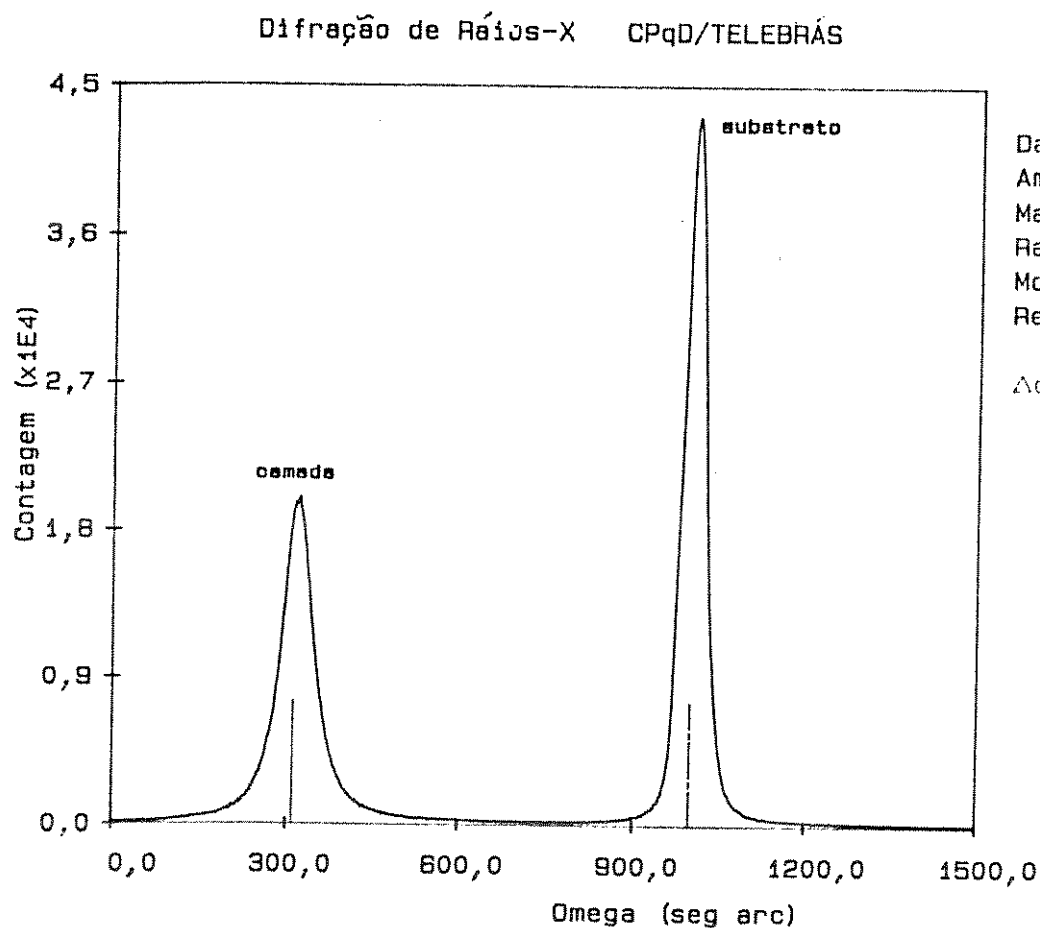
A intensidade de fotoluminescência obtida para estas camadas Q é comparável à obtida para as ligas AlGaAs/GaAs, com resultados bastante expressivos para os ternários GaInAs e AlInAs.

Na Fig. V-4 apresentamos os espectros de FL e raios-X de uma camada de GaInAs (Al = 0), crescida sobre InP ($\Delta a / a = 5,4 \times 10^{-3}$). Notar que a 77K a largura a meia altura do espectro (FWHM) de FL é da ordem de kT . A 2K o valor de 3,2 meV foi obtido para FWHM.

Este resultado é considerado bom mas um pouco abaixo do melhor resultado já publicado na literatura (CBE, FWHM = 1,2 meV, para $0,5 \mu\text{m}$ de camada, veja Tab.I-1). Nosso resultado de 3,2 meV talvez esteja influenciado por: dopagem residual maior, flutuação de composição e maior espessura de camada.



a-



b-

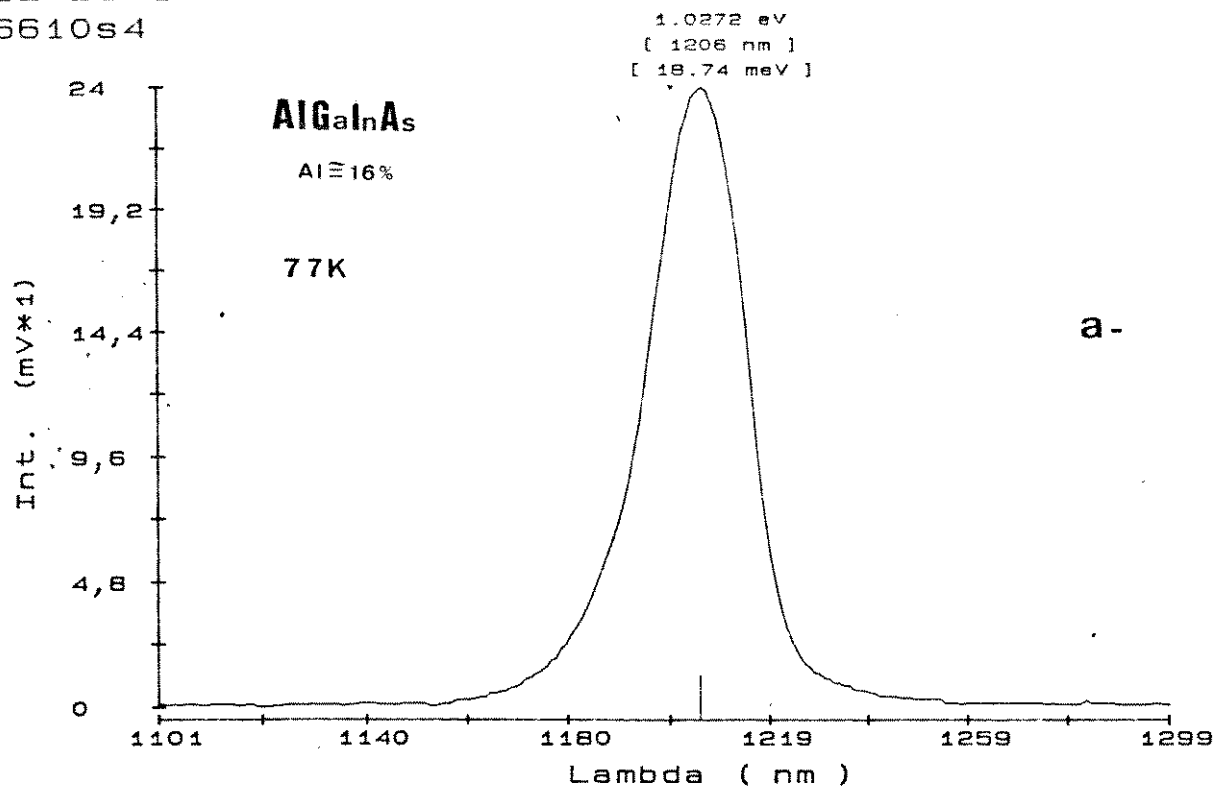
Fig.V-4- Espectros de FL (a) e RX (b) de uma camada de GaInAs crescida sobre InP. $\Delta d/d = \Delta a/a$.

O alargamento da largura de linha de FL e RX tem sido observado em MOVPE. É suposto ser devido à variação do fluxo OM da fonte de TMI que, sendo sólida, pode apresentar uma superfície de evaporação variável e/ou formas alotrópicas de moléculas arrastadas durante o crescimento (V-10).

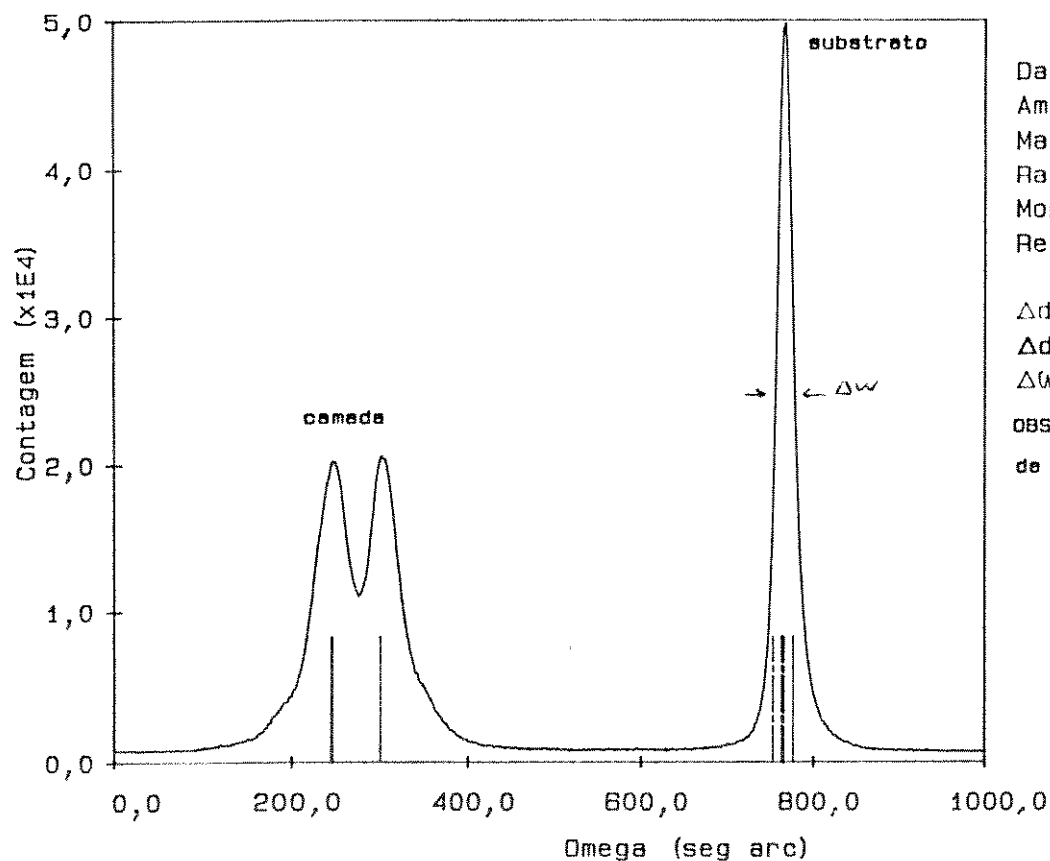
Apresentamos na Fig. V-5 os espectros de FL e RX de uma camada Q, para a qual o fluxo de TMI não foi suficientemente estabilizado. As intensidades iguais para os dois picos de RX indicam que, provavelmente, há duas composições de espessuras da mesma ordem de grandeza.

Nossa experiência mostra que crescimentos esporádicos e/ou sem a estabilização dos fluxos apresentam espectros de RX e FL de qualidade inferior que os apresentados na Fig. V-5. Os espectros da Fig. V-4 são de camadas com tempo maior de estabilização (~60 min.).

12-28-1990
6610s4



a-



Data : 25/10/1990
Amostra: 6610
Mat. : InP/AlGaInAs
Radiac : Cu35/30
Monocr : InP/Sn
Reflex : 400

$\Delta d/d = 3,64E-0003$
 $\Delta d/d = 4,09E-0003$
 $\Delta W = 23,27$ seg

OBS: houve provável variação de composição na camada.

b-

Fig. V-5- Espectros de PL (a) e de RX (b) de uma camada de AlGaInAs (Al $\sim$ 16 %), contendo duas composições distintas. O descasamento dos parâmetros de rede entre os dois picos é $\Delta d/d \sim 10^{-4}$.

Apresentamos na Fig. V-6 os espectros de FL a 77K para toda a gama de composição crescida para as ligas AlGaInAs. A faixa de 0 a 16% de Al é de particular interesse para laser (1,3 a 1,6 μm), para comunicações ópticas. A faixa com Al > 16% é interessante para estudos físicos básicos de índice de refração, estudos da interface com InP e de dispositivos, inexistentes na literatura.

Apresentamos na Fig. V-7 o espectro de FL de uma heteroestrutura, onde a porcentagem de Al foi variada de 0 a 42%. Esta estrutura foi construída com interrupções sucessivas correspondentes às diversas interfaces, pois o sistema MOVPE possui somente uma fonte de Al. Mesmo com esta dificuldade, demonstramos por meio desta heteroestrutura a versatilidade do sistema.

Na Fig. V-8 apresentamos os melhores resultados de largura de pico de FL obtidos, comparados aos resultados reportados na literatura. A maioria dos resultados obtidos provém de ligas crescidas pela técnica MBE (V-11). Notar que a tendência da largura de linha de FL é aumentar com a porcentagem de Al, esse aumento provocando o aumento da dopagem residual da camada. Segundo Welch e outros, o valor de FWHM é diretamente proporcional a esta dopagem (V-12,13).

Apresentamos na Fig. V-9 o espectro SIMS de composição em profundidade de uma camada espessa de AlInAs/InP, mostrando a constância das composições de Al e In. Notar que, na interface (profundidade $\sim 2\mu\text{m}$), o elemento F penetra na camada ternária como dopante ($< 10^{22}$ at./cm³) até entrar no limite de resolução do SIMS ($\sim 10^{18}$ at./cm³), em 1,5 μm . Este fato também tem sido observado para camadas GaAs/GaInAs e InP/GaInAs e deve ser considerado como esgotamento da fase gasosa em crescimentos CVD.

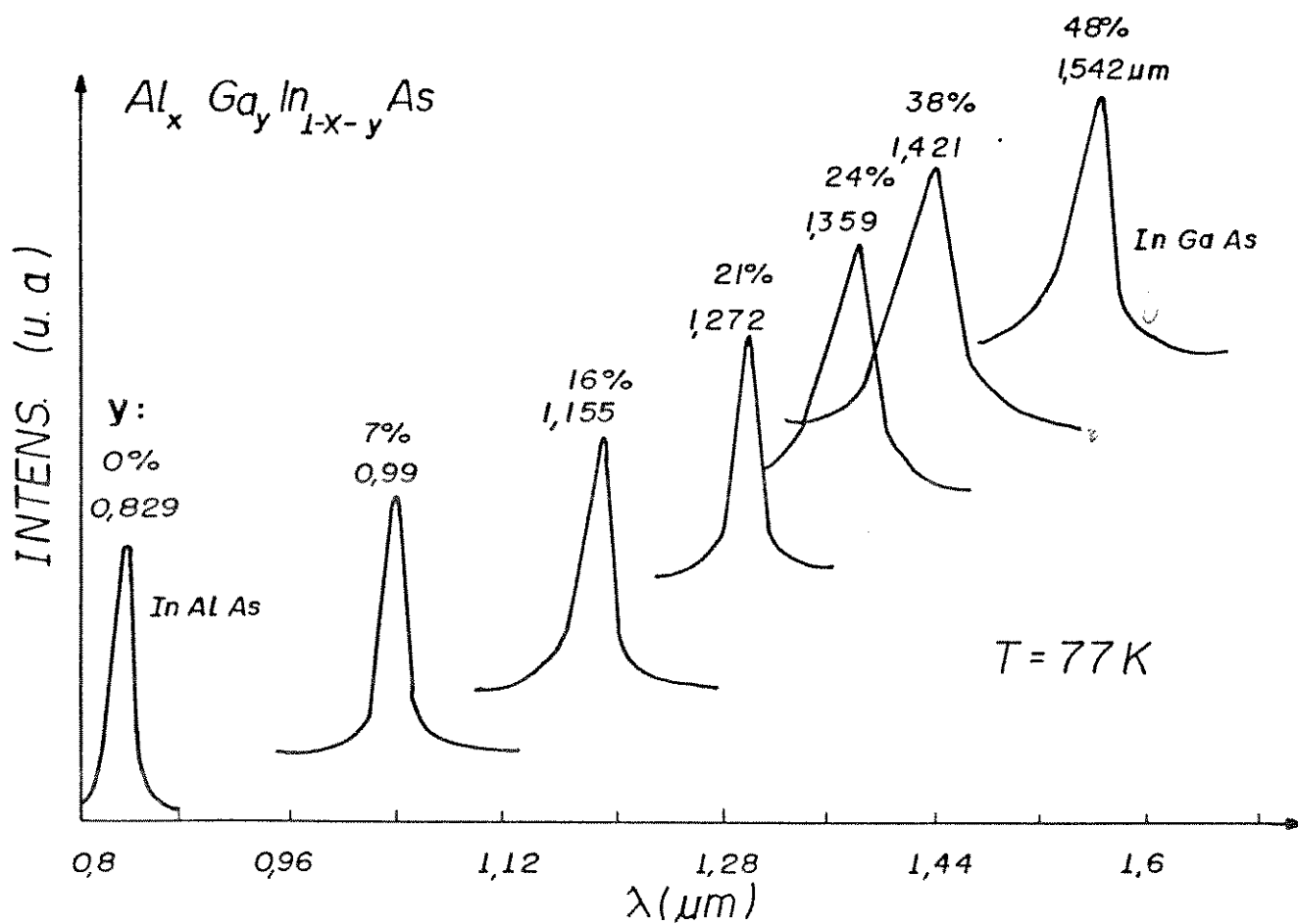


Fig. V-6- Espectros de FL a 77K, para toda a gama de % Ga ou Al, nas ligas AlGaInAs crescidas no sistema MOVPE-pressão atmosférica (CPqD).

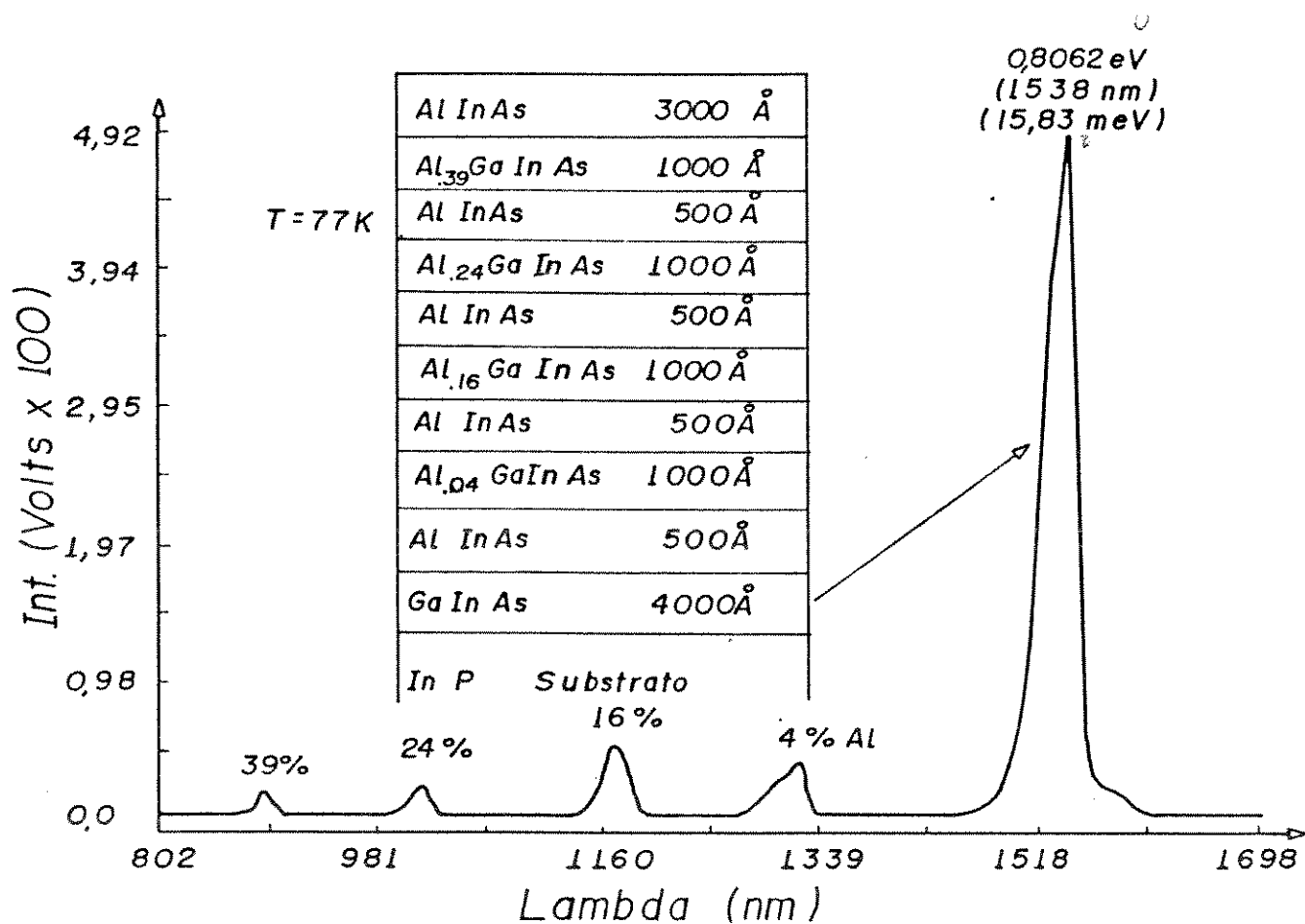


Fig. V-7- Espectro de FL a 77K de uma heteroestrutura AlInAs/AlGaInAs, em que a % Al foi variada de 0 a 40, na liga quaternária. Notar que nas camadas quaternárias não se observam efeitos quânticos devido ao fato de que as espessuras são de 1000Å.

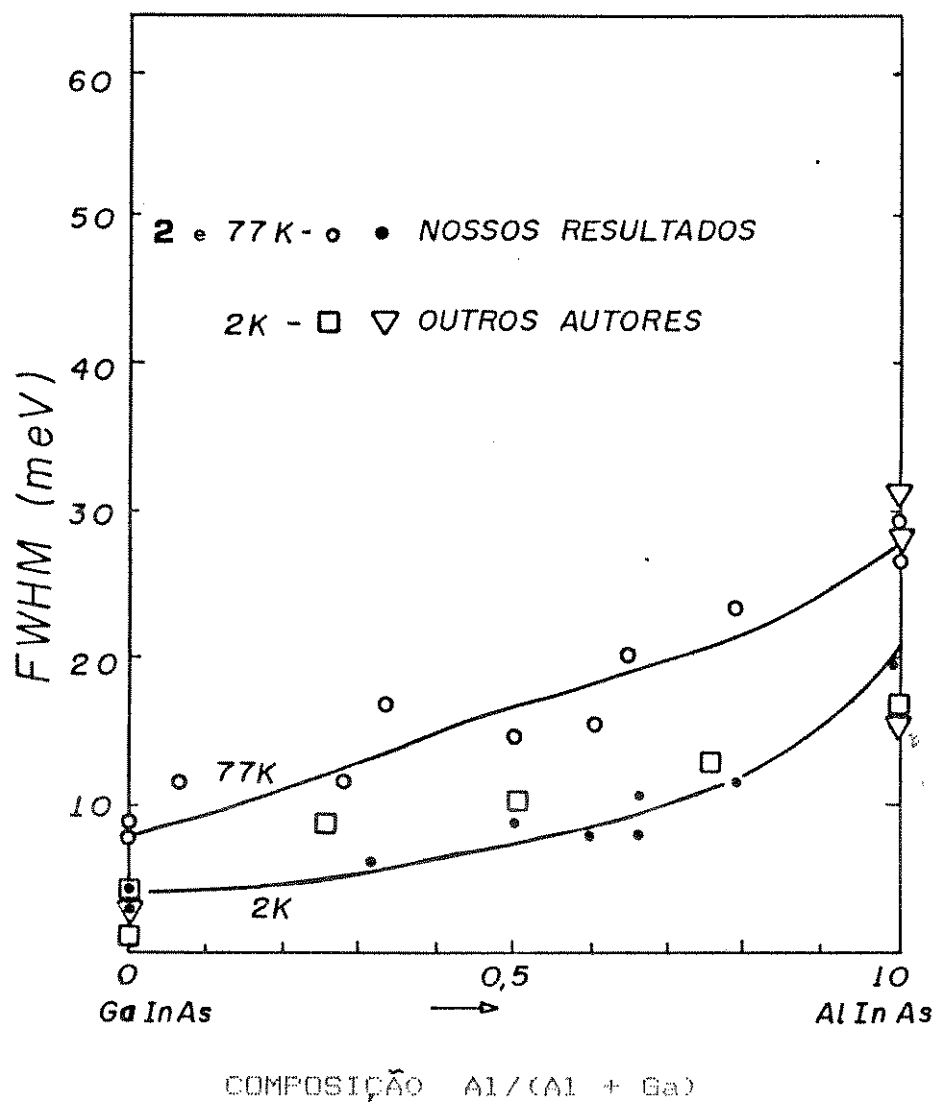


Fig.V-8- Valores de largura de linha de FL (FWHM) em função da composição de $Al/(Al + Ga)$. Incluídos estão os valores reportados na literatura (V-11).

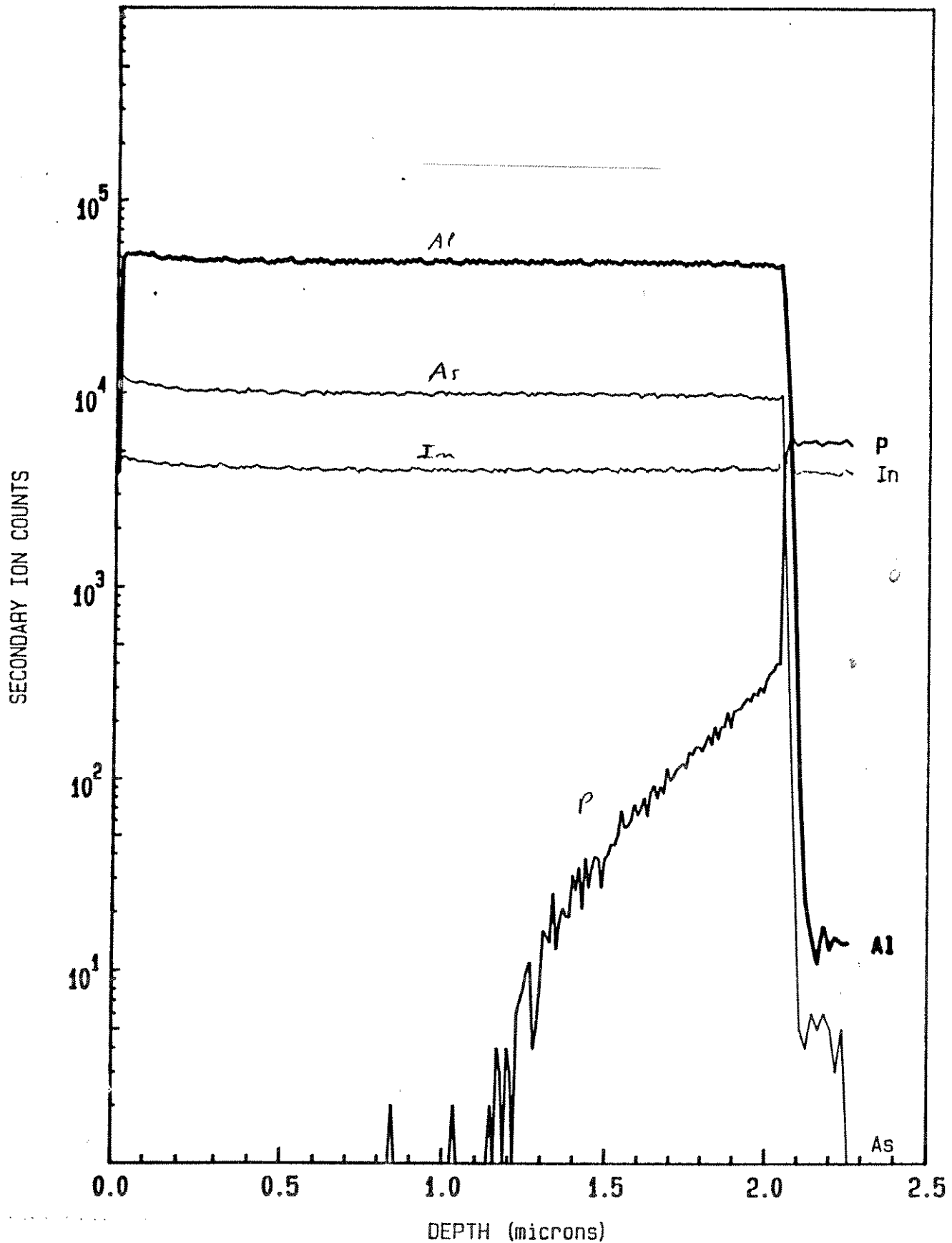


Fig.V-9- Espectro SIMS de composição em profundidade, de uma camada espessa de AlInAs/InP, mostrando a constância da composição de Al e In.

V-3 POÇOS QUÂNTICOS

Apresentamos na Fig. V-10 a estrutura e o espectro de FL a 77K de quatro poços quânticos AlGaInAs/GaInAs, com 15, 30, 50 e 100 Å de espessura (espessuras calculadas a partir de crescimento de camadas espessas). Notamos que a intensidade do espectro de FL correspondente à camada espessa de referência de GaInAs (4000 Å) é muito mais elevada que a dos poços, por causa da menor eficiência de emissão, devido à parada de crescimento em cada interface, para mudança de fluxo.

Na Fig. V-11 apresentamos a largura a meia altura dos picos de FL em função da largura L_z dos poços quânticos, comparando nossos resultados com os existentes na literatura. Segundo Welch e outros (V-12), há dois mecanismos preponderantes no alargamento do espectro de FL :

a) Dopagem residual -

$$FWHM = n_s \pi^2 \hbar^3 / L_z M_e (2M_e E_e)^{0,5}$$

b) Flutuação na largura do poço -

$$FWHM = (dE/dL_z) \Delta L_z \quad (\text{em meV})$$

onde n_s é a concentração superficial de portadores, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , M_e é a massa efetiva do elétron, E_e é a energia do elétron, relativa ao fundo da banda de condução e dE/dL_z é a inclinação da curva da energia versus a largura do poço. Podemos notar que, segundo os resultados experimentais e as curvas teóricas da Fig.V-11, o alargamento do espectro de FL, para o nosso caso, é devido principalmente à dopagem intrínseca da camada confinante (consideramos uma população $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

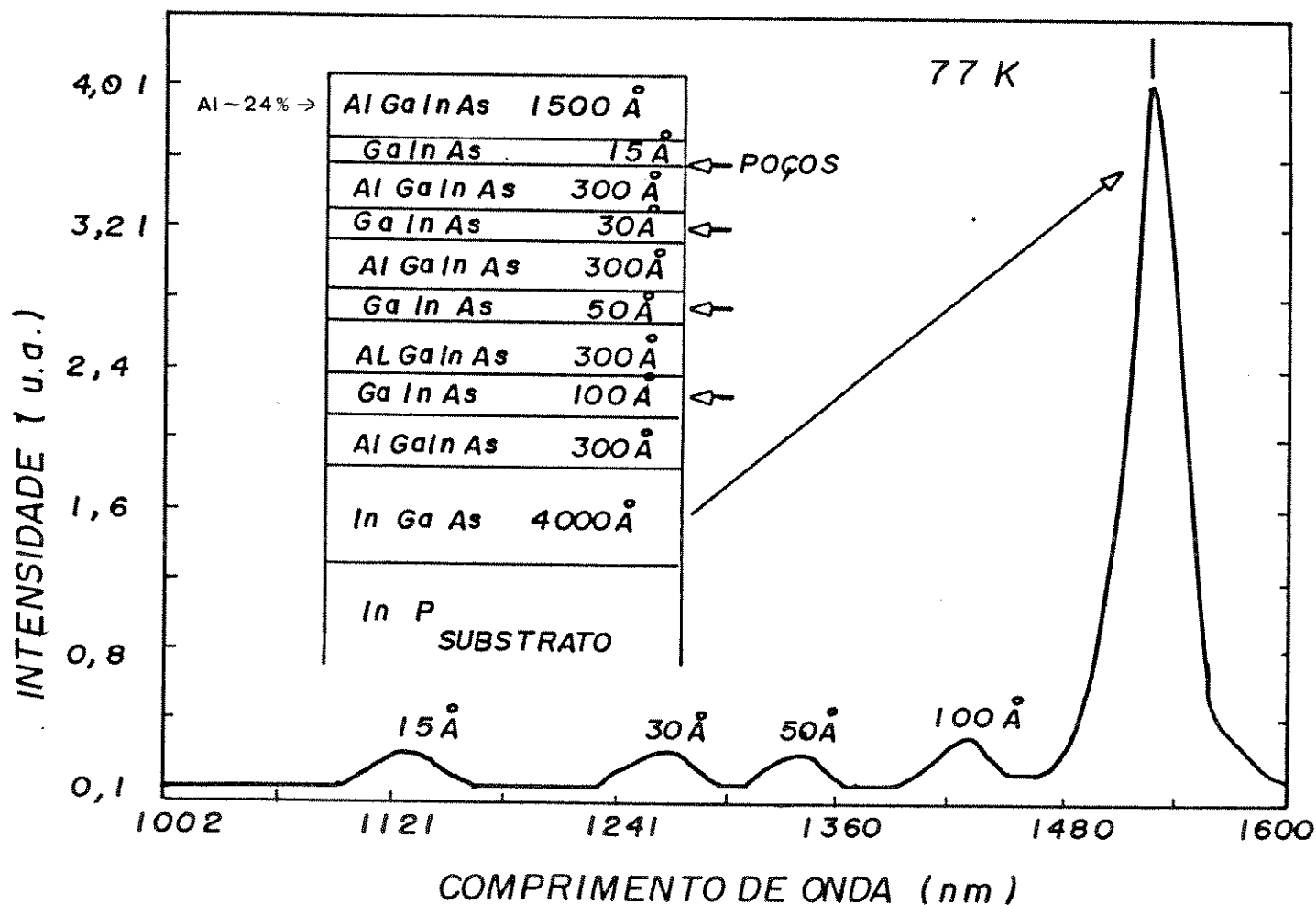


Fig. V-10- Estrutura de poços quânticos e respectivos espectros de FL a 77 K. As espessuras dos poços são deduzidas a partir do tempo de crescimento de camadas espessas.

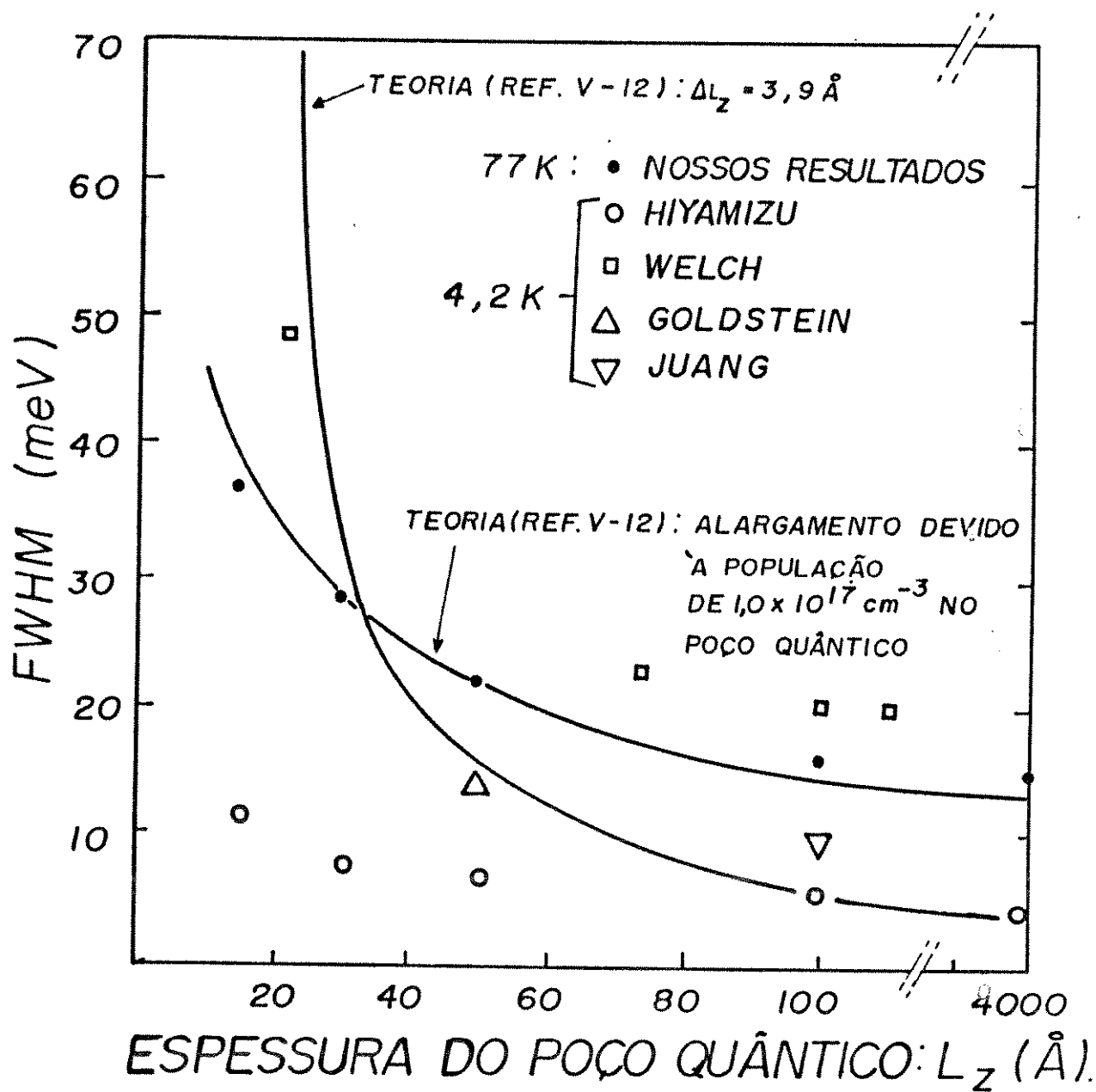


Fig.V-11- Largura a meia altura dos espectros de FL dos poços apresentados na Fig. anterior e resultados reportados na literatura (V-12,13). As curvas correspondem a resultados teóricos, considerando os dois tipos de alargamento: dopagem e ΔL_z .

Apresentamos na Fig.V-12 o perfil SIMS de composição de alguns dos constituintes da estrutura apresentada na Fig. V-10.

Devemos salientar que o perfil de composição de Al apresenta um pico a cada vez que o fluxo de TMA retorna para o crescimento do quaternário. Esta maior composição no início da barreira é devida à diferença de pressão entre as linhas "bypass"

e reator e tem sido observada para as ligas AlGaAs/GaAs (V-14). Notar também que a resolução em profundidade da técnica SIMS ($\sim 80 \text{ \AA}$) não permite mostrar o poço de $15 \text{ \AA}$, a não ser pela posição do pico de Al na interface. Necessitamos de técnicas de maior resolução, como TEM ou AES, para análise destas interfaces e espessuras.

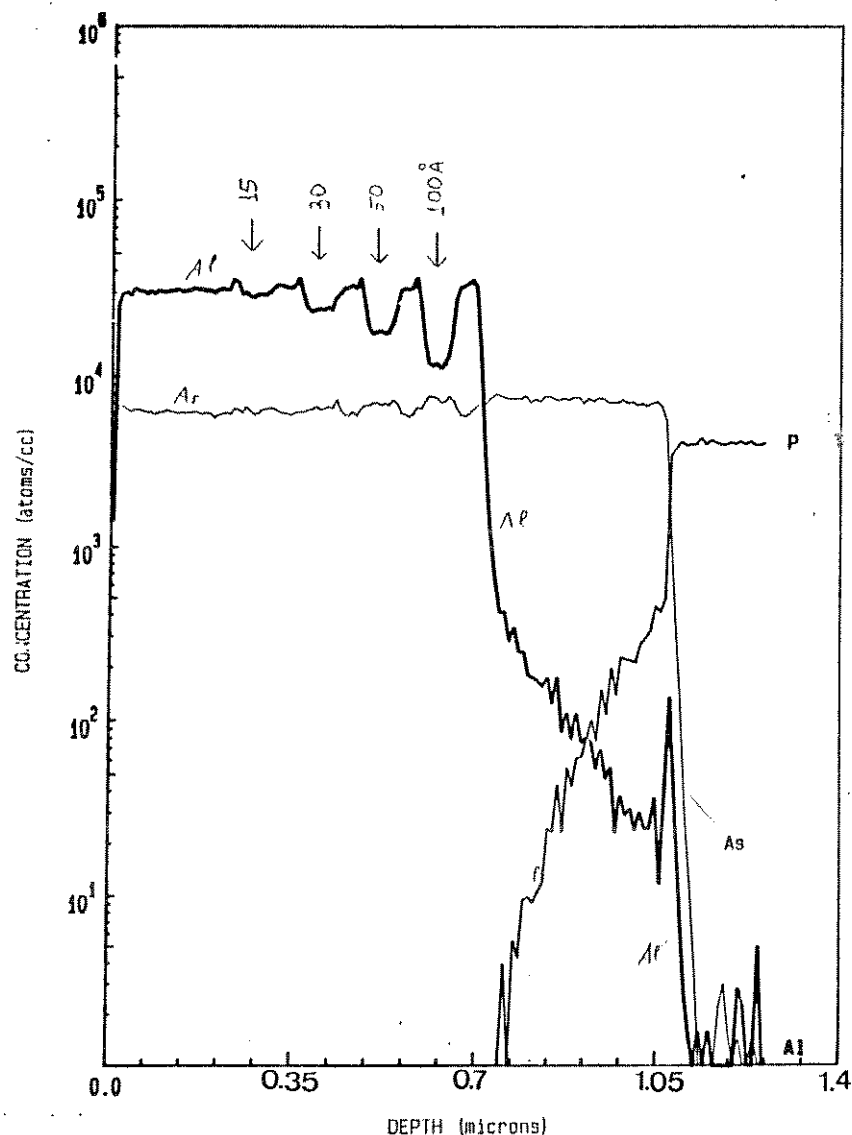


Fig. V-12- Perfil de composição dos constituintes Al/As/P na estrutura de poços quânticos, representados na Fig.V-10, obtido com SIMS. Notar que o perfil de Al apresenta intensidades maiores e com aproximadamente os mesmos valores ao ser recolocado no reator para crescer a barreira.

V-4 TRANSIÇÕES ÓPTICAS NA INTERFACE ALGAINAS/INP

Os espectros de FL (2 a 300 K) das ligas AlGaInAs apresentam dois picos, dependendo da composição de Al. Inicialmente pensou-se que o pico de menor energia seria devido a defeitos. Esta hipótese foi afastada quando tivemos conhecimento dos trabalhos teóricos de Kroemer e o resultado experimental de Ehat (V-2,3), para as interfaces AlInAs/InP. Concluímos então que, na realidade, a observação de um segundo pico (além daquele relativo à liga) de mais baixa energia estaria intimamente ligado a materiais de alta qualidade e ótima interface.

Segundo nosso conhecimento, este é o primeiro relato da existência de interface tipo II, na literatura, para ligas AlGaInAs/InP (V-15).

Apresentamos na Fig. V-13 os espectros de FL a 77 K das ligas AlGaInAs/InP para composições de Al: 24 a 48 %. Podemos notar que há um pico intenso, de mais baixa energia, ao lado do pico da liga quaternária.

Em experiências de desbaste em ângulo de camadas quaternárias crescidas sobre InP pudemos constatar que o pico de mais baixa energia é proveniente da interface entre os dois materiais.

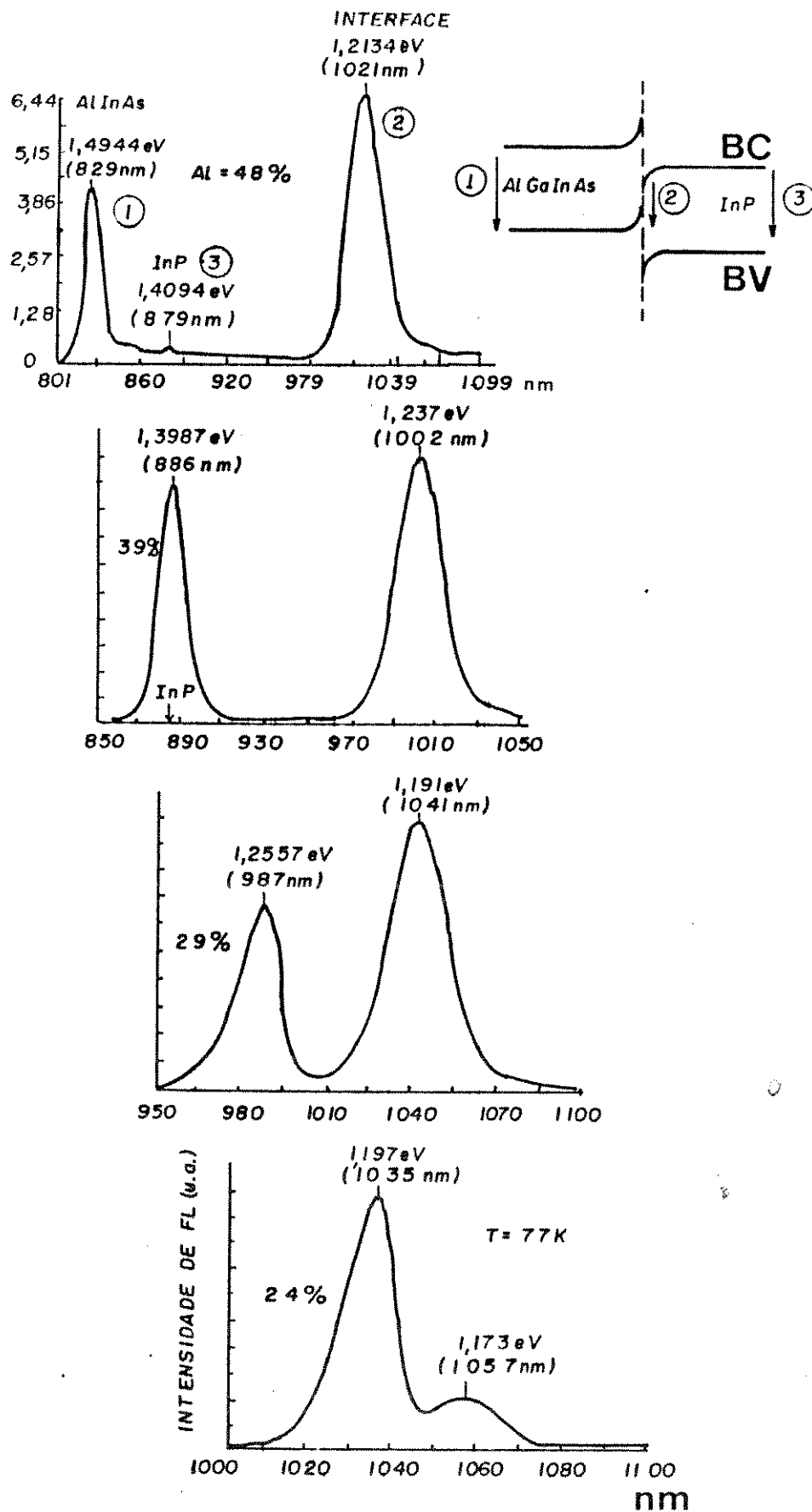


Fig. V-13- Espectros de FL a 77 K das ligas AlGaInAs/InP, para diversos valores de composição de Al, contendo um pico de mais baixa energia, correspondente à transição na interface tipo II. Incluído está o diagrama de energia com a origem de cada espectro.

Apresentamos na Fig. V-14 os resultados experimentais dos picos de energia da liga AlGaInAs (E_1) e da interface (E_i) versus a composição de Al. As porcentagens de Al foram obtidas com EDX e de expressões matemáticas existentes na ref. (V-16). O erro nesta porcentagem pode ser considerado como 3% para EDX.

A Fig. V-15 apresenta as diferenças dos picos de energia observados em função da composição de Al. E_{InP} é a energia de banda proibida do InP (1,40 eV a 77 K). Unindo os pontos experimentais destas duas últimas figuras, podemos inferir as seguintes conclusões:

A) A equação que representa o pico de energia versus a composição de Al é :

$$E_1 = 0,798 + 1,462 x \quad (\text{eV}), \quad T = 77 \text{ K},$$

x representa % Al. As bandas proibidas dos ternários são 0,798 eV (GaInAs) e 1,501 eV (AlInAs).

B) Os pontos experimentais de E_1 convergem para os valores de E_1 na região de 20 a 25% de Al, região esta onde os espectros de FL não mais apresentam transição de interface. Isto provavelmente indica que abaixo destas porcentagens de Al a interface passa a ser do tipo I.

C) As energias de banda proibida da liga e do InP são coincidentes em ~40% de Al, região em que ΔE_c deve coincidir com ΔE_v .

O espalhamento dos pontos experimentais das Figs. V-14 e 15 envolvem: imprecisão nas medidas, camadas não exatamente casadas, desorientação do substrato, tipo de substrato (dopado Fe ou S) e existência de camada intermediária de InP ("buffer").

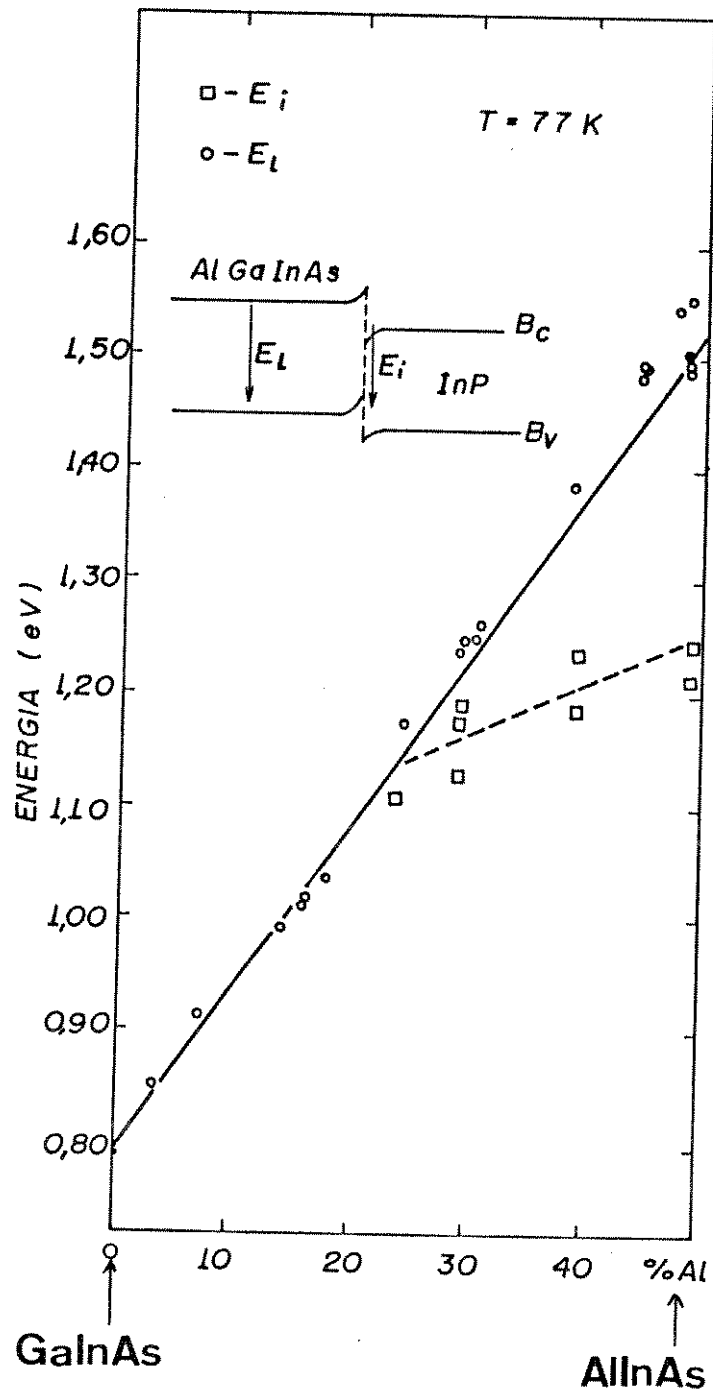


Fig. V-14- Pontos experimentais de FL dos picos de energia da liga AlGaInAs (E_L) e da transição óptica na interface (E_i) versus a composição de Al.

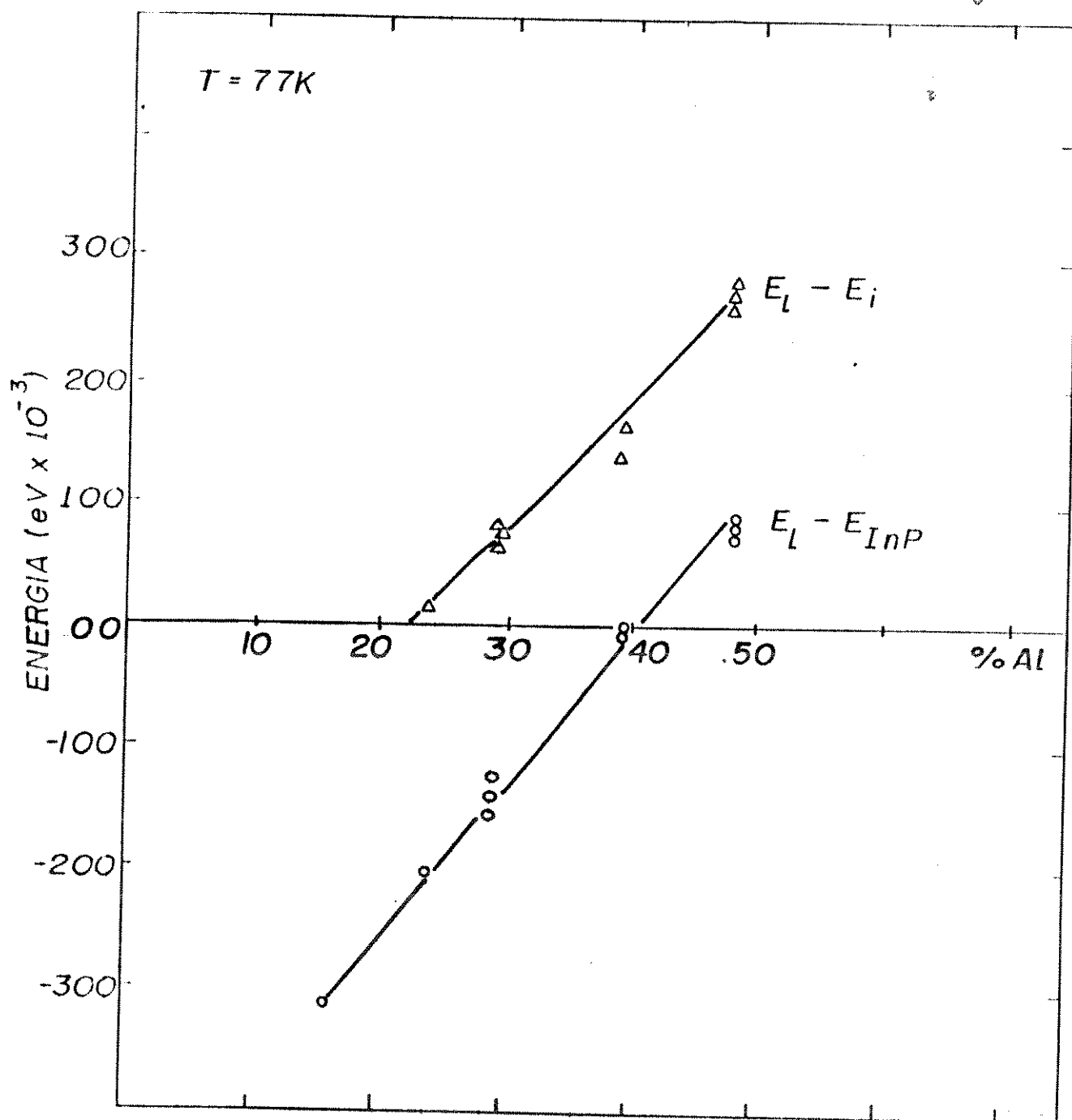


Fig. V-15- Diferenças, em energia, entre os pontos experimentais de FL das ligas AlGaInAs (E_L), das interfaces (E_i) e do InP (E_{InP}) em função da composição de Al. Notar que $E_L = E_{InP}$ para Al $\sim 40\%$ e que $E_i \rightarrow 0$ para Al entre 20 e 25%.

Os resultados experimentais apresentados nas Figs V-14,15 tem importância fundamental para os parâmetros físicos dos materiais AlGaInAs/InP.

Entre estes parâmetros estão as diferenças entre os níveis de energia das bandas de condução e valência na interface ("band offset"): ΔE_c e ΔE_v .

Apresentamos na Fig. V-16 os valores experimentais reportados (ref. V-1,17) para os "band offset", para os extremos AlInAs e GaInAs. Estes valores experimentais não existem publicados para os quaternários. Nesta Fig. os pontos extremos foram unidos para visualização. Coincidência ou não, notamos na Fig. V-16 que:

$$\Delta E_c \longrightarrow 0 \text{ para Al} \sim 20 \text{ a } 25\%$$

$$\Delta E_c = \Delta E_v \text{ para Al} \sim 40\%$$

Estes resultados preliminares de "band offset" e dos valores correspondentes às energias de transição óptica nas interfaces AlGaInAs e InP se apresentam promissores para a construção de novos dispositivos e heteroestruturas para aplicações em OEIC (V-18). Alguns destes dispositivos: HBT, lasers sintonizáveis, HEMT, etc.

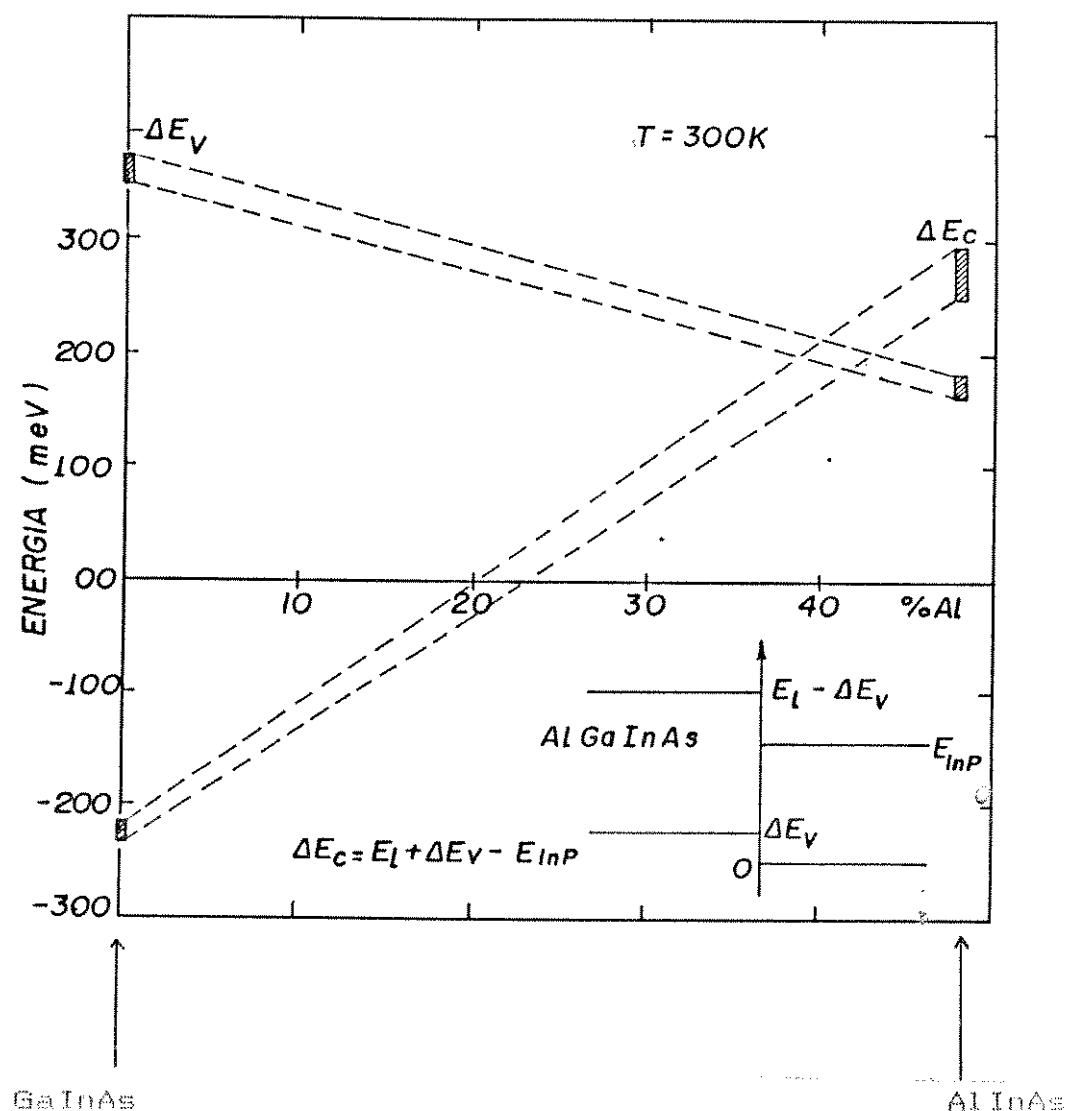


Fig.V-16- Diferenças entre os níveis de energia das bandas de condução e valência, reportados na literatura, entre as ligas AlInAs e GaInAs/InP. Estes pontos experimentais foram unidos para visualização e comentários no texto (V-1,17).

V-5 ESTRUTURAS LASER DE LIGAS ALGAINAS/INP

O desenvolvimento das ligas acima descritas, além de heteroestruturas do tipo multi-poços quânticos e dispositivos a

gás de elétrons em duas dimensões, nos permitiu construir estruturas laser emitindo próximo de 1,5 e 1,3 μm , para aplicação em comunicações ópticas.

Esta estrutura laser esta apresentada na Fig. V-17, juntamente com uma fotografia SEM do plano de clivagem delineado por ataque químico.

Um dos parâmetros mais importantes em laser de semiconductor é a corrente de funcionamento e a estabilidade desta com relação à temperatura de funcionamento (V-19). A sensibilidade do laser com relação à temperatura é medida pelo parâmetro T_0 na equação descrita abaixo, onde a corrente limiar de funcionamento, I_1 , depende exponencialmente desta.

$$I_1 = I_{300K} \exp \left((T - 300K) / T_0 \right)$$

onde I_{300K} é a corrente de funcionamento à temperatura ambiente e T a temperatura onde a corrente é medida.

Os valores de T_0 para lasers a base de GaAlAs/GaAs estão entre 150 e 170K. Para lasers a base de GaInAsP/InP, estes valores caem para 50 a 70K, devido a processos não radiativos como recombinação Auger e intra-banda (V-19).

Apresentamos na Fig. V-18 as curvas de intensidade luminosa em função da corrente de funcionamento do laser emitindo em 1,241 μm , para várias temperaturas.

Temos dois parâmetros correlacionados e importantes a comentar, extraídos destes lasers a base de AlGaInAs: a densidade de corrente de funcionamento é alta ($J_1 = 4,5 \text{ kA/cm}^2$) e T_0 é relativamente alto (75 K), segundo os valores publicados para estas ligas (V-1,19,20). O fato do valor de J_1 ser alto está ligado à não otimização do crescimento destas ligas, apresentando defeitos e correntes de fuga. A existência destes defeitos também faz com que a sensibilidade à temperatura não seja real pois grande parte da corrente deve fluir através destes.

O valor de J_1 esperado para estes lasers deve ser $\sim 2 \text{ kA/cm}^2$ (V-20). A existência destes defeitos foi relacionada a

preparação do substrato, devido à reação deste com o tricloroetileno, utilizado como solvente. Não foram feitas outras tentativas de crescimento de estruturas laser após termos encontrado as causas dos defeitos.

Apresentamos na Fig. V-19 um espectro de emissão estimulada (1,241 μ m) característico do laser acima descrito. Podemos notar que este apresenta vários modos de emissão, característico deste tipo de estrutura (V-19).

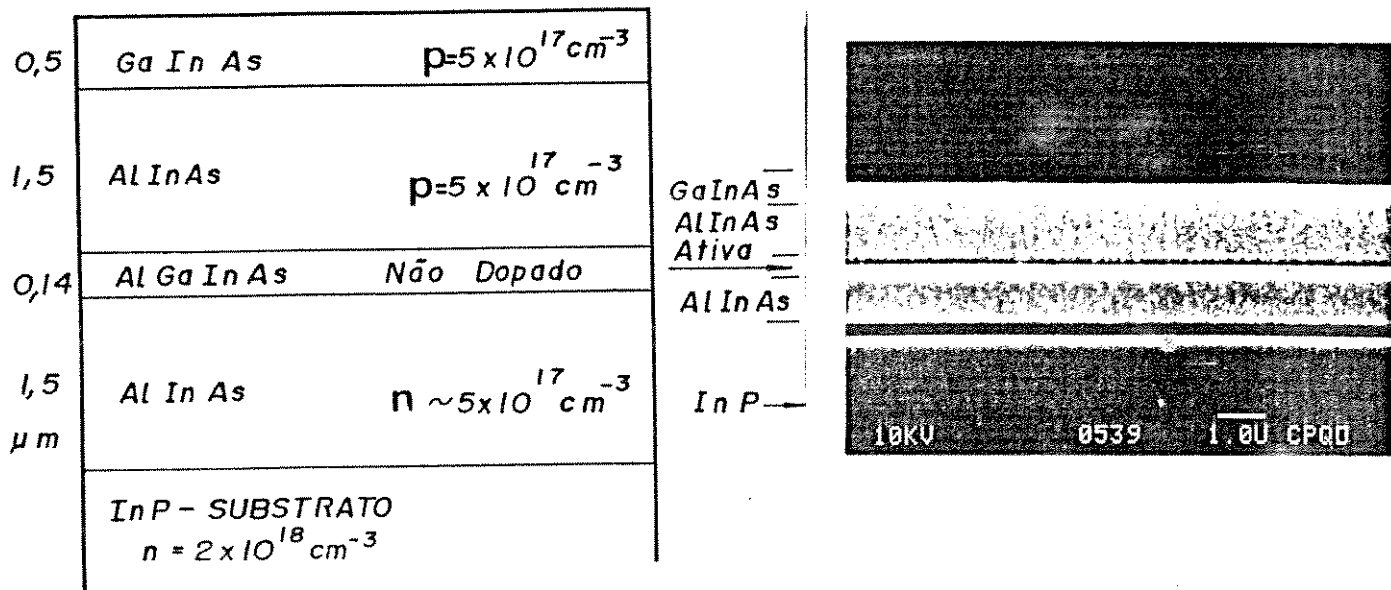


Fig. V-17- Estrutura laser construída a partir das ligas AlGaInAs, com a região ativa emitindo em 1,241 μ m. A fotografia SEM mostra o plano de clivagem desta estrutura, delineada com ataque químico.

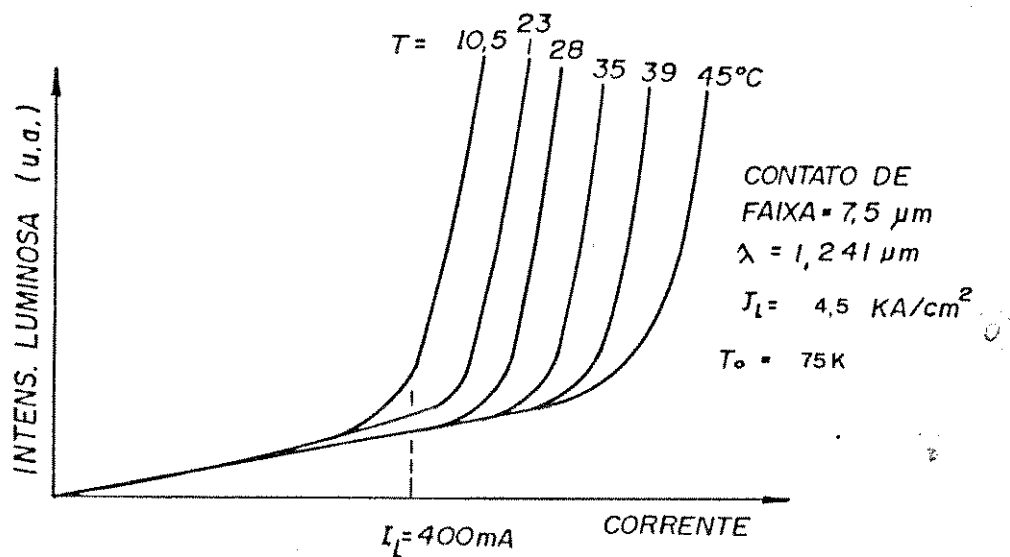


Fig. V-18- Curvas de intensidade luminosa versus corrente para várias temperaturas do laser emitindo em $1.241\text{ }\mu\text{m}$. Estão também indicados os valores característicos de J_L e T_0 para estes lasers.

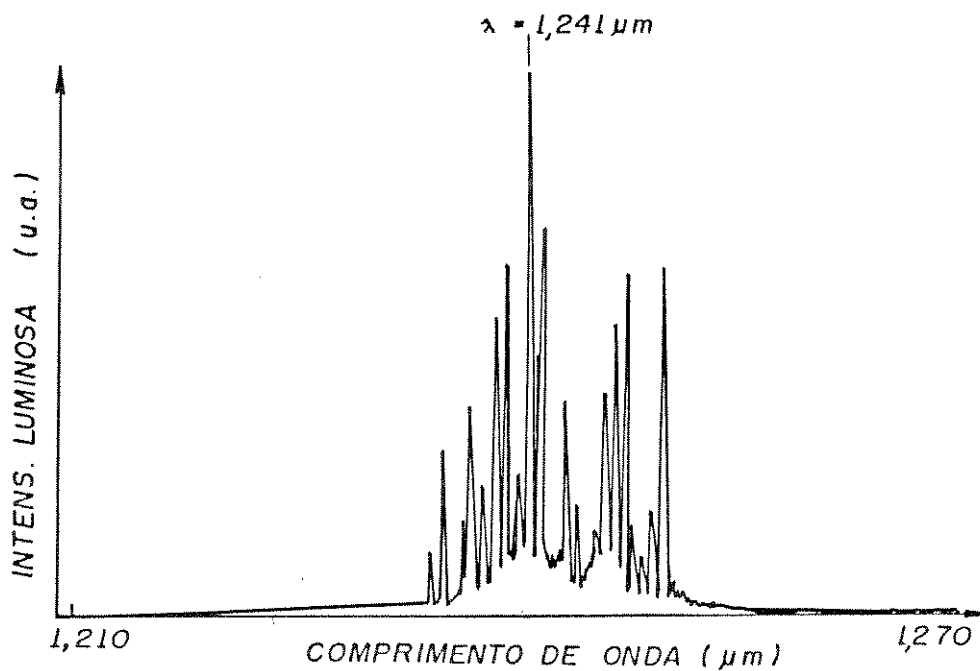


Fig. V-19- Espectro de emissão do laser de AlGaInAs a 300K , com corrente de funcionamento acima de I_L .

CONCLUSÃO V

Apresentamos neste capítulo o crescimento e a caracterização de ligas AlGaInAs sobre InP. Mostramos a importância destas ligas, relativamente, as ligas GaInAsP. Apresentamos a existência de interfaces do tipo-II e a existência de uma transição óptica muito intensa entre AlGaInAs e InP. Esta transição é originária da interface e decorre da coincidência espacial das funções de onda dos gases de elétrons e lacunas. Finalmente apresentamos a construção e funcionamento de uma estrutura laser emitindo em 1,241 μm , aplicável a telecomunicações.

REFERÊNCIAS CAP. V

- V-1- M. Dillec, M. Allovon e J. Gerard, SPIE Intern. Conf., Aachen, Alemanha, 1990 e NATO Workshop, Marmaris, Franca, 1990.
- V-2- H. Kroemer, IEEE Electron Devices Lett, EDL4, 20, 1983.
- V-3- R. Bhat, M. Kosa, K. Kash, S. Allen, W. Hong, S. Schwarz e P. Lin, 5th IC-MOVPE, Aachen-Alemanha, 1990, aceito em JCG.
- V-4- L. Esaki, IEEE J. Q. Elect, QE22, 1611, 1986.
- V-5- F. Capasso, SPIE International Conf, Aachen, Alemanha, 1990.
- V-6- L. Aina e M. Mattingly, APL, 51, 223, 1987.
- V-7- E. Caine, S. Subbanna, H. Kroemer, J. Merz e A. Cho, APL, 45, 1123, 1984.
- V-8- S. Hiyamizu, T. Fugii, S. Muto, S. Sasa, JCG, 81, 349, 1987.
- V-9- J. Decobert, L. Horiuchi, A. Machado, M.S. Loural, A. Lamas e M. Furtado, J. Brandão e M. Sacilotti, CBRAVIC - S.J. Campos, 1990.
- V-10- M. Sacilotti, L. Horiuchi, J. Decobert, M. Brasil, L. Cardoso, P. Ossart, J. Ganière, submetido JAP, março 1991.
- V-11- J. Sasaki, L. Cardoso, T. Ryan, J. Decobert, M. Sacilotti, BSSP, A. Lindoia, fev. 1991.
- V-12- T. Fukui, Y. Nakata, Y. Sugiyama e S. Hiyamizu, JJAP, 25, L254, 1986.
- W. Tsang, JCG, 105, 1, 1990.
- J. Davies, A. Marshall, M. Scott e R. Griffiths, artigo 103, IC-MOVPE, Hakone, Japao, 1988 e JVST, B2, 219, 1984.
- V-13- D. Welch, G. Wicks e L. Eastman, APL, 46, 991, 1985.
- V-14- D. Welch, G. Wicks e L. Eastman, APL, 43, 762, 1983.
- L. Goldstein, L. Fraseuth, M. Jencour, J. Primot, F. Henoc, JCG, 81, 396, 1987.
- F. Juang, W. Hong, J. Singh, JCG, 81, 373, 1987.
- S. Davey, E. Scott e G. Davies, SST, 3, 365, 1988.
- V-15- M. Sacilotti, M. Brasil, L. Cardoso, P. Ossart, J. Ganiere, L. Horiuchi, J. Decobert, BSSP, A. Lindoia, fev. 1991.

- V-15-C. Montes, P. Motisuke, J. Decobert, L. Horiuchi e M. Sacilotti, BSSP, A. Lindoia, fev. 1991.
- V-16-J. Davies, A. Marshall, M. Scott e R. Griffiths, APL, 53, 276, 1988 e JCG, 93, 782, 1988.
- D. Olego, T. Chang, A. Finczuk, APL, 41, 476, 1982.
 - J. Praseuth, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1987 e JAP, 63, 400, 1988.
- V-17-J. Waldrop, E. Kraut, C. Farley e R. Grant, JVST, B8, 768, 1990.
- M. Hybertsen, JVST, B8, 773, 1990.
 - C. Hanson e H. Wieder, JVST, B5, 971, 1987.
 - R. People, K. Weeth, K. Alavi, A. Cho, APL, 43, 118, 1983.
- V-18-K. Yoon, G. Stringfellow e R. Hubert, JAP, 66, 5915, 1989.
- M. Sacilotti, Relatório Interno CADO-CPqD-Telebrás, 6 fev. 1991.
- V-19-GaInAsP Alloy Semiconductors, pag. 378, 383, 394, 396, Editor: T.P. Pearsall, J. Wiley, 1982.
- V-20-R. Gessner, M. Druminski, M. Beschorner, EL, 25, 516, 1989.
- M. Quillec, M. Allovon, J. Praseuth, B. Sermage, EL, 25, 1731, 1989.
 - P. Williams, D. Robbins, J. Davies, A. Carter, EL, 25, 5, 1989.
 - B. Stegmuller, R. Gessner, G. Franz, B. Borchert, Photonics Technology Letters, accepted, 1990.

Capítulo-VI

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DESCASADAS COM O SUBSTRATO.

VI-0 INTRODUÇÃO

Nos capítulos anteriores descrevemos o crescimento e caracterização de camadas para as quais procurávamos obter o mesmo parâmetro de rede que o do substrato. Neste caso a camada é dita casada ao substrato. Existe, porém, uma classe de camadas crescidas que apresenta-se descasada com o substrato. Esta classe é denominada: descasada, tensionada, pseudomórfica (pseudomorphic), etc.

A existência de camadas tensionadas, em microeletrônica, abre novos horizontes para a utilização de materiais III-V em dispositivos optoeletrônicos, nos quais pode-se modificar seus parâmetros físicos, para adequá-los a respostas que desejamos. Este é o caso, por exemplo, de camadas tensionadas GaInAs/GaAs, nas quais as características eletro-ópticas e mecanismos de recombinação são modificados no sentido de melhorar o comportamento dos dispositivos.

A recombinação intra-banda e a recombinação Auger, responsáveis pela diminuição da eficiência quântica interna em dispositivos (ex. GaInAsP), pode ser diminuída com a construção de camadas tensionadas (VI-1,2).

A existência de tensões internas nas camadas faz com que posições relativas de níveis de energia na banda de valência e de condução se modifiquem, podendo, em certos casos serem ajustadas ao tipo de resposta que necessitamos. A gama de materiais III-V que pode ser crescida nestas condições é ilimitada.

Apresentamos na Fig. VI-1 os principais compostos III-V. O eixo horizontal representa o parâmetro de rede do material e o eixo vertical representa a energia relativa à banda proibida em torno de $E \sim 0$ do material. Qualquer composição

crescida sobre um substrato e que seja crescida deslocada no eixo horizontal é considerada descasada a este.

Nos sistemas MOVPE descritos no Cap. II crescemos diversos tipos de camadas tensionadas sobre substratos de GaAs e InP: GaInAs, InAs, GaInP, GaAlInAs, GaInAsP, etc (VI-2).

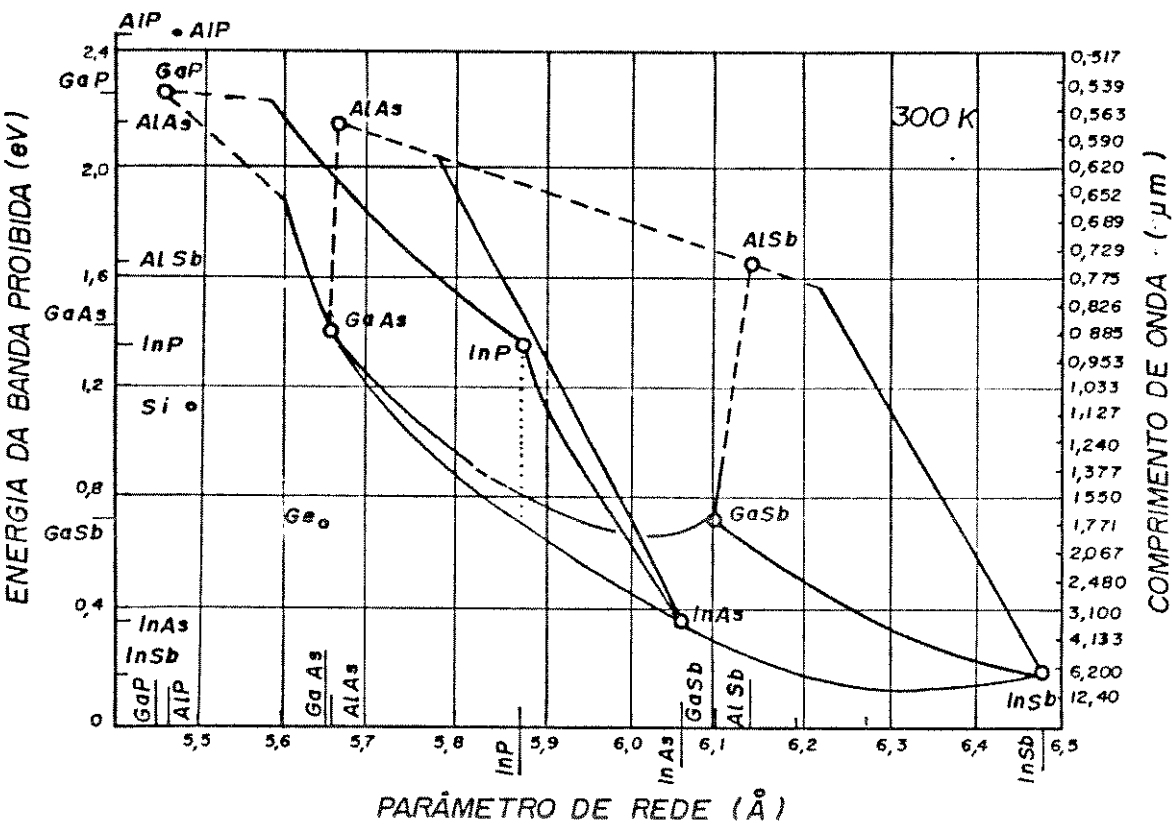


Fig.VI-1 Parâmetro de rede versus energia da banda proibida para os diversos compostos III-V (VI-4).

Entre os compostos que obtivemos nos sistemas MOVPE, descreveremos :

- GaInAs que não apresenta composição casada ao GaAs e
- GaInAs que é considerado descasado ao InP para In diferente de 53%.

Segundo a lei de Vegard, o parâmetro de rede a_{GaInAs} do composto ternário pode ser obtido a partir dos parâmetros de rede dos binários:

$$a_{\text{GaInAs}} = x \cdot a_{\text{InAs}} + (1 - x) a_{\text{GaAs}} \quad \text{Eq. VI-1}$$

x representa a composição de índio na liga ternária.

Os descasamentos entre os parâmetros de rede (DR) da liga ternária (T) e os binários GaAs e InP são dados por:

$$\Delta a/a = (a_{\text{GaInAs}} - a_{\text{GaAs}})/a_{\text{GaAs}} = (\text{DR})_{\text{T, GaAs}} \quad \text{Eq. VI-2}$$

$$\Delta a/a = (a_{\text{GaInAs}} - a_{\text{InP}})/a_{\text{InP}} = (\text{DR})_{\text{T, InP}} \quad \text{Eq. VI-3}$$

Segundo os valores dos parâmetros de rede dos materiais binários, medidos a 300K, apresentados na Tab.VI-1, temos:

$$(\text{DR})_{\text{T, GaAs}} = 0,07164 \cdot x \quad e$$

0

$$(\text{DR})_{\text{T, InP}} = 0,06901 \cdot x - 0,03664 \quad x$$

x

Observamos por estas equações que o ternário não se casa ao GaAs mas se casa ao InP, para $\text{In} \sim 53\%$. Apresentamos na Fig.VI-2 as curvas relativas ao descasamento entre o ternário e os substratos.

Tab. VI-1 Parâmetros físicos dos materiais com os quais trabalhamos: a = parâmetro de rede (Å), E_g = energia (eV) da banda proibida ($k \sim 0$), λ = comprimento de onda (μm) a 300K, correspondente a E_g .

	a	E_g	λ
GaAs -	5,6532	1,421	0,872
InAs -	6,0583	0,360	3,444
InP -	5,8687	1,350	0,920
GaInAs - (In = 53%)	5,8687	0,751	1,645
AlAs -	5,6607	2,162	0,570
GaAlAs - (Al = 30%)	5,6584	1,834	0,680

torna-se nulo a $T \sim 900^{\circ}\text{C}$. Esta é uma das razões pela qual o GaAs é considerado "casado" ao AlAs : a temperatura de crescimento está entre 700°C e 900°C e não há formação aparente de defeitos devido ao pequeno descasamento existente.

Apresentamos na Fig. VI-3 a variação do parâmetro de rede em função da temperatura para os principais compostos mencionados neste trabalho e os principais binários utilizados como sustratos (VI-4). Nesta figura podemos observar que o descasamento aumenta à medida que passamos da temperatura de crescimento para a ambiente, para as ligas: GaAs/GaInAs, AlAs/GaAs, etc.

A existência de tensões entre a camada e o substrato faz com que camadas crescidas a 650°C se rompam ao diminuirmos a temperatura. Apresentamos nas Figs. VI-4 e VI-5 casos para crescimento de camadas de GaInAs sobre InP, para parâmetros de rede:

$a_{\text{substrato}} > a_{\text{camada}}$, camada rica em Ga, Fig. VI-4a,b

$a_{\text{substrato}} < a_{\text{camada}}$, camada rica em In, Fig. VI-5

Existem casos em que a diferença entre os parâmetros de rede, à temperatura de crescimento, é suficientemente grande para que ocorra a ruptura da estrutura, mesmo durante o crescimento (Fig. VI-4b). Esta quebra provoca a geração de defeitos.

Quando o descasamento entre substrato e camada é grande, os defeitos se propagam na direção do crescimento, resultando uma morfologia tridimensional (rugosa). Dependendo do descasamento e da espessura da camada, há o aparecimento de uma rede de defeitos, que aparecem como linhas perpendiculares entre si (Fig. VI-6). Esta morfologia é denominada "cross-hatched". O crescimento na borda do substrato se apresenta com menor rugosidade. As bordas sempre se apresentam arredondadas (desorientadas com relação à superfície 100°). Neste caso os defeitos não se propagam preferencialmente na mesma direção (100) de crescimento (VI-2).

O aumento do descasamento e da densidade de defeitos faz com que as qualidades elétricas, ópticas e cristalinas das camadas se deteriore. A Fig. VI-7 apresenta os resultados de medidas elétricas das camadas GaInAs crescidas sobre GaAs e InP. Notar que a qualidade elétrica é superior nos dois casos em que há casamento.

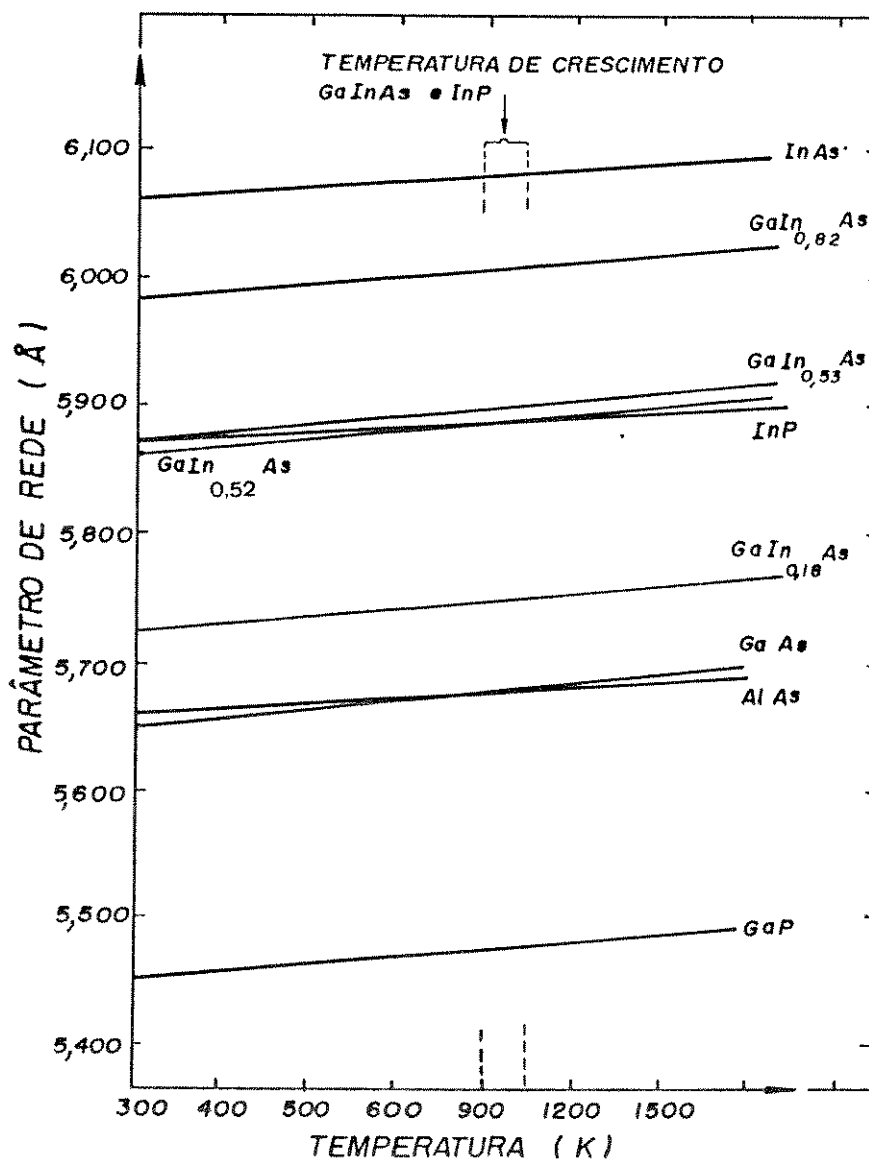


Fig.VI-3- Gráfico que representa a variação do parâmetro de rede em função da temperatura para várias ligas (VI-4).

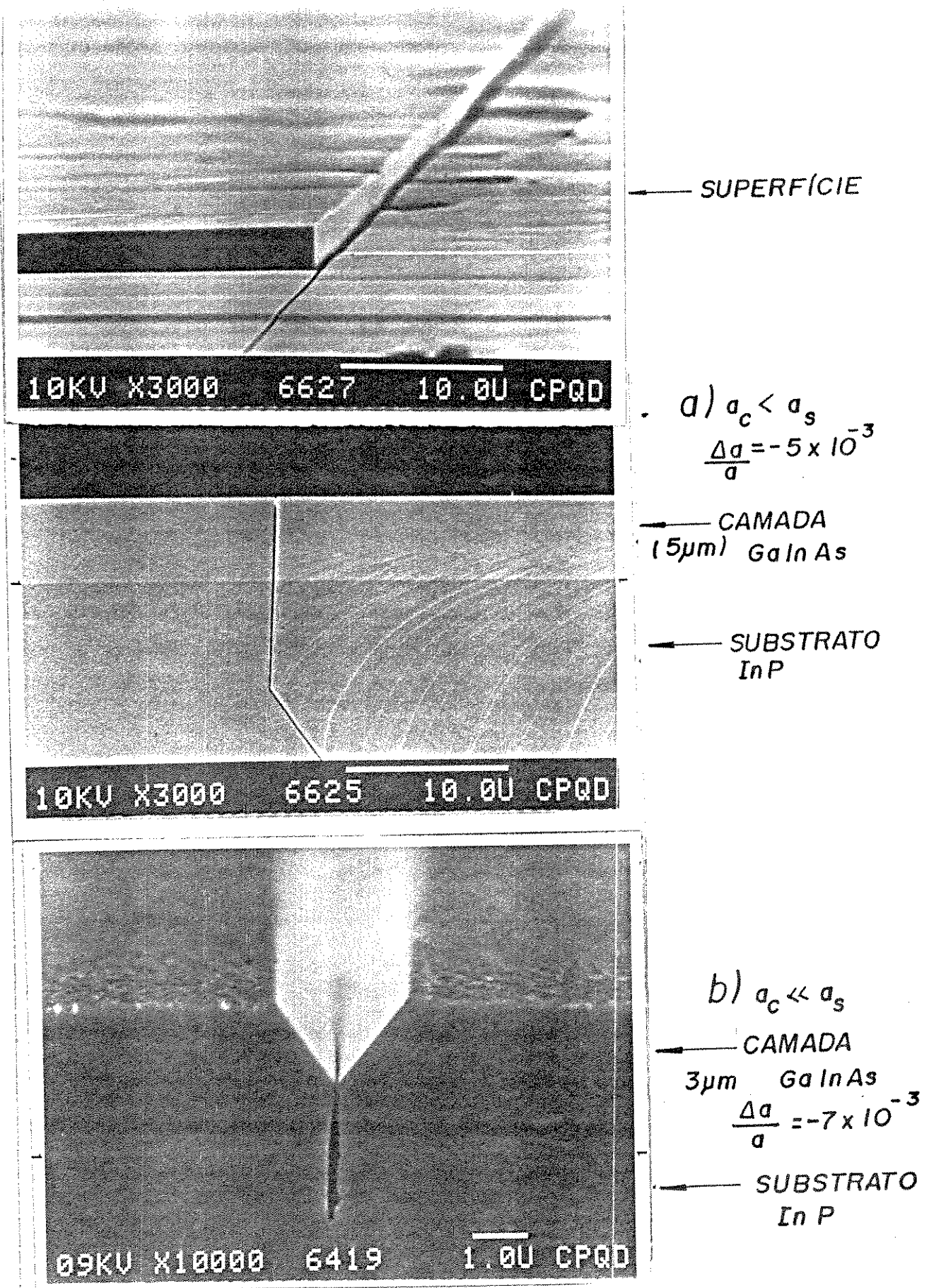


Fig. VI-4- Fotografias SEM de camadas de GaInAs crescidas sobre InP, para o caso em que $\text{In} < 0,53\%$. Estas camadas são ricas em Ga e o parâmetro de rede do substrato é maior que o da camada. $T_G = 650^\circ\text{C}$. Notar que no caso b) o descasamento é maior e há o aparecimento de quebra (em forma de V) na camada durante o crescimento.

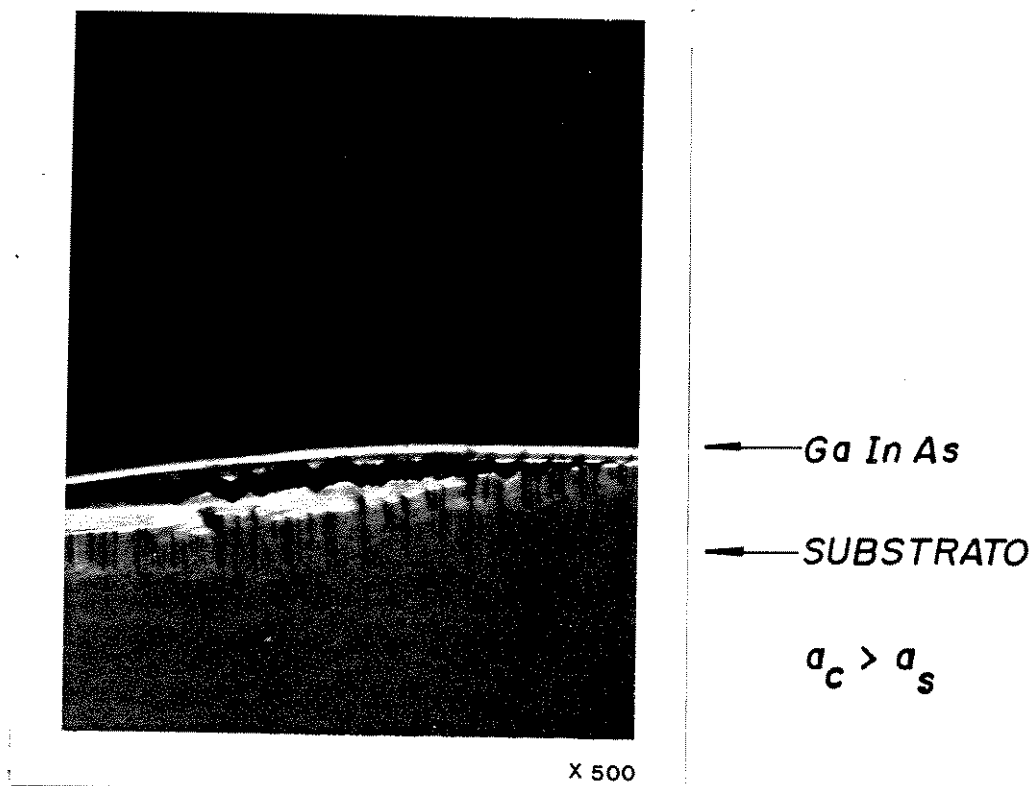
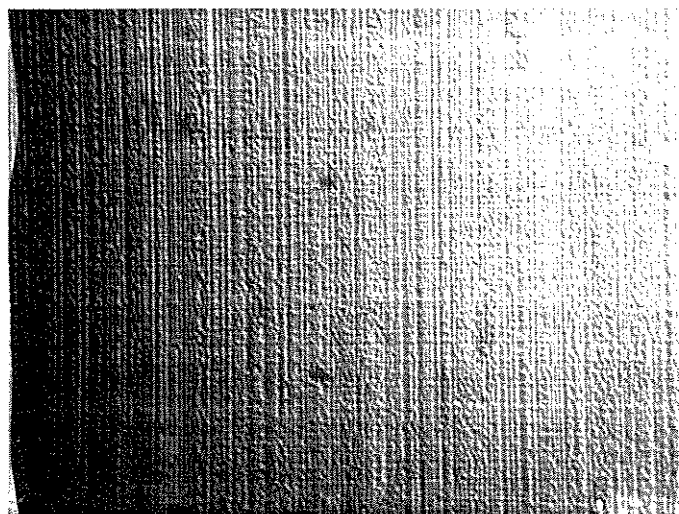


Fig. VI-5- Fotografia de uma camada de GaInAs, crescida sobre InP, com In > 0,53 %. O parâmetro de rede da camada é maior que o do substrato. A energia armazenada, devido ao descasamento, é capaz de quebrar e arrancar parte do substrato, como se nota na fotografia.

MORFOLOGIA

$\text{GaIn}_x\text{As/GaAs}$

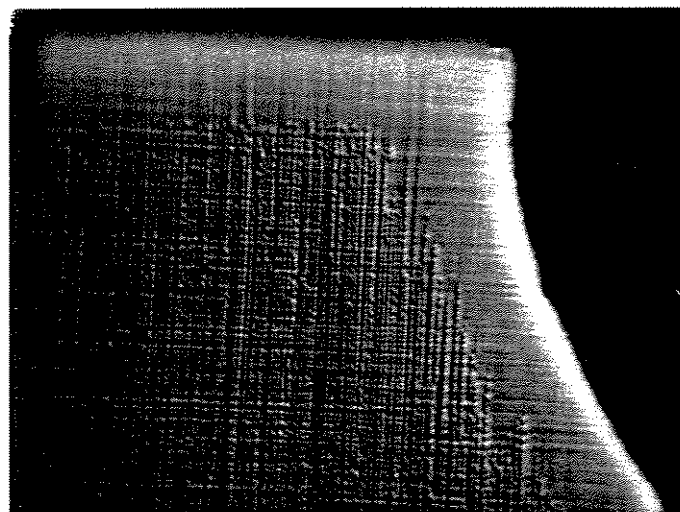
CAMADAS $\sim 4\mu\text{m}$



x 135

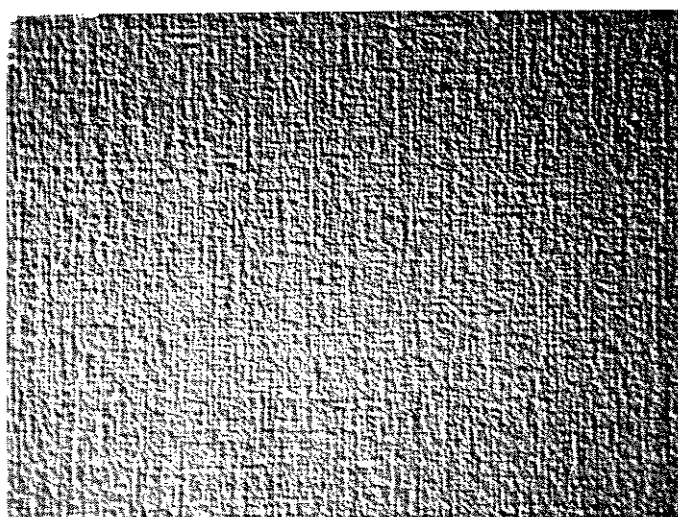
In 10%

TEXTURA
AUMENTA COM
In



← EFEITO DA
BORDA

In = 16 %



In = 20%

Fig. VI-6- Morfologia de camadas espessas de GaInAs ($4\mu\text{m}$), crescida sobre GaAs , para composições em que $\text{In} = 10, 16$ e 20% . Notar que nas bordas a superfície se apresenta mais lisa ($\text{In} = 16\%$), devido à desorientação na borda do substrato, causada pela limpeza química, antes do crescimento.

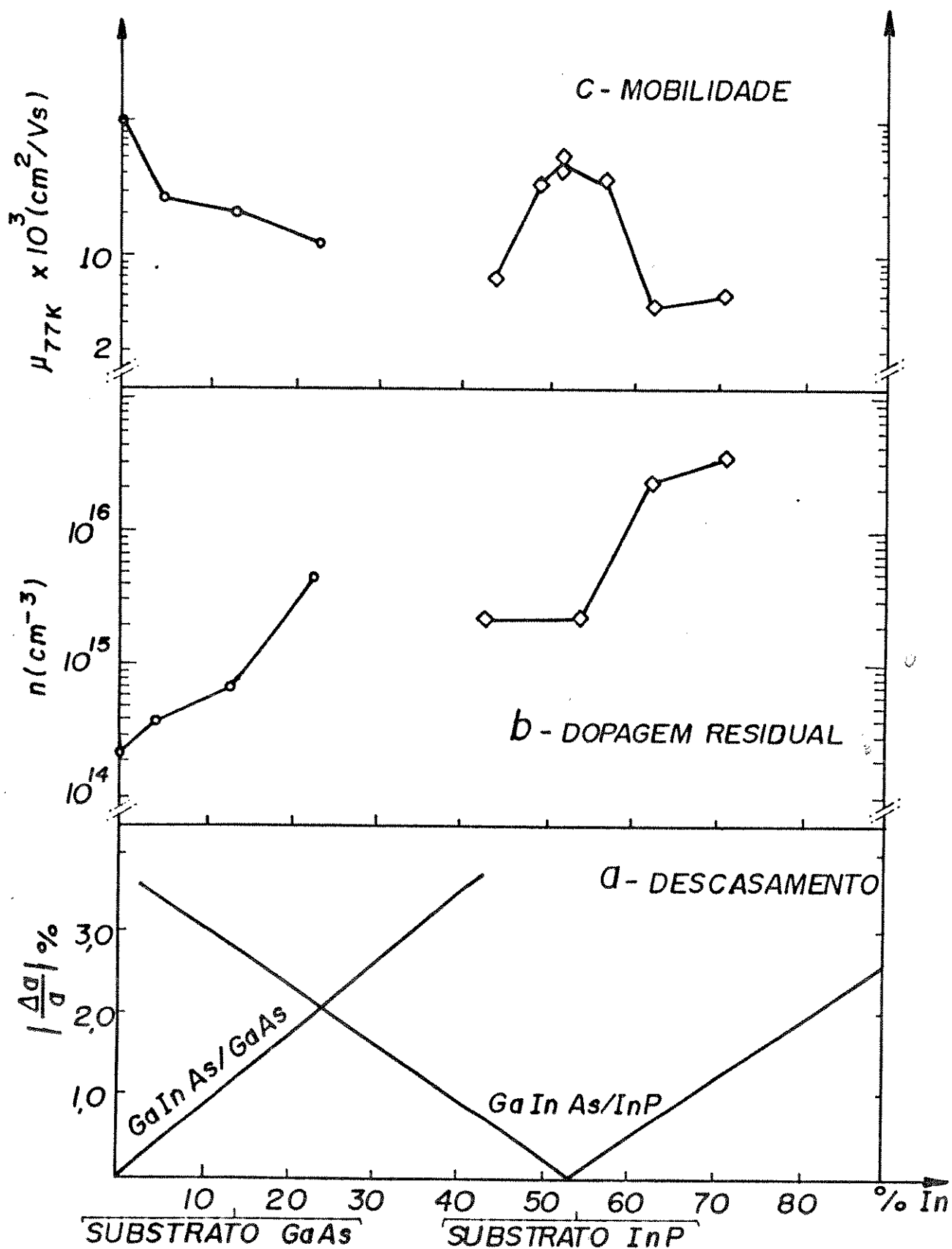


Fig. VI-7- Variação dos parâmetros elétricos da camada de GaInAs, em função da % In ou do descasamento, crescida sobre GaAs ou InP. Notar que a maior mobilidade e menor dopagem residual ocorrem para os dois casos casados ao substratos.

VI-3- DESCASAMENTO E ESPESSURA CRÍTICA DA CAMADA CRESCIDA

Quando se processa uma epitaxia sobre um substrato espesso, em que a camada e substrato possuem parâmetros de rede diferentes, é comum pensar-se que a camada se deformará para adaptar-se ao substrato. Se a tensão na rede, imposta pelo substrato à camada, for inferior a um certo valor crítico, correspondente à energia de formação de deslocamentos, o sistema estará num regime de deformação elástica.

Se houver formação de deslocamentos, há uma perda de coerência na interface e passamos ao regime de deformação plástica. Entre as situações de deformação plástica e elástica existe um valor crítico da espessura (h_c) da camada que representa um limiar, para o qual as energias envolvidas são suficientes somente para modificar os parâmetros de rede ($a_{\perp}$ e $a_{//}$) da camada, mantendo-se uma continuidade da rede cristalina. Intuitivamente, esta espessura crítica deve ser inversamente proporcional ao descasamento do parâmetro de rede.

Existem basicamente duas teorias descrevendo a relação entre espessura crítica e descasamento do parâmetro de rede :

- a de Matthews e Blakeslee (MB), que utiliza o equilíbrio de forças na interface,
- e a de People e Bean (PB), que leva em conta as energias envolvidas no processo de deformação elástica (VI-5,6).

Existem também variantes destas duas teorias, que apresentam condições de contornos diferentes e/ou aplicações a sistemas específicos. Este é o caso dos resultados obtidos por Fritz (F). Estas teorias levam a diferenças nos valores de h_c que podem chegar a relações da ordem de 10^2 .

As equações abaixo correspondem às duas teorias básicas, (MB e PB). Na Fig. VI-8, apresentamos as curvas relativas aos três modelos. Incluídos nesta figura estão os pontos experimentais de

várias estruturas descritas na Tab. VI-2. No caso de poços quânticos múltiplos (MQW) foi utilizada a equação abaixo para estimar o valor médio (x_m) da composição de In :

$$x_m = (d_T / (d_T + d_B)) \cdot x$$

x é a % In na camada ternária de espessura d_T , d_B é a espessura da camada binária.

$$\Delta a/a \approx 1 = b (\ln (h_c/b) + 1) / (1 + \nu) \approx h_c \quad \text{(HB)}$$

$$\Delta a/a \approx 1^2 = b (1 - \nu) \ln (h_c/b) / (1 + \nu) \approx 32 h_c \quad \text{(FB)}$$

Nas equações acima, b é o vetor de Burger. $\Delta a/a$ e ν (coeficiente de Poisson) dependem da % In (VI-5-8).

As discrepâncias entre as várias teorias e os resultados experimentais podem ser atribuídas a vários fatores:

- diferenças entre os vários parâmetros associados às técnicas de crescimento: temperatura e velocidade de crescimento, orientação de substrato, etc, não levados em consideração (VI-3,8),

- as técnicas de caracterização (FL, RX, Hall, CL) utilizadas para analisar os defeitos criados pelo descasamento não são as mesmas ou não apresentam resolução suficiente (VI-5 a 8).

Segundo os pontos experimentais lançados na Fig. VI-8 e, segundo os resultados experimentais de RX e FL, apresentados nas Figs. VI-9 e 10, somente as estruturas 1, 2, 3 e 6 (Tab. VI-II) não ultrapassaram a espessura crítica. As outras estruturas apresentam deformações plásticas, segundo os resultados morfológicos, RX e FL. Notar que os pontos relativos às estruturas 1, 2, 3 e 6 estão abaixo das curvas teóricas PB e F.

Tab. VI-2- Parâmetros de estruturas GaInAs/GaAs e GaInAs/InP (MQW, SQW e camadas espessas), cujos valores estão lançados na Fig.VI-8. n: é o número de períodos dos poços quânticos múltiplos. Estruturas 1 a 7 foram crescidas sobre GaAs e 8 e 9 sobre InP. Nas obs. estão lançados os números das amostras crescidas.

Estrutura /tipo	n: (GaInAs/GaAs) ou GaInAs/InP	x(%)	x_m (%)	espessura(Å) total	obs.
1 / MQW	20(50 Å/50 Å)	12	6,0	2000 ₀	H27
2 / MQW	20(50 Å/90 Å)	12	4,2	2800	652
3 / MQW	20(100Å/90 Å)	12	6,3	3800	653
4 / MQW	20(200Å/90 Å)	12	8,2	5800	654
5 / MQW	20(300Å/90 Å)	12	9,2	7800	655
6 / SQW	1(75 Å)	23	23	75	H63
7 /espessa	1(30000 Å)	12	12	30000	650
8 /espessa	1(50000 Å)	46	46	50000	Fig. VI-4a
9 /espessa	1(30000 Å)	43	43	30000	VI-4b

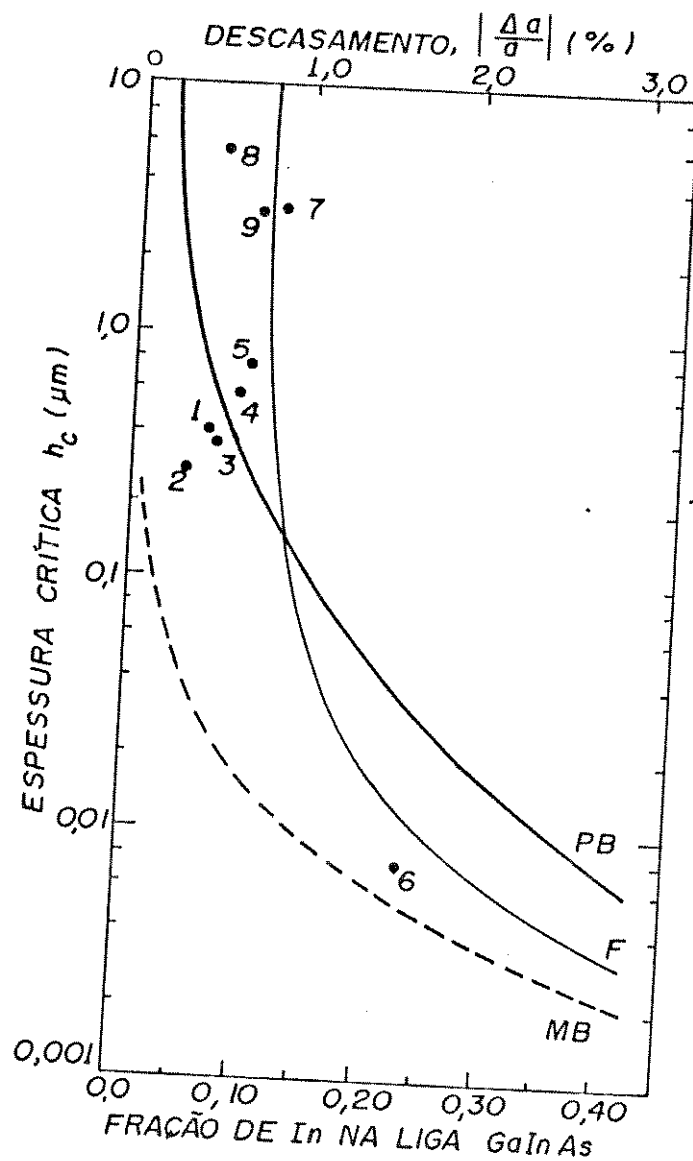


Fig.VI-8- Curvas representativas da espessura crítica (h_c) versus a composição de In (ou descasamento, $\left| \Delta a/a \right|$), para os três modelos comentados no texto, aplicadas ao GaInAs. Incluídos estão os pontos experimentais de MQW, SQW e camadas espessas crescidas nos sistemas NRC e CPqD. Ver Tab. VI-2 (VI-6, 7, 9).

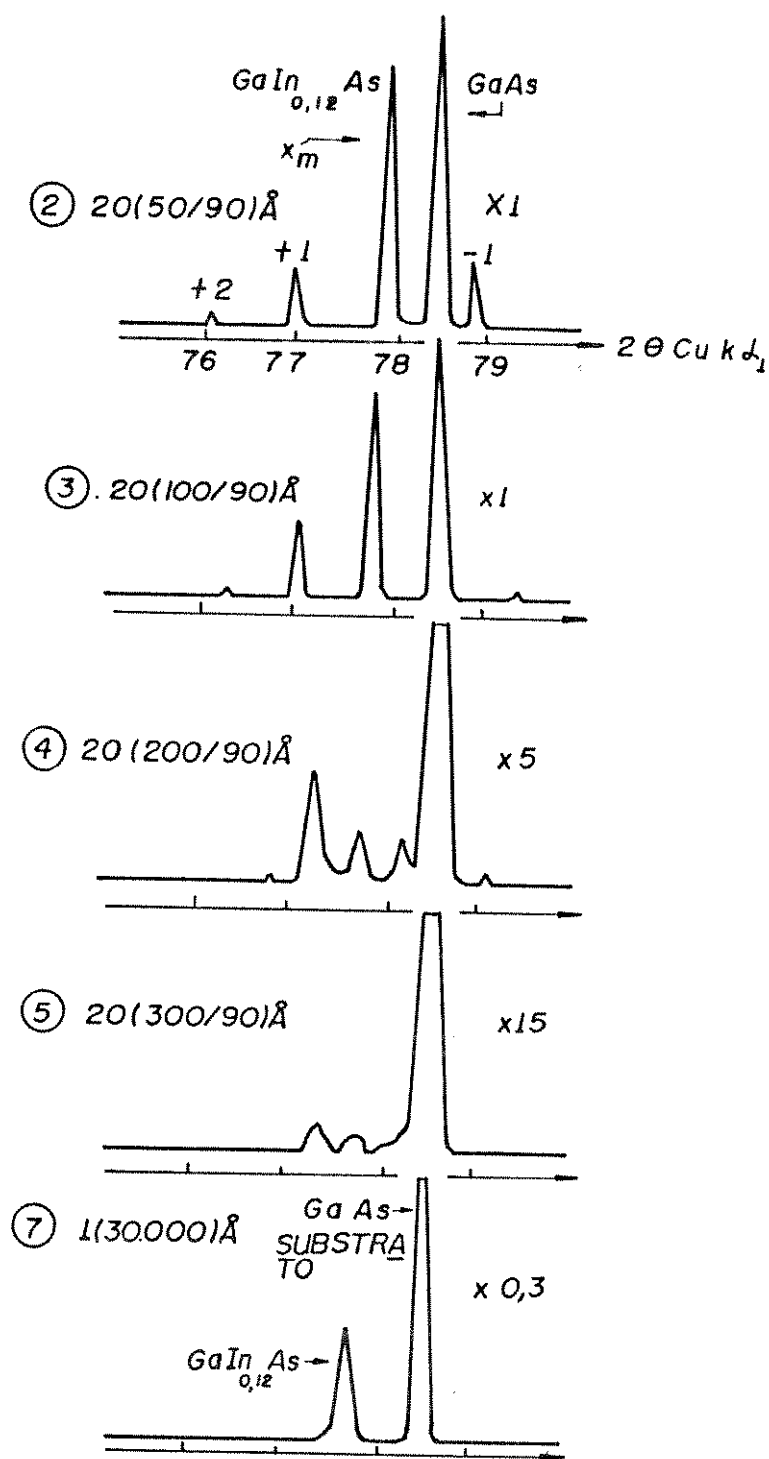


Fig.VI-9- Espectros de RX ("rocking curve", $2\theta\text{CuK}\alpha_1$) das estruturas mencionadas na Tab.VI-2. Notar que os picos dos espectros para as estruturas 4 e 5 tem menor intensidade que a do substrato. Os picos satélites não são bem definidos, como nos casos 2 e 3. Isto implica que as estruturas 4, 5 e 7 sofreram deformação plástica e h_c foi ultrapassada.

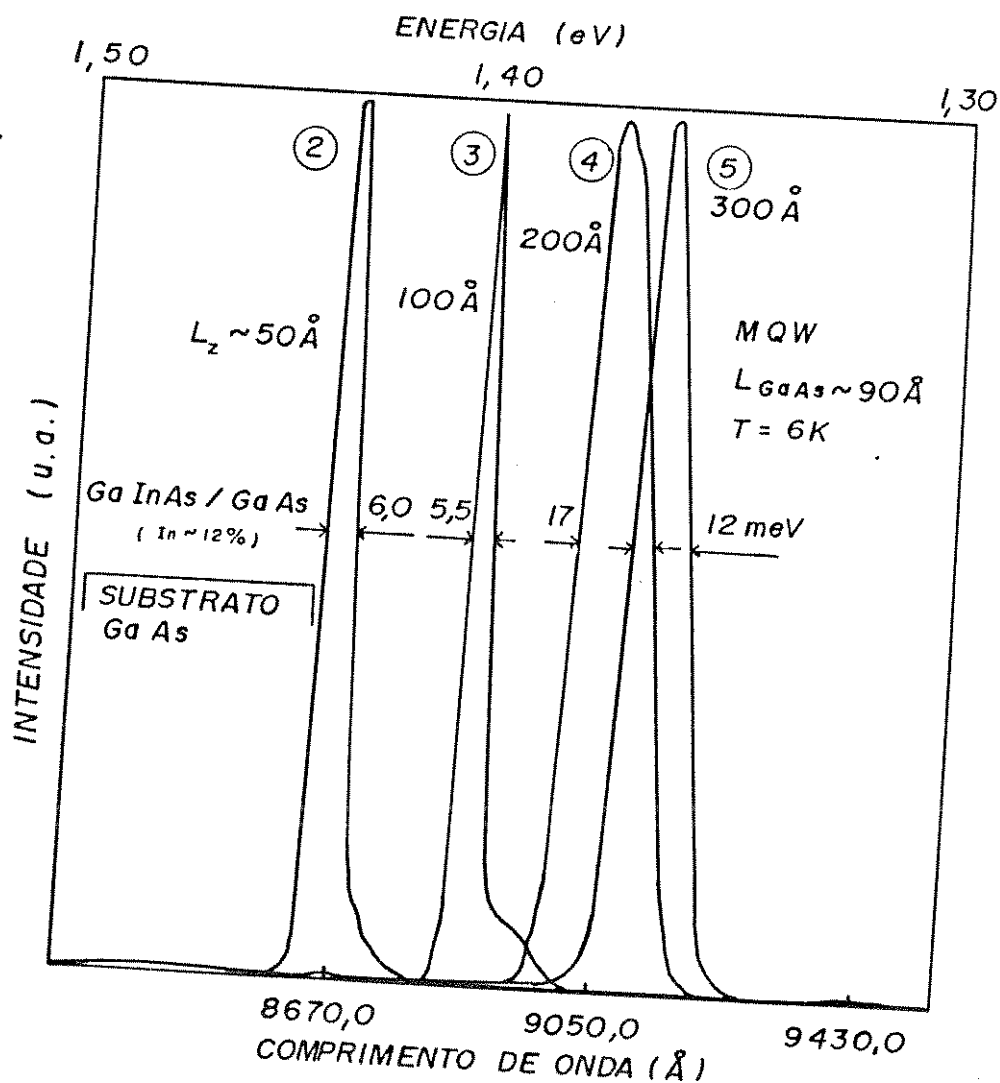


Fig.VI-10- Espectro de FL a 6K de várias estruturas MQW $20(\text{GaIn}_{0,12}\text{As}/\text{GaAs})$, descritas na Tab.VI-2 e cujos espectros de EX estão na figura anterior. Notar que as estruturas 4 e 5 apresentam valores elevados de FWHM. Neste caso consideramos que h_c foi ultrapassada.

VI-4-INFLUÊNCIA DO DESCASAMENTO E DA QUANTIZAÇÃO NAS BANDAS DE ENERGIA DAS LIGAS SEMICONDUTORAS.

Estudaremos neste item os casos clássicos de efeitos de tensão e quantização nas heteroestruturas que crescemos e caracterizamos. Estes casos envolvem aproximações como:

- interpolações dos valores dos parâmetros físicos entre InAs e GaAs,
- ajustes dos parâmetros de "band offset",
- inexistência de propagação da tensão e deformação do substrato.

Para maiores detalhes dessas aproximações, indicamos no Anexo 1 as referências dos trabalhos nos quais participamos ou as referências aqui citadas.

0

A energia do fóton ($h\nu$) correspondente à emissão de FL em uma heteroestrutura deformada elasticamente e com dimensões quânticas ($L_z < 500 \text{ \AA}$), pode ser expressa pela equação abaixo:

$$E = h\nu = E_{\text{gap}} + E_{\text{quântica}} + E_{\text{elástica}} - E_{\text{éxcit. ligado}}$$

Passaremos a apresentar as informações mais importantes correspondentes a cada um destes termos, aplicados ao caso do GaInAs/GaAs (VI-11):

A) E_{gap} : a equação que representa a energia da banda proibida ("gap") depende de forma quadrática da % de In (x) agregada à camada (VI-10):

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{GaAs}} - 1,53 x + 0,450 x^2 \quad (\text{eV}), \quad \text{a } 300 \text{ K}$$

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{GaAs}} - 1,47 x + 0,375 x^2 \quad (\text{eV}), \quad \text{a } 77 \text{ K}$$

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{GaAs}} - 1,58 x + 0,475 x^2 \quad (\text{eV}), \quad \text{a } 2 \text{ K}$$

B) $E_{\text{quântica}}$: a equação que descreve os auto-valores de energia para um poço quântico, onde os portadores tem seus movimentos restringidos na direção de crescimento (z), compõe-se de uma parte cinética (direções x,y) e outra referente a uma partícula confinada entre duas barreiras de potenciais simétricas e finitas (VI-11,12):

$$E_{\text{quântica}} = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2) / (2 m_{e,l}^*) + E_i$$

onde $m_{e,l}^*$ são as massas efetivas dos elétrons e lacunas e k_i o vetor de onda no eixo correspondente.

Os auto valores da energia E_i podem ser obtidos a partir da solução da equação de Schrödinger, por meio das equações transcendentais da forma (VI-12):

$$A \operatorname{tg} (A L_z / 2) = B \quad \text{soluções pares,}$$

$$A \operatorname{cotg} (A L_z / 2) = - B \quad \text{soluções ímpares,}$$

onde:

$$A = (2 m_p^* E_i / \hbar^2)^{1/2} \quad \text{está associado à partícula no poço,}$$

$$B = (2 m_b^* (V - E_i) / \hbar^2)^{1/2} \quad \text{está associado à partícula}$$

na barreira de potencial V. O índice p e b significam poço e barreira, respectivamente. Esta barreira de potencial está relacionada ao "gap" e ao "band-offset" (Q) na banda de condução e

de valência por: $V = Q \Delta E_g$. ΔE_g é a diferença entre os "gaps" dos dois materiais considerados. Os valores das constantes e parâmetros aqui descritos se encontram nas refs. VI-10, 11 e 12.

c) $E_{\text{elástica}}$: na heteroestrutura GaInAs/GaAs, o ternário é considerado, na maioria das publicações, como sob compressão biaxial no plano (x,y) (o parâmetro de rede do ternário na superfície, $a_{//}$, é considerado reduzido ao parâmetro do substrato a_s). O parâmetro de rede do ternário, na direção de crescimento ($a_{\perp}$) fica estendido para conservação do volume (efeito Poisson). Há então uma deformação tetragonal da rede cristalina se a espessura crítica da camada não for ultrapassada.

As mudanças nos parâmetros de rede do ternário ocasionam mudanças profundas nas estruturas de bandas de energia, ocasionando modificações nas massas efetivas, aumento do "gap" e modificações nas posições relativas das bandas de buracos leves e pesados (BL e BP).

Em primeira aproximação, a mudança na banda proibida de energia é proporcional às constantes elásticas (C_{ij}), aos potenciais de deformação hidrostática (p_h) e de cisalhamento (p_c) e a compressão ($\Delta a / a$). A modificação da banda de energia em torno do centro da primeira zona de Brillouin ($k \sim 0$) pode ser escrita como (VI-11 a 14) :

$$E_{\text{elástica}} = (-2p_h(C_{11} - C_{12})/C_{11} + p_c(C_{11} + 2C_{12})/C_{11})(\Delta a / a)$$

Os valores destas grandezas são encontrados nas referências citadas acima.

Apresentamos na Fig. VI-11 as deformações sofridas pelas bandas de energia para os casos: distensão, sem tensão e compressão (VI-2, 15). Podemos notar que a degenerescência é suprimida na BV no caso presente de descasamento. Estão também

indicados, no caso compressão, os patamares discretos de energia, quantificada pela restrição de movimento na direção L_z (largura do poço quântico).

As soluções das equações apresentadas neste parágrafo utilizam programas computacionais, onde se introduzem as variáveis e parâmetros dos materiais em questão.

Apresentamos na Fig.VI-12 os resultados gráficos de Kolbas e outros (VI-15), os quais nos são de utilidade diária no crescimento de camadas GaInAs/GaAs. Incluída nesta figura colocamos uma região hachurada cujas delimitações foram retiradas do gráfico da Fig.VI-8, considerando a espessura crítica da camada tensionada. Portanto, teoricamente, as delimitações da curva MB são mais restritivas quanto aos valores de espessura crítica da camada a ser crescida. Na prática, temos utilizado as delimitações da curva PB + F, as quais tem apresentado resultados satisfatórios em termos de qualidade de camadas, como mostrado nas Figs.VI-9 e 10, para a qualidade cristalina, com RX, e óptica, com FL, (amostras número 2 e 3).

Na prática, se medirmos as distâncias entre deslocações para camadas espessas, como nas fotos da Fig. VI-6, encontraremos de 3 a 5 μm para In de 10 a 12%. Talvez estas distâncias entre deformações plásticas não englobem um volume suficiente para que essas deformações sejam detetadas por técnicas de FL e RX. Neste caso seria necessária a caracterização com catodo-luminescência a baixa temperatura e verificar se a teoria de MB é mais adequada para descrever h_c .

Outro fato pertinente, que não tem sido estudado suficientemente, é o crescimento em substratos desorientados da direção (100) e a supressão da deformação plástica com o crescimento de multi-interfaces. Nestes dois casos as deslocações tendem a aniquilar-se em direções diferentes das direções de crescimento (VI-3).

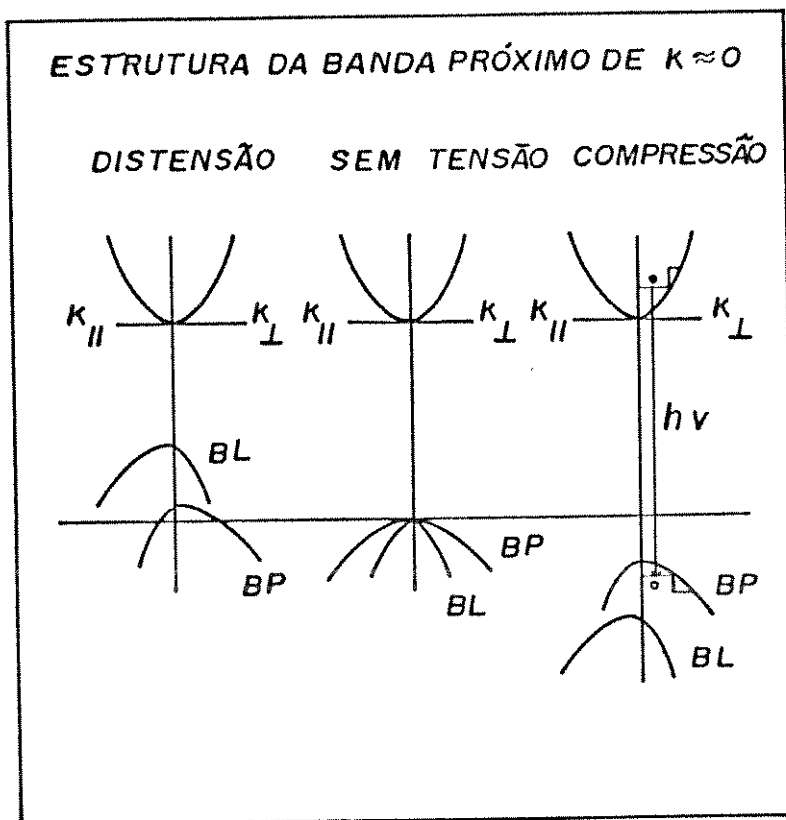


Fig.VI-11- Estrutura de bandas de energia, próximo ao centro da 1ª zona de Brillouin, para os casos de distensão, sem tensão e compressão. Notar que as bandas ficam deformadas diferentemente nas direções $//$ ou $\perp$ ao eixo de crescimento. As bandas BL e BP se separam com a tensão na rede (VI-2). $h\nu$ representa a energia observada experimentalmente através do espectro de FL.

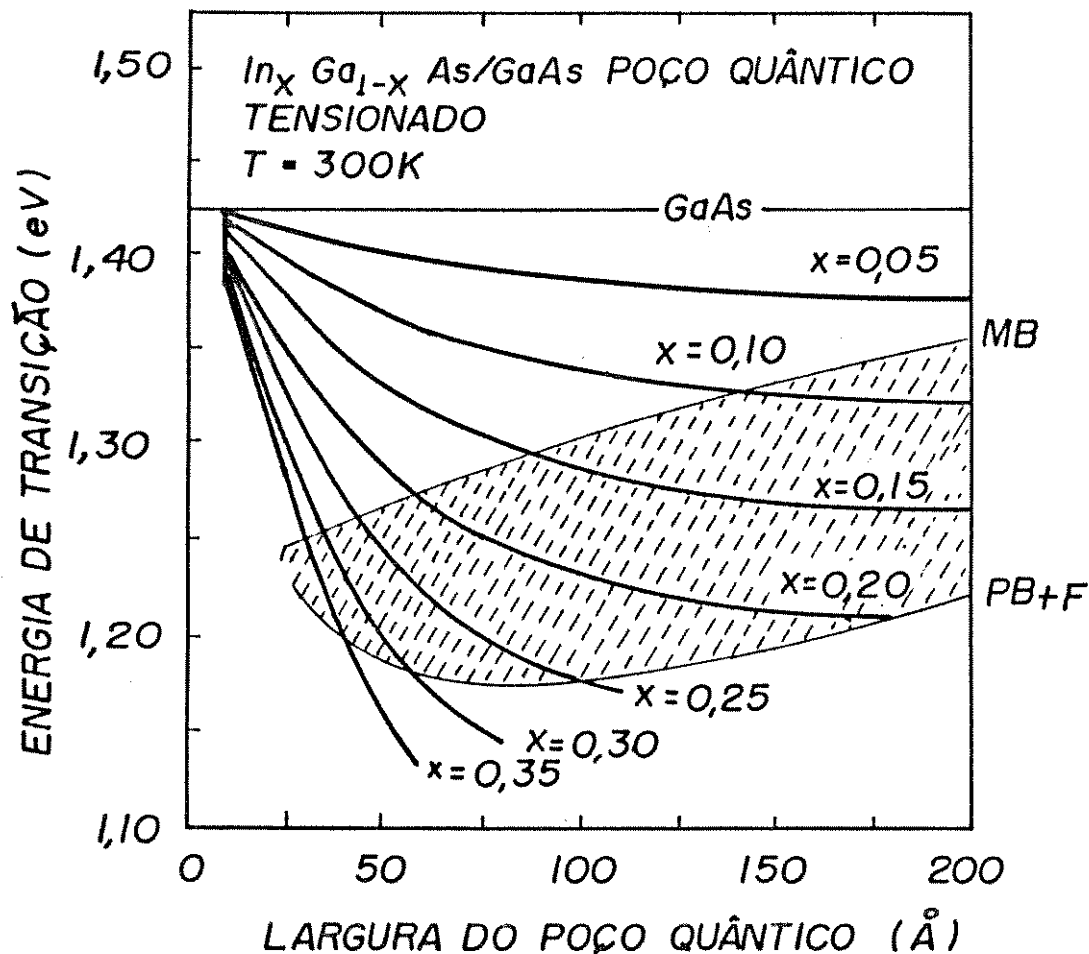


Fig.VI-12- Energia de transição versus largura do poço quântico, levando em consideração a compressão e quantização. Incluídas estão as delimitações de h_c para as teorias de MB e PB + F (VI-2,5,6,7,9).

D) $E_{\text{exc.ligado}}$ este termo representa a interação Coulombiana entre o elétron e a lacuna. Para o GaAs espesso este valor é ~ 4 meV (VI-15). Há muito pouco trabalho feito no sentido de se esclarecer o valor deste parâmetro para poços quânticos de GaInAs/GaAs. O valor reportado para $L_z = 100$ Å é de 6 a 10 meV, para In $\sim 12\%$ (VI-10,15,16,). Esta interação Coulombiana deve decrescer com o aumento da % In e aumento de L_z (VI-15,16). A interação elétron-lacuna é considerada somente para baixas

temperaturas ($\sim 2K$). Para experiências a 77K este termo deixa de existir na equação das energias citadas acima.

Os termos considerando a tensão e o confinamento quântico tem maior ou menor influência dependendo da % In e de L_z . Para o caso da Fig.VI-10, as componentes de tensão e quantização somam valores aproximadamente iguais para a amostra número 2 (20(50Å/90Å)): $40 + 40$ meV (12% In). Para $L_z = 17$ Å, In = 20%, teríamos: $E_{\text{elástica}} \sim 77$ meV e $E_{\text{quântica}} \sim 187$ meV (VI-2,14).

As discrepâncias encontradas entre teoria e prática na espessura crítica e na energia provém de várias fontes: incertezas em L_z , % In, modelos não adequados nos cálculos das massas efetivas e "band-offset" e, principalmente, a não consideração de deformação plástica do substrato. Este último aspecto é evidenciado nas Figs.VI-4 e 5, que mostram que a energia armazenada é suficiente para romper a camada de $3-5 \mu m$ e o substrato de $350 \mu m$. Embora as diferenças entre experiência e teoria existam, esta última é muito importante para o conhecimento do processo físico que ocorre.

CONCLUSÃO VI:

Apresentamos neste ítem resultados sobre o crescimento e a caracterização de camadas tensionadas, as quais não apresentam o mesmo parâmetro de rede que o substrato. Relacionamos os resultados experimentais de espessuras críticas às principais teorias existentes para os cálculos destas espessuras. Os resultados e experiências adquiridos com camadas tensionadas nos permitiram a obtenção de dispositivos do tipo HEMT e Lasers (não apresentados aqui) que apresentaram os resultados esperados (mobilidade elevada, emissão em $0,98 \mu m$, etc). Nestes, os parâmetros eletro-ópticos estão entre os melhores reportados na literatura MOVPE.

REFERÊNCIAS CAP. VI

- VI-1- A. Adams, EL, 22, 250, 1986.
- VI-2- R. Kolbas, Y. Lo, Y. Yang, IEEE J. Q. Elect, 24, 1605, 1988.
- VI-3- Referências nas quais apresentamos crescimento de ligas GaInAs sobre substratos de GaAs e InP:
- JEM, 13, 603, 1984.
 - APL, 48, 1452, 1986.
 - JCG, 77, 571, 1986.
 - CJP, 65, 909, 1987.
 - CJP, 67, 330, 1989.
 - 4th BSSP, Belo Horizonte, fev. 1989.
 - X Encontro Nac. Fis. Mat. Condensada, Caxambu, maio 1987.
- VI-4- Landolt-Bornstein Ser, vol. 17, Springer-Verlag, NY, 1984.
- J. Kervarec, These Doctorat, CNET-Paris B, 1983.
 - K. Nakajima, K. Akita e O. Ryuzan, JESOC, 127, 1568, 1980.
 - T. Lee, Proceedings of the IEEE, 79, 253, 1991.
 - A. Cho, Thin Solid Film, 100, 291, 1983.
- VI-5- J. Matthews e A. Blakeslee, JCG, 27, 118, 1974.
- VI-6- R. People e J. Bean, APL, 47, 322, 1985 e 49, 229, 1986.
- VI-7- I. Fritz, APL, 51, 1080, 1987.
- VI-8- D. Morris, A. Roth, R. Masut, J. Brebner, JAP, 64, 4135, 1988.
- VI-9- P. Orders e B. Uscher, APL, 50, 982, 1987.
- VI-10- F. Iikawa, P. Motisuke, J. Brum, M. Sacilotti, A. Roth, R. Masut, JCG, 93, 336, 1988.
- F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Lopez, P. Motisuke, M. Sacilotti, A. Roth, R. Masut, Physical Review B 38, 8473, 1988.
 - P. Pearah, W. Masselink, T. Henderson, C. Peng, H. Morkoc, G. Sanders, Y. Chang, JVST, B4, 525, 1986.
- VI-11- G. Ji, D. Huang, U. Reddy, T. Henderson, R. Houdre e H. Morkoc, JAP, 62, 3366, 1987.
- T. Wang e G. Stringfellow, JAP, 67, 344, 1990.
 - S. Niki, C. Lin e H. Wieder, APL, 55, 1339, 1989.

- VI-12-S. Pan, H. Shen, Z. Hang, F. Pollack, W. Zhuang, D. Xu, A. Roth, R. Masut, C. Lacelle e D. Morris, Physical Review B 38 3375, 1988.
- K. Kawai, J. Kaneko, N. Watanabe, JAP, 58, 1263, 1985.
- VI-13-F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Vasquez, P. McIsuke, M. Sacilotti, A. Roth, R. Masut, SSC, 68, 211, 1988.
- VI-14-N. Anderson, W. Laidig, R. Kolbas e Y. Lo, JAP, 60, 2361, 1986.
- VI-15-R. Miller e D. Kleiman, J. Luminescence, 30, 520, 1985.
- R. Miller, A. Gossard, W. Tsang, Physical Review B 25, 3871, 1982.
- VI-16-A. Roth, D. Morris, R. Masut, C. Lacelle, Physical Review B 39, 7877, 1988.
- R. Greene e K. Bajaj, Proceedings of SPIE, 463, 114, 1984.

Capítulo-VII

CONCLUSÕES

Apresentamos nos capítulos anteriores uma extensa bibliografia de resultados e comparações sobre as técnicas mais importantes de epitaxia. A ênfase principal foi o projeto, construção e utilização do sistema MOVPE para crescer camadas, heteroestruturas e dispositivos. Sempre que possível apresentamos comparações entre nossos resultados e aqueles reportados na literatura.

Nosso trabalho em MOVPE iniciou-se com resultados originais no crescimento de InP e GaInAs, utilizando TMI como fonte de In (Anexo 1, ref. I-4,5). Naquela época (1982) este tipo de fonte não possuía muitos adeptos. Mostramos que o problema principal com esta fonte era a quebra prematura por aquecimento da fase gasosa, e não devido a problemas de reação na fase gasosa (produtos de adição).

Em MOVPE trabalhamos também com recozimento de substratos InP/GaAs em atmosferas variadas. Mostramos que há uma influência de um substrato sobre o outro, conforme a atmosfera utilizada. Nestas experiências provamos que os hidretos (VH_3) agem diferentemente das moléculas V_2 ou V_4 com a superfície do substrato. Mostramos também que a interação (e quebra) da AsH_3 com o substrato de GaAs apresenta uma energia de ativação de 1 eV (Anexo 1, ref. I-6,10).

Os trabalhos desenvolvidos com os dois sistemas MOVPE aqui descritos nos proporcionaram inúmeros resultados originais com camadas tensionadas. Crescemos e caracterizamos poços quânticos simples, múltiplos e super-redes. Apresentamos a solução do problema de flutuação de composição da camada crescida à pressão atmosférica: a flutuação acontece por ser um problema intrínseco da maneira pulsada com que o OM líquido é extraído do

seu cilindro. Mostramos que o TMG apresenta velocidade de crescimento de algumas dezenas de Angstroms por "bolha" de OM e o TEG apresenta poucos Angstroms por "bolha" (nas condições usuais).

. Finalmente, e cremos ser de suma importância, apresentamos resultados de transições ópticas nas interfaces das ligas AlGaInAs/InP. Estas transições são originárias de interfaces tipo-II, onde há o aparecimento de um gás de elétrons e um gás de lacunas, separados espacialmente pelo plano da interface. A transição óptica (intensa) observada ocorre com a coincidência espacial das funções de onda do elétron e da lacuna, confinados em poços estreitos e de formato triangular. Muitos dispositivos, com propriedades diferentes das existentes, atualmente, podem ser concebidos com estas interfaces tipo-II: Dispositivos eletroluminescentes sintonizáveis, transistores bipolares sem barreiras energéticas entre emissor e base ($\Delta E_c = 0$), FET com dois níveis de funcionamento (utilizando dois canais de gás de elétrons em série), etc.

Estes trabalhos aqui apresentados, e que resumem os trabalhos de várias equipes, não se inserem em um conjunto fechado de resultados mas, sim, representam um começo que aqui fica registrado.

ANEXO 1- Trabalhos sobre crescimento e caracterização de semicondutores, feitos em colaboração com diversas entidades e pesquisadores.

I-PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS

I-1-N. Winogradoff, M. Sacilotti

Absorption Edge Effects on the Temperature Dependence of Threshold Currents in GaAs Laser Diodes, Solid State Communications, 22 (1977) 489.

I-2-C. Hwang, N. Patel, M. Sacilotti, F. Prince, D. Bull

Threshold Behavior of (GaAl)As-GaAs Lasers at Low Temperature, J. Appl. Physics, 49 (1978) 29.

I-3-A. Baudrant, M. Sacilotti

The LPCVD Poly-Silicon Phosphorus Doped In-Situ as an Industrial Process, J. Electrochemical Soc., 129 (1982) 1109.

I-4-M. Sacilotti, A. Mircea, R. Azoulay

Metalorganic Vapour Phase Epitaxy Growth of InP, J. Crystal Growth, 63 (1983) 111.

I-5-A. Mircea, R. Azoulay, L. Dugrand, R. Mellet, K. Rao, M. Sacilotti,

Metalorganic InP and InGaAsP on InP Epitaxy at Atmospheric Pressure, J. Electronic Materials, 13 (1984) 603.

I-6-M. Sacilotti, R. Masut, A. Roth

Stabilization of InP Substrate Under Annealing in the Presence of GaAs, Appl. Phys. Letters, 48 (1986) 481.

I-7-A. Roth, R. Masut, M. Sacilotti, P. D'Arcy, B. Watt, G. Sproule, D. Mitchell,

Characterization of GaInAs/GaAs Heterostructures Grown by Low Pressure MOVPE, presented at ICMOVPE III Conference, Pasadena-USA and published in J. Crystal Growth, 77 (1986) 571.

I-8-A. Roth, M. Sacilotti, R. Masut, A. Machado, P. D'Arcy

Growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ by Low Pressure MOVPE, J. Applied Physics, 60 (1986) 2003.

I-9-A. Roth, M. Sacilotti, R. Masut, P. D'Arcy, B. Watt, G. Sproule, D. Mitchell,

GaInAs/GaAs Strained Layer Superlattice

Grown by Low Pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Appl. Physics Letters, 48 (1986) 1452.

I-10-R. Masut, M. Sacilotti, A. Roth, D. Williams

InP (and GaAs) Substrate Stabilization by the Presence of GaAs (and InP) Substrate in a MOVPE System, Canadian J. Physics 65, (1987) 1047.

I-11-A. Roth, R. Masut, M. Sacilotti, P. D'Arcy, Y. Lepage, G.

Sproule D. Mitchell, Low Temperature Photoluminescence of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Strained Layer Superlattice, presented at the 2nd International Conference on Superlattices, Microstructures and Microdevices, Goteburg-Sweden, 1986, and published in Superlattices and Microstructures, 2 (1986) 507.

I-12-A. Roth, R. Masut, M. Sacilotti, P. D'Arcy, G. Sproule, D. Mitchell, Y. Lepage, Growth and Properties of $\text{GaInAs}/\text{GaAs}$ Strained Layer Superlattices Grown by LP-MOVPE, Canadian J. Physics, 65 (1987) 909.

I-13-F. Iikawa, P. Motisuke, J. Brum, M. Sacilotti, A. Roth, R. Masut, Thermally Induced In/Ga Interdiffusion in $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ Strained Single Quantum Well Grown by LPMOVPE, presented at ICMOVPE IV Conference, 1988, Hakone-Japan, and published in J. Crystal Growth, 93 (1988) 336.

I-14-F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Lopez, P. Motisuke, M. Sacilotti, A. Roth, R. Masut, Optical Studies in $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ Strained Layer Superlattice, Physical Review B, 38 (1988) 8473.

I-15-F. Iikawa, P. Motisuke, F. Cerdeira, M. Sacilotti, R. Masut, A. Roth, Effects of Thermal Annealing on the Confined Electronic States of $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ Strained-Layer Superlattice, presented at Triest Semiconductor Symposium on Superlattice and Related Topics, Italy, 1988, and published in Superlattices and Microstructures, 5 (1989) 273.

I-16-F. Iikawa, F. Cerdeira, C. Lopez, P. Motisuke, M. Sacilotti, A. Roth, R. Masut, Raman Scattering from $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ Strained Layer Superlattices, Solid State Communications, 68 (1988) 211.

- I-17-A. Roth, M. Sacilotti, R. Masut, D. Morris, J. Yong, C. Lacelle, E. Fortin, J. Brebner, The Effects of Substrate Orientation on the Optical Properties of InGaAs Epitaxial Layers Grown by LPMOVPE, presented at 4th Canadian Conference on Semiconductor Technology, Canada, 1988, and published in Canadian J. Physics, 67 (1989) 330.
- I-18-R. Lang, J. Leslie, J. Webb, A. Roth, M. Sacilotti, R. Masut DLTS Investigation of the EL2 Deep Level in MOCVD GaInAs Epilayers, 4th Canadian Conference on Semiconductors Technology, Canada, 1988, and published in Canadian J. Physics, 67 (1989) 283.
- I-19-J. Morais, A. Machado, M. Sacilotti, R. Landers AES Sputer Depth Profiles Applied to Interface Analysis of GaInAs/InP Grown by Atmospheric Pressure MOCVD, Applied Surface Science, 44 (1990) 161.
- I-20-F. Cerdeira, C. Lopez, E. Ribeiro, R. Rodrigues, V. Lemos, M. Sacilotti, A. Roth, Franz-Keldysh Oscillation in the Photomodulated Spectra of an $\text{In}_{.12}\text{Ga}_{.88}\text{As}/\text{GaAs}$ Strained Layer Superlattice, Physical Review B, accepted november 1990.
- I-21-M. Furtado, E. Sato, M. Sacilotti Enhancement of Compositional Disorder in Strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Quantum Wells by Zn Diffusion. Presented at 5th International Conference on Superlattices and Microstructures, Berlin, Aug. 1990, to be published in Superlattices and Microstructures 1991.
- I-22-P. Ossart, M. Brasil, L. Cardoso, J. Decobert, L. Horiuchi, M. Sacilotti, Effect of MD Composition Fluctuation on the AP-MOVPE Growth of GaAlAs/GaAs and GaInAs/InP Structures. Jn J. Appl. Physics Letters, 30 (1991) n. 5A.
- I-23-M. Sacilotti, L. Horiuchi, J. Decobert, M. Brasil, L. Cardoso, P. Ossart, J. Ganiere, Growth and Characterization of AlGaAs/GaAs and GaInAs/InP Structures: The Effect of a Pulse Metalorganic Flow. Submitted to J. Appl. Physics, 1991.
- I-24-C. Lopez, E. Ribeiro, F. Cerdeira, P. Motisuke, M. Sacilotti,

A. Roth, A Photomodulated Spectroscopy Study of InGaAs/GaAs Superlattices and Quantum Wells. Submitted to J. Appl. Physics, Dec. 1990.

II-TRABALHOS APRESENTADOS EM CONFERÊNCIAS INTERNACIONAIS

II-1-M. Sacilotti, N. Patel, C. Hwang, F. Prince, D. Bull
Temperature Effect on Threshold Currents of GaAs/GaAlAs Lasers IEEE-V International Conference, Japan, September 1976.

II-2-M. Sacilotti, M. Mermant, M. Mendilli
InP Growth by the Organometallic Method Utilizing TMI and PH_3 . Seminaires sur Depots Chimiques a Partir de la Phase Vapeur, Developpement Recents, Toulouse-France, September 1982.

II-3-M. Sacilotti, A. Mircea, R. Azoulay, L. Dugrand
A Simple Way of Obtaining InP Epitaxial Layers by the Metal-Organics Method, NATO WORKSHOP on "Materials Aspects of InP", Lancaster University, UK, March 28-30, 1983.

II-4-M. Sacilotti, A. Mircea, R. Azoulay, K. Rao
Metalorganic InP and InGaAs Epitaxy at Atmospheric Pressure, Electronic Materials Conference, University of Vermont, USA, June 22-24, 1983.

II-5-Y. Lepage, A. Roth, M. Sacilotti, R. Masut
The Use of a Diffracted-Beam Monochromator on a 4-Circle Picker Diffractometer for Characterizing InGaAs/GaAs Strained-Layer Superlattices, presented at the American Cryst. Ass. Conference, USA, Abstract 14, Series 2, Number PA20, 1986.

II-6-F. Iikawa, F. Cerdeira, P. Motisuke, M. Sacilotti, A. Roth, R. Masut, Band Offset For The InGaAs/GaAs System Obtained From Optical Experiments in Strained Layer Superlattice. Presented at 19th International Conference on the Physics of Semiconductors, Warsaw-Poland, Feb. 1988.

II-7-R. Masut, M. Sacilotti, A. Roth, D. Williams

Surface Reactions During Co-Annealing of GaAs and InP in a Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Reactor. Presented at NATO WORKSHOP, St. Andrews-England, 22-24 June, 1988.

II-8-J. Decobert, L. Horiuchi, M. Sacilotti, M. Loral, A. Lamas, M. Furtado, MOVPE Reactor With Flow Mixer For Sharp GaAs/GaAlAs Interfaces With Uniform Layer Thicknesses. Presented at First International Conference on Epitaxial Crystal Growth Budapest-Hungary, April 1-7, 1990. Published in Epitaxial Crystal Growth, Ed. E. Lendvay, pag. 508, 1991.

II-9-F. Cerdeira, C. Vasquez, E. Ribeiro, P. Rodrigues, V. Lemos, M. Sacilotti, A. Roth, Miniband Dispersion and Franz-Keldysh Oscillations in the Photomodulated Reflection and Transmission Spectra of InGaAs/GaAs Superlattices. Presented at XX Conference on Physics of Semiconductors, Greece, August 1990.

II-10-M. Furtado, E. Sato, M. Sacilotti
Enhancement of Compositional Disorder in Strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Quantum Well by Zn Diffusion. Presented at International Conference on Superlattices and Microstructures. FRG, August 1990.

III-PUBLICAÇÕES EM REVISTAS NACIONAIS

III-1-M. Furtado, M. Loral, E. Sato, M. Sacilotti
Optical Investigation of Zn Doping in Pseudomorphic InGaAs/GaAs Quantum Wells. Fourth Brazilian School of Semiconductor Physics, Ed. A. Chaves, World Scientific, Singapore, pag. 296, 1990.

III-2-M. Furtado, E. Conforto, M. Loral, A. Machado, M. Sacilotti
Characterization of Deep Radiative Levels in GaAlAs Grown by MOVPE. *ibid*, pag. 292.

III-3-A. Bernussi, P. Rodrigues, F. Cerdeira, V. Crivelenti, P. Motisuke, M. Sacilotti, A. Machado, C. Vasquez.
Photoreflectance and Electoreflectance Characterization of GaAs Films Grown by MOVPE. *ibid*, pag. 280.

III-4-F. Iikawa, P. Motisuke, M. Sacilotti

Effects of Thermal Annealing on InGaAs/GaAs Strained-Layer Superlattices. *ibid*, pag. 268.

III-5-J. Decobert, L. Horiuchi, A. Machado, M. Loural, A. Lamas, M. Furtado, J. Brandão, M. Sacilotti. Otimização de um Sistema MOCVD para Crescimento de Semicondutores com Interfaces Abruptas. CBRAVIC, S.J. Campos, julho de 1989 e publicado em Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo, 9 (1989) 35.

III-6-J. Moraes, T. Fazan, M. Sacilotti, R. Landers

Estudo da Interface GaAs/GaInAs por Espectroscopia Auger e Erosão Iônica, Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo, 8 (1988) 27.

III-7-M. Sacilotti, A.C. Bordeaux Rego

Crescimento de Ligas Semicondutoras III-V pelo Método dos Organo-Metálicos (MOVPE). Revista de Física Aplicada e Instrumentação, 4 (1989) 189.

IV- CONFERÊNCIAS NACIONAIS

IV-1-M. Sacilotti, N. Patel, F. Prince, D. Bull, C. Hwang

Temperature Effects on the Internal Differential Quantum Efficiency, Internal Losses and Threshold Current Density on Lasers of AlGaAs-DH, 29th Annual Conference SBPC, Brazil, 1977.

IV-2 a 6-X Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada em Caxambú, 5-8 de maio de 1987:

a-A. Machado, M. Sacilotti, I. Maia. Crescimento de Heteroestruturas de GaAs/GaAlAs por MOCVD à Pressão Atmosférica,

b-M. Sacilotti, S. Castro, R. Masut. Experimentos de Co-Recozimento de Substratos de GaAs e InP em Atmosferas MOVPE de Crescimento de Cristais.

c-F. Iikawa, P. Motisuke, M. Sacilotti. Medidas de

Interdifusão de In em Heteroestruturas de InGaAs/GaAs.

d-M. Sacilotti, A. Machado, R. Masut. Crescimento de Hetero-estruturas de GaInAs/GaInAs pela Técnica MOVPE à Baixa Pressão.

e-I. Maia, I. Joeke, A. Machado, M. Sacilotti. Pureza dos Reagentes e Características Elétricas e Óticas de Camadas Epitaxiais III-V, Crescidas por MOCVD.

IV-7 a 14-XI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada em Caxambú - MG, de 9 a 12 de maio de 1988.

a-A. Machado, E. Sato, M. Sacilotti. Crescimento de Estruturas Lasers de Semicondutores pela Técnica MOCVD e sua Caracterização Eletro-Ótica.

b-A. Bernussi, M. Brasil, A. Machado, M. Sacilotti. Estudo por PL e Efeito Hall de Camadas Epitaxiais de GaAs e InP, Crescidas por MOVPE à Pressão Atmosférica.

c-E. Conforto, M. Loural, M. Furtado, A. Machado, M. Sacilotti. Investigação de Centros Radiativos em GaAlAs MOCVD por Medidas de Fotoluminescência e Catodoluminescência.

d-A. Machado, M. Sacilotti, M. Loural, E. Conforto, M. Furtado. Poços Quânticos de GaAs/GaAlAs: Crescimento Epitaxial MOCVD e Caracterização Ótica.

e-F. Iikawa, P. Motisuke, F. Cerdeira, M. Sacilotti. Efeito de Recozimento em Heteroestruturas de Camadas Tensionadas de InGaAs/GaAs.

f-A. Bernussi, M. Sacilotti, A. Machado, P. Motisuke. Transições Radiativas Associadas a Níveis Profundos em Camadas de GaAs, Crescidas por MOVPE.

g-R. Ribeiro, J. Weid, A. Pasa, J. Camargo, A. Machado, M. Sacilotti. Caracterização de Poços Quânticos de GaAlAs/GaAs.

IV-15 a 19- 4^a Escola Brasileira de Física de Semicondutores, Belo Horizonte, MG, fevereiro de 1989.

a-A. Machado, P. Sheih, M. Sacilotti, M. Loural, K. Jomori, E. Sato, J. Pereira. Fotodetetores em GaInAs, Obtidos a Partir de Crescimento de Camadas por MOVPE.

b-M. Sacilotti, A. Machado. Crescimento MOCVD e Caracterização de Camadas Espessas de GaInAs sobre Substratos de InP.

c-M. Loural, E. Sato, R. Lima, P. Shieh, A. Lamas, M. Furtado, A. Machado, M. Sacilotti. Estudo do Perfil de Difusão de Zn em Camadas Ternárias de InGaAs pela Técnica de C x V Eletroquímico.

d-M. Loural, M. Furtado, A. Machado, M. Sacilotti. Caracterização de Poços Quânticos Crescidos por MOVPE.

IV-20 a 22- XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú - MG, maio de 1989:

a-J. Morais, A. Machado, M. Sacilotti, R. Landers. Estudo da Forma de Interfaces em Estruturas do Tipo InP/GaInAs e GaInAs/InP, Crescidas por MOCVD (Auger).

b-K. Jomori, H. Campos, A. Machado, M. Giansante, M. Sacilotti. Recrescimento em Heteroestruturas MESA por MOCVD: Aplicação a Laser GaAs/GaAlAs de Poço Quântico.

c-A. Machado, P. Shieh, M. Sacilotti, A. Lamas, M. Loural, K. Jomori, E. Sato, J. Pereira. Crescimento de Camadas de InP e GaInAs por MOCVD para Fabricação de Fotodetetores.

IV-23 a 27- XIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú - MG, maio de 1990:

a-F. Cerdeira, E. Ribeiro, P. Rodrigues, V. Lemos, M. Sacilotti. Dispersão de Minibandas e Oscilações Tipo Franz-Keldidh em Espectros de Fotoreflectância e Fototransmitância de Super-Redes InGaAs/GaAs.

b-P. Shieh, M. Sacilotti, L. Horiuchi, A. Lamas, M. Brasil, P. Motisuke. Crescimento Epitaxial de InP-Fe Semi-Isolante por MOCVD.

c-C. Inok, V. Lemos, M. Sacilotti. Caracterização de Filmes de $Ga_xIn_{1-x}P$, Crescidos Alternadamente Sobre Substratos de GaAs ou InP.

d-J. Morais, T. Fazan, R. Landers, M. Sacilotti. Efeito de Erosão Iônica na Composição Superficial de InP.

e-J. Decobert, L. Horiuchi, M. Sacilotti, M. Loural, J.

Sasaki, L. Cardoso. Crescimento de Camadas $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ ($0 < x < 1$) sobre InP pela Técnica MOCVD.

IV-28 a 30- Conference on Superlattices, Quantum Wells and MBE Technology, Brasília - DF, December 11-15, 1989:

a-M. Loural, M. Furtado, A. Lamas, L. Horiuchi, J. Decobert, M. Sacilotti. Effects of Interfacial Abruptness and Al Composition in the Barriers on the Optical Properties of GaAs/AlGaAs Quantum Well Structures.

b-M. Furtado, M. Loural, E. Sato, L. Horiuchi, M. Sacilotti, L. Vieira. Intermixing of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs Strained Layer Quantum Wells by Zn Diffusion.

c-E. Ribeiro, C. Vasquez, P. Rodrigues, F. Cerdeira, P. Motisuke, V. Lemos, M. Sacilotti. Modulated Spectroscopy Measurements in InGaAs/GaAs Multiple Quantum Wells.

IV-31 a 37- 5^a Escola Brasileira de Física de Semicondutores, Águas de Lindoia-SP, janeiro/fevereiro de 1991:

a-M. Furtado, M. Loural, E. Sato, M. Sacilotti. Investigation of Thermal Interdiffusion in InGaAs/GaAs Strained Quantum Wells by Zn Diffusion.

b-A. Bernussi, R. Oliveira, M. Sacilotti, P. Motisuke. Photomodulated Spectra of InGaAs High Electron Mobility Structures.

c-C. Montes, P. Motisuke, J. Decobert, L. Horiuchi, M. Sacilotti. Type I - Type II Heterostructure at $\text{In}_{0.52}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.48}\text{As}/\text{InP}$ Interface.

d-J. Sasaki, L. Cardoso, T. Ryan, J. Decobert, M. Sacilotti. High Resolution X-Ray Diffraction in the Study of AlGaInAs Layers.

e-J. Sasaki, L. Cardoso, K. Roberts, C. Campos, G. Clark, E. Pantos, J. Decobert, M. Sacilotti. High Resolution Renninger Scan Obtained on InGaAs/AlGaInAs/InP Layered Material with Synchrotron Radiation.

f-M. Sacilotti, P. Ossart, J. Ganierre, M. Brasil, L. Cardoso, L. Horiuchi. MOVPE Growth and Characterization of

GaAlAs/GaAs and GaInP/InP Using High and Low Vapor Pressure
Ga Metalorganic Sources.

g-E. Ribeiro, C. Lopez, F. Cerdeira, P. Motisuke, M.
Sacilotti, A. Roth. Evidence of Miniband Dispersion in the
Photomodulated Absorption Spectra of InGaAs/GaAs
Superlattices.

IV-38 a 41- XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada,
Caxambú-MG, maio de 1991:

a-W. Lima, P. Motisuke, M. Sacilotti. Estudos Óticos em
Heteroestruturas Tensionadas de InGaAs/GaAs e
InGaAs/GaAs/AlGaAs.

b-C. Montes, P. Motisuke, M. Sacilotti. Análise Transição na
Interface da Heteroestrutura AlGaInAs/InP Como Função da
Proporção de Alumínio na Liga.

c-E. de Souza, C. B. Cruz, D. Dini, J.B. Neto, M. Sacilotti.
Laser de Fibra Dopada com Érbio com Modos Acoplados
Passivamente por Múltiplos Poços Quânticos de GaInAs/InP.

d-L. Andrade, C.B. Cruz, M. Sacilotti. Etching de Amostras de
AlGaAs.

V-OUTROS

/-1-M. Sacilotti, Tese de Mestrado. Temperature Effect on
Threshold Current of GaAlAs-DH Lasers, I.F. - Unicamp, 1976.

/-2-J. Daval, B. Bechevet, J. Aubert, M. Sacilotti. Some
Considerations on the Growth of $Gd_3Ga_5O_{12}$, Compte Rendu
CENG-CEA, France, 1979.

-3-M. Sacilotti. Epitaxial Growth of Silicon on Sapphire (SOS),
Note Interne EFCIS/DRD. France, December 1980.

-4-A. Baudrant, M. Sacilotti. Poly-Silicon Growth by the LPCVD
Method, Note Interne EFCIS/DRD, France 1980.

-5-A. Baudrant, M. Sacilotti. Poly-Silicon Deposition on SiO_2 by
the LPCVD Method, Note Interne EFCIS/DrD, 80/218, France,
1980.

-6-R. Masut, M. Sacilotti, A. Roth, D. Williams. Reactions of

Group V Metal Hydrides with Surfaces. Book: Mechanisms of Reactions of Organometallic Compounds with Surfaces. Ed. J. Cole Hamilton and J. Williams, Plenum Pub. Corpor. pag. 75, 1989.

VI-PATENT: France n: 8108441 - Phosphorous Doped Poly-Silicon LPCVD, 1981.

Marco Antonio Sacilotti

Marco Antonio Sacilotti

Campinas, 20 de junho de 1991