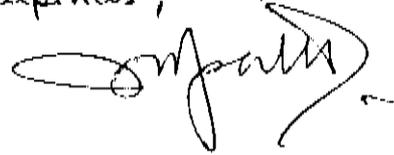


Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida pela aluna Maria Beny Zakia Morosini e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 23/07/93



"ESTUDO DO CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FASE LIQUIDA DE GaSb,
GaAlSb E GaAlAsSb E SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS LASERS"

MARIA BENY ZAKIA MOROSINI

ORIENTADOR

PROF.DR.NAVIN B. PATEL

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA
A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM FÍSICA.

DEZEMBRO 1989

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.Navin B.Patel pela orientação.

Ao Prof.Dr.Douglas John Bull pela grande colaboração durante a parte inicial deste trabalho.

Ao José Luis Herrera Perez pelas discussões e pelo auxílio no uso do microcomputador.

Ao João Hermes Clerice pelo auxílio na realização de algumas medidas nos lasers.

Aos técnicos Márcia Aparecida Sanches Silva Santos, Elaine Fernanda Zen Ávila Von Zuben e Antonio Augusto de Godoy Von Zuben pela colaboração.

Aos demais técnicos e funcionários do grupo.

A Celisa Mara Gonçalves dos Santos pela datilografia.

A TELEBRÁS.

DEDICO ESTE TRABALHO AOS MEUS QUERIDOS FILHOS RAFAEL E MARIANA

INDICE

CAPITULO I	
INTRODUCAO	J...1
CAPITULO II	
ALGUMAS PROPRIEDADES DOS LASERS SEMICONDUTORES 6
CAPITULO III	
CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FASE LIQUIDA DE GaSb, GaAlAs, GaAlAsSb 20
CAPITULO IV	
PROCESSAMENTO 59
CAPITULO V	
DISPOSITIVOS LASERS DE SEMICONDUTORES DE GaAlAsSb 68
CAPITULO VI	
DISPOSITIVOS COM GUIAMENTO REAL 85
CONCLUSIONES	...113
REFERENCIAS	...117

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

A grande motivação para o extraordinário desenvolvimento dos dispositivos optoeletronicos com base em semicondutores nos últimos 15 anos tem sido sua aplicação em sistemas de comunicação óptica, juntamente com fibras ópticas.

O interesse atual na região de comprimento de onda de $1,55\mu\text{m}$ reside no fato de que as fibras modernas de SiO_2 apresentam o mínimo de perdas da ordem de $0,2\text{db/km}$ nesse ponto, onde a curva descendente (com o comprimento de onda) das perdas por espalhamento Rayleigh e a curva ascendente de perdas por absorção multifonon se juntam.

Os lasers de GaInAsP/InP tiveram grande desenvolvimento a partir de 1976, justamente por poderem operar nesta região de comprimento de onda.

Nos laboratórios mais avançados do mundo, pesquisas estão sendo desenvolvidas com a finalidade de se fabricar e aperfeiçoar fibras de novos materiais com o ponto mínimo de perdas em comprimento de onda (λ) maior do que no caso de óxido de silício e que, por isso tenham também, perdas em db/km bem menores. Fibras desse tipo possibilitariam comunicação óptica a distâncias da ordem de 1000km ou mais sem repetidores. O gráfico da figura 1 compara⁽¹⁾ as perdas de transmissão do óxido de silício com valores projetados para dois novos materiais sendo pesquisados.

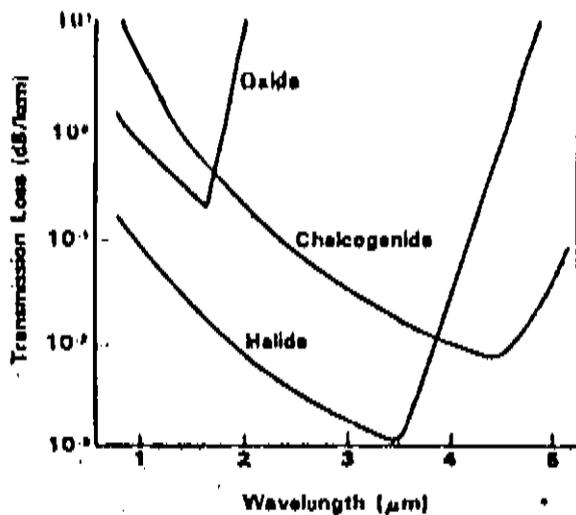


Fig. 1 - Valores Projetados das perdas por Transmissão para dois novos Materiais.

O aproveitamento de fibras desses materiais dependeria da existência de fontes e detectores de luz nas faixas de 2μm - 4μm de comprimento de onda.

O comprimento de onda, λ, da emissão de um laser semiconductor de heteroestrutura dupla (DH) depende do valor de energia (Eg) da banda proibida da região ativa do laser. Nessa região ocorre a recombinação dos elétrons e buracos e, conseqüentemente, a emissão dos fótons com energia dada por:

$$h\nu = hc/\lambda = E_g$$

O projeto de um laser DH consiste na escolha do material da região ativa com valor de energia da banda proibida (Eg) apropriado e do material das camadas confinantes, ladeando a região ativa, com valor de Eg maior em pelo menos 250 meV para poder confinar bem elétrons e buracos dentro da região ativa, à temperatura ambiente. A energia da banda proibida (Eg) maior das

camadas confinantes significa um índice de refração N menor do que o da região ativa, resultando em um guia óptico na região ativa, que, juntamente com o confinamento dos portadores, constitui o princípio físico central do sucesso do laser DH.

A escolha dos dois materiais não pode ser feita arbitrariamente, pois é preciso que haja casamento do parâmetro de rede dos dois, para que não sejam criados centros não-radiativos nas interfaces. É necessário também que as três camadas possam ser crescidas epitaxialmente sobre um substrato, disponível comercialmente, com o mesmo parâmetro de rede. A figura (2) mostra os valores de E_g e dos parâmetros de rede para vários compostos III-V. Fica evidente a possibilidade de se usar o GaSb ou quaternários como $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}Sb_y$ e GaInAsSb como região ativa junto com um substrato de GaSb, para se obter lasers emitindo na faixa de comprimento de onda entre 1 e 4 μ m. As camadas confinantes podem ser de GaAlAsSb.

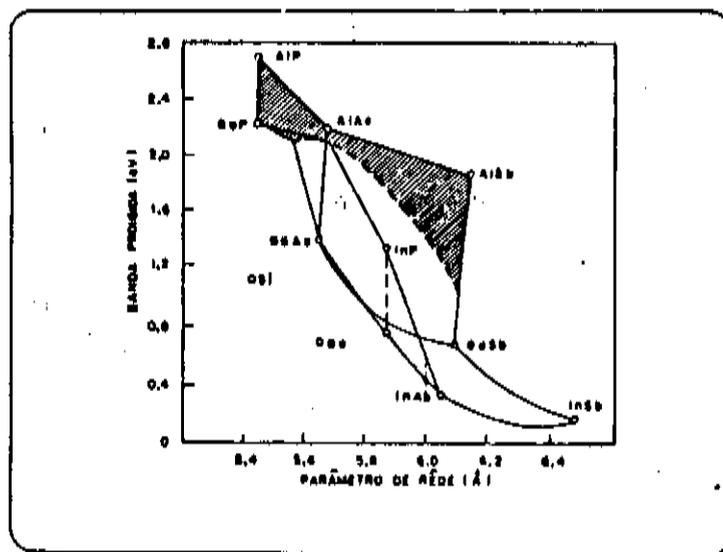


Fig.2 - Diagrama de banda proibida em função do parâmetro de rede para alguns compostos III-V.

Quando iniciamos nosso trabalho em 1982, as ligas quaternárias GaAlAsSb apareciam como uma alternativa para aplicação na região de comprimento de onda de $1,55\mu\text{m}$.

O objetivo desta tese é constituído, principalmente, pelo desenvolvimento e aperfeiçoamento do crescimento epitaxial por fase líquida (LPE) de camadas das ligas ternárias e quaternárias do GaSb. Foram também desenvolvidas técnicas necessárias à obtenção de dispositivos semicondutores.

Em 1982 havia poucas publicações internacionais a respeito do crescimento por LPE de camadas de GaSb e suas ligas ternárias e quaternárias sobre GaSb. Por outro lado, nenhum pesquisador no país tinha conhecimento dos problemas e dificuldades relacionados com o crescimento desses materiais.

Por se tratar de um material com características que o tornam dificilmente manipulável, a maior dificuldade deste trabalho e aquela que exigiu maior investimento de tempo, diz exatamente respeito ao domínio do crescimento epitaxial das camadas.

Uma vez dominada a técnica do crescimento epitaxial de camadas com boa morfologia e reprodutividade, mostramos que é possível obter dispositivos lasers de GaAlAsSb/GaSb operando com comprimento de onda entre $1,65\mu\text{m}$ e $1,75\mu\text{m}$. Esses lasers apresentam boas características, com valores de densidade de corrente limiar de operação tão baixas quanto $1,4 \text{ kA/cm}^2$ à temperatura ambiente.

Conseguimos também crescer camadas desses materiais com baixa concentração residual de portadores, (da ordem de $10^{15} / \text{cm}^3$), o que é uma condição necessária para sua utilização na fabricação de fotodetetores tipo pin ou de avalanche. Não chegamos a fabricar

esses dispositivos, mas nosso trabalho pode servir de base para seu desenvolvimento.

Outra aplicação para essas camadas quaternárias de GaAlAsSb seria a sua utilização como camadas confinantes, juntamente com uma região ativa de GaInAsSb para fabricação de lasers DH operando em comprimento de onda entre $1,75\mu\text{m}$ e $4\mu\text{m}$.

ALGUMAS PROPRIEDADES DOS LASERS SEMICONDUTORES

I -Laser de junção p-n

I-a -Injeção e Recombinação

I-b -Recombinação Estimulada e Ganho

I-c -Cavidade Ressonante

I-d -Condição Limiar

II-Laser de Heteroestrutura Dupla

III-Modos do Laser

III-a -Modos Longitudinais

III-b -Modos Transversais

IV-Densidade de Corrente Limiar em função da espessura da região ativa (d) e da temperatura (T).

RESUMO

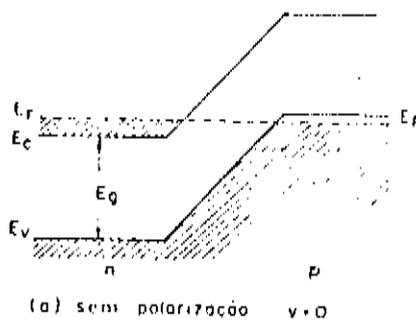
Neste capítulo, faremos um resumo de algumas propriedades dos lasers de semicondutores e que poderão ser úteis no capítulo em que tratamos de lasers de heteroestrutura dupla de GaAlAsSb/GaSb.

I- Laser de junção p-n

Para obtermos a ação de laser, temos três condições básicas, que devem ser preenchidas e que são: ⁽²⁾ a) uma maneira de bombear elétrons de um nível de menor energia, para um de energia maior; precisamos de uma inversão de população, b) devemos ter um ganho superior às perdas, isto é, o número de elétrons invertidos deve ser suficientemente grande, de modo a termos emissão estimulada, e c) devemos ter uma cavidade ressonante, que proverá a realimentação positiva. Em lasers de semicondutores, a melhor maneira de bombeamento é a injeção de corrente em uma junção p-n.

I-a Injeção e Recombinação

Temos injeção de portadores minoritários em uma junção p-n, quando a junção é polarizada diretamente. Na figura 1a temos o diagrama de energia de uma junção p-n em equilíbrio. As bandas de energia vão sofrer um ajuste de modo que o nível de Fermi esteja em mesma energia ao longo da junção. Na figura 1b temos o diagrama de uma junção polarizada diretamente.



[] estados preenchidos por elétrons

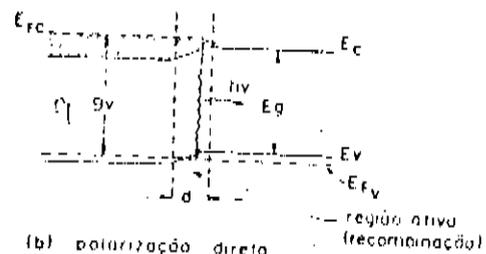


Fig.1a-Junção p-n em equilíbrio

1b-Junção p-n polarizada diretamente

No caso da junção polarizada diretamente, a barreira de potencial se desfaz e os elétrons podem se difundir do lado n para o lado p e os buracos do lado p para o lado n.

O excesso de portadores minoritários faz com que o semicondutor esteja em um estado excitado. A volta ao equilíbrio, se faz através da recombinação espontânea entre os portadores minoritários e os majoritários. Esta recombinação, entre um elétron da banda de condução e um buraco da banda de valência se faz com liberação de energia igual a diferença de energia entre o estado final e inicial do elétron. As recombinações podem ser radiativas (emissão de um fóton) ou não radiativas (liberação de energia sob a forma de vibrações da rede cristalina). Nos materiais com banda proibida direta, as recombinações são radiativas. Nesses materiais o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência coincidem em k (vetor de onda) figura 2a. Nos materiais de banda proibida indireta, as recombinações são não radiativas, figura 2b. Em um semicondutor excitado, onde os estados de maior energia tem maior probabilidade de estar ocupados por elétrons ,temos uma inversão de população.

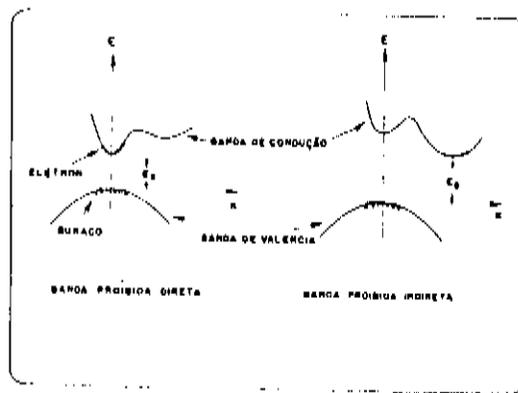


Fig. -2a Semicondutor de Banda Proibida Direta

Fig. -2b Semicondutor de Banda Proibida Indireta

Os portadores em excesso, no semiconductor excitado, vão decair através de recombinação espontânea. A corrente de injeção mantém a densidade de portadores injetados (n), em uma região "ativa" de largura d em torno da junção.

Em uma homojunção os portadores injetados podem se difundir, pois não existe barreira de potencial para confiná-los. Este é o motivo da necessidade de altas densidades de corrente, para conseguirmos a densidade de portadores necessária para a inversão de população.

I-b Ganho e Recombinação Estimulada

A figura 3a mostra o gráfico da energia pela densidade de estados, para um semiconductor intrínscico a 0°K . A figura 3b esquematiza a situação de inversão de população para o mesmo semiconductor a 0°K . Essa situação de inversão de população pode ser obtida pela absorção de ftons com energia $h\nu > E_g$, por eletrons da banda de valência. Esses eletrons pulam para a banda de condução deixando buracos na banda de valência. Uma vez nesta situação de população invertida, os ftons com energia $h\nu > E_g$ e $h\nu < E_{fc} - E_{fv}$ não podem ser absorvidos e vão interagir com os eletrons da banda de condução, induzindo-os a se recombinarem com os buracos da banda de valência. Essa recombinação se faz pela emissão de ftons com energia e fase iguais às do fton que estimulou a recombinação. Temos, então, recombinação estimulada.

Nesse processo, a luz incidente é amplificada e temos um ganho óptico associado a essas transições estimuladas no intervalo de energia $E_g < h\nu < E_{fc} - E_{fv}$ (1)

Nos lasers de junção p - n podemos estabelecer uma relação entre a densidade de corrente injetada J e o ganho óptico máximo

g_{max} dada por:

$$g_{max} = \beta (J\eta/d - J_0) \quad (2)$$

onde β é constante, d é a largura da região ativa η é a eficiência quântica interna e J_0 é constante e igual à densidade de corrente mínima a partir da qual há ganho.

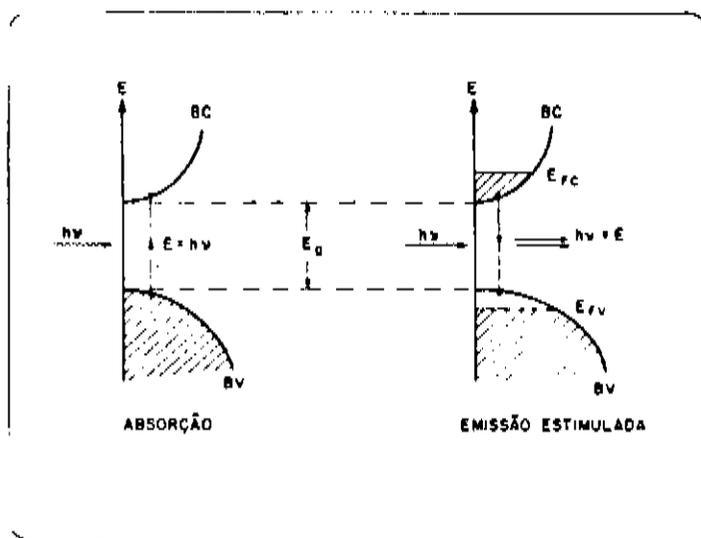


Fig. 3a- Energia em função da Densidade de Estados para um Semicondutor a $T=0$ K

Fig. 3b- Energia em função da Densidade de Estados para um Semicondutor com inversão de população a $T=0$ K.

I.c - Cavidade Ressonante

A cavidade ressonante, que geralmente é utilizada para prover a realimentação, consiste em um paralelepípedo com duas faces opostas clivadas, separadas por uma distância L , formando os

espelhos parciais, com refletividade R

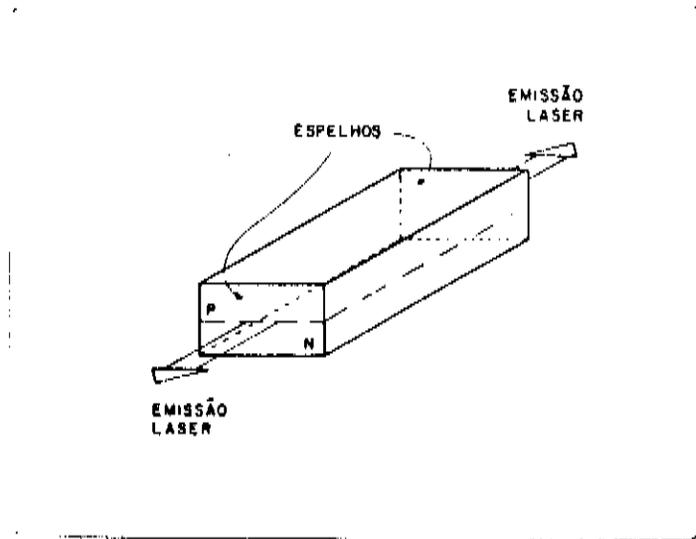


Fig.4- Estrutura de um Laser de Junção p-n.

I.d - Condição Limiar

Para obtermos a ação de laser, devemos ter a condição de ganho em que a luz realize um caminho completo na cavidade (L), sem atenuação.

Nesse caso o ganho óptico do modo que atravessa a cavidade deve superar as perdas ópticas e dos espelhos.

As perdas ópticas (α) são devidas principalmente à interação com portadores livres e espalhamento por imperfeições da rede.

Podemos escrever que:

$$R \exp(g - \alpha)L = 1 \quad \text{ou}$$

$$g = \alpha + (1/L) \ln(1/R) \quad (3)$$

O ganho do modo pode ser diferente do ganho óptico disponível no meio, já que a distribuição espacial do modo pode diferir da distribuição do ganho óptico.

Nos lasers de homojunção não existe uma barreira de potencial de modo a confinar os portadores. Também a luz gerada pela recombinação e amplificada na região ativa, tende a se difratar em várias direções, o que diminui o aproveitamento do ganho óptico.

O confinamento da luz é feito através de um batente de ganho (temos uma região ativa com ganho, ladeada por regiões onde há absorção) que cria um guia de onda óptico através da amplificação diferencial.

II - Lasers de Heteroestrutura Dupla

Uma maneira de se confinar os portadores e a luz é a utilização de junção de heteroestrutura dupla. Essa estrutura consiste na utilização de um material tipo p ou n de energia de banda proibida (E_g) menor, envolvido por camadas de material de E_g maior. Fig. 5.

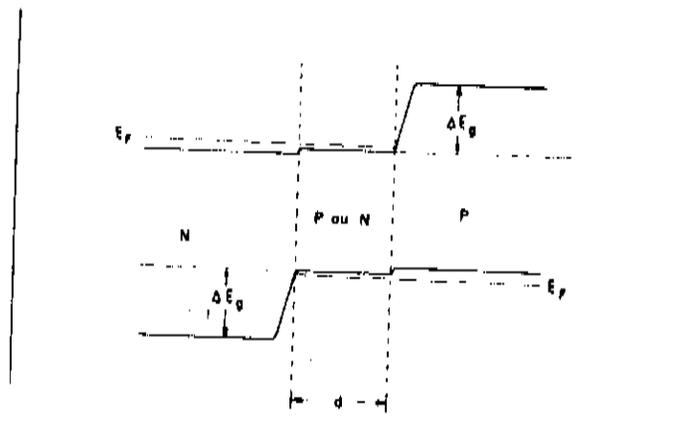


Fig. 5 - Esquema de Bandas de uma Junção de Heteroestrutura Dupla

Dessa maneira criamos uma barreira de energia ΔE_g que confina os portadores.

Associada à variação de energia E_g temos, em geral, uma variação inversa do índice de refração (N) do material. Na heteroestrutura dupla temos, então, um batente de índice de refração ΔN que funciona como guia de onda óptico na direção perpendicular ao plano da junção.

III. Modos dos Lasers

Associados a uma cavidade ressonante temos um conjunto de modos oscilando, os quais dependem de geometria da cavidade.

a) Modo Longitudinal

Na direção perpendicular ao espelho, a radiação forma ondas estacionárias na cavidade. A condição de onda estacionária para uma cavidade de comprimento L é de conter um número inteiro de meio comprimento de onda e é dada por:

$$\lambda m / 2N = L \quad (4)$$

onde

λ = comprimento de onda de luz no ar

N = índice de refração do meio

m = número inteiro

Diferenciando a equação (4) temos:

$$\delta\lambda/\delta m = - \lambda^2 / 2L n_e , \quad (5)$$

onde n_e é o índice de refração efetivo dado por

$$n_e = N [1 - (\lambda/N)(dn/d\lambda)] \quad (6)$$

A separação entre os modos adjacentes é obtida tomando-se $\delta m = -1$ na equação (5) e temos:

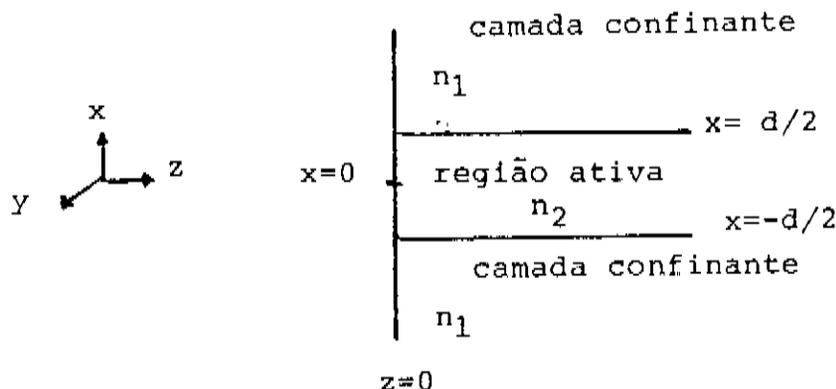
$$\delta\lambda = \lambda^2 / 2L n_e \quad (7)$$

Os modos em que o laser emitirá, dentre todos os permitidos, será determinado pela região de comprimento de onda, para a qual o ganho, no meio ativo, supera as perdas.

b) Modos Transversais

b.1) Perpendiculares à Junção

Na direção perpendicular à junção a variação de índice de refração entre a região ativa e as camadas confinantes forma um guia de onda óptico. Os lasers de heteroestrutura dupla podem ser representados por um guia de onda dielétrico simétrico de três camadas, como mostra a figura 6.



Para determinarmos os modos desse guia, precisamos resolver as equações de Maxwell com as condições de contorno impostas pelo guia. A resolução dessas equações, nos levam a equações transcendentes, que para o caso dos modos TE pares pode ser escrita como:

$$\text{tg}(Kd/2) = \gamma/K \quad (8)$$

onde $K^2 = n_2^2 K_0^2 - \beta^2$, $\gamma^2 = \beta^2 - n_1^2 K_0^2$, $K_0 = 2\pi/\lambda$ e β =constante de propagação e n_1 e n_2 estão definidos na figura 6. A equação (8) pode ser resolvida gráfica ou numericamente. Usamos o método gráfico⁽³⁾ para encontrar soluções aproximadas, que foram depois utilizadas como ponto inicial na solução numérica. Essas soluções são usadas no cálculo de várias propriedades dos lasers de heteroestrutura dupla. O perfil do modo fundamental, para um determinado batente de índice de refração está esquematizado na figura 7.

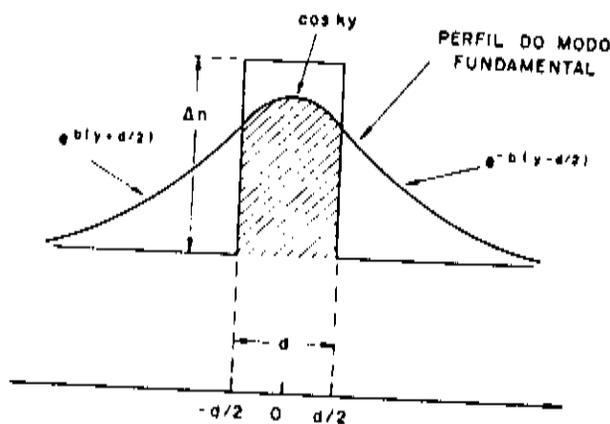


Fig. 7- Perfil do Modo Fundamental

Como podemos observar, há uma parte considerável do modo fora da região ativa. Somente a fração contida na região ativa é que vai poder interagir com os portadores invertidos e contribuir para a emissão estimulada. Podemos, então, definir um fator de confinamento Γ , como a razão entre a intensidade do modo dentro da região ativa e a intensidade total do modo. O fator de confinamento é um parâmetro importante do laser. Utilizando a análise de guia de onda dielétrico, podemos mostrar que para os modos TE pares, Γ é dado por :

$$\Gamma = \left(1 + \frac{[\cos^2(Kd/2)]}{\gamma [(d/2) + (1/K)\sin(Kd/2)\cos(Kd/2)]} \right)^{-1} \quad (9)$$

Em nosso caso, calculamos a variação de Γ , para o modo fundamental, em função da espessura da região ativa. Mais tarde, no capítulo 5, onde tratamos dos lasers de GaAlAsSb/GaSb, apresentaremos os resultados desses cálculos.

b.2) Modos Transversais paralelos a junção

Nos lasers de heteroestrutura dupla, com contato de faixa, não existe batente de índice de refração na direção paralela à junção e, portanto, não há um guia óptico de luz.

Existem alguns mecanismos nesses lasers, que vão atuar no guiamento da luz nessa direção e que são: 1- Perfil de Portadores, 2- Perfil de Temperatura e 3- Perfil de Ganho.

1- Perfil de Portadores

Nos lasers com contato de faixa, os portadores se difundem lateralmente ao sair da faixa até atingirem a região ativa e

sofrerem recombinação. Na região ativa há, então, um perfil de distribuição de portadores, Fig. 8a.

A presença de portador : livres tem também um efeito no índice de refração N do material expresso por :

$$\Delta N = - An$$

Portanto há um abaixamento do índice de refração da região ativa e a formação de anti guia, fig 8b).

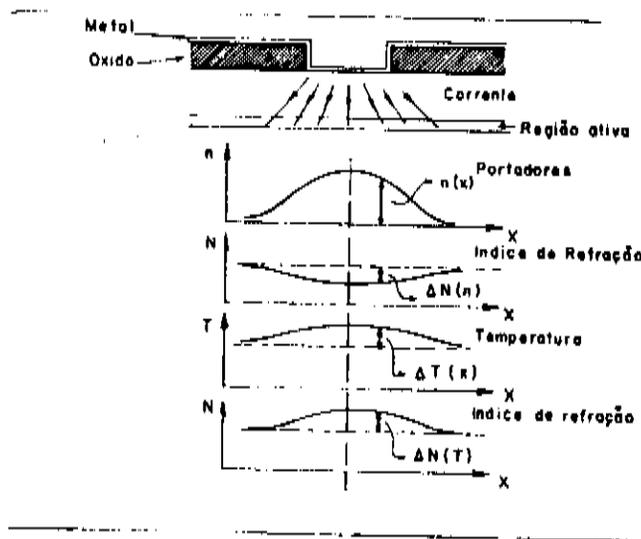


Fig. 8a- Perfil de Portadores $n(x)$ para um laser com contato de faixa

Fig. 8b- Variação do Índice de Refração devido ao Perfil de Portadores

Fig. 8c- Perfil de Temperatura em função da posição na Região Ativa

Fig. 8d- Variação do Índice de Refração ΔN devido ao Perfil de Temperatura

2 - Perfil de Temperatura

O efeito de variação de temperatura da região ativa no índice de refração se faz através da variação da energia da banda proibida (E_g). Elevando-se a temperatura, há uma diminuição de E_g , um aumento no índice de refração e conseqüentemente a formação de um guia óptico.

A elevação da temperatura da região ativa se dá pela geração de calor devido à luz gerada e reabsorvida internamente.

O efeito conjunto de perfil de temperatura e do perfil de portadores é ainda um anti-guia de luz, figuras 8c e 8d.

3) Perfil de Ganho

Obtém-se um perfil de ganho, resultante do perfil de portadores. O perfil de ganho é formado por um batente de ganho, onde temos uma região de ganho ladeada por regiões de absorção. Esse batente de ganho funciona como guia óptico através de amplificação diferencial.

Nos lasers com contato de faixa, o guiamento de luz, na direção paralela à junção, é feito pelo perfil de ganho.

IV - Densidade de Corrente Limiar (J_L) em função da espessura da região ativa (d) e da temperatura (T)

Podemos estabelecer algumas relações entre densidade de corrente limiar J_L e a espessura da região ativa d , que são úteis na interpretação das medidas experimentais.

Quando o modo de propagação não está inteiramente contido na região ativa, o ganho experimentado pelo modo é dado por Γg_{\max} , onde Γ é o fator de confinamento. A condição limiar é então escrita como:

$$\Gamma g_{\max} = \alpha_{in} + (1/L) \ln(1/R) \quad (10)$$

Utilizando a equação (2) podemos escrever

$$J_L = (J_o d / \eta) + (d / \eta \Gamma \beta) [\alpha_{in} + (1/L) \ln(1/R)] \quad (11)$$

A densidade de corrente limiar J_L apresenta uma variação linear com d , até um certo limite e quanto menor d , menor J_L . Para valores de d muito pequenos, o fator de confinamento Γ diminui abruptamente com d e J_L pode aumentar quando d é muito pequeno.

A densidade de corrente limiar J_L é função da temperatura (T), já que α_{in} e β dependem da temperatura. Para um intervalo pequeno de temperatura em torno da temperatura ambiente J_L pode ser escrita como:

$$J_L = J_L(T') \exp [(T-T')/T_o] \quad (12)$$

onde T_o expressa a dependência de J_L com T

**CAPITULO 3 - CRESCIMENTO EPITAXIAL POR FASE LIQUIDA
DE GaSb, GaAlSb e GaAlAsSb**

I - CRESCIMENTO POR LPE

I.a - SISTEMA DE CRESCIMENTO

I.b - PROCEDIMENTO PARA O CRESCIMENTO EPITAXIAL DE CAMADA

II = CONTROLE DA MORFOLOGIA DAS CAMADAS CRESCIDAS

II.a - LIMPEZA DO SUBSTRATO

III - DIAGRAMA DE FASE

III.a - BINARIO GaSb

III.b - TERNARIO GaAlSb

III.c - QUATERNARIO GaAlAsSb

IV - CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS CRESCIDAS EPITAXIALMENTE

**V - CRESCIMENTO DE CAMADAS DE GaSb E GaAlSb A TEMPERATURAS EM
TORNO DE 350°C**

V.a - CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS

V.b - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE PORTADORES

I. - CRESCIMENTO POR LPE

O crescimento epitaxial por fase líquida ou LPE (Liquid Phase Epitaxy) faz-se pela deposição de uma solução sobre uma semente.

Utiliza-se uma solução saturada do material a ser depositado. Quando a temperatura adequada é atingida, a semente é posta em contato com a solução. A partir daí, inicia-se o crescimento epitaxial por um tempo determinado, dependendo da espessura de que se deseja a camada.

Existem quatro tipos principais de crescimento epitaxial por fase líquida que são tratados detalhadamente em um trabalho realizado por Hsieh⁽⁴⁾ para o GaAs: 1) Crescimento em degrau, 2) Crescimento em equilíbrio, 3) Crescimento por super resfriamento, 4) Crescimento com duas fases.

1) No crescimento por degrau, o substrato e a solução saturada para uma temperatura T_s são resfriados até uma temperatura T inferior a T_s , mas onde ainda não há formação de cristais no interior da solução. A seguir, o substrato é colocado em contato com a solução por um tempo determinado. A temperatura é mantida constante durante todo o crescimento.

2) No crescimento em equilíbrio, a solução saturada para uma temperatura T_s é colocada em contato com o substrato a essa temperatura T_s . Segue-se, então, o resfriamento a uma razão constante. Nesse tipo de crescimento, o substrato e a solução estão em equilíbrio no momento do contato.

3) No crescimento por super resfriamento, a solução e o substrato são resfriados a uma razão constante até uma temperatura T inferior a T_g . São, então, colocadas em contato e resfriadas com a mesma razão até que termine o crescimento.

4) No crescimento com duas fases, a solução é resfriada como no crescimento por super resfriamento, até uma temperatura T inferior a T_g . Entretanto, essa temperatura já é baixa o suficiente para que haja formação de micro cristais na solução. Só então o substrato é colocado em contato com a solução para se realizar o crescimento.

Visando obter um bom controle de duas das mais importantes características das camadas crescidas epitaxialmente por LPE, que são a morfologia e a espessura, experimentamos realizar os quatro tipos de crescimento descritos acima. Desses tipos de crescimento, o que apresentou melhores resultados, em nosso caso, foi o por super resfriamento.

I.a - SISTEMA DE CRESCIMENTO

A figura (1) mostra um desenho esquemático do sistema de LPE. Em nosso caso, utilizamos um forno transparente de 3 zonas (Transtemp), com cobertura de ouro, que permite a passagem da luz visível e reflete a luz infravermelha.

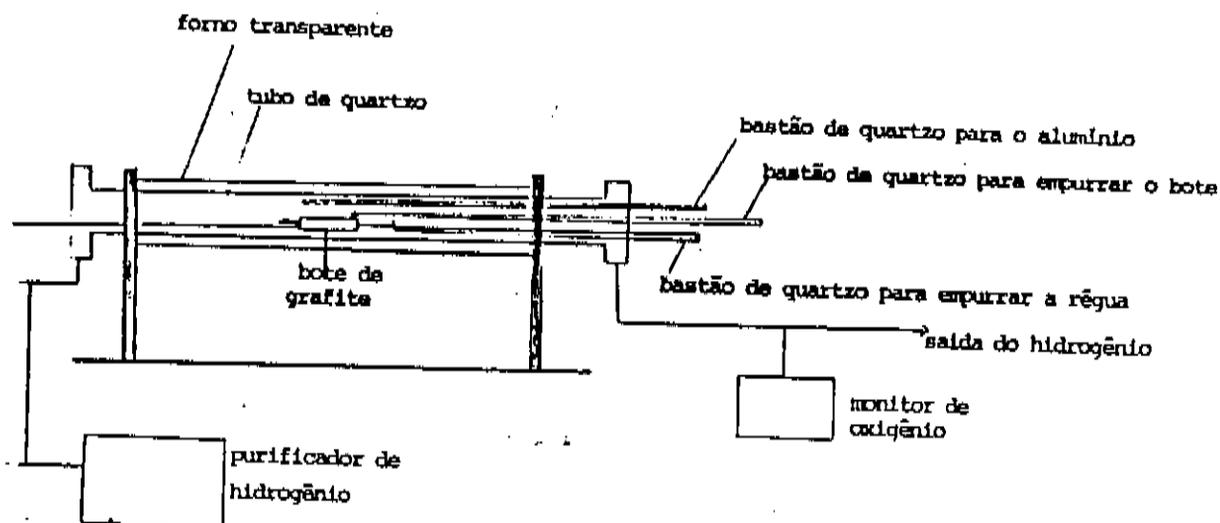


Fig.1 - Esquema do Sistema de LPE

Esse tipo de forno é bastante útil, quando se deseja estudar o diagrama de fase, pois permite a observação direta da solução e as condições de sua superfície.

O controle de cada zona do forno é feita por um controlador da Eurotherm.

A atmosfera em que se realiza o crescimento das camadas é de hidrogênio ultrapuro. Esse hidrogênio é obtido pela passagem do hidrogênio proveniente de um cilindro comprado comercialmente em um purificador de hidrogênio da Matheson com célula de Paládio. Do purificador, o hidrogênio é levado através de tubos de aço inox

até o tubo de quartzo, onde fica o bote de grafite, o qual contém as soluções, o substrato, e onde realizamos o crescimento. Na saída do tubo de quartzo temos um monitor de oxigênio, que permite o controle da quantidade de moléculas O_2 no sistema de crescimento. Como utilizamos soluções que contém Alumínio, que é facilmente oxidável, é importante que a quantidade de O_2 no sistema seja o menor possível. A leitura da quantidade de O_2 em nosso sistema de LPE é em geral de 10 ppb.

O bote de grafite utilizado é da Poco Graphite e está esquematizado na figura (2).

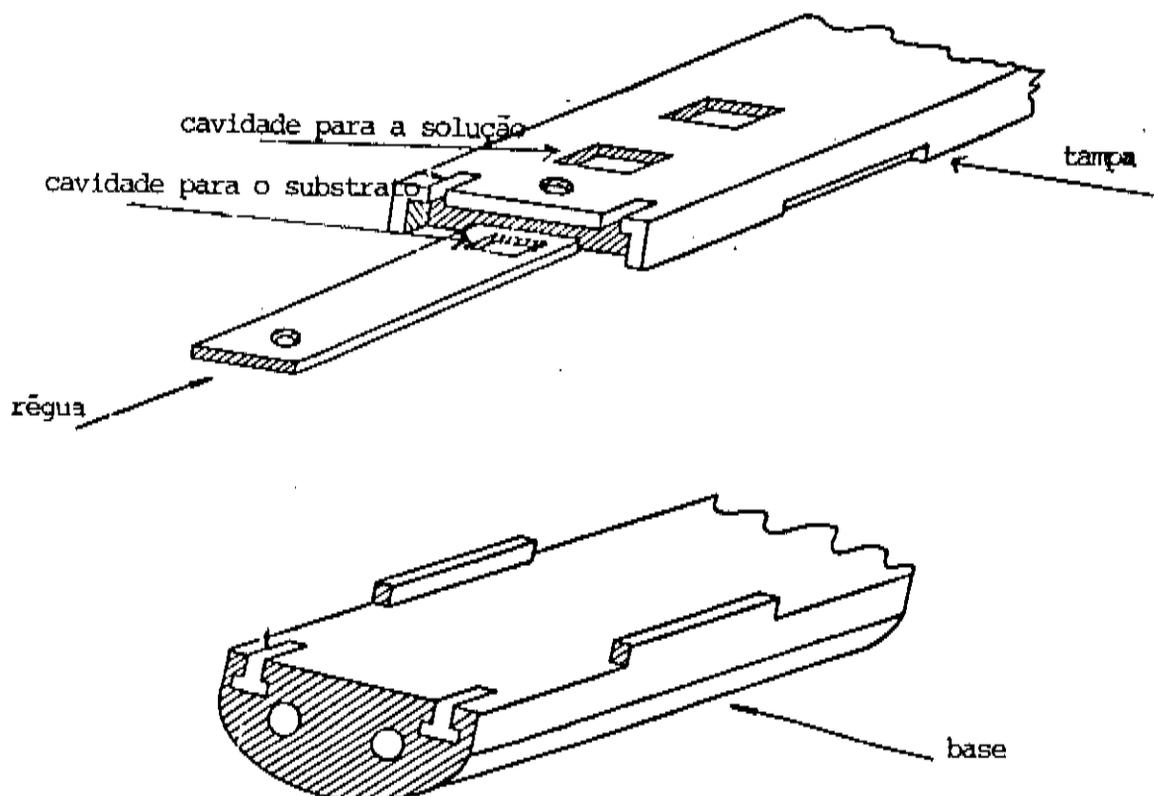


Fig.2 - Desenho do Bote de Grafite Utilizado

I.b - PROCEDIMENTO PARA O CRESCIMENTO EPITAXIAL DAS CAMADAS

O procedimento utilizado em cada crescimento está descrito a seguir:

- a) Limpeza do Ga (6,9) com solução de bromo-metanol 3%, por 5 minutos, seguido de metanol e secagem com nitrogênio.
- b) Pesagem do Ga para obter $(1,5000 \pm 0,0001)$ g.
- c) Limpeza do Sb e do GaAs: ferver em acetona por 5 minutos, lavar com metanol, ataque químico com bromo-metanol 3% por 1 minuto, seguido de metanol e secagem com nitrogênio.
- d) Pesagem do Sb e do GaAs com precisão de $\pm 0,01$ mg.
- e) Limpeza do GaSb: ferver em acetona por 5 minutos, lavar com metanol, lavar com isopropanol, secar com nitrogênio. Colocar em H_2SO_4 por 5 minutos, lavar com metanol. Atacar com bromo-metanol 3% por 1 minuto. Lavar com metanol e secar com nitrogênio.
- f) Carregar o Ga, Sb, (GaSb e GaAs quando for o caso) para sofrer o cozimento por 16 horas a $650^\circ C$.
- g) Limpeza do Alumínio: atacar com ácido fosfórico por 15 minutos, lavar com metanol e secar com nitrogênio.
- h) Pesar o Al com precisão de $\pm 0,01$ mg.
- i) Limpeza do substrato: está descrito em detalhes em outra parte deste capítulo
- j) Carregar o substrato no bote de grafite, colocar os dopantes nas soluções.
- l) O Al não é colocado diretamente na solução, mas, sim, carregado em um bastão de quartzo e mantido na extremidade fria do reator de crescimento.

- m) Deixar fluxo de H_2 por 1 hora antes de empurrar o bote para dentro do forno.
- n) Deixar à temperatura de $650^\circ C$ por 30 minutos; durante esse tempo, o substrato deve ficar protegido por cobertura de grafite.
- o) Colocar o Al nas cavidades apropriadas do bote, já na parte quente do reator, através do bastão de quartzo.
- p) Deixar à $650^\circ C$ por 1 hora para dissolução do Al e homogeneização das soluções.
- q) Abaixar a temperatura para aproximadamente $540^\circ C$ e deixar 1 hora para equilibrar a solução.
- r) Ligar a rampa de descida da temperatura, no caso de $0,5^\circ C$.
- s) Esperar a temperatura descer até atingir o Δ (diferença entre temperatura de equilíbrio e de crescimento) desejado, colocar o substrato sob a primeira solução e realizar o crescimento até no máximo 4 camadas.

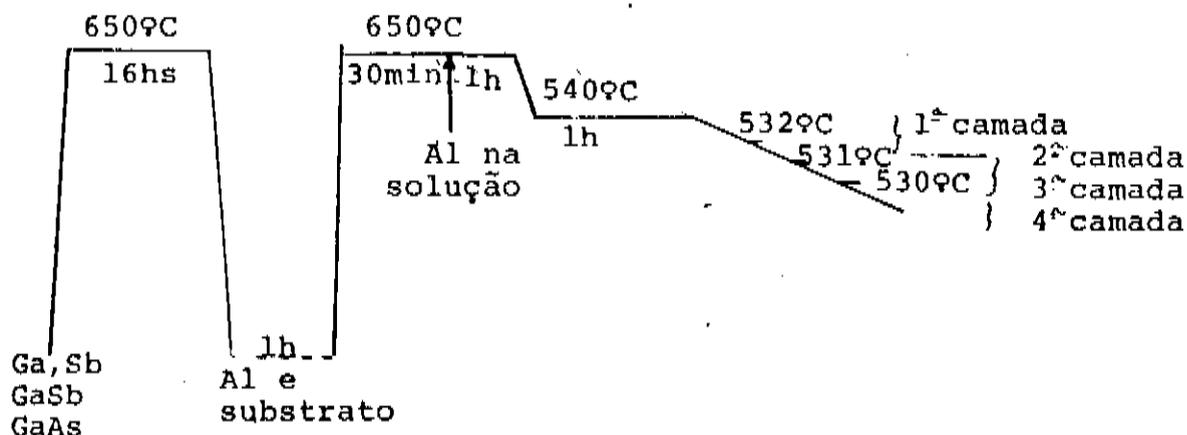


Fig.3 - Programa de temperatura em função do tempo, usado no crescimento de GaSb, GaAlSb e GaAlAsSb.

Na figura (3), temos um esquema do programa de temperatura em função de tempo para o crescimento de GaSb, GaAlSb e GaAlAsSb.

II - CONTROLE DA MORFOLOGIA DAS CAMADAS CRESCIDAS

O controle da morfologia da superfície das camadas de GaSb, GaAlSb e GaAlAsSb, que são usadas nos dispositivos semicondutores, é de grande importância. No caso de lasers semicondutores, as rugosidades ou imperfeições entre as camadas causam perdas por espalhamento. O controle da morfologia da superfície das camadas epitaxiais é bastante difícil de se obter, já que envolve uma série de variáveis. As condições experimentais em que se realiza o crescimento são de extrema importância, principalmente a limpeza do substrato e o controle da temperatura em que se fará esse crescimento. Tentamos estabelecer as condições experimentais, que seriam repetidas, tanto quanto possível, em todos os crescimentos. Assim conseguimos determinar as condições necessárias para se obter camadas crescidas com morfologia bastante boa e reproduzíveis.

LIMPEZA DO SUBSTRATO

Para o crescimento de GaSb, GaAlSb e GaAlAsSb, o controle da morfologia se inicia pela preparação e limpeza do substrato. Este é um fator primordial para se obter uma boa morfologia.

O GaSb está sujeito a formação muito rápida de um óxido em sua superfície. Esse óxido, se não for removido, impede o contato

uniforme entre a solução e o substrato, dificultando o crescimento de camadas uniformes. Na figura (4) temos a fotografia da superfície de uma camada crescida sobre um substrato onde não houve uma boa limpeza. Nota-se a formação de regiões de crescimento, que mesmo após um tempo longo de crescimento não chegam a formar uma camada uniforme.

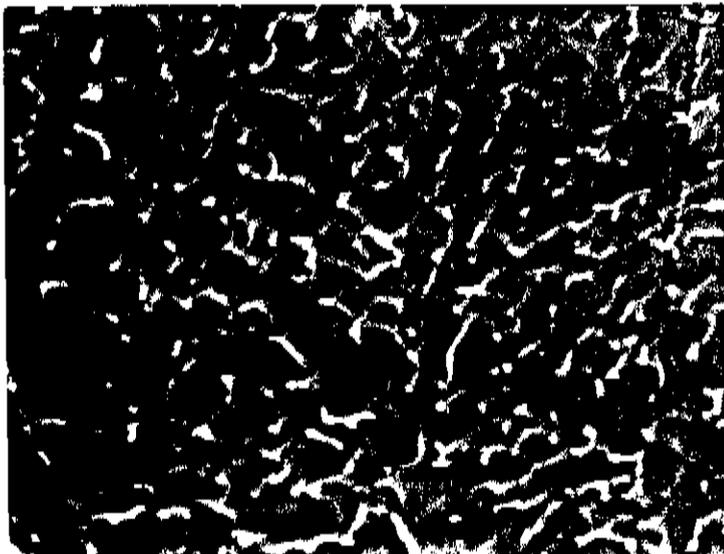


Fig.4 - Superfície de um Crescimento não Uniforme

Alguns métodos para limpeza do substrato foram testados e estão descritas a seguir:

1) O primeiro método consiste na limpeza do substrato com solventes orgânicos, no caso fervura em acetona por 15 minutos, seguido de enxágue com metanol e isopropanol. A seguir, o substrato é colocado em ácido sulfúrico (H_2SO_4) por 5 minutos, lavado em metanol, seco com nitrogênio e colocado no ácido fluorídrico (HF) por 5 minutos. E, então, lavado com metanol e atacado em uma solução de bromo-metanol a 2% por um tempo de 30 segundos, com agitação manual para evitar o aparecimento de riscos na superfície do substrato. Este ataque químico remove cerca de $10\mu m$ da superfície do substrato. Segue-se a lavagem com metanol, depois com isopropanol e a secagem com nitrogênio. O substrato durante este processo de limpeza não pode ficar exposto ao ar, devendo ser carregado o mais rápido possível no reator de crescimento. Esse processo é efetivo na limpeza e remoção do óxido que se forma sobre o substrato de GaSb, sendo que o crescimento se realiza uniformemente sobre sua superfície. Entretanto, o ataque com bromo-metanol revela muitos defeitos do substrato, principalmente pequenos furos (pits). Esses defeitos podem se propagar para a camada crescida, que apresenta, então falhas.

Na figura (5) podemos ver a fotografia da superfície de um substrato após o ataque com bromo-metanol a 2%, onde estão bem definidos os defeitos tipo "pits".

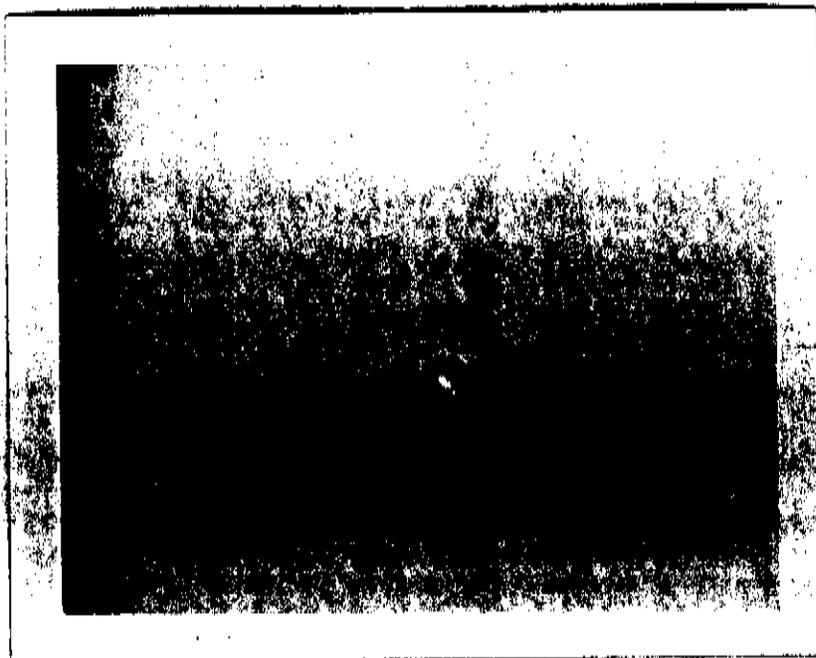


Fig.5 - Superfície do Substrato de GaSb (001) após ataque químico com bromo-metanol.

Na fotografia da figura (6) podemos ver a superfície da camada crescida sobre o substrato da figura (5), onde observamos o mesmo tipo de defeitos do substrato.

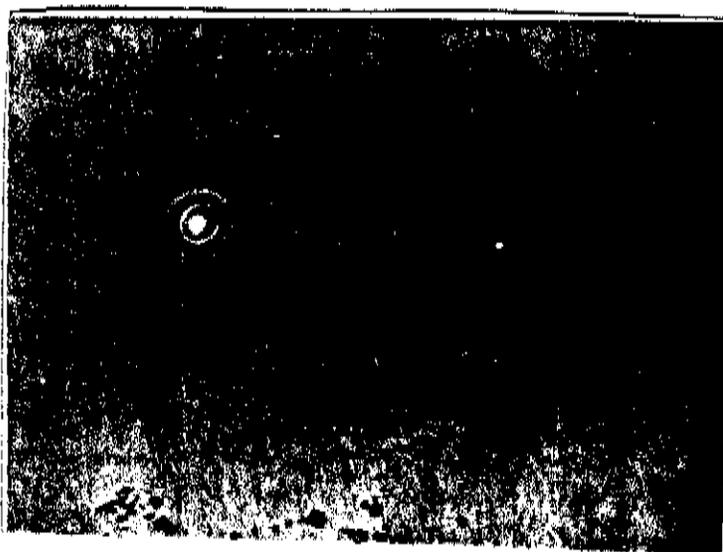


Fig.6 - Superfície da Camada Crescida de GaSb sobre o Substrato da figura 5

2) O segundo método utilizado para a limpeza do substrato comporta os mesmos procedimentos do método 1, mas eliminando o ataque com bromo metanol. O ácido fluorídrico é eficiente na remoção do óxido que se forma na superfície do substrato, mas não ataca sua superfície. Portanto, é de grande importância a qualidade do HF utilizado na limpeza. Na figura (7) temos as fotografias de dois crescimentos realizados nas mesmas condições. A diferença entre eles está no HF utilizado. No caso da figura (7a), o HF, devido às suas más condições de armazenagem, não foi eficiente na remoção do óxido da superfície do substrato e o crescimento se processou somente em algumas regiões. No caso da figura (7b), com a utilização de um HF (da mesma marca e com igual pureza) com boas condições de armazenagem, houve a remoção do óxido da superfície do substrato e o crescimento se processou uniformemente.

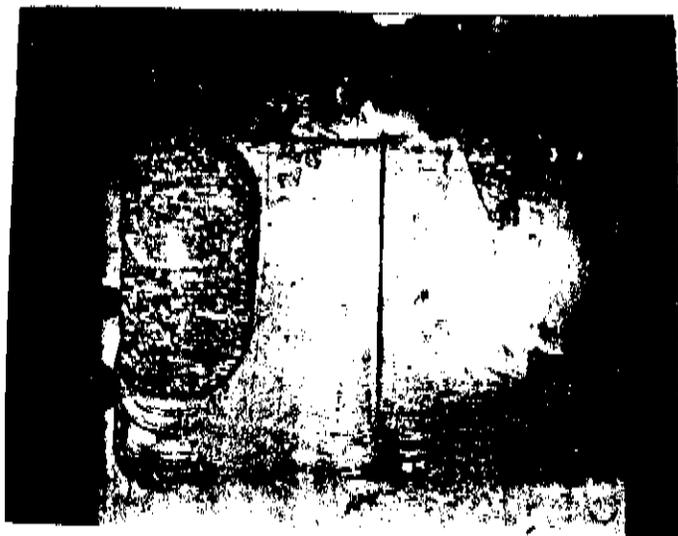


Fig.7 - Superfície da camada crescida de GaSb sobre substrato

a) Com limpeza não uniforme

b) Com limpeza uniforme

Quando da utilização desse método de limpeza, em que não há um ataque químico com remoção de alguns microns da superfície do substrato, é importante a utilização de um tratamento térmico do substrato antes do crescimento. Esse tratamento térmico é realizado no próprio reator de crescimento em atmosfera de hidrogênio e é eficiente a partir de uma temperatura de 570°C por um tempo de 30 minutos. Os melhores resultados são obtidos a uma temperatura de 640°C por 30 minutos. A fim de evitar que a superfície do cristal de GaSb se deteriore durante o tratamento térmico, é suficiente que durante o processo o substrato fique protegido pelo grafite.



Fig.8.a - Superfície do substrato de GaSb protegido por cobertura de grafite durante o tratamento térmico.

Nas fotografias da figura (8), podemos observar a superfície de duas amostras que permaneceram por 2 horas a 640^oC dentro do reator de crescimento.



Fig.8.b - Superfície do substrato de GaSb sem proteção, durante o tratamento térmico.

Nota-se que o cristal que ficou protegido pelo grafite apresenta superfície homogênea e o que ficou exposto apresenta a superfície cheia de pequenos furos devido à perda de Sb.

3) Outro método utilizado na limpeza do substrato foi a oxidação anódica. Sua descrição e características serão anotadas no capítulo 6. O substrato, após a limpeza com solventes orgânicos, sofre a oxidação anódica de sua superfície. A seguir, o óxido que se formou é removido com HF e a amostra é lavada com metanol e, após, com isopropanol. Esse método remove uma camada muito fina da

superfície do substrato, da ordem de 2000\AA , dependendo das condições em que é realizada a anodização. A morfologia da superfície do substrato não é alterada pela anodização. Portanto, a anodização é um método rápido e eficiente de limpeza do substrato.

4) Outro método de limpeza que apresenta bons resultados é o do "melt back".

Esse método consiste na limpeza usual do substrato, só que, imediatamente antes de se realizar o crescimento, o cristal é colocado, por um tempo de 10 segundos, sob uma solução de GaSb subsaturada da ordem de 20%. Essa solução remove em torno de $10\mu\text{m}$ da superfície do cristal. Com esse processo, obtém-se superfícies limpas, imediatamente antes do crescimento. O inconveniente apresentado está no fato de que não pode ser utilizado quando se deseja realizar o crescimento sobre estruturas já definidas no substrato.

III - DIAGRAMA DE FASE

Quando se deseja obter o crescimento de camadas de GaSb, GaAlSb e de GaAlAsSb através de LPE, é necessário determinar o diagrama de fase, na região de temperatura de interesse, com bastante precisão. A partir de aproximadamente 5°C de supersaturação, já há formação de policristais no interior da solução e perde-se a supersaturação. Isto resulta em crescimento sem controle de espessura e com depósito de gálio nos pontos onde a presença de microcristais impediu o crescimento, figura (9).



Fig.9 - Face clivada, seguida de ataque químico da camada de GaSb, mostrando depósito de gálio.

As medidas da temperatura de saturação foram realizadas utilizando - se dois métodos descritos a seguir.

OBSERVAÇÃO DIRETA

Quantidades conhecidas de gálio (Ga) puro, antimônio (Sb), alumínio (Al), no caso do ternário, GaAs no caso do quaternário, são carregadas no bote de grafite e colocadas no reator de crescimento. A temperatura é elevada até que todo o material esteja em solução. A seguir, reduz - se a temperatura até que haja a formação do sólido na superfície da solução. Aumenta-se, então, a temperatura, desta vez lentamente, até que toda a crosta sólida desapareça da superfície da solução. Esta temperatura, em que há a dissolução total da crosta, é tomada como a temperatura de saturação T_s , que determina o líquido. A fração atômica no líquido do Sb (X_{Sb}^l), do Al (X_{Al}^l) e do As (X_{As}^l) pode ser, então,

determinada.

METODO DE DISSOLUÇÃO DE UMA FONTE

Neste método, partimos de quantidades conhecidas de Ga, Sb, Al, (no caso da solução ternária), e GaAs (no caso de solução quaternária), e de um substrato que são carregados no bote de grafite e colocados no reator de crescimento em atmosfera de hidrogênio. Quando se atinge a temperatura desejada, espera-se uma hora para que haja homogeneização da solução e, a seguir, coloca-se o substrato em contato com a solução. O substrato fica por um período de 2 horas em contato com a solução para que se possa obter o equilíbrio entre eles. O substrato é retirado do contato com a solução, é limpo de qualquer resíduo através da imersão em HCl concentrado e pesado. A composição líquida da solução à temperatura de saturação é determinada verificando-se a diferença de peso do substrato de GaSb.

Quando se determina a composição líquida do ternário Ga, Al, Sb ou do quaternário Ga, Al, As, Sb não se consegue estabelecer o equilíbrio entre a solução de Ga, Sb, Al e As e o substrato de GaSb. Isto porque o sólido, que estaria em equilíbrio com as soluções seria o $Ga_{1-x}Al_xSb$ ou o $Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$. Atinge-se um estado estacionário, devido à formação de uma camada muito fina sobre o substrato.

Os dois métodos de medida descritos apresentam resultados consistentes. Entretanto, quando se deseja determinar a isoterma líquida da solução quaternária, o método de dissolução é mais eficaz. Pela observação direta, é difícil determinar a temperatura em que há a dissolução total do sólido na superfície da solução,

porque esta solução sempre apresenta uma ligeira oxidação em sua superfície à temperatura abaixo de 550°C.

III.a - BINARIO GaSb

As medidas da composição líquida em função da temperatura realizadas para o binário GaSb estão na Tabela I abaixo:

TABELA I

T (°C)	X_{Sb}^l
360	0,00273
380	0,00421
450	0,01506
528	0,048
533	0,052
600	0,124

onde X_{Sb}^l corresponde à fração atômica do Sb no líquido.

Na figura (10) temos o gráfico da composição (X_{Sb}^l) em escala logaritmica em função da temperatura. Alguns resultados foram obtidos por observação direta e outros por dissolução.

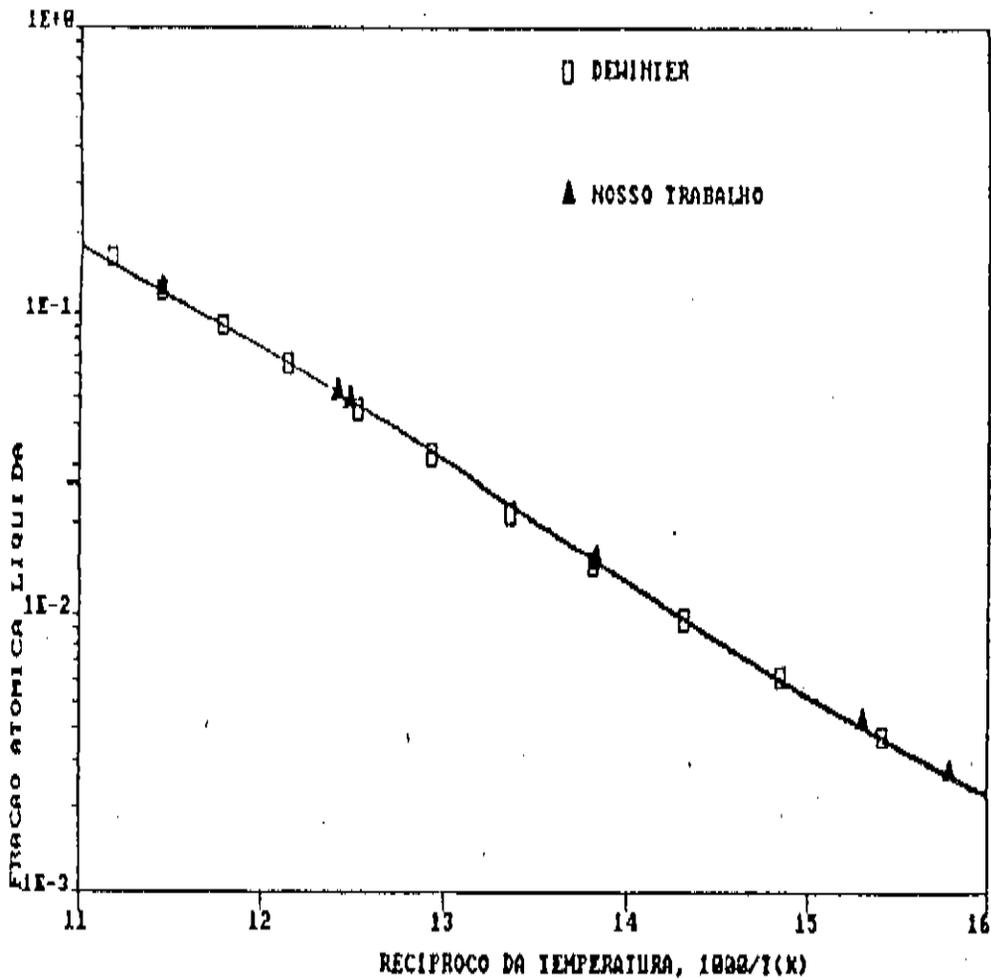


Fig. 10 - Fração atômica líquida do Sb (X_{Sb}^l) em função da recíproca da temperatura ($1/T$)

Nessa figura, estão plotados também alguns resultados dos trabalhos de DeWinter ⁽⁵⁾ e Cheng ⁽⁶⁾ para comparação. Nossos resultados se situam alguns poucos °C abaixo dos resultados de DeWinter.

Para se obter a equação do líquido do sistema GaSb em função da temperatura a partir de relações termodinâmicas, considera-se uma aproximação em que o líquido GaSb é uma solução simples. Solução simples é definida por Guggenheim ⁽⁷⁾ como uma solução em

que o excesso de energia livre de Gibbs da mistura (G^E) é dada por:

$$G^E = \alpha (T) X_1^1 (1 - X_1^1)$$

onde $\alpha (T)$ = parâmetro de interação

X_1^1 = fração atômica do componente 1

Para os binários III-V verifica-se experimentalmente que $\alpha (T)$ pode ser escrito como:

$$\alpha (T) = a + bT \text{ onde } a \text{ e } b \text{ são constantes.}$$

Com esta expressão pode - se chegar a:

$$\alpha (T) = - 0,5 (RT \ln [4 X_1^1 (1 - X_1^1)] + \Delta S_F (T_F - T)) / (0,5 - X_c)^2$$

onde ΔS_F = entropia de fusão, T_F = temperatura de fusão.

Utilizando os dados experimentais da Tabela I pode-se calcular $\alpha (T)$ para os valores de X e T .

Os valores utilizados para esses cálculos foram $\Delta S_F = 15,8 \text{ cal/mol K}$ e $T_F^{\text{GaSb}} = 983^\circ \text{C}$.

Os valores de $\alpha (T)$ calculados estão também apresentados na tabela (I).

Na figura (11) temos o gráfico de α em função de T , onde os pontos assinalados são os calculados a partir dos valores de X^1 experimentais.

PARÂMETRO DE INTERAÇÃO X TEMPERATURA

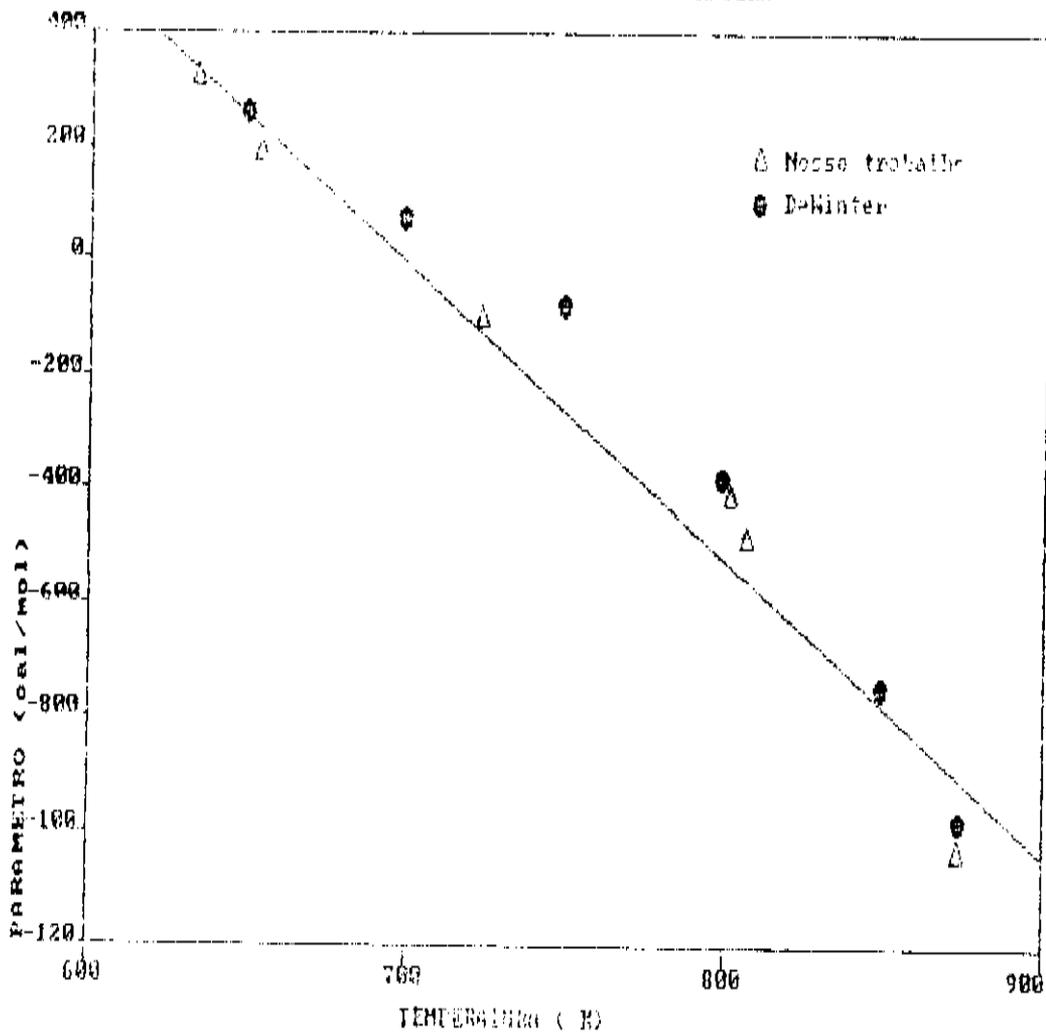


Fig. 11 - Parâmetro de interação (α) em função da temperatura (T)

Fazendo um ajuste através desses pontos, obtém-se uma expressão para α (T) dado por α (T) = 3597 - 5,15T que apresenta boa concordância com as expressões obtidas por Cheng⁽⁶⁾ onde α (T) = 3425 - 5,13 T e DeWinter⁽⁵⁾ α (T) = 3660 - 5,13 T.

Usando a expressão obtida pelo ajuste α (T) e a equação 1 pode-se então obter a curva líquida que está traçada na figura (10). Esta curva apresenta boa concordância com os dados experimentais.

O crescimento de camadas binárias de GaSb foi realizado sobre a superfície (001) do substrato de GaSb, a partir dos resultados da Tabela I.0 grau de supersaturação (Δ) da solução utilizada no crescimento, que melhores resultados apresentou foi de 2°C a 4°C. Na figura (12) temos a fotografia da superfície e da face clivada seguida de ataque químico de uma camada de GaSb. Podemos obter superfícies planas e uniformes a partir de $\Delta=2^\circ\text{C}$. Os defeitos apresentados podem ter origem, a partir de pequenos pontos onde não ocorreu uma limpeza completa do substrato.



Fig. 12 - Superfície da camada crescida de GaSb

raios X característicos do Ga, Al, Sb e nos padrões Ga, Sb e Al.

Na tabela (II) temos os dados experimentais da solubilidade do Sb em função do Al para uma temperatura de 526° C.

TABELA II

Fração Atômica do Líquido		Composição Sólida Ga _{1-x} Al _x Sb
x _{Sb} ^l	x _{Al} ^l	x
0,048	0	0
0,0445	0,0019	0,04
0,0440	0,0024	0,05
0,0427	0,0034	0,10
0,0344	0,0125	0,26
0,029	0,027	0,50

No gráfico da figura (13), temos os pontos experimentais do líquido a T = 526° C para o ternário Ga_{1-x}Al_xSb. Estão assinalados também os pontos experimentais de Cheng⁽⁶⁾ para as temperaturas de 500° C e 550° C.

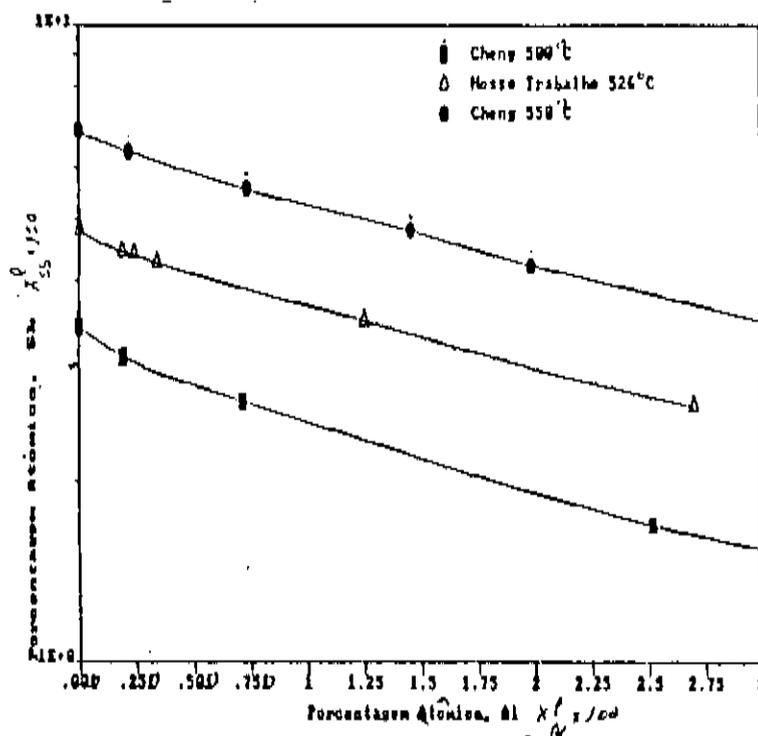


Fig.13 - Isoterma Líquida

Na figura (14) temos o gráfico da isoterma sólida para o sistema GaAlSb a temperatura de 526^o C, onde também estão assinalados os pontos experimentais de Cheng.

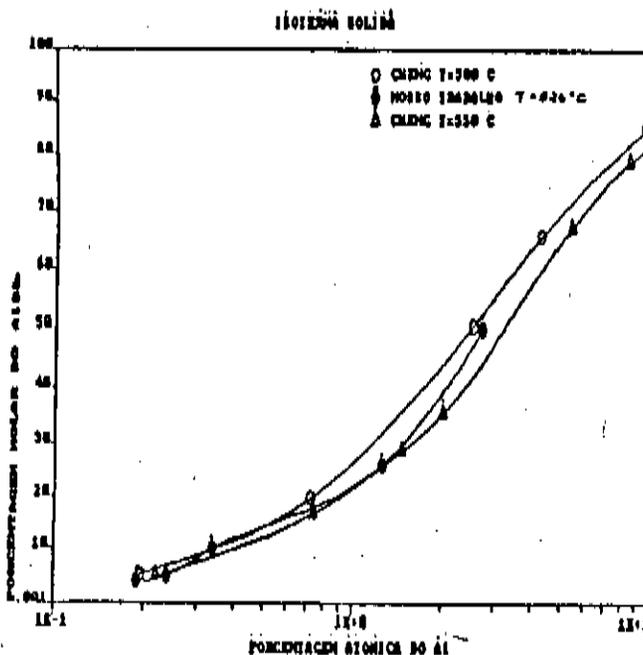


Fig.14 - Isoterma Sólida para o $Ga_{1-x}Al_xSb$.

Utilizando o modelo termodinâmico desenvolvido por Ilegans e Pearson ⁽⁸⁾ pode-se calcular o diagrama de fase do ternário GaAlSb para várias temperaturas.

Não realizamos esses cálculos já que podemos, a partir dos resultados experimentais obtidos, realizar crescimentos com diferentes composições de Al na região de temperatura de interesse. Além disso os trabalhos de Cheng ⁽⁶⁾ e de Anderson ⁽⁹⁾ nos fornecem base para realizarmos crescimentos em outras temperaturas de interesse.

Controle de Espessura

O controle de espessura para a liga ternária é mais fácil de se obter, já que a taxa de crescimento é menor do que a do binário. Essa taxa diminui à medida que se aumenta a quantidade de Al na solução e depende muito do Δ de supersaturação e das condições de limpeza da solução e do substrato.

Podemos obter camadas com bom controle de espessura para todas as concentrações de Al no sólido estudadas, mesmo para várias camadas sucessivas. A menor razão de crescimento para $\Delta=2^\circ\text{C}$ e $R = 0,5^\circ\text{C}/\text{min.}$ é de $2\mu\text{m}/^\circ\text{C}$.

Na figura (15) temos a fotografia da face clivada seguida de ataque químico de 3 camadas de GaAlSb com composições e espessuras diferentes, crescidas com $\Delta = 3^\circ\text{C}$ e $R = 0,5^\circ\text{C}/\text{min.}$



Fig.15 - Fotografia da face clivada de um crescimento de três camadas de GaAlSb.

Morfologia da Superfície das Camadas Ternárias

Na fotografia da figura (16) temos a superfície de uma camada de GaAlSb com 30% de Al. As superfícies são espelhadas e apresentam ondulações, que são características da liga ternária. As melhores morfologias são obtidas para crescimentos com supersaturação entre 2°C e 3°C.

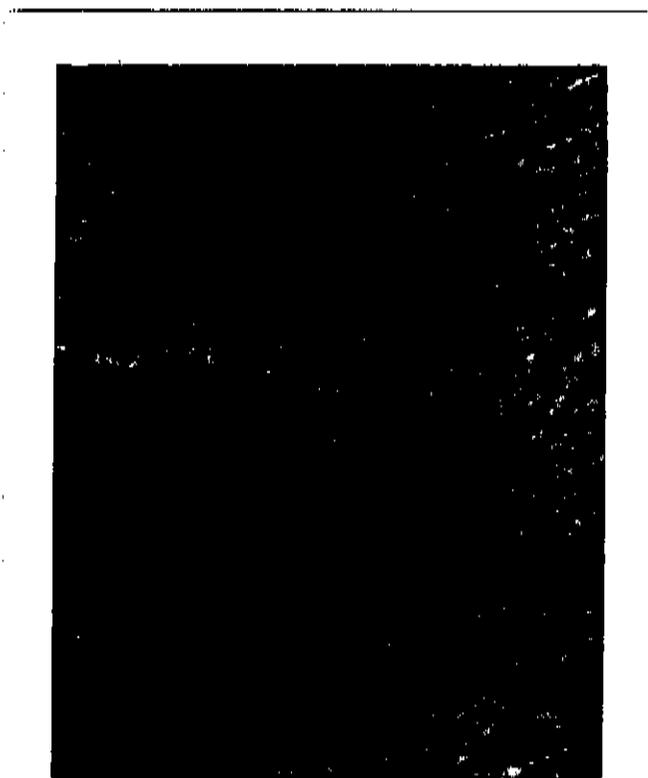


Fig.16 - Morfologia da Superfície de uma camada de Ga_{0,70}Al_{0,30}Sb

III.c - Sistema Quaternário - $Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$

Com a adição do Arsênico (As) a liga ternária $Ga_{1-x}Al_xSb$, obtém-se o composto quaternário $Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$. A máxima diferença de parâmetro de rede (a) para a liga ternária é dada por $\Delta a/a_0 = 6,5 \times 10^{-3}$, onde $\Delta a = a_{camada} - a_{substrato}$. O objetivo da adição deste quarto elemento As à liga ternária é conseguir o casamento do parâmetro de rede da camada de GaAlAsSb com o parâmetro de rede do substrato. Para aplicações em lasers de semicondutores, este casamento de parâmetro de rede é muito importante para evitar o aparecimento de centros de recombinação não radiativos.

O crescimento de camadas de GaAlAsSb foi feito pela adição de As na forma de GaAs não dopado à solução de Ga-Al-Sb. Segundo Law ⁽¹⁰⁾, para temperaturas de crescimento abaixo de 500°C a solubilidade do As no sólido fica limitada a uma fração molar de $y = 0,025$. Portanto, realizamos o crescimento das camadas quaternárias a temperaturas em torno de 530°C . As medidas de solubilidade para algumas composições do líquido foram realizadas através do método de dissolução de uma fonte. Os dados destas medidas estão relacionados na Tabela IV.

TABELA IV

T_s ($^{\circ}C$)	X_{Sb}^I	X_{Al}^I	X_{As}^I	x	y
529	0,0339	0,0126	$3,52 \times 10^{-4}$	0,31	0,0125
533	0,0345	0,0125	$4,13 \times 10^{-4}$	0,29	0,019
531	0,0385	$8,19 \times 10^{-3}$	$3,95 \times 10^{-4}$	0,21	0,018
532	0,0344	0,0126	$3,49 \times 10^{-4}$	0,27	0,013
528	0,0445	$1,98 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-5}$	0,035	0,09
532	0,026	0,022	$4,6 \times 10^{-4}$	0,42	0,024

A determinação da composição sólida (x e y) das camadas quaternárias foi realizada através de dois métodos, quais sejam: medidas de microanálise e medidas de difração de raios X. O método de microanálise apresenta bons resultados para a determinação da concentração de Al no sólido. Devido à pequena concentração de As no sólido, sua determinação, através de microanálise, apresenta erro muito grande. Para a determinação da concentração de As, utilizamos medidas de difração de raios X. A partir da lei de Vegard podemos determinar o parâmetro de rede da camada quaternária, que é dado por:

$$a(x,y) = a_0 + 0,0396x - 0,4423y - 0,0327xy$$

Medindo, por difração de raios X, o parâmetro de rede da camada quaternária e utilizando a concentração (x) de Al da camada ternária correspondente, podemos calcular a concentração (y) de As.

Nosso objetivo, com o crescimento de camadas quaternárias, era a obtenção do casamento do parâmetro de rede. Este processo deve ser empregado para cada concentração de Al. Visando a utilização dessas camadas na fabricação de lasers, fizemos o casamento do parâmetro de rede para camadas com concentração de Al da ordem de $x \approx 0,3$. No gráfico da figura (17), temos a variação de $\Delta a/a$ para diferentes frações atômicas do As na solução (X_{As}^l). Os dados destas camadas estão na Tabela V.

TABELA V

X_{As}^l	x	y	$\Delta a/a$	T_S (° C)
0	0,29	0,0	$2,3 \times 10^{-3}$	532
$3,6 \times 10^{-4}$	0,29	0,014	$8,7 \times 10^{-4}$	532
$4,1 \times 10^{-4}$	0,29	0,019	$4,5 \times 10^{-4}$	531
$4,8 \times 10^{-4}$	0,29	0,024	1×10^{-4}	532

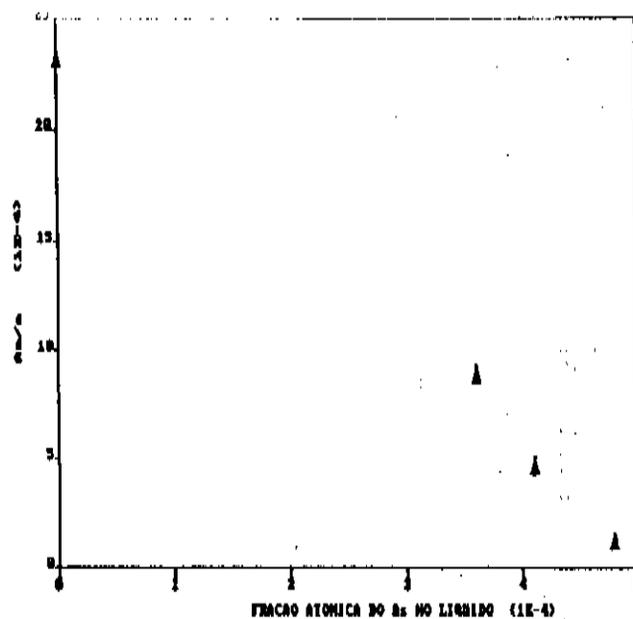


Fig.17 - $\Delta a/a$ em função da fração atômica do As no líquido

A morfologia das camadas quaternárias apresenta melhora considerável em relação às ternárias, principalmente quanto às ondulações. Na figura (18), temos a fotografia da superfície de uma camada quaternária com as seguintes características: $x=0.3$, $y=0,019$ e $\Delta a/a = 4 \times 10^{-4}$.



Fig.18 - Morfologia da superfície de $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}_{0,019}\text{Sb}_{0,981}$

A razão de crescimento das camadas quaternárias é bem menor do que das ternárias e binárias. Para um grau de supersaturação da solução da ordem de 2°C e $R = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, temos uma razão de crescimento de aproximadamente $1 \mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$ para composição de $x = 0,3$.

IV- CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS

As camadas crescidas epitaxialmente por fase líquida de GaSb, GaAlSb e GaAlAsSb, não intencionalmente dopadas, são tipo p para todas as composições estudadas. A medida da concentração residual de portadores foi feita utilizando - se efeito Hall, apresentando valores da ordem de $p = 2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. A realização dessas medidas apresenta alguns problemas, já que não existe substrato de GaSb semi isolante. Utilizamos uma junção p - n como isolação elétrica. Entretanto, nem sempre, conseguimos boa isolação com a utilização desse método.

Para obtermos camadas tipo n utilizamos o Telúrio (Te) como dopante. Devido à pequena quantidade de Te necessária para obtermos dopagens de até $10^{18}/\text{cm}^3$, a adição de Te foi feita através de GaSb dopado com Te. Segundo Anderson⁽⁹⁾, a quantidade de dopante necessária varia com a concentração de Al no sólido. Portanto, é necessário estabelecermos as características de dopagem para cada composição utilizada. Além disso, como a dopagem tipo n é feita inicialmente pela compensação do tipo p, os valores de Te necessários para obtermos uma certa concentração de doadores, dependem da concentração residual tipo p, que varia para cada

A razão de crescimento das camadas quaternárias é bem menor do que das ternárias e binárias. Para um grau de superaquecimento da solução da ordem de 2°C e $R = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, temos uma razão de crescimento de aproximadamente $1 \mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$ para composição de $x = 0,3$.

IV- CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS

As camadas crescidas epitaxialmente por fase líquida de GaSb, GaAlSb e GaAlAsSb, não intencionalmente dopadas, são tipo p para todas as composições estudadas. A medida da concentração residual de portadores foi feita utilizando - se efeito Hall, apresentando valores da ordem de $p = 2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. A realização dessas medidas apresenta alguns problemas, já que não existe substrato de GaSb semi isolante. Utilizamos uma junção p - n como isolação elétrica. Entretanto, nem sempre, conseguimos boa isolação com a utilização desse método.

Para obtermos camadas tipo n utilizamos o Telúrio (Te) como dopante. Devido à pequena quantidade de Te necessária para obtermos dopagens de até $10^{18}/\text{cm}^3$, a adição de Te foi feita através de GaSb dopado com Te. Segundo Anderson⁽⁹⁾, a quantidade de dopante necessária varia com a concentração de Al no sólido. Portanto, é necessário estabelecermos as características de dopagem para cada composição utilizada. Além disso, como a dopagem tipo n é feita inicialmente pela compensação do tipo p, os valores de Te necessários para obtermos uma certa concentração de doadores, dependem da concentração residual tipo p, que varia para cada

sistema de crescimento. Na figura (19) temos o gráfico da concentração n pela fração atômica de Te no líquido (X_{Te}^l) para camada de $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}Sb_y$, onde $x = 0,3$ e $y = 0,019$. A concentração de portadores tipo n foi medida através do perfil de dopagem de barreira Schottky Al-GaAlAsSb.

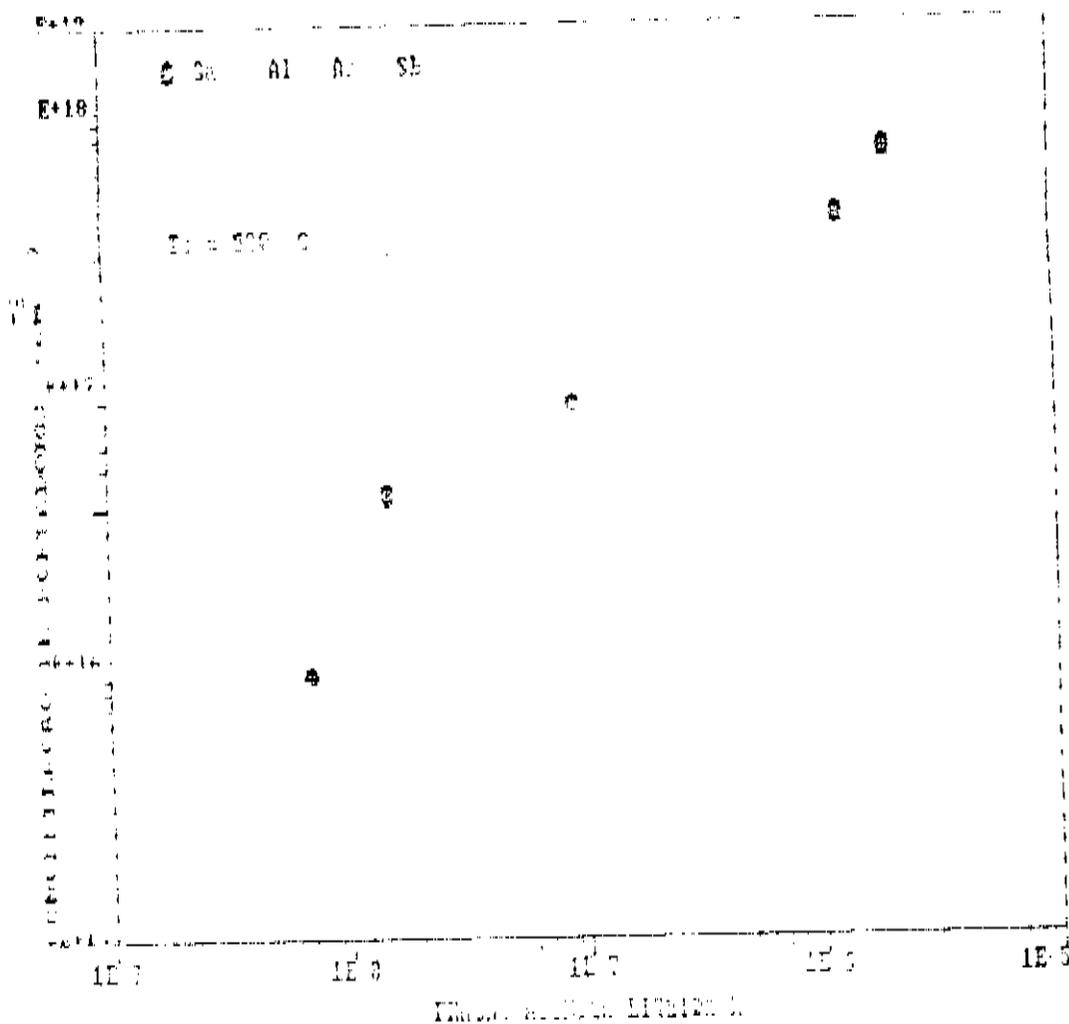


Fig.19 - Concentração de portadore em função da fração atômica de Te na solução.

V - CRESCIMENTO DE CAMADAS DE GaSb E GaAlSb A TEMPERATURAS
EM TORNO DE 350°C.

Como já descrevemos anteriormente, as camadas de GaSb, GaAlSb e GaAlAsSb apresentam concentração residual tipo p da ordem de $2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$. Essa alta concentração residual deve-se provavelmente a vacâncias de Sb ou a defeitos de antiestrutura⁽¹¹⁾. Para algumas aplicações em dispositivos, tal como fotodetetores, é necessário que possamos crescer camadas com concentrações da ordem de $10^{15} / \text{cm}^3$. Uma maneira de obtermos camadas com baixa concentração de portadores é realizarmos o crescimento dessas camadas a temperaturas em torno de 350°C. Quando vamos para essa região de temperatura, os problemas de oxidação da superfície do substrato e da solução, que já são importantes a 530°C, tornam-se agora cruciais. A limpeza do substrato é feita como está descrito no processo 2 deste capítulo, utilizando - se ataque químico de bromometanol. Como não utilizamos câmara de luvas, que nos permite carregar as soluções e o substrato em atmosfera de nitrogênio, esse processo de carregar o substrato deve ser o mais rápido possível.

O cozimento dos materiais da solução foi realizado a temperaturas variando entre 650°C e 800°C e por período de 16h a 48h. Após o cozimento, o substrato, já limpo, e o Al (no caso de camadas ternárias), são carregados no bote e no bastão de quartzo, respectivamente. Segue-se a limpeza das soluções (que foram expostas ao ar) e da superfície do substrato por processo térmico em atmosfera de hidrogênio a 650°C, por trinta minutos. O Al é adicionado à solução, que é mantida a 650°C por uma hora para que

haja homogeneização. A temperatura é reduzida até cerca de 10°C acima da temperatura de saturação. Após um período de uma hora, para que a solução se estabilize, inicia-se a rampa de descida da temperatura, com razão variando entre $0,4$ e $0,05^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Realizamos o crescimento, variando o grau de supersaturação da solução entre 2°C e 8°C .

Em alguns crescimentos, utilizamos o processo de "melt back" do substrato, com solução de gálio puro por 10 segundos. Mesmo esse processo não garante uma superfície completamente limpa antes do crescimento. A presença de pequenas regiões oxidadas na superfície do substrato impede que haja um contato uniforme entre a solução de gálio e o substrato. Isso pode ocorrer devido à presença de pequenas fugas no reator de crescimento. O crescimento epitaxial não se dá nessas regiões, originando falhas na camada. Na fotografia da figura (20) temos a superfície clivada e tratada com ataque químico de uma camada de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$, onde vemos a presença dessas regiões sem crescimento.



Fig.20 - Face clivada de uma camada de GaAlSb com regiões sem crescimento.

Na figura (21a) temos a fotografia da superfície de uma amostra onde o crescimento se deu uniformemente. Na figura (21b), temos a face clivada e com ataque químico da mesma amostra e onde podemos observar a uniformidade da camada.

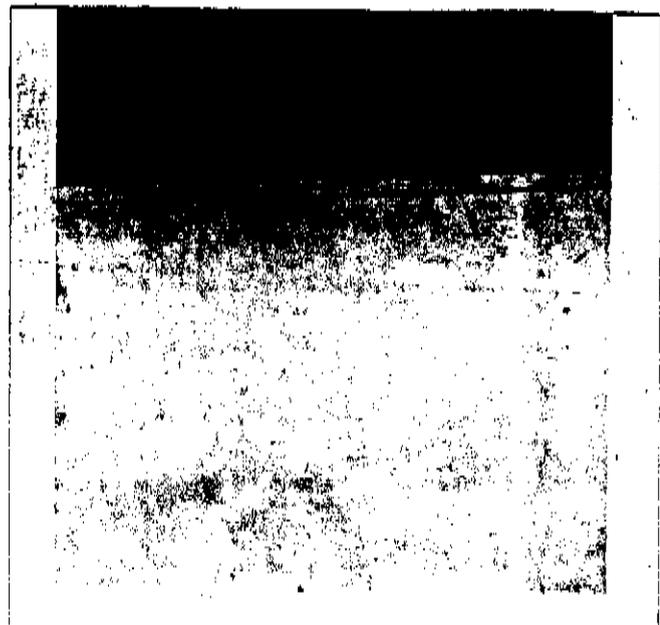
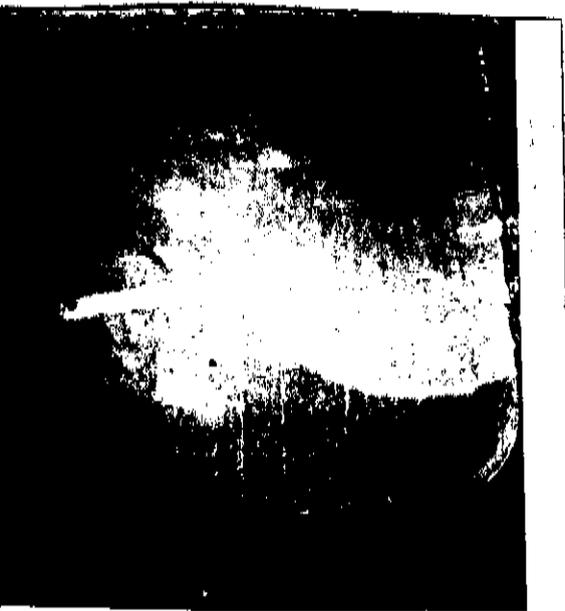


Fig.21a. Superfície de uma camada de GaAlSb com boa morfologia

Fig.21b. Face clivada da camada uniforme de GaAlSb

As melhores camadas, tanto de GaSb quanto de GaAlSb, foram obtidas com as seguintes condições de crescimento:

- a) temperatura de cozimento das soluções de 650°C por 18 horas,
- b) grau de supersaturação das soluções de 5°C ,
- c) razão de variação da temperatura de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A utilização do processo de "melt back" do substrato não produz

melhora da qualidade da camada. O importante é a limpeza perfeita do substrato e a ausência de fugas no reator de crescimento.

V.a - Caracterização das Camadas

A medida que reduzimos a temperatura de crescimento epitaxial das camadas de GaSb e GaAlSb, reduzimos a taxa de crescimento dessas camadas. Para razão de variação de temperatura de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, a temperaturas em torno de 350°C , obtemos taxas de crescimento de aproximadamente $0,85 \mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$ para o GaSb e de $0,65 \mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$ para o $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$ ($x = 0,07$). Desta maneira, podemos obter um controle muito bom da espessura das camadas, mesmo para camadas da ordem de décimo de micron. Na tabela VI, temos os dados para algumas composições:

TABELA VI

T_S ($^{\circ}\text{C}$)	X_{Sb}^1	X_{Al}^1	x (composição sólida)
357	$2,73 \times 10^{-3}$	0	0
369	$3,84 \times 10^{-3}$	0	0
380	$4,20 \times 10^{-3}$	0	0
351	$2,09 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	0,07
381	$3,87 \times 10^{-3}$	$2,52 \times 10^{-3}$	0,095

V.b - Determinação da Concentração Residual das Camadas

A caracterização das camadas foi feita pelo método da ponte quente e através de junção p-n. Em todos os nossos crescimentos, obtivemos camadas com concentração residual tipo p, independentemente da fonte de material utilizado na solução, do tempo e da temperatura de cozimento destas soluções. Como fonte de Antimônio utilizamos Sb 6 9 (Alfa Products), GaSb policristalino não dopado da MCP e Sb (refinado por zona) da MCP.

A medida da concentração residual de portadores foi feita através de medidas de capacitância (C) por tensão aplicada (V) em junções p-n ,formadas entre o substrato n e a camada crescida p. Na figura (22), temos o gráfico de $1/C^2 \times V$ para uma amostra típica. A partir deste gráfico podemos obter a concentração de portadores p.

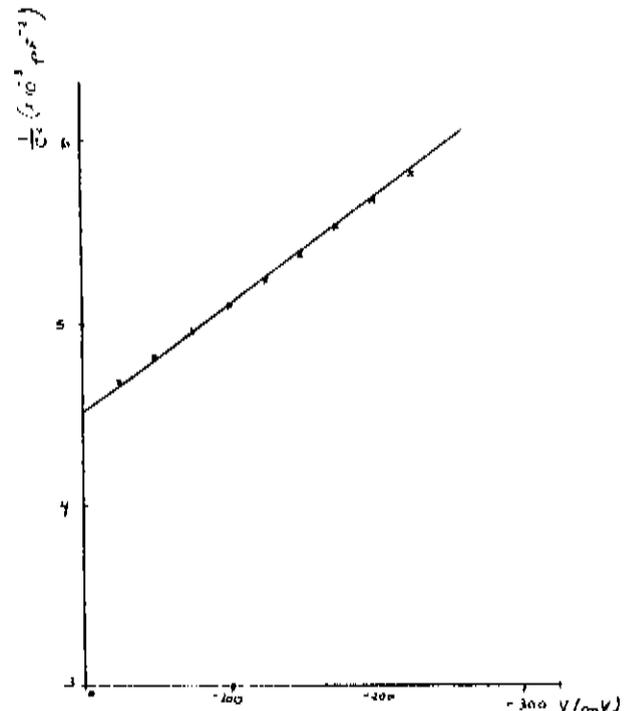


Fig. 22.- Gráfico de $1/C^2 \times V$

Os valores obtidos para a concentração residual das camadas, tanto de GaSb quanto de GaAlSb, se situam em torno de $p = 3$ e $6 \times 10^{15}/\text{cm}^3$. Estes valores são comparáveis aos melhores resultados obtidos por outros grupos para a mesma região de temperatura de crescimento. Hojo e Kuru⁽¹²⁾ obtiveram camadas tipo p = $8,5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ e tipo n = $8,3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$, Miki⁽¹³⁾ obteve camadas de GaSb não dopadas tipo n com concentração igual a $3,8 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ e Capasso⁽¹⁴⁾ obteve camadas tipo n com concentrações tão baixas quanto $1,5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$.

- I - INTRODUÇÃO
- II - POLIMENTO
- III - FOTOGRAVAÇÃO
- IV - CONTATOS ELÉTRICOS

I - INTRODUÇÃO

Neste capítulo, trataremos, como processamento, as etapas que são importantes na fabricação dos dispositivos ou no estudo de algumas características das camadas crescidas epitaxialmente.

Esses procedimentos são rotineiros no processamento de outros semicondutores, tais como: GaAs/GaAlAs e InGaAsP/InP. Entretanto, para sua utilização em compostos de GaSb foram necessárias algumas modificações. Para o bom funcionamento dos dispositivos as etapas do processamento são muito importantes, devendo ser descritas com alguns detalhes que consideramos mais relevantes.

II - POLIMENTO

A preparação da superfície das pastilhas é um elemento muito importante, pois é sobre a superfície polida que serão crescidas as camadas epitaxiais. Quando iniciamos este trabalho, dispúnhamos de pastilhas de GaSb tipo n e tipo p, com orientação (100), crescidas pela MCP Electronic Materials Ltd., e que não apresentavam as superfícies polidas.

O polimento do substrato de GaSb não é trivial. Sua superfície é extremamente sensível a cada etapa do processo de polimento. Após várias tentativas, conseguimos estabelecer um processo de polimento, obtendo superfícies espelhadas e livres de riscos. O polimento é mecânico químico, sendo realizado manualmente. Utilizamos uma placa de vidro, a mais plana possível, sobre a qual colamos um pano de polimento (Buehler, Texmet, 8"whell, n.40.7618). A pastilha a ser polida é colada com piche sobre um disco de vidro preso em um bloco de aço inox. Iniciamos o polimento molhando o pano com uma solução de bromo-metanol 3% e movimentando o bloco de inox em forma de 8 (oito). Esta concentração da solução de bromo-metanol é utilizada inicialmente para um primeiro polimento, até obtermos uma superfície mais ou menos homogênea. A seguir, utilizamos soluções cada vez mais diluídas, até uma porcentagem da ordem de 0,5%, com a qual prosseguimos o polimento até o final. Uma concentração menor de solução reduz o ataque químico e provoca mais defeitos mecânicos na superfície da pastilha.

A superfície polida do GaSb é facilmente oxidável quando exposta ao ar e esse óxido é de difícil dissolução. Portanto, quando queremos medir a espessura da pastilha ou verificar como está sua superfície, durante o polimento, devemos evitar que a

amostra fique muito tempo exposta ao ar.

Durante o polimento, precisamos gastar pelo menos $100\mu\text{m}$ da pastilha, a fim de eliminarmos os defeitos provocados pela serra durante o corte da mesma. As pastilhas tem inicialmente uma espessura de $620\mu\text{m}$ e são desbastadas e polidas até atingirem espessuras entre $430\mu\text{m}$ e $470\mu\text{m}$.

O polimento das pastilhas tipo p não apresenta problemas. Entretanto, a superfície das pastilhas tipo n apresenta estrias paralelas, causadas pela incorporação não uniforme do dopante tipo n durante o crescimento do tarugo. Por mais que prossigamos o polimento não é possível eliminarmos essas estrias, que vão se propagar para a camada crescida, Fig.1.

Na figura (2) temos a fotografia da superfície polida de uma pastilha tipo p.



estrias de
dopagem

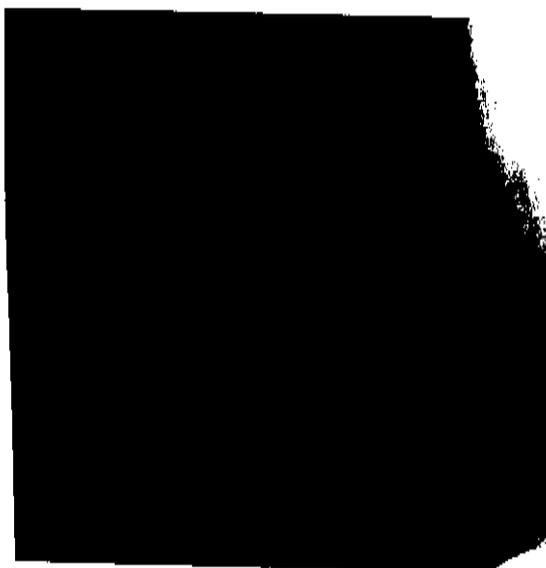


Fig.1 - Superfície de uma camada crescida sobre pastilha tipo n

Fig.2 - Superfície de uma pastilha tipo p

II. - FOTOGRAVAÇÃO

A técnica de fotografação é utilizada não só para processarmos dispositivos lasers com contato de faixa, mas também quando queremos definir um padrão na superfície do substrato polido ou de uma camada crescida epitaxialmente. O líquido fotorresistivo pode ser colocado diretamente sobre a superfície do substrato ou da camada crescida por LPE. Para algumas aplicações, a superfície do substrato ou da camada crescida é protegida por um óxido isolante (SiO_2) ou por um óxido proveniente da oxidação anódica dessas superfícies.

A amostra com algumas gotas do líquido fotorresistivo positivo é colocada em um "spinner" com giro de 7000 rpm durante 20 segundos. Após a secagem do fotorresiste a uma temperatura de 90°C por 30 minutos, coloca-se uma máscara fotográfica positiva sobre a amostra. Nessa máscara está definido o padrão que se deseja imprimir sobre a amostra. O alinhamento da máscara é feito utilizando-se uma fotoalinhadora. O fotorresiste é exposto à luz ultravioleta, que faz com que as moléculas no fotorresiste se polimerizem onde ficaram expostas à luz. A amostra é colocada em um líquido revelador MF-312 diluído em água destilada na proporção 1:1, por trinta segundos. Segue o enxague com água e a secagem com nitrogênio.

As regiões do fotorresiste protegidas pela parte opaca da máscara não são afetadas pelo revelador. Utiliza-se uma nova secagem, desta vez à temperatura de 120°C por 30 minutos.

Durante os dois processos de secagem do fotorresiste é muito importante manter estável a temperatura da estufa, pois as oscilações de temperatura fazem com que a subsequente remoção do resiste não seja uniforme.

IV - CONTATOS ELÉTRICOS

Para a fabricação de dispositivos semicondutores, é necessário obter contatos elétricos de boa qualidade, com baixa resistência de contato e estabilidade ao longo do tempo.

Resistência de contato pode ser definida, segundo Berger ⁽¹⁵⁾, como uma resistência adicional, que descreve o desvio de um contato real em relação a um contato ideal.

A partir do artigo de Heinz ⁽¹⁶⁾, tentamos obter contatos ôhmicos tanto para o GaSb tipo p como para o tipo n.

A preparação da superfície das amostras tem se mostrado muito importante para se obter boa aderência do material utilizado no contato. Queremos obter contatos elétricos ôhmicos em pastilhas com camadas crescidas epitaxialmente. A técnica proposta por Heinz consiste na utilização de um ataque químico de bromometanol antes da colocação dos contatos. Em nosso caso, esta técnica não se aplica, já que o ataque químico afetaria a camada crescida epitaxialmente. A solução encontrada foi submeter a amostra já crescida a um processo de limpeza e remoção do óxido que se forma sobre a sua superfície sem atacar a camada crescida. Esta limpeza é essencial à boa aderência do contato metálico.

Imediatamente antes da metalização, a amostra é fervida em acetona, lavada em metanol e, depois, em isopropanol. A seguir é seca em nitrogênio e colocada em ácido fluorídrico por 5 minutos. O ácido fluorídrico remove o óxido que se forma na superfície da amostra. Após o ácido fluorídrico, a amostra é enxaguada abundantemente em metanol, a seguir em isopropanol, secada em nitrogênio e colocada imediatamente na evaporadora.

CONTATO TIPO N

Para o GaSb tipo n, usamos contatos tipo liga de AuGeNi evaporados a uma pressão de 10^{-6} torr, com o cristal mantido a uma temperatura de 100° C por uma placa quente. O Au e Ge são fundidos e colocados num filamento da evaporadora formando uma liga e a seguir são evaporados sobre a amostra. O Ni que está em outro filamento é então evaporado.

Segue-se um tratamento térmico a temperatura de 300° C por 15 minutos em atmosfera de nitrogênio.

Para medir a resistência específica de contato (R_c) de AuGeNi sobre GaSb utilizamos o método de "Twin Contact"⁽¹⁵⁾. Nesse método, são feitos dois contatos iguais, em faces opostas de área (A), de um semiconductor homogêneo. A resistência específica de contato R_c é dada por :

$$R_c = 1/2 (R_T A - \rho d)$$

onde R_T = resistência total,

ρ = resistividade do material e

d = espessura da amostra .

R_T é medida utilizando-se uma fonte de corrente e um voltímetro digital, após verificarmos a linearidade do contato através de um traçador de curvas.

Os dados, para o GaSb, utilizados nos cálculos de R_c são:

$$\rho = 0,00313 \Omega - \text{cm} , n = 5,6 \times 10^{17} / \text{cm}^3 , d = 0,03 \text{ cm e } A = 0,013 \text{ cm}^2 .$$

Os valores obtidos para R_c se situam entre 8×10^{-5} e $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$.

Ao contrário do observado por Heinz, nossos menores valores para a resistência específica de contato são obtidos para

tratamento térmico a temperatura em torno de 300°C.

Vemos, portanto, que AuGeNi é um contato razoável para o GaSb tipo n.

CONTATO TIPO P

Os contatos metálicos sobre GaSb tipo p foram realizados sobre camadas crescidas epitaxialmente por fase líquida. Sempre obtemos característica I x V linear para vários tipos de metalização. O sistema que utilizamos foi o AuZn/Au. A metalização é feita por evaporação dos metais à pressão de ordem de 10^{-6} torr. São depositadas 100 Å de Au, seguido de 800 Å de Zn e mais 100 Å de Au novamente.

O tratamento térmico é feito à temperatura de 300°C por 15 minutos.

J.B.B. de Oliveira⁽¹⁷⁾ estudou o contato de AuZn/Au sobre GaSb tipo p. Nesse estudo, a resistência específica de contato encontrada apresenta valores variando entre $1,9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$ e $3,9 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$. Essa variação está diretamente relacionada com a concentração de portadores do GaSb. O valor de $1,9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$ foi encontrado para uma concentração residual de portadores de p = $2,4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ e o valor de $3,9 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ foi encontrado para GaSb dopado com Zn e p = $9,4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$.

Na fabricação de dispositivos lasers, o contato no lado p pode ser realizado tanto sobre a superfície total do dispositivo, como em pequenas faixas definidas por fotogravação.

No caso do contato de faixa onde as dimensões são pequenas, da ordem de $15 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m}$, é importante que se tenha resistência específica de contato baixa, já que sua contribuição pode ser bem significativa na resistência total do dispositivo.

Através das curvas características IxV dos dispositivos obtidos podemos verificar a qualidade do contato.

Na figura (3), temos a curva característica de dois dos melhores dispositivos com contato de faixa de $15\mu\text{m}$ e comprimento de $350\mu\text{m}$.

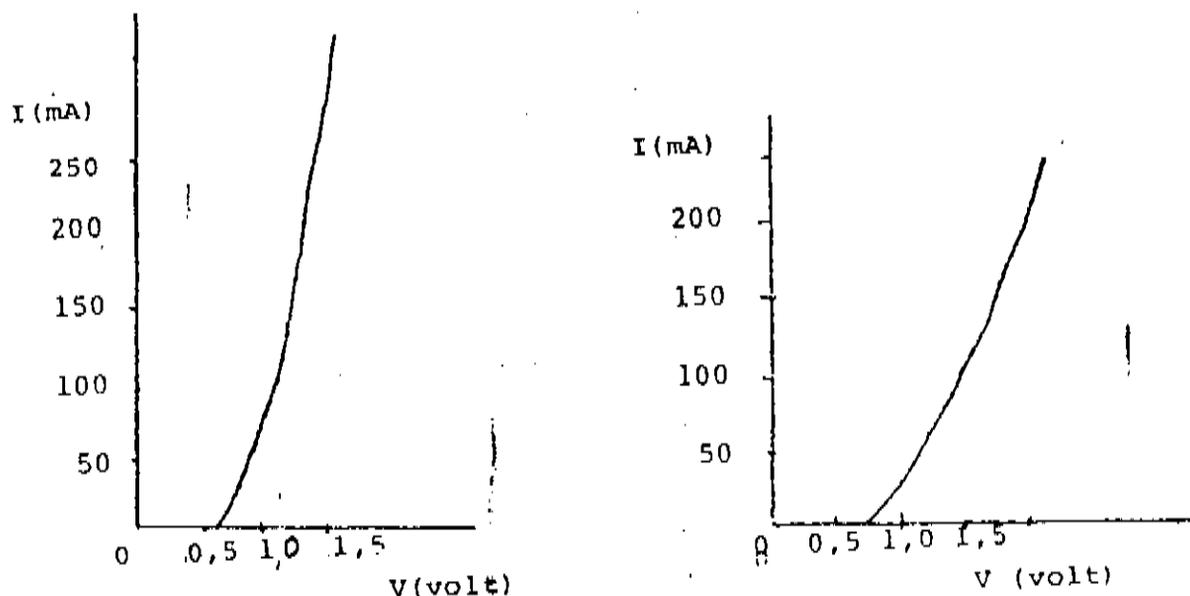


Fig.3 Curvas Características I x V para dois dispositivos

A partir destas curvas, podemos obter o valor da resistência série (R_S) dos dispositivos. Os menores valores obtidos para R_S se situam em torno de 4Ω . Entretanto, esses valores apresentam uma grande dispersão, mesmo para dispositivos provenientes da mesma pastilha. Não temos dados sobre a contribuição para esta resistência série devido a resistividade das camadas. Sabemos, que a maior contribuição para esta resistência série provem da resistência de contato. Para uma área de $5,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, teremos uma resistência específica de contato da ordem de $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$. Este é um valor muito alto se comparado com os valores da ordem de $5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ encontrados para dispositivos lasers de InGaAsP/InP.

Quando operamos lasers em regime pulsado, o valor da resistência de contato não é tão importante. Entretanto, se desejarmos operar estes lasers continuamente, é necessário que tenhamos valores bem menores para esta resistência, já que ela vai influenciar diretamente no valor da corrente de operação dos dispositivos devido a problemas de aquecimento.

I- Introdução

II- Fabricação dos Dispositivos Lasers

III- Caracterização dos Dispositivos

I- Introdução

Uma vez dominada a técnica de crescimento epitaxial por fase líquida de camadas de GaSb e $Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$, passamos a fabricação de dispositivos lasers. Nosso objetivo não era a otimização de um dispositivo, mas sim a verificação de que a partir das camadas crescidas epitaxialmente, poderíamos obter dispositivos lasers operando com boas características. Fabricamos então dispositivos lasers de heteroestrutura dupla com camadas confinantes de $Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$ e região ativa de GaSb ou $Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$, operando na faixa de comprimento de onda entre $1,65 \mu m$ e $1,76 \mu m$. Esses dispositivos operam à temperatura ambiente, em regime pulsado, com densidade de corrente limiar baixa. No caso dos dispositivos com região ativa de GaSb, obtivemos densidade de corrente da ordem de $1,4 KA/cm^2$, que é comparável aos menores valores encontrados na literatura e que situam entre $1,5$ e $2,5 KA/cm^2$ (18).

II- Fabricação dos Dispositivos Lasers

Para a fabricação dos lasers de heteroestrutura dupla, utilizamos a estrutura de camadas apresentada na figura 1.

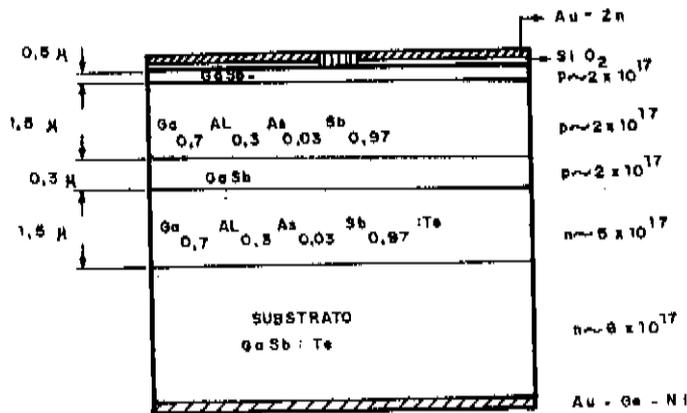


Fig.1- Estrutura de um Laser DH de GaAlAsSb/GaSb.

Os substratos utilizados são de GaSb tipo n dopados com Telúrio com $N_D - N_A \sim 3 \times 10^{17} - 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ e com orientação (100).

A composição das camadas confinantes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ foi escolhida de modo a proporcionar um valor da energia da banda proibida (E_g) da ordem de 0,3 eV maior do que a energia E_g da região ativa. Não dispomos de dados, que nos digam como essa diferença de energia de banda proibida, se distribui entre as bandas de condução ΔE_c e de valência ΔE_v na heteroestrutura.

Entretanto, essa distribuição deve ser suficiente para confinar os elétrons e buracos na região ativa à temperatura ambiente, já que os lasers apresentam baixa densidade de corrente limiar. A determinação desses valores de ΔE_c e ΔE_v seria um trabalho a ser realizado posteriormente.

Para a liga quaternária $Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$ o valor da energia da banda proibida (E_g) aumenta com valores crescentes de x ⁽⁹⁾. Portanto, quanto maior a quantidade de alumínio no sólido GaAlAsSb, maior será o confinamento dos elétrons e buracos. Para decidirmos, qual a melhor composição das camadas confinantes, devemos levar em consideração as condições em que o crescimento dessas camadas pode ser feito com melhor qualidade e reprodutibilidade. Como já foi descrito em capítulo anterior, o casamento do parâmetro de rede da liga GaAlAsSb com o parâmetro de rede do substrato GaSb é obtido para valores de alumínio no sólido de até aproximadamente 30%, quando a temperatura em que se realiza o crescimento se situa em torno de 530°C. Isso se deve à baixa solubilidade do arsênico na solução a partir da qual se fará o crescimento. Optamos por uma composição das camadas confinantes dada por $Ga_{0.7}Al_{0.3}As_{0.025}Sb_{0.975}$, onde a diferença de energia entre as bandas proibidas (E_g) é da ordem de 0.4 eV e onde é possível o casamento do parâmetro de rede entre as camadas e o substrato. A importância do casamento do parâmetro de rede entre as camadas e o substrato reside no aparecimento de defeitos nas interfaces. Esses defeitos resultam em centros de recombinação não radiativa, que diminuem a eficiência do dispositivo. Portanto, a diferença entre os parâmetros de rede das camadas e do substrato deve ser da ordem ou menor do que $\Delta a/a = 10^{-4}$.

O índice de refração das camadas confinantes, também varia com a concentração de alumínio. Essa variação é dada por:

$\Delta n(x) = 0,577x - 0,05 x^2$ (18), onde x é a concentração de alumínio no sólido. Portanto, quanto maior a concentração de alumínio das camadas confinantes, maior será o batente de índice de refração e maior o confinamento do modo de luz do laser. Entretanto, a limitação na qualidade cristalina das camadas impede, que utilizemos camadas confinantes com concentração de alumínio muito maior do que 30%.

A composição das soluções, a partir das quais se fará o crescimento das camadas confinantes, é dada por:

$X_{Sb}^I = 0,036; X_{Al}^I = 0,0125; X_{As}^I = 4,5 \times 10^{-4}$, onde X^I corresponde à fração atômica no líquido. A primeira camada confinante tem o telúrio como dopante tipo n e apresenta uma concentração de $N_D - N_A \sim 5 - 7 \times 10^{17}/cm^3$ e uma fração atômica no líquido $X_{Te}^I = 2 \times 10^{-6}$.

A região ativa e a segunda camada confinante não são intencionalmente dopadas e apresentam concentração residual tipo p dada por $N_A - N_D \sim 2 \times 10^{17}/cm^3$. A quarta camada de GaSb é crescida para melhorar o contato elétrico. Esse se apresenta bem melhor quando é feito sobre uma camada binária do que sobre a camada quaternária. Algumas amostras foram crescidas e processadas sem a quarta camada, mas todos os dispositivos obtidos, embora operassem, apresentaram problemas no contato metálico. Com o objetivo de reduzir a resistência de contato (17), algumas amostras foram crescidas com a camada de contato dopada com germânio (Ge) com uma concentração $N_A - N_D \sim 10^{18}$, apresentando bons

resultados. Na figura 2 temos as fotografias de camadas crescidas a partir das quais foram obtidos os dispositivos lasers.



Fig. 2 Fotografias de camadas crescidas, com polimento em angulo e S E M

Dois tipos de dispositivos lasers foram processados:

- 1- Dispositivos com contato de área larga, onde o contato metálico é feito sobre toda a superfície do dispositivo, sendo suas dimensões de aproximadamente $250 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m}$, figura 3a.

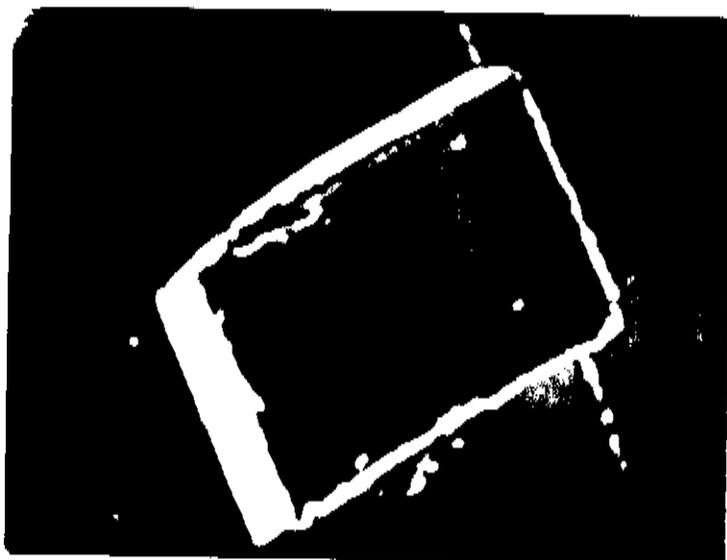


Fig.3a- Fotografia no Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) de um Laser com Contato de Area Larga.

2- Dispositivo com contato de faixa.

Nesses dispositivos para definir os contatos com geometria de faixa foram usados SiO_2 como isolante elétrico e a técnica padrão de fotolitografia. Utilizamos faixas com largura variando entre 2,5 e 50 μm em intervalos de 2,5 μm .

Para ambos os tipos de dispositivos, as amostras são metalizadas com AuZn/Au no lado p e após um desbaste do lado do substrato até uma espessura da ordem de 100 μm , é feita a metalização com AuGeNi. Após o tratamento térmico a 300°C por 15 minutos, segue-se a clivagem para a formação dos espelhos da cavidade. Esses espelhos são formados pelos planos naturais de clivagem (110) do GaSb. A distância entre os espelhos é da ordem de 350 μm .

3-CARACTERIZACAO DOS DISPOSITIVOS LASERS

a) Características Elétricas e Ópticas

Para ambos os tipos de dispositivos lasers, realizamos medidas para determinar suas principais características ópticas e elétricas. Na figura 4 temos o esquema da montagem experimental utilizada para medir as características $I \times V$ (corrente x tensão aplicada) e $P \times I$ (potência da luz emitida x corrente) desses lasers. Detalhes das curvas $I \times V$ estão no capítulo de processamento.

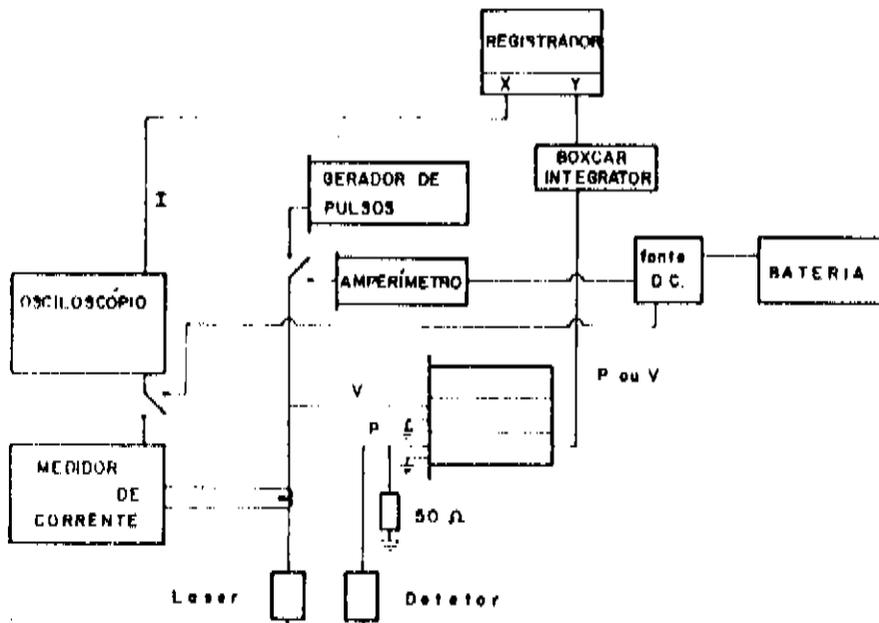


Fig.4- Esquema da Montagem Experimental

Nas figuras 5 a seguir, temos algumas curvas da potência em função da corrente para diodos lasers com contato de faixa de largura

variável, à temperatura ambiente. Nessas figuras estão assinaladas as correntes limiares de emissão estimulada para cada diodo. Nas figuras 6 temos as curvas $P \times I$ para diodos lasers com contato largo, à temperatura ambiente e a 77K. Essas medidas foram realizadas em regime de operação pulsado, com pulsos de 5 μs de largura e frequência de 40 Hz.

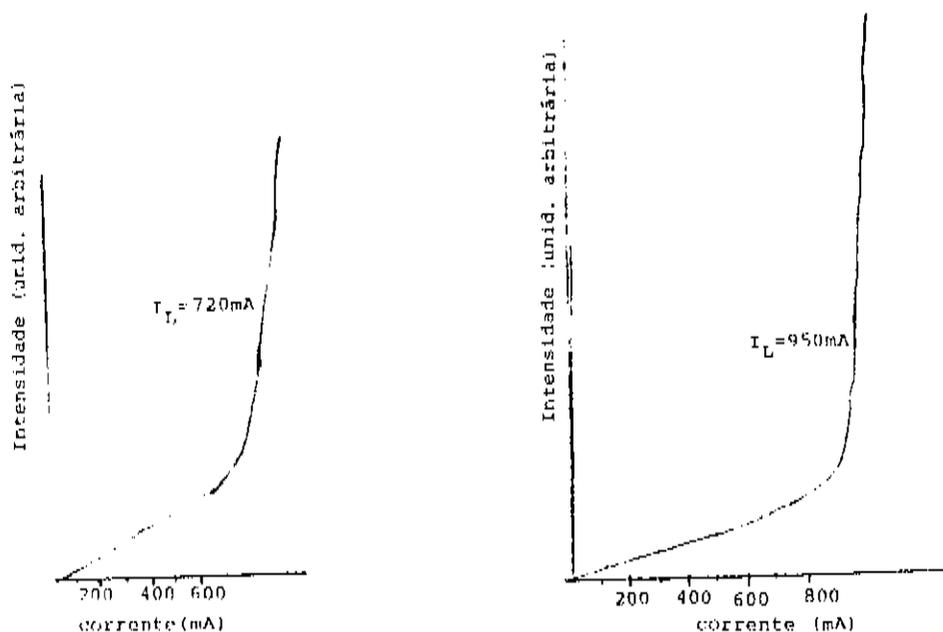


Fig. 5 Curvas $P \times I$, para lasers com contato de faixa

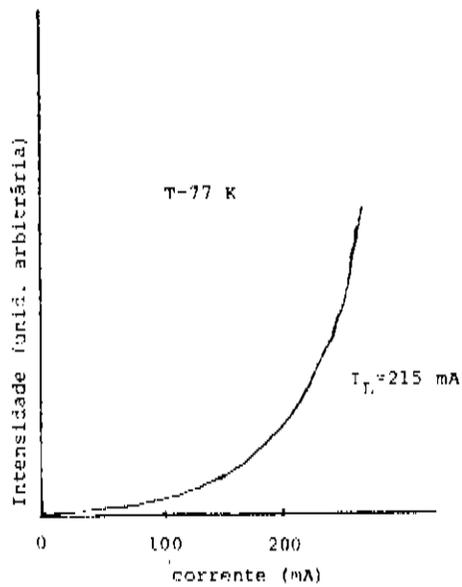
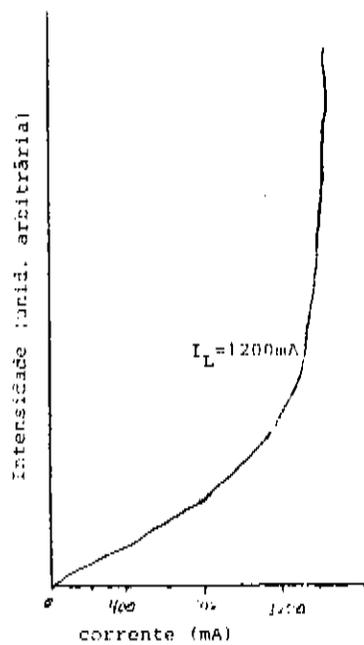


Fig. 6 Curvas $P_x I$ para lasers com contato de área larga.

b) DENSIDADE DE CORRENTE LIMIAR (J_L) EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DA REGIÃO ATIVA (d)

Fabricamos dispositivos lasers com a espessura da região ativa variando de $0,15\mu\text{m}$ a $1\mu\text{m}$. A variação de J_L é linear com d a partir de aproximadamente $0,30\mu\text{m}$. Para valores de d menores do que $0,25\mu\text{m}$ há um aumento não linear de J_L . Esses resultados experimentais estão apresentados na figura 7.

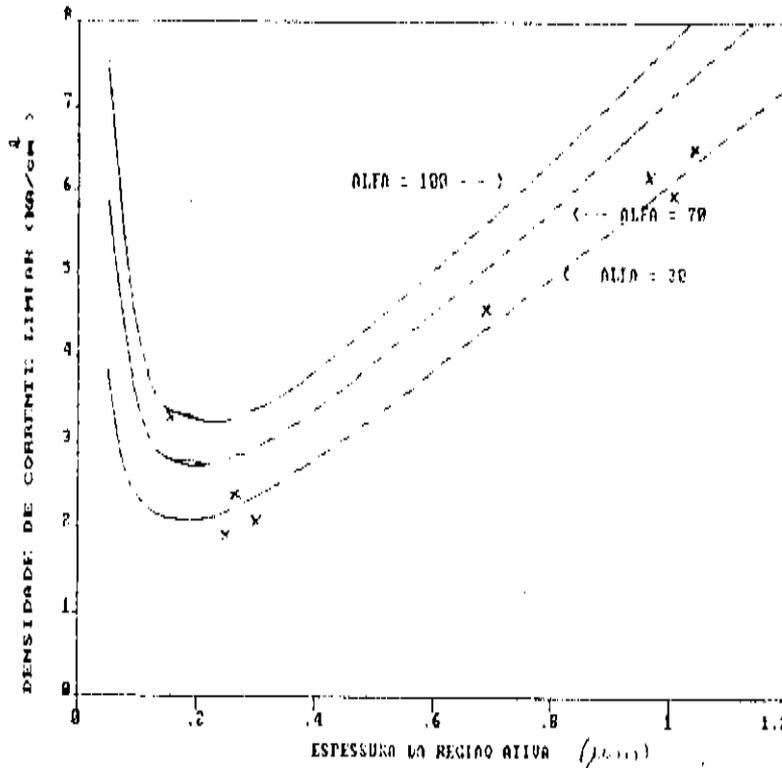


Fig.7- Densidade de Corrente Limiar (J_L) em função da espessura da camada da região ativa (d).

A menor densidade de corrente limiar obtida, para dispositivo com contato de área larga, foi de $1,4\text{ kA/cm}^2$, para uma espessura da região ativa igual a $0,25\mu\text{m}$. Na figura 7, temos também, as curvas calculadas de $J_L \times d$ utilizando a equação (11) do capítulo

2 que é dada por:

$$J_L = (J_0 d / \eta) + (d / \eta \Gamma \beta) [\alpha + (1/L) \ln(1/R)]$$

Os valores utilizados para esses cálculos foram os valores experimentais obtidos por Virro⁽¹⁹⁾ e que são:

$$\beta = 47 \text{ cm } \mu\text{m}/\text{kA}, \quad J_0 = 4,5 \text{ kA}/\text{cm}^2 \mu\text{m}$$

Os cálculos de $J_L \times d$ foram feitos para valores das perdas α iguais a 30cm^{-1} , 70cm^{-1} e 100cm^{-1} .

O fator de confinamento Γ , que também é função da espessura da região ativa d e da composição das camadas confinantes, foi calculado numericamente para o modo fundamental, como está descrito no capítulo 2, para uma região ativa de GaSb e camadas confinantes de $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}_{0,02}\text{Sb}_{0,98}$. Na figura 8 temos o gráfico de $\Gamma \times d$ para o modo fundamental, utilizando os valores de $\Delta n = 0,17$ e $\lambda = 1,76 \mu\text{m}$.

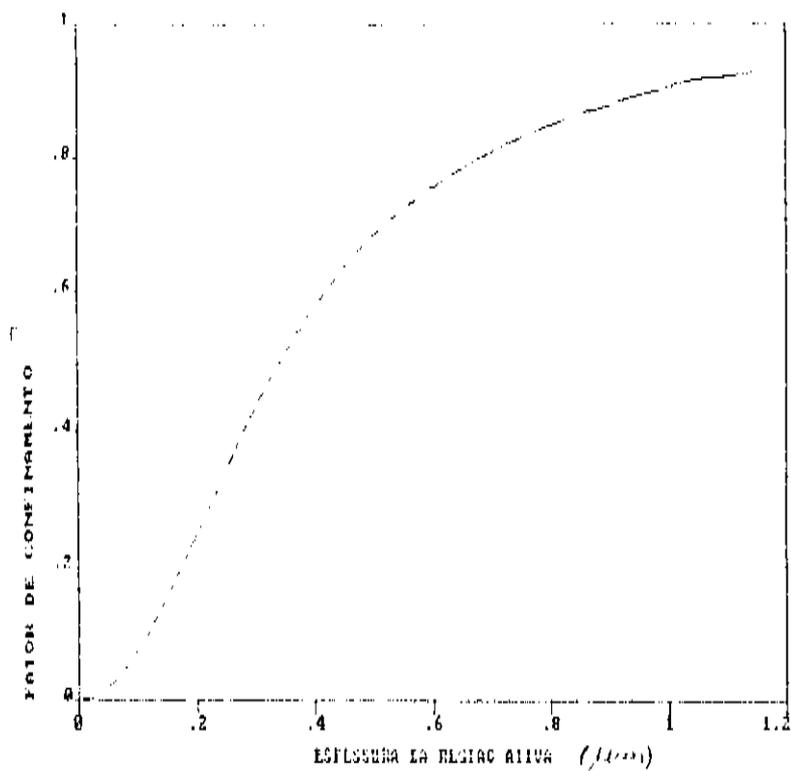


Fig.8- Curva Calculada Numericamente do Fator de Confinamento Γ em função da Espessura da Região Ativa d para o modo fundamental.

Os valores experimentais de J_L em função de d apresentam boa concordância com a curva calculada com $\alpha = 30\text{cm}^{-1}$ para espessuras da região ativa a partir de $0,25\mu\text{m}$. Para espessuras em torno de $0,15\mu\text{m}$ os valores experimentais da densidade de corrente são bem maiores do que os calculados. Uma explicação para essa discordância residiria na qualidade das camadas a partir das quais são fabricados os dispositivos lasers e que não apresentam sempre morfologia muito uniforme.

c) CORRENTE LIMIAR (I_L) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (T)

A variação da corrente limiar I_L em função da temperatura apresenta uma forma exponencial do tipo $I = I_0 \exp (T/T_0)$.

A influência da temperatura da junção sobre a corrente limiar nos lasers de GaAlAsSb/GaSb é bastante grande e é expressa pelo parâmetro T_0 . T_0 apresenta valores entre 45 e 70 K. A figura 9a mostra a dependência da corrente limiar com a temperatura para um laser de GaAlAsSb/GaSb. Na figura 9b temos o gráfico da corrente limiar em função da temperatura para dois dispositivos.

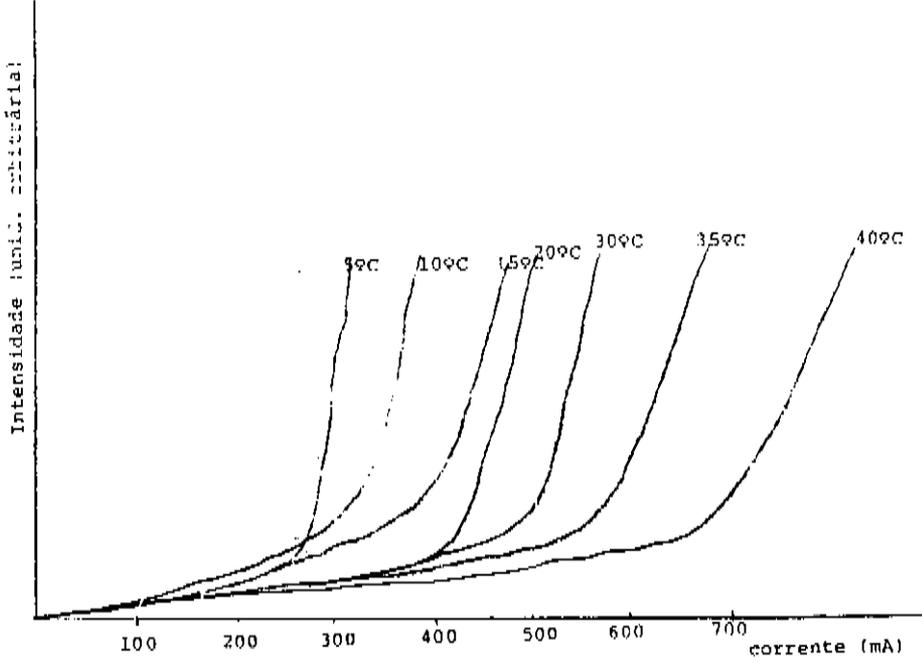


Fig. 9a.- Intensidade da emissão X corrente, para diferentes temperaturas.

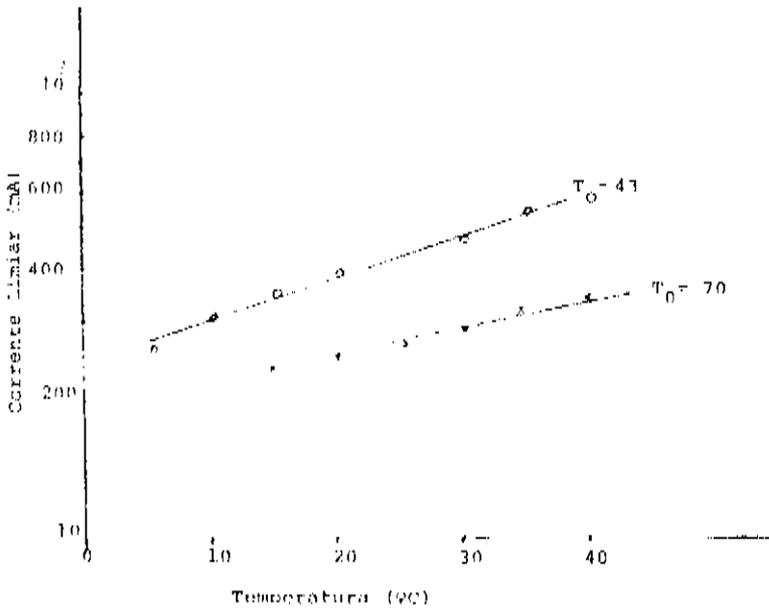


Fig.9.b. Corrente Limiar em função da Temperatura.

Valores pequenos de T_0 significam uma grande dependência da corrente limiar com a temperatura. Portanto, a um aumento da temperatura corresponde um aumento acentuado da corrente de operação do laser, provocando um aquecimento no laser e um novo aumento na corrente de operação. Esse processo é um fator limitante para a utilização desses lasers em regime contínuo, onde a temperatura da montagem do laser muitas vezes atinge 50°C . Os lasers de GaAlAs/GaAs apresentam valores de T_0 em torno da temperatura ambiente da ordem de 120K ⁽²⁰⁾. Para os lasers de InGaAsP/InP os valores de T_0 se situam entre 50 e 70K ⁽²¹⁾. Para explicar essa dependência com a temperatura nos lasers de InGaAsP/InP, existem diversos mecanismos propostos, que são: a) fuga dos portadores injetados para as camadas confinantes, b) efeito Auger banda a banda, c) dependência das perdas por absorção óptica com a temperatura, d) centros de recombinação não radiativas e e) dependência do ganho óptico com a temperatura.

As medidas de T_0 para lasers de GaAlAsSb/GaSb realizadas por Dolginov⁽¹⁸⁾ apresentam valores entre 60 e 80K , que são comparáveis com os maiores valores de T_0 obtidos em nossos lasers.

d) ESPECTRO DE EMISSÃO ESTIMULADA

O espectro de emissão estimulada nos dá a variação da intensidade da luz emitida em função do comprimento de onda. Na figura 10, temos o espectro de emissão estimulada de um laser com região ativa de GaSb, com contato de faixa de $14\mu\text{m}$, operando com uma corrente acima da corrente limiar e à temperatura ambiente. A baixa resolução do espectro se deve à baixa resposta, nesse

comprimento de onda, do detetor de Germânio utilizado. Existem, também, problemas no alinhamento do feixe de luz no espectrômetro, que tornam essas medidas difíceis de serem realizadas.

Podemos calcular o índice de refração efetivo n_e e a separação entre os modos $\delta\lambda$, utilizando as equações 5 e 6 do capítulo 2. Através dos valores da variação do índice de refração do GaSb em função do comprimento de onda⁽¹⁸⁾, obtemos um valor para $\delta\lambda = 14\text{Å}$. O valor medido experimentalmente se situa entre 13 e 15 Å.

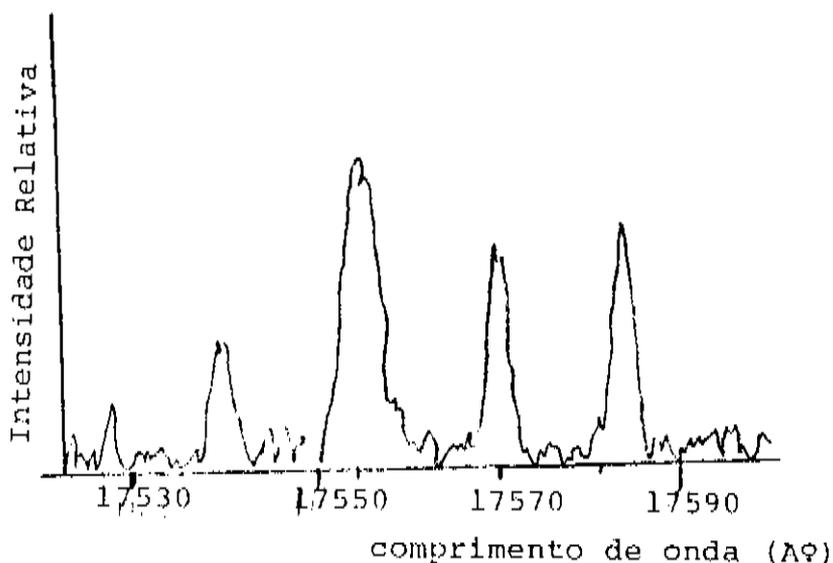


Fig. 10- Espectro da emissão estimulada para um laser com região ativa de GaSb.

Pela modificação da composição da região ativa, através da introdução de pequenas quantidades de alumínio, podemos mudar o comprimento de onda de operação dos lasers. Uma composição utilizada foi $\text{Ga}_{0,905}\text{Al}_{0,095}\text{Sb}$. Na figura 11a, temos o espectro de emissão estimulada para um desses lasers, com contato de faixa de $15 \mu\text{m}$. O comprimento de onda de emissão se situa em torno de $1,65 \mu\text{m}$. Na figura 11b, temos a curva $P \times I$ desse laser. Podemos ver que a densidade de corrente limiar desses lasers é muito mais alta, cerca de 6 KA/cm^2 , do que para os lasers emitindo em $1,75 \mu\text{m}$. Esse comportamento é devido ao fato de que para composições crescentes de alumínio a diferença, entre o mínimo da banda de condução indireta L e o mínimo da banda de condução direta Γ , se torna cada vez menor⁽⁹⁾. Portanto, os lasers de região ativa de GaAlSb terão uma parte considerável de elétrons de condução na banda indireta, o que diminui a eficiência do processo radiativo, aumentando a corrente de emissão. Portanto, a utilização dessa liga para a fabricação de lasers, operando em comprimento de onda menor do que $1,75 \mu\text{m}$, não apresenta utilidade prática, já que existem lasers de outros materiais com melhores características de operação. O interesse maior, seria a fabricação de lasers para operar em comprimentos de onda maiores.

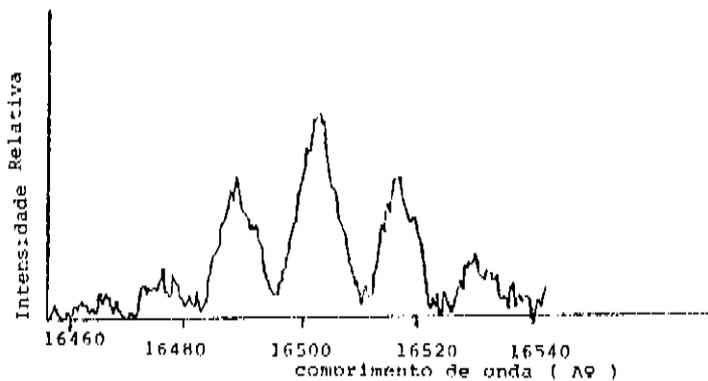


Fig. 11.- Espectro de emissão estimulada para um laser com região ativa de $\text{Ga}_{0,965}\text{Al}_{0,035}\text{Sb}$

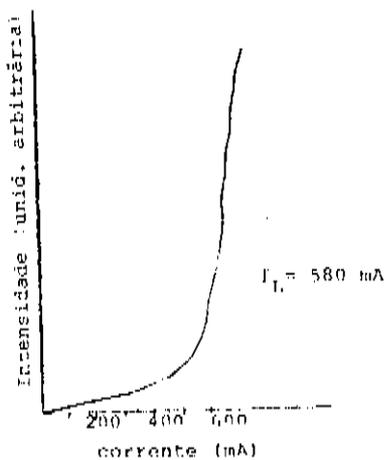


Fig. 11.b. Curva característica P X I do laser.

DISPOSITIVOS COM GUIAMENTO REAL

- I - Guiamento por Ganho e Guiamento Real
- II - Maneiras de Obter Guiamento Real
- III - Tentativas utilizadas para obtenção de Dispositivos Lasers com Guiamento Real
 - III.a - Ataque Químico
 - III.b - Segundo Crescimento
 - III.c - Anodização

RESUMO

Nesse capítulo, após uma breve descrição sobre o que vem a ser guiamento por ganho e guiamento real em lasers de heteroestrutura dupla de uma maneira geral, passaremos a descrever o trabalho realizado visando a obtenção de lasers DH com guiamento real. Embora não tenhamos atingido o objetivo final, de se obter o funcionamento de um laser DH com guiamento real no plano de junção, nossos estudos nos levaram ao conhecimento e desenvolvimento de várias propriedades do material GaSb e de sua liga quaternária GaAlAsSb.

Os lasers de heteroestrutura dupla (DH) de estrutura planar com contato de faixa apresentam algumas características não lineares que são indesejáveis, se pensarmos em aplicações tais como sistema de comunicação por fibra óptica. Uma dessas não linearidades aparece na curva característica da potência óptica de saída (L) em função da corrente (I), ilustrada na figura (1) e que recebe a designação de "kink"⁽²²⁾. A esse "kink" podemos associar uma variação na posição e distribuição do modo de emissão ao longo do plano de junção, mesmo em presença do contato de faixa, que limita o ganho óptico a alguns microns.

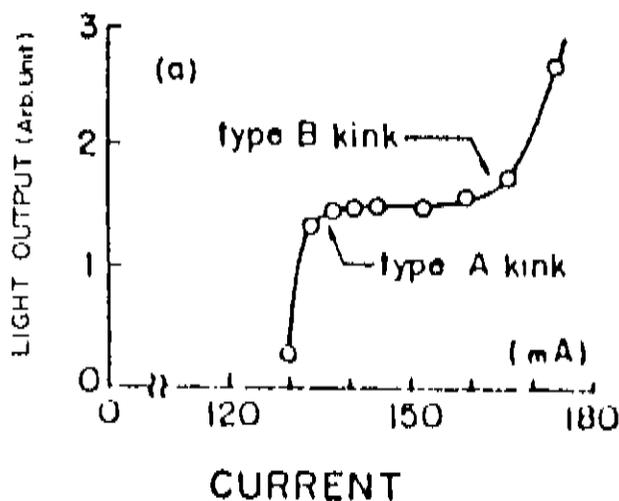


Figura 1 Potencia Óptica em função da Corrente

Essa não linearidade origina-se da própria estrutura desses lasers, que não provem de um guia de índice real para o modo no plano da junção. Na direção perpendicular ao plano da junção, os

modos são fixos pela própria estrutura do dispositivo (DH) em que há uma variação do índice de refração devido à composição diferente das camadas nessa direção, onde temos uma região ativa ladeada por duas regiões de menor índice de refração. Escolhendo a espessura da região ativa, podemos, também, fixar a emissão no modo de ordem mais baixa.

No plano da junção, o confinamento óptico dos modos, em lasers de heteroestrutura dupla com contatos de faixa, é devido principalmente, à distribuição espacial não uniforme do ganho óptico (parte imaginária do índice de refração). Esta distribuição está associada ao perfil de portadores excitados na região ativa devido ao contato de faixa. Foi demonstrado por Nash⁽²³⁾ e Schlosser⁽²⁴⁾, que o ganho óptico, em princípio, pode ser o responsável pelo confinamento do modo no plano da junção em lasers DH com contato de faixa. Esse confinamento pelo ganho é muito fraco (em comparação ao confinamento pelo índice real) e pode ser facilmente rompido por pequenas perturbações, por exemplo variações no perfil de portadores, levando a não linearidades na emissão..

Para obtermos dispositivos lasers com controle dos modos no plano de junção, é necessário, introduzirmos uma variação real do índice de refração nesse plano. Dessa maneira, teremos estruturas confinantes, resultando em dispositivos lasers que operam no modo fundamental e com correntes limiares relativamente baixas.

II - Maneiras de obtermos guiamento real

Na fabricação de dispositivos lasers com variação real do índice de refração no plano de junção são utilizadas três técnicas, que estão descritas a seguir.

1) Crescimento sobre substratos não planos- Nesse tipo de dispositivo, ilustrado nas figuras (2) e (3), o confinamento lateral dos modos é obtido pela variação lateral da espessura da região ativa (figura 2) ou pela variação lateral da espessura das camadas confinantes (figura 3), formando um guia no plano de junção. Esse tipo de estrutura foi usado com sucesso por Aiki⁽²⁵⁾ em lasers de GaAlAs/GaAs.



Figura 2,3.- Crescimento sobre substratos não planos

2) Crescimento em duas etapas.

Este tipo de dispositivo é obtido através de dois processos de crescimento epitaxial por LPE. Primeiramente, é crescida uma estrutura DH plana. A seguir, através de técnicas de fotogração e de ataque químico definimos estruturas tipo mesa sobre a estrutura DH do primeiro crescimento. Estas estruturas mesa são então envolvidas por uma ou mais camadas de material com menor índice de refração através de um segundo crescimento por LPE.

Na figura (4) temos o esquema desse tipo de dispositivo laser chamado de dispositivo de heteroestrutura dupla enterrada (BH).

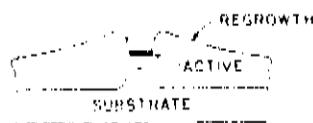


Figura 4.- Esquema do dispositivo de heteroestrutura dupla enterrada

3) Difusão Preferencial de Dopantes

Nesses dispositivos, conforme mostra a Figura 5, faz-se a difusão de dopante tipo p (no caso do zinco) através de janelas abertas em áreas selecionadas dos dispositivos. A difusão é feita até atingir a região ativa ou a primeira camada confinante. A variação do índice real é obtida nesse caso através da variação do índice em função da densidade e tipo de dopagem. Yonezu⁽²⁶⁾ utilizou esse processo para lasers de GaAlAs/GaAs e obteve melhora na linearidade da luz emitida e um modo transversal estável ao longo do plano de junção.

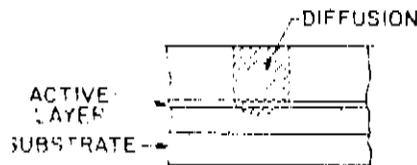


Figura 5.- Esquema do dispositivo com difusão preferencial de dopantes

III - Tentativas para Obtenção de Dispositivos Lasers com Guiamento Real.

Para obtermos dispositivos lasers com guiamento real dos tipos 1 ou 2 descritos anteriormente, é necessário, que possamos definir alguns tipos de estruturas, tanto no substrato, como nas pastilhas já crescidas. Estas estruturas são definidas através de ataques químicos realizados em áreas selecionadas da pastilha.

Foi necessário, então, realizarmos um estudo de ataques químicos em GaSb e $Ga_{1-x}Al_xAs_ySb_{1-y}$ já que existem poucas publicações a esse respeito.

ATAQUES QUIMICOS

Os ataques químicos foram todos realizados em substratos de GaSb tipo n dopados com Telúrio e com superfície com orientação (001). As amostras foram polidas em solução de bromo-metanol conforme está descrito no capítulo 4.

O estudo dos ataques químicos foi realizado em regiões selecionados da superfície (001) do GaSb através de janelas abertas em máscaras de SiO_2 ou de fotorresiste. As técnicas utilizadas para a obtenção desses padrões estão no capítulo 4. Na figura 6, temos os modelos das máscaras utilizadas.

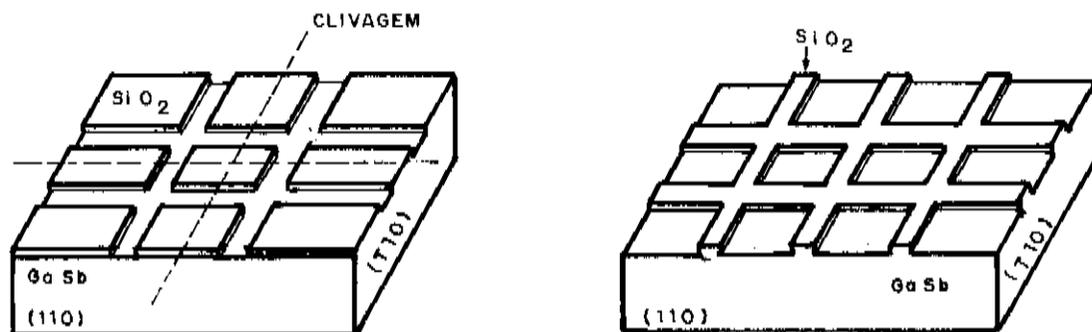


Figura 6 -Modelos das máscaras utilizadas.

As configurações foram estudadas através de janelas de largura variando de $2,5\mu\text{m}$ a $30\mu\text{m}$.

As soluções para os ataques químicos foram preparadas em grandes quantidades, para evitar a variação de temperatura durante o ataque.

Após o ataque químico os planos $\{110\}$, perpendiculares ao plano (001) atacado, são clivados. A profundidade do ataque nas amostras é medida em um microscópio óptico calibrado. As configurações obtidas nos planos de clivagem $\{110\}$ e $\{1\bar{1}0\}$ são também observadas ao microscópio óptico e estão ilustradas nas fotografias a seguir.

Determinação das Direções Cristalográficas $[110]$ e $[\bar{1}10]$ sobre Superfície (001) de GaSb.

A determinação das direções cristalográficas $[110]$ e $[\bar{1}10]$ na superfície (001) das amostras de GaSb é muito importante, pois permite a previsão de que tipo de figura será obtida com ataque químico em cada um dos planos (110) e $(\bar{1}10)$ de clivagem.

Através de um ataque químico com uma solução de $1\text{HCl}:1\text{H}_2\text{O}_2:2\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁷⁾, a temperatura ambiente por um tempo de 4 minutos, obtém-se na superfície (001) do GaSb figuras como mostra a fotografia do Figura (7).

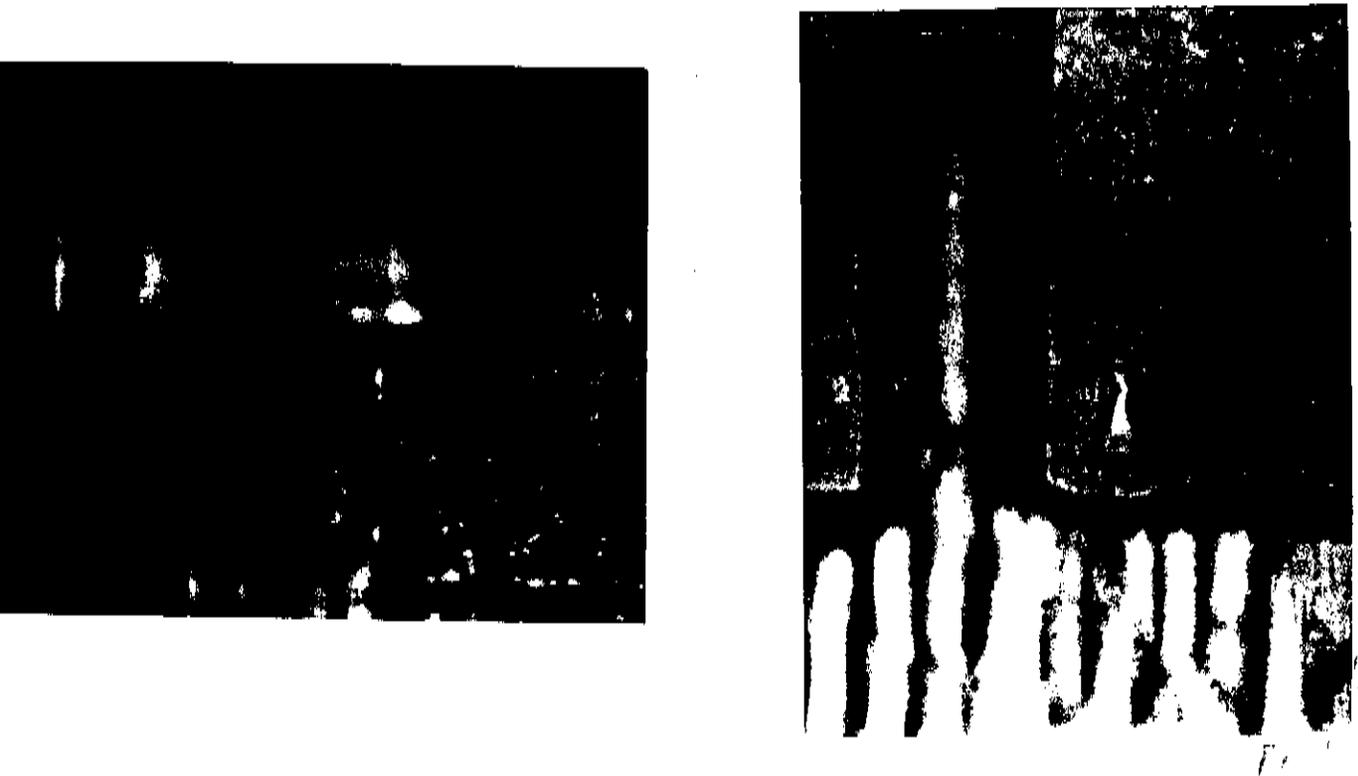


Figura 7.- Figuras reveladas com o ataque químico da referencia 27

Essas figuras são tetraedros com bases retangulares e paralelas às direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$. O fato de terem bases retangulares e não quadradas mostra que as direções $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$ não são equivalentes.

Para se obter essas figuras na superfície (001) do GaSb são necessários alguns pequenos cuidados na preparação dessa superfície. Antes de se realizar o ataque químico, é necessário, colocar a amostra em HCl (que elimina o óxido da superfície do GaSb) por 15 minutos e a seguir transferi-la imediatamente para a solução. Sem esses cuidados, não conseguimos obter as figuras tetragonais na superfície da amostra, que fica coberta por uma camada de óxido branco.

As figuras formadas na superfície (001) do GaSb se originam a partir de pequenas imperfeições na superfície do cristal. Daí a variação no número de figuras de amostra para amostra.

Existe um trabalho de C. Cancau⁽²⁸⁾ em que são descritos três métodos para diferenciar essas duas direções. Entretanto, as figuras formadas não apresentam diferenças nas duas direções tão bem definidas como com a utilização do ataque descrito acima.

Os compostos GaAs, InSb e InP apresentam figuras tetragonais semelhantes à encontrada para o GaSb. Portanto, estas figuras tetragonais nos permitem determinar univocamente as direções $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Ataques Químicos

1) Solução de Bromo-Metanol

(110)

$\bar{(110)}$

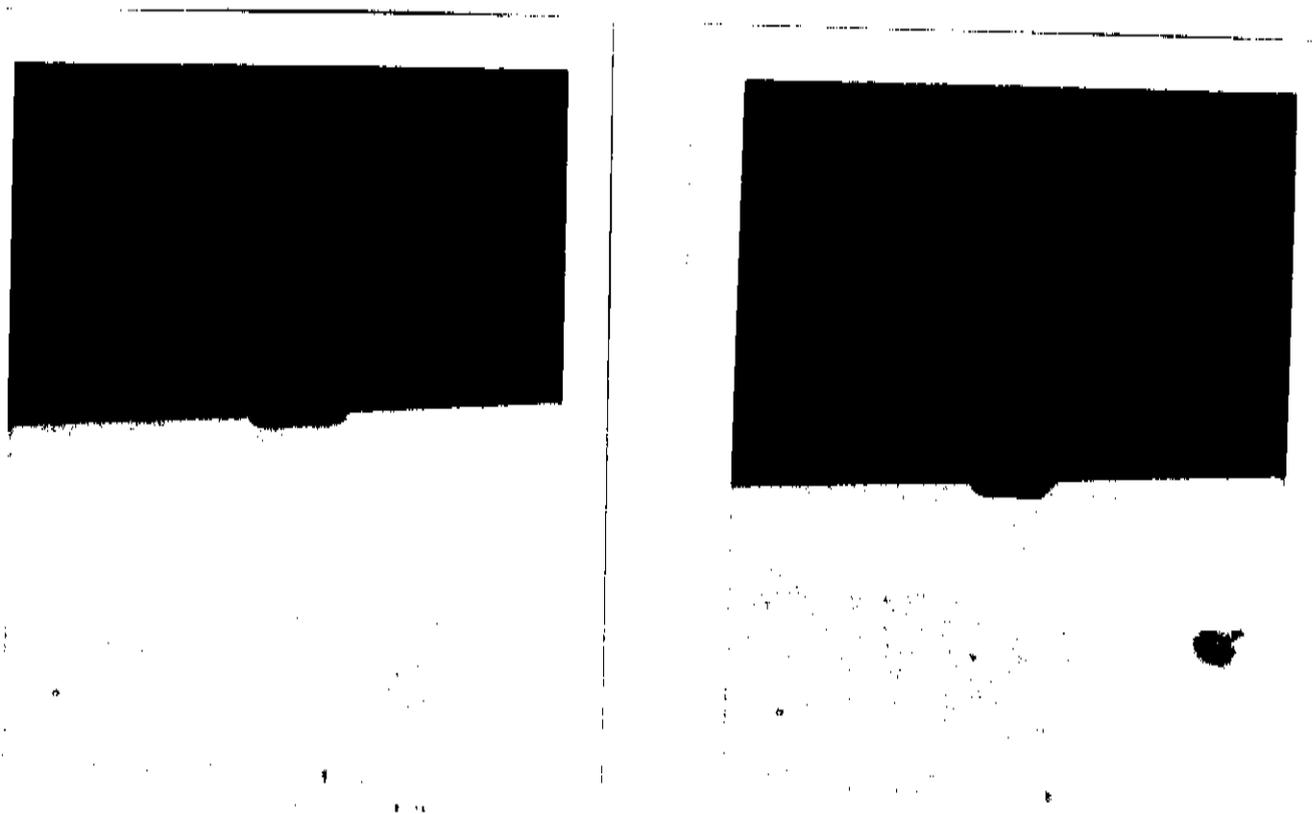


Figura 8-

Pelas fotografias verifica-se que o perfil de ataque é diferente nos planos (110) e $\bar{(110)}$. Na figura 8 temos o perfil de ataque nos planos (110) e $\bar{(110)}$ e solução de Bromo-metanol a 1%. No plano $\bar{(110)}$ temos estrutura mesa formando ângulo de aproximadamente 55° com o plano (001) de superfície. No plano (110), não temos um plano cristalográfico definido. Pela medida do

ângulo formado entre a superfície (001) e o plano definido pelo ataque químico, podemos determinar esse plano cristalográfico. Para o ângulo de 55° o plano cristalográfico é o $\langle 111 \rangle$.

2) Solução de $20\text{CH}_3\text{COOH}:9\text{HNO}_3:1\text{HF}$

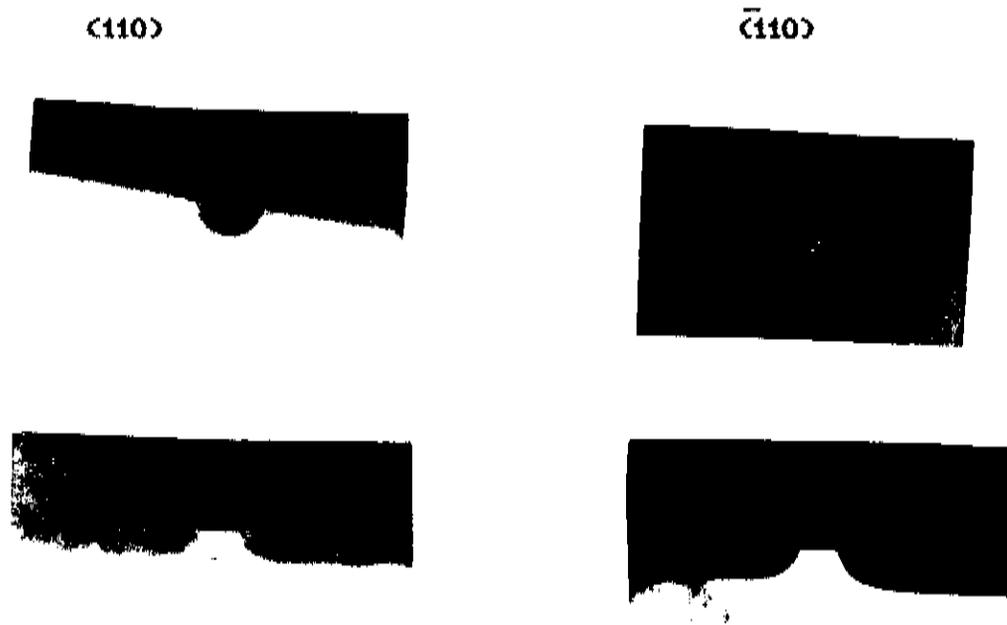


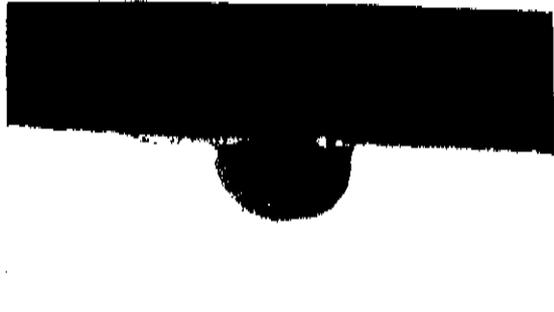
Figura 9-

Pelas fotografias de figura 9 verifica-se que este ataque é isotrópico e apresenta superfícies polidas, não revelando planos cristalográficos definidos.

3) Soluções contendo HCl

3a- Solução de $1\text{HCl}:1\text{HNO}_3$

(110)



(110)

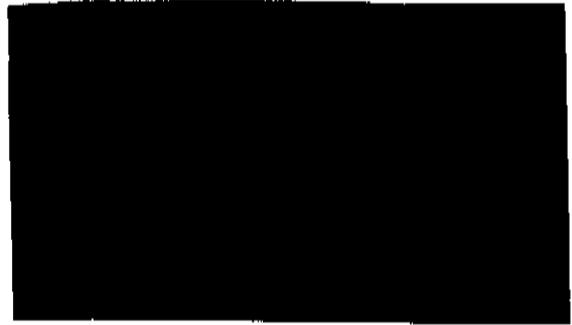


Figura 10-

b) Solução de $1\text{HCl}:1\text{H}_2\text{O}_2:2\text{H}_2\text{O}$

(110)



(110)



Figura 11-

c) Solução de $1(\text{HCl} + \text{HNO}_3):1\text{H}_2\text{O}_2$

$\langle 110 \rangle$



$\bar{\langle 110 \rangle}$



Figura 12-

As soluções envolvendo HCl nos mostram que podemos obter figuras em V para o plano de clivagem $\bar{\langle 110 \rangle}$, escolhendo o tempo de ataque adequado à largura, profundidade e à taxa de ataque.

Os perfis de ataque mostram planos cristalográficos definidos no plano $\bar{\langle 110 \rangle}$. No plano $\langle 110 \rangle$ os perfis de ataque já não são tão bem definidos.

4 - Solução contendo HBr

a) $2\text{HBr} + 1\text{HNO}_3$

$\langle 110 \rangle$

$\bar{\langle 110 \rangle}$

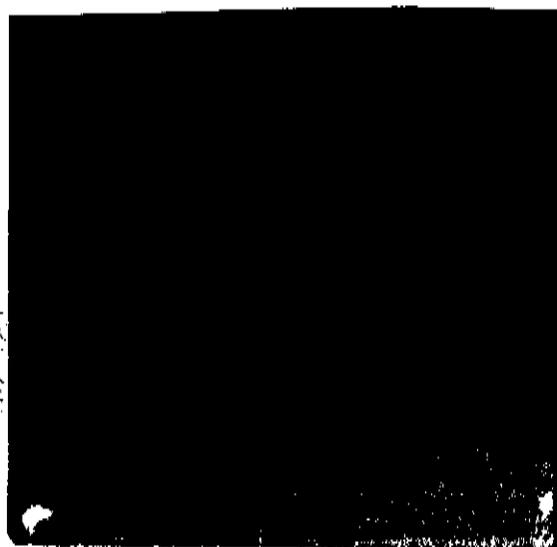


Figura 13

b) - $\text{HBr} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1N)

$\langle 110 \rangle$

$\bar{\langle 110 \rangle}$



Figura 14-

O perfil de ataque das soluções contendo HBr também apresentam planos cristalográficos definidos no plano $\bar{\langle 110 \rangle}$. No

plano (110), o perfil de ataque apresenta-se quase perpendicular à superfície (001), embora sem revelar planos cristalográficos bem definidos.

Com este estudo de ataques químicos em GaSb podemos, então, obter algumas figuras necessárias para a utilização na fabricação de lasers com estruturas. Podemos obter estruturas em V, estruturas de canais duplos, estrutura mesa. Recentemente, foi publicado um artigo de Buglass⁽²⁹⁾ onde é apresentado um ataque químico para o GaSb, que apresenta taxas de ataque muito bem controladas e superfícies livres de defeitos.

LASERS DH DE ESTRUTURA ENTERRADA

Nosso objetivo era a fabricação de lasers DH de estrutura enterrada do tipo descrito na figura (4). Partimos de um 1° crescimento de três camadas : uma primeira camada confinante de GaAlAsSb, a região ativa de GaSb e uma segunda camada confinante de GaAlAsSb sobre substrato (001) de GaSb. Escolhemos a solução de $20\text{CH}_3\text{COOH} : 9\text{HNO}_3 : 1\text{HF}$ para definição das estruturas na pastilha. Faixas de $7,5\mu\text{m}$ com separação de $250\mu\text{m}$ foram definidas na direção [110] usando-se máscaras de fotoresiste. Esta solução foi escolhida por apresentar superfícies polidas após o ataque químico. O tempo de ataque utilizado é o necessário para que seja atingido o substrato. Como a primeira camada do primeiro crescimento possui Al em sua composição, fica muito difícil obter-se um novo crescimento em cima desta camada, devido a problemas de oxidação.

A estrutura obtida está na figura (15).



Fig.15-

Após o ataque químico, o fotorresiste que fica sobre a estrutura mesa é removido com acetona e a amostra é limpa novamente, para se iniciar o segundo ciclo de crescimento. A limpeza da amostra, nesse segundo processo, deve ser feita com todos os cuidados descritos no capítulo 3. Nosso objetivo, neste segundo ciclo, era crescer uma camada de GaAlAsSb de modo a envolver as estruturas mesa.

O crescimento epitaxial, em amostras onde foram expostas estruturas tipo mesa⁽³⁰⁾, é diferente do crescimento em amostras planas. Se usarmos para a camada do segundo crescimento as mesmas condições de composição e supersaturação usadas no primeiro crescimento, verificamos que a solução tende a dissolver a parte superior da mesa e só depois então se fará o crescimento, como pode ser visto nas fotografias da figura (16).



Antes do crescimento



Após o crescimento

Fig.16-

Para que o crescimento se faça sem afetar a estrutura, é necessário um grau de supersaturação (Δ) da solução um pouco maior, da ordem de $3,5^{\circ}\text{C}$. Entretanto, após ajustarmos o Δ da solução e conseguirmos realizar o segundo crescimento, verificamos que a camada crescida tende a afastar-se da região da mesa que contém Al, conforme mostra a figura (17).

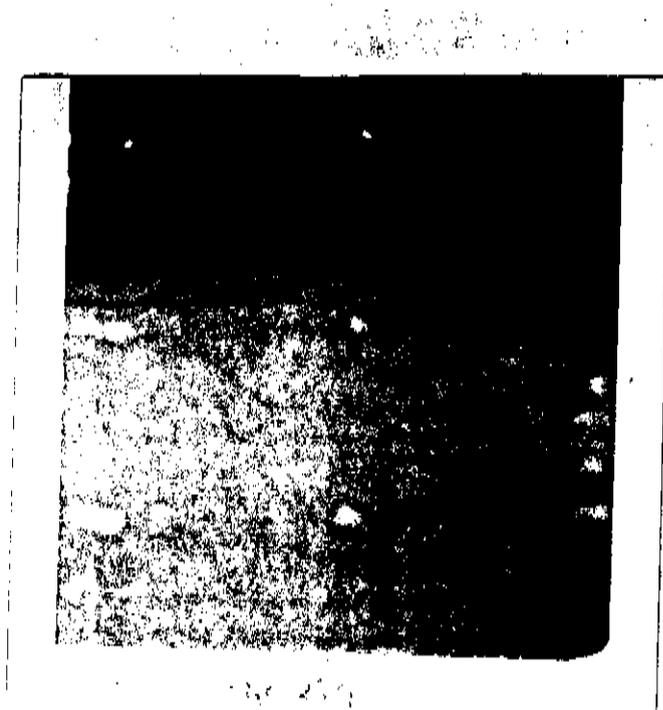


Fig.17-

Esse fato nos surpreendeu, já que não é verificado no mesmo tipo de crescimento envolvendo camadas de GaAlAs.

Se deixarmos o crescimento se processar por mais tempo, a camada ocupará o espaço em torno da estrutura mesa. Entretanto,

como mostra a figura (18), não há o crescimento de uma camada uniforme em torno da mesa e sim depósito de gálio nas regiões não preenchidas pela camada.



Fig.18-

Também foram usados outros ataques químicos (tal como o de bromo-metanol) e os resultados do segundo crescimento foram semelhantes. Esta técnica portanto, não apresenta condições de ser utilizada para obtenção de lasers de estrutura enterrada de GaAlAsSb/GaSb.

Começamos, então, a procurar uma técnica que nos permitisse realizar um 2o. crescimento em torno das camadas contendo alumínio. A partir do artigo de Logan ⁽³¹⁾ começamos a nos

interessar pela utilização da oxidação anódica seguida de dissolução do óxido formado, como processo de limpeza das paredes laterais da estrutura mesa. Para que pudéssemos realizar a anodização foi feito um pequeno estudo sobre oxidação anódica em GaSb e GaAlAsSb que será descrito posteriormente.

As amostras com três camadas crescidas sofreram ataque químico para formação de estrutura mesa. A seguir foi retirado o fotoresiste da parte superior da mesa e a amostra sofreu uma anodização em solução de H_2O_2 com ajuste do pH = 2 através da adição de H_3PO_4 , a uma tensão de $V=50V$ por um tempo de 7 minutos. Após a remoção do óxido formado com ácido fluorídrico, a amostra é enxaguada em metanol, seca com nitrogênio e colocada no reator de crescimento.

A anodização feita nessas condições remove cerca de 970 Å da superfície anodizada.

O segundo crescimento realizado sobre essas amostras apresenta crescimento em torno das mesas, mesmo nas regiões onde estão expostas as camadas contendo alumínio, conforme mostra a fotografia da figura (10).

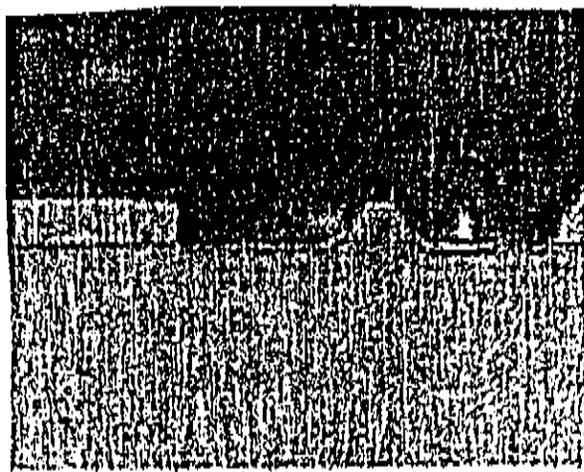


Fig. 10-

Entretanto, este crescimento apresenta velocidade muito lenta em torno das paredes laterais da mesa e velocidade bem maior nas regiões entre as mesas, provocando uma não uniformidade nas pastilhas que torna muito difícil sua utilização.

Além disso, para que conseguíssemos envolver toda a mesa seria necessário um tempo de crescimento ainda maior, o que aumentaria ainda mais a não uniformidade da superfície da amostras.

Com o objetivo de verificar se uma maior remoção das superfícies laterais da mesa auxiliaria o segundo crescimento realizamos 2 e 3 anodizações sucessivas seguidas de remoção do óxido, eliminando cerca de 1900 a 2700 Å. Os resultados do segundo crescimento são semelhantes aos apresentados na figura (19).

Portanto, lasers de GaAlAsSb/GaSb com estrutura enterrada são muito difíceis de serem obtidos.

Passaremos agora a uma descrição mais detalhada do processo de anodização.

ANODIZAÇÃO

A oxidação anódica da superfície de semicondutores é uma técnica que apresenta várias utilidades, tais como: a formação de isolantes elétricos, processo de limpeza da superfície, remoção de resíduos microscópios deixados pela solução na superfície crescida por LPE .

A oxidação anódica do GaSb e GaAlAsSb foi realizada à temperatura ambiente e utilizando H_2O_2 como eletrolítico. Na figura (20) temos um esquema da montagem experimental. Utilizamos um becker de pirex, que contém a solução eletrolítica, um catodo de platina e um agitador magnético para evitar a formação de bolhas na superfície da amostra (32).

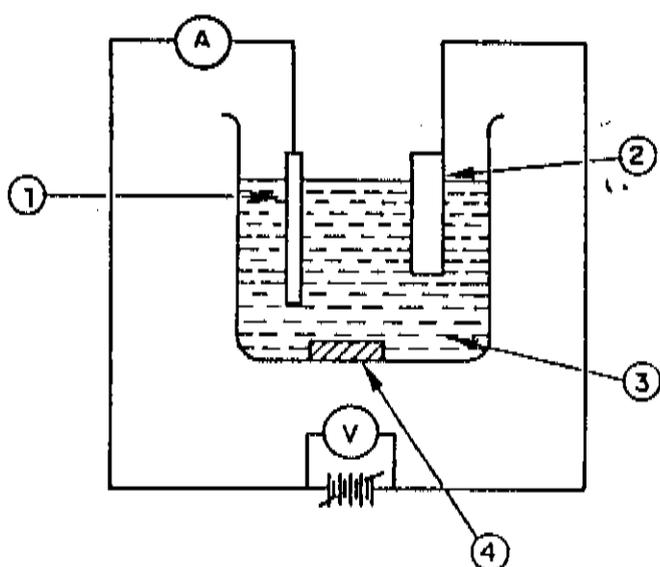


Fig. 20

- ① - AMOSTRA GaSb
- ② - CATODO DE PT
- ③ - H_2O_2
- ④ - AGITADOR

Fig.20- Esquema da Montagem utilizada para Anodização

A anodização é feita a tensão constante e a corrente é medida durante o processo. Há uma queda de corrente durante a anodização, indicando a formação de um óxido resistivo na superfície da camada de GaSb. Na figura (21) temos o gráfico em escala logarítmica para a densidade de corrente (J) em função do tempo (t) para alguns valores de tensão V e pH da solução eletrolítica igual a 2. Observa-se um decaimento inicial muito rápido da corrente.

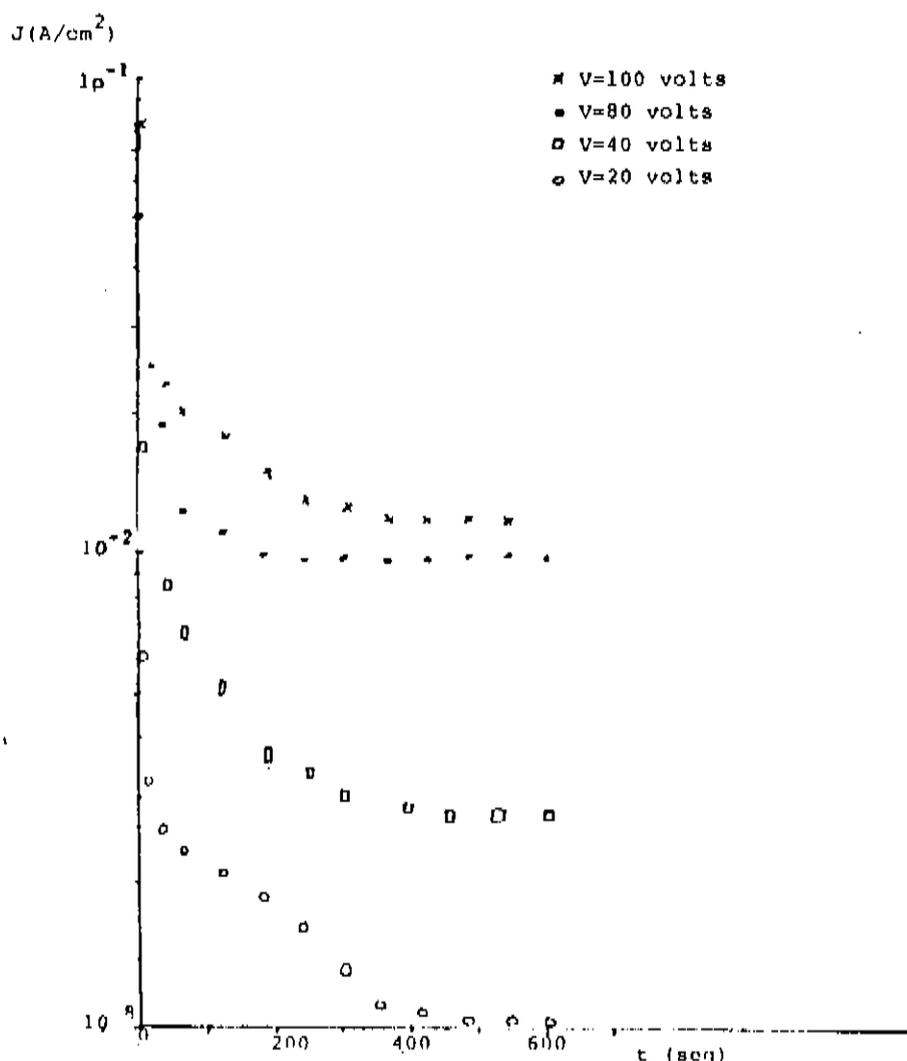


Fig. 21-

A medida da espessura do óxido formado sobre o GaSb foi feita utilizando-se o SEM em superfícies clivadas das amostras. Na figura (22) temos a fotografia obtida pelo SEM para uma amostra com anodização a $V = 80V$ e $pH = 2$ por $t = 7$ minutos.

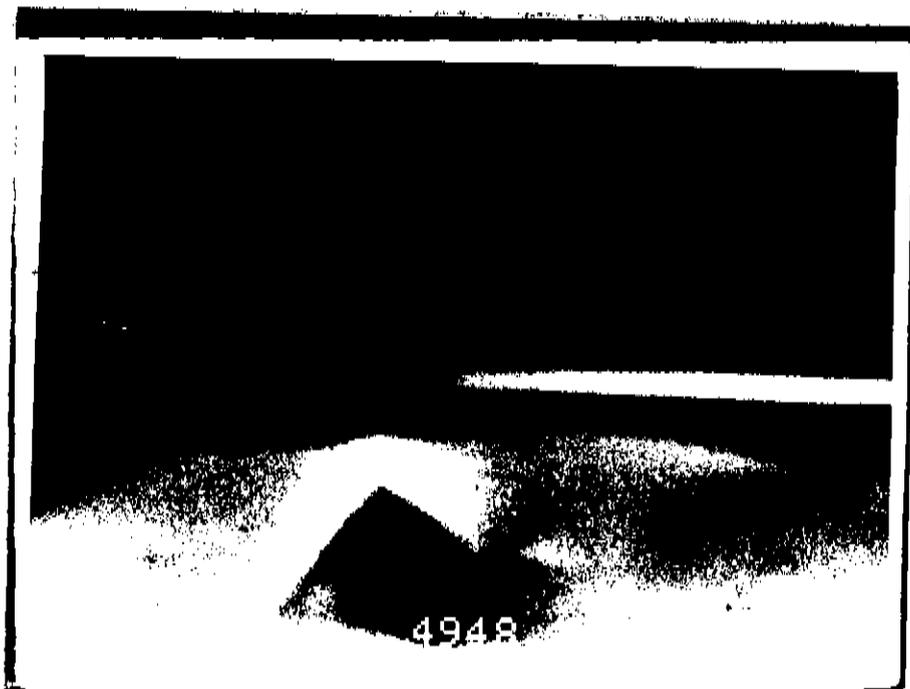


Fig.22-

No gráfico da figura (23), temos a variação da espessura do óxido (d) para vários valores da tensão de anodização (V), para amostras de GaSb (001) polidas quimicamente em bromo-metanol e com solução eletrolítica de pH = 2.

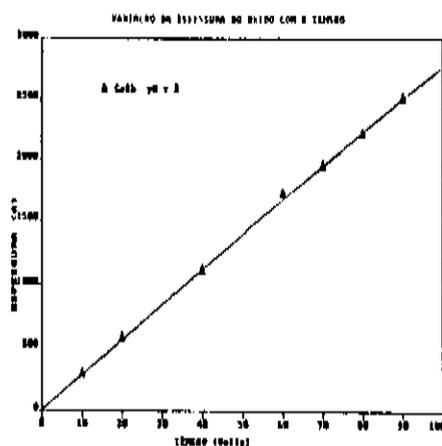


Fig.23- Gráfico do comportamento da espessura X Tensão

A espessura do óxido varia linearmente com V sendo esta variação de $28\text{Å}^{\circ}/\text{V}$. No trabalho de Fischer⁽³³⁾ utilizando outra solução eletrolítica e anodização a corrente constante a razão de formação do óxido é de $27\text{Å}^{\circ}/\text{V}$.

As cores de interferência, mais definidas, encontradas para algumas tensões de formação estão na Tabela (II) e podem dar uma indicação da espessura do óxido.

TABELA II

tensão (V)	Cor	Espessura
10	levemente dourada	280
20	dourada	570
40	azul royal	1100
60	verde	1700
70	amarelo esverdeado	1950
80	lilás	2200
90	violeta escuro	2500

Para se determinar o quanto do GaSb é consumido durante a anodização, seguimos o processo citado por Schwartz⁽³²⁾, onde a amostra sofre uma primeira anodização, seguida de formação de faixas protegidas por material fotorresistivo. Após a remoção do

óxido nas faixas não protegidas, faz-se uma nova anodização. Retira-se o material fotorresistivo com acetona e então dissolve-se o óxido em HF. Obtém-se assim um degrau bem definido devido ao GaSb consumido na segunda anodização e que pode ser medido no SEM.A quantidade de GaSb consumida na anodização é da ordem de $18 \text{ \AA}^2/\text{V}$. Desta maneira, através da anodização, temos um método de remover pequenas espessuras das amostras e que pode ser usado no estudo do perfil de difusão de dopantes.

Variando-se o pH da solução eletrolítica verificamos que com a adição de NH_4OH , que torne a solução básica, a anodização se transforma em ataques da superfície da amostra no intervalo de pH de 3,68 (H_2O_2 pura) até 6. Com a adição de H_3PO_4 que torna a solução mais ácida verificamos que a anodização se processa mais rapidamente e que a espessura final para o mesmo valor da tensão é maior para pH menor.

O óxido formado durante a anodização é solúvel em HF, HCl e bem menos solúvel em HNO_3 .

A fim de verificarmos se a anodização seria útil no processo de limpeza das paredes laterais de estruturas mesa definidas em amostras crescidas com camadas de GaAlAsSb, era necessário verificar se este processo não se daria com consumo muito diferente dos materiais GaSb e GaAlAsSb, deixando assim degraus indesejáveis nas estruturas mesa. Para isso, foram definidas através de ataques químicos com $20 \text{ CH}_3\text{COOH}:9\text{HNO}_3:1\text{HF}$ estruturas em uma amostra já crescida com 3 camadas (GaAlAsSb, GaSb e GaAlAsSb)

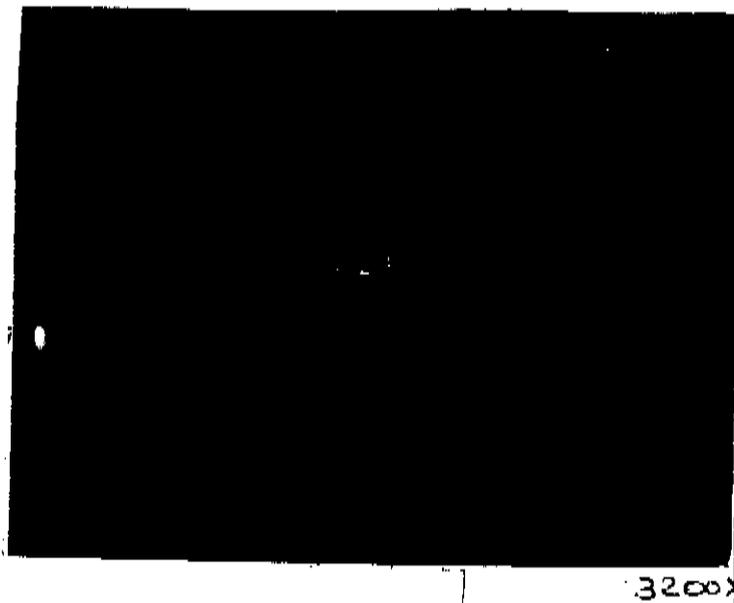


Fig.24-

Após a remoção do fotorresiste do topo das mesas foi realizada a anodização e em seguida a remoção do óxido formado com HF. Na fotografia da figura (24) podemos verificar que as paredes laterais da mesa se apresentam uniformes.

Portanto, a anodização é um processo que pode ser utilizado na limpeza de estruturas definidas em amostras crescidas de GaAlAsSb e GaSb, sem alterar sua forma.

CONCLUSÕES

Nessas conclusões, vamos fazer um pequeno resumo dos resultados obtidos e dos possíveis trabalhos de pesquisa e tecnologia, que podem ser desenvolvidos a partir de nosso trabalho.

Através de um estudo detalhado dos processos de crescimento de camadas por LPE, conseguimos obter camadas de GaSb, GaAlSb e de GaAlAsSb com boa morfologia, controle de espessura e reprodutividade. Também foi possível obter um controle da concentração de portadores nas camadas, tanto tipo p, quanto tipo n, através da adição de dopantes, o que é muito importante na fabricação de dispositivos.

Realizando o crescimento epitaxial das camadas de GaSb e de GaAlSb a temperaturas em torno de 360°C , obtivemos camadas com concentração residual de portadores da ordem de $3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$, que se situa entre os menores valores encontrados na literatura. Essas camadas seriam muito úteis na fabricação de fotodetetores de avalanche, que requerem concentrações de portadores da ordem de $10^{15}/\text{cm}^3$. Além disso, a liga ternária GaAlSb apresenta, para composições em torno de $\text{Ga}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{Sb}$, uma relação entre os coeficientes de ionização dos buracos e dos elétrons bem maior do que 1, que é uma condição essencial para se obter fotodetetores de avalanche com baixo ruído. Portanto, a partir da utilização dessas camadas, temos uma linha de pesquisa a ser explorada e que seria a fabricação e estudo de fotodetetores de avalanche de GaAlSb/GaSb. Além disso, a região de sensibilidade desses fotodetetores se situa no intervalo de comprimento de onda entre

1,3 μ m e 1,55 μ m, que é a região de interesse atual.

Como foi visto no Capítulo 3, as camadas de GaSb e de GaAlSb crescidas a temperaturas em torno de 360°C apresentam uma velocidade de crescimento muito lenta. As menores velocidades obtidas são da ordem de 600Å⁰/min. Isso permitiria o crescimento de estruturas "Quantum Well" através de LPE e com controle manual.

A partir das camadas crescidas epitaxialmente a temperaturas em torno de 530°C, fabricamos dispositivos lasers. Para dispositivos com contato de área larga, operando em comprimento de onda de 1,75 μ m, obtivemos densidades de corrente limiar de 1,4kA/cm², para espessuras da região ativa entre 0,22 μ m e 0,25 μ m. Esses são os menores valores já encontrados e demonstram a ótima qualidade das camadas crescidas. Além das medidas de caracterização realizadas nesses lasers, existem muitas outras a serem realizadas, tais como, medida de "Far Field", de "Near Field", espectro de emissão espontânea.

A acentuada dependência, verificada nesses lasers, da corrente limiar com a temperatura (expressa por T₀), dificulta a operação dos mesmos em regime contínuo, o que é importante para aplicação em comunicação óptica. É necessário, portanto, a realização de estudos para determinar quais os mecanismos que mais afetam o valor de T₀. Não existe até o momento nenhum trabalho publicado a esse respeito.

Outro fator a influenciar diretamente na operação contínua dos lasers é o valor da resistência série do dispositivo, que depende do contato metálico. No Capítulo 4, vimos que os contatos sobre GaSb apresentam resistência específica de contato alta e falta de uniformidade, principalmente devido a problemas de

oxidação da superfície. Foi verificado durante o processo de crescimento, que um tratamento térmico, a partir de 570°C em atmosfera de hidrogênio, é efetivo para a remoção do óxido da superfície do GaSb. Uma proposta para a melhoria do contato elétrico seria estudar a realização de um tratamento térmico, em vácuo, na própria evaporadora, onde são realizados os contatos.

Ataques Químicos - O estudo de ataques químicos realizado em superfícies (001) do GaSb, nos permitiu obter estruturas em V, tipo mesa, canal duplo, estruturas com paredes laterais quase perpendiculares ao plano (001) e que têm muitas aplicações na fabricação de dispositivos. Esse é o primeiro estudo mais completo de ataques químicos em GaSb. O próprio mecanismo envolvido nesses ataques, onde primeiramente há a formação de um óxido na superfície atacada seguido da dissolução do mesmo na solução, pode gerar alguma dificuldade no controle da taxa de ataque e na utilização das superfícies expostas. Entretanto, processos de limpeza adequados após o ataque químico, permitem a utilização dessas estruturas.

Anodização - Embora a oxidação anódica tenha sido realizada inicialmente como um processo de limpeza de superfícies, existem algumas outras aplicações para o óxido formado durante o processo. Essas aplicações seriam:

1- Sua utilização em processos de fotogravação, substituindo o SiO_2 , com vantagens tais como rapidez na execução, bom controle de espessura e facilidade de realização.

2- Uso como passivador de superfícies, a ser verificado.

3- Ataque químico de superfícies com controle fino, de até 100\AA .

4-Utilização como isolante elétrico,cujas características ainda precisam ser determinadas. Verificar sua possível utilização em estruturas tipo MOS.

Referências

- (1)- D. G. Tran, G. H. Sigel Jr. and B. Bnedow
Heavy Metal Fluoride Glasses and Fibers : A Review,
Journal of Lightwave Technology, vol LT-2, 566 (1984)
- (2)- S. M. Sze
Physics of Semiconductor Devices, 698, Wiley Interscience,
John Wiley & Sons Inc., (1969)
- (3)- H. C. Casey Jr., M. B. Panish
Heterostruture Lasers, Part A- Fundamentals Principles,
Academic Press, (1978)
- (4)- J. J. Hsieh-
J. Crystal Growth, vol.27,49-61 (1974)
- (5)- J. G. DeWinter and M. A. Pollack
J. Appl. Phys., vol.59, 3593-3595, (1986)
- (6)- K. Y. Cheng and G. L. Pearson
J. Eletrochem. Soc., vol 124, 753, (1977)
- (7)- E. A. Guggenheim
Thermodynamics, 5th ed., North Holland Publ. Amrsterdam,
(1967)
- (8)- M. Ilegems and G. L. Pearson
Gallium Arsenide: 1968 Symp. Proc.,3, Inst. of Phys. and Phys.
Soc., London (1969)
- (9)- S. J. Anderson, F. Scholl, J. S. Harris
GaAs and Related Compounds, n^o33b, 346, (1976)

- (10)- H. D. Law, J. S. Harris Jr, K. C. Wong and L. R. Tomasetta
GaAs and Related Compounds, n°45, 420, (1978)
- (11)- F. J. Reid, R. D. Baxter and S. E. Miller
J. Electrochem. Soc. vol. 113, 713 (1966)
- (12)- A. Hojo, I. Kuru
Japan. J. Appl. Phys. Suppl., vol.43, 226 (1974)
- (13)- H. Miki, K. Segawa, K. Fujibayashi
Japan. J. Appl. Phys., vol.13, 203 (1974)
- (14)- F. Capasso, M. B. Panishi, W. A. Bonner and S. Sumski
Inst. Phys. Conf. Ser. n°56, 125 (1980)
- (15)- H. H. Berger
J. Electrochem. Soc., vol.119, 507 (1972)
- (16)- Ch. Heinz
Int. J. Electronics, vol.54, 247 (1983)
- (17)- J. B. B. de Oliveira
Tese de Mestrado apresentada no IFGW (1988)
- (18)- L.M. Dolginov, A. E. Drakin, L. V. Druzhinina, P. G. Eliseev
M. G. Milvidsky, V. A. Skripkin, B. N. Sverdlov
IEEE J. Quantum Electronics, vol. QE-17, 593 (1981)
- (19)- A. Virro, J. Aarik, P. Lyuk, J. Friedenthal
vol. 14, 2156 (1987)
- (20)- I. Hayashi, M. B. Panishi and F. K. Reinhart
J. Appl. Phys., vol.42, 1929 (1971)
- (21)- T. Yamamoto, K. Sakai, S. Akiba and Y. Suematsu
IEEE J. Quantum Electronics, vol.QE-14, 95 (1978)
- (22)- R. Lang
Japan. J. Appl. Phys., vol.16, 208 (1977)

- (23)- F. R. Nash
J. Appl. Phys., vol.44, 4696 (1973)
- (24)- W. O. Schlosser
The Bell System Tech. Journal, vol.52, 897 (1973)
- (25)- K. Aiki, M. Nakamura, T. Kuroda, J. Uemeda, R. Ito,
N. Chinone and M. Maeda
IEEE J. Quantum Electronics, vol.QE-14, 89 (1978)
- (26)- H. Yonesu, Y. Matsumoto, T. Shinohara, I. Sakuma, T. Susuki,
K. Kobayashi, R. Lang, Y. Nannishi and I. Haiashi
Japan. J. Appl. Phys., vol.16, 209 (1977)
- (27)- J. W. Faust Jr and A. Sagar
J. Appl. Phys., vol.31, 331 (1960)
- (28)- G. Caneau
J. Electrochem. Soc., vol.13, 2658 (1986)
- (29)- J. G. Buglass, T. D. McLean and D. G. Parker
J. Electrochem. Soc., vol.133, 2565 (1986)
- (30)- D. Botez, J. C. Connolly
RCA Review, vol.44, 64 (1983)
- (31)- R. A. Logan, H. Tenkin, F. R. Merrit and S. Mahajan
Appl. Phys. Lett., vol.45, 1275 (1984)
- (32)- B. Schwartz and W. J. Sundburg
J. Electrochem. Soc., vol.120, 576 (1973)
- (33)- G. W. Fisher, N. Leslie and A. Etchells
J. Vac. Sci. Technol., vol.13, 59 (1976)