UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)
INSTITUTO DE FISICA "GLEB WATHAGIN"
DEPARTAMENTO DE FISICA APLICADA
LABORATÓRIO DE PESQUISAS EM DISPOSITIVOS

TESE DE DOUTORADO:

"IMPLANTAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE UM LABORATÓRIO DE CRESCIMENTO EPITAXIAL DE SEMICONDUTORES COMPOSTOS III-V PELO MÉTODO DE EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO"

AUTOR: *CICLAMIO LEITE BARRETO*
ORIENTADOR: PROF. DR. *MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO*

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno CICLAMIO LEITE BARRETO e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 13 de agosto de 1991.

Esta tese preenche o requisito final para o cumprimento do Programa de Doutorado em Física no Instituto de Física "Gleb Wathagin", UNICAMP

Campinas, agosto de 1991.

BF 91081/98

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

DEDICO ESTA TESE

In Memoriam,

A Antônio e Mocinha,
meus avós paternos,
que personificavam
dignidade e bondade,
e me ensinaram.

A Berenice, minha mãe,
e Marieta, minha tia,
que me amavam.

Ao Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto,
pelo exemplo de audácia profissional
e pelo entusiasmo que transmitia.

Em Tempo Real,

À saga dos contemporâneos
que no Brasil trabalham
em ciência experimental,
autênticos *down by law blade runners,*
the right stuff,
after hours doing the right thing.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho, orientador e amigo.

A Nahisa de Oliveira Prestes Barreto, esposa, que compartilhou dificuldades e alegrias de toda minha formação.

A Francisco de Oliveira Barreto, meu pai, pelas lições de vida das suas pequenas grandes histórias e por ter me propiciado a chance que não pôde ter.

Às companheiras de laboratório, Kimie e Mônica, e também Alexandre, pela partilha do aprendizado e pela amizade.

Aos companheiros do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelo firme apoio, confiança e amizade, forjados ao longo de duas décadas de convivência.

Aos companheiros pós-graduandos, por partilharem certezas e incertezas da profissão e da vida, desde o nível da amizade e da colaboração até o da militância nas atividades das entidades APGF e APG/UNICAMP.

Aos docentes do Departamento de Física Aplicada (DFA), especialmente do Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD), pela convivência acadêmica.

Aos funcionários técnico-administrativos do LPD e do DFA, pela eficiente assistência profissional e pela amizade.

Aos companheiros Stênio Rocha, pelas medidas de efeito Hall, Airton A. Bernussi, pelas medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência, e Fernando T. Giglio, pelas medidas no Polaron.

Ao Prof. Carlos A. Ribeiro, pelas medidas de SEM e EPM, ao Prof. Márcio A.A. Pudensi, pelas medidas de DLTS, ao Prof. Richard Landers, pelas medidas de AES, e ao Prof. James J. Coleman (University of Illinois at Urbana-Champaign) pelas medidas de SIMS.

Aos funcionários dos diversos serviços de apoio do Instituto de Física Gleb Wathaghin, especialmente da Oficina Mecânica (Wanderley e Toninho) e da Oficina de Vácuo (Carlos Pinelli), pelo atendimento sempre cortês e eficaz.

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), via Plano Institucional de Capacitação Docente (PICD), e ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da Telebras, pelo apoio indispensável ao cumprimento do programa de pós-graduação.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelas liberações para o cumprimento deste programa e pelo suporte salarial.

Aos amigos Francisco de Assis Olímpio Cabral, Hermes do Amaral Pacheco e Willington Germano, e suas respectivas famílias, pelas calorosas e solidárias acolhidas.

Aos companheiros de "república", José Emílio, Fernando e Flávio, pela amizade.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram à realização desta tese, minha gratidão.

RESUMO

Este trabalho experimental visa descrever a implantação e desenvolvimento de um laboratório de crescimento de semicondutores compostos III-V pelo método de Epitaxia Química em Vácuo, VCE (*Vacuum Chemical Epitaxy*). Diversos métodos epitaxiais são descritos em tentativa de situar o método VCE no contexto geral das tecnologias de produção de filmes finos monocristalinos. Ênfase maior é aplicada ao método de Epitaxia por Fase Vapor de Organometálicos, ascendente direto do método VCE. Em seguida às justificativas da escolha do sistema material a ser crescido, GaAs/GaAlAs, faz-se uma descrição detalhada do método VCE, enfatizando as principais dificuldades encontradas durante sua implantação e as soluções desenvolvidas para superá-las. Por fim, ensaia-se associar a optimização das condições de crescimento de camadas com os resultados da caracterização por diversas técnicas, que levantam muitas propriedades ópticas e elétricas das amostras crescidas. Em particular, é feita identificação da impureza residual predominante em camadas homoepitaxiais de GaAs, bem como uma análise da sua incorporação, e em camadas heteroepitaxiais de GaAlAs, neste caso sendo constatada uma maciça dopagem residual atribuída à natureza do organometálico precursor, no caso o trimetilalumínio. O sistema VCE acha-se apto a ser utilizado para crescer quaisquer semicondutores compostos III-V, à medida que sejam providos os correspondentes vapores precursores e seus controles de escoamento.

ABSTRACT

This experimental work deals with the implantation and development of a laboratory to grow III-V compound semiconductors by the Vacuum Chemical Epitaxy (VCE) method. Several epitaxial methods are described aiming to locate the VCE method in the general context of single crystal thin films production technologies. Major emphasis is given to Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE), direct ascent method to VCE. After a justification of the choice of the material system GaAs/GaAlAs to be grown, a detailed description is made on VCE method emphasising main difficulties found during its implantation and solutions developed to overcome them. At last, an association between the optimization of the layer growth conditions and the results from characterization of the layers by a variety of techniques is tried. These techniques give off many optical and electrical properties of the grown samples. Particularly, the predominant residual impurity is identified on homoepitaxial GaAs layers, as well as an analysis of its incorporation is made. The predominant residual impurity is also identified on heteroepitaxial GaAlAs layers, in which a heavy residual doping is measured and related to the nature of the precursor organometallic. The VCE system is able to grow any III-V semiconductor compound while be provided the corresponding source vapors along with their mass flow rate controls.

L´ACTE INSTITUE LA CONSCIENCE

Grafitti em Nanterre, Paris, 1968

CRESCER MATERIAIS É PRECISO

CAPÍTULO	1	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO	2	MÉTODOS DE CRESCIMENTO	5
	2.1	Epitaxia por Fase Líquida	5
	2.2	Epitaxia por Feixe Molecular	7
	2.3	MBE com Materiais-Fonte Gasosos	11
	2.4	Epitaxia por Fase Vapor	12
	2.5	Epitaxia por Fase Vapor de Organometálicos	15
	2.5.1	Câmaras de Reação	18
	2.5.2	Aspectos Fenomenológicos	24
	2.5.3	Tendências e Perspectivas	27
CAPÍTULO	3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	32
	3.1	Caracterização *In Situ*	32
	3.2	Caracterização *Ex Situ*	34
	3.3	Principais Métodos de Caracterização Utilizados	35
	3.3.1	Fotoluminescência	35
	3.3.2	Caracterização Elétrica	40
	3.3.3	SEM e EPM	46
CAPÍTULO	4	SISTEMA MATERIAL	47
	4.1	Por Que GaAs?	48
	4.2	GaAs: Performance Eletrônica	48
	4.3	Flexibilidade do Hiato de Banda	54
	4.4	Funções Optoeletrônicas	57
	4.5	Outras Características	60
	4.6	Limitações	61
CAPÍTULO	5	EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO	63
	5.1	Princípios Básicos	63
	5.2	Comparações	73
CAPÍTULO	6	DA CONSTRUÇÃO À OPERAÇÃO DO SISTEMA VCE	77
	6.1	Instalações	77
	6.2	Construção e Montagem de Componentes	80
	6.3	Principais Modificações	86
	6.4	Operando o Sistema VCE	89
CAPÍTULO	7	CRESCIMENTO DE GaAs POR EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO E SUA CARACTERIZAÇÃO	95
	7.1	Primeiras Camadas	95
	7.2	Sistematização de Parâmetros	103
	7.2.1	Identificação da Impureza Dominante	108
	7.2.2	Análise da Incorporação de Impurezas	112

CAPITULO 8 CRESCIMENTO HETEROEPITAXIAL GaAs/Si POR EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO 123
8.1 Considerações Gerais 123
8.2 Heteroepitaxia VCE de GaAs/Si 125

CAPITULO 9 CRESCIMENTO DE GaAlAs POR EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO E SUA CARACTERIZAÇÃO 129
9.1 Heteroepitaxia GaAlAs/GaAs por VCE 131
9.2 GaAlAs VCE: Dopagem Residual 139

CONCLUSÕES 147

REFERÊNCIAS 150

NOSSO FUTURO COMUM depende intensamente da capacidade humana de impedir a degradação do meio ambiente e ecossistemas planeta afora. Um esforço concentrado da humanidade no aperfeiçoamento da qualidade de vida é uma necessidade emergencial neste final de milênio. Esse esforço abrange não tão só a reparação de estragos e degradações já causados, mas principalmente a busca da garantia de um desenvolvimento que atenda as necessidades do presente sem comprometer a capacidade de as gerações futuras atenderem também as suas. Ou seja, o desenvolvimento mais adequado deve ser sustentável[1].

Um ingrediente indispensável neste empenho global consiste em dar prosseguimento à evolução da *eletrônica*, a qual, no decurso das três últimas décadas, tem sido tão rápida, caracterizada por transformações tão radicais e profundas, que se pode inequivocamente qualificá-la de revolução. Não apenas do ponto de vista quantitativo, quando produz inumeráveis componentes, cada vez menores, executando funções eletrônicas crescentemente complexas, a velocidades sempre maiores e a custos sempre mais baixos. Mas também, sob o aspecto qualitativo, tem havido uma verdadeira revolução: desde 1948, quando foi inventado[2] o *transistor* (*transfer resistor*) - um minúsculo amplificador de baixa potência que substituiu eficientemente os complicados e frágeis tubos de vácuo dissipadores de potência - que a tecnologia eletrônica tem avançado consequente e velozmente, ao ponto de ser correntemente um dos mais bem sucedidos campos da tecnologia humana.

A classe de materiais subjacente a este desenvolvimento tem sido primordialmente a dos *cristais semicondutores*, que ressalta como uma das mais interessantes dentre as que a humanidade tem feito uso técnico. Hoje em dia, a eletrônica é dominada por dispositivos que baseiam sua operação nas propriedades físicas de semicondutores. Os avanços em sua teoria e tecnologia têm se constituído em constante estímulo

a físicos, químicos e cientistas de materiais em quase todos os campos de pesquisa da matéria condensada. Ademais, novos dispositivos feitos de semicondutores formaram a base de uma indústria conceitualmente renovada em âmbito mundial e mudaram a natureza da engenharia eletrônica. Em particular, uma mudança qualitativa em tecnologia, a concepção e realização*) do *circuito integrado* (CI), desenvolvido em 1959/60, deu origem a amplas possibilidades de mudanças qualitativas nas capacidades humanas. Assim como a Revolução Industrial conduziu o homem a aplicar e controlar maior potência física do que seu próprio corpo podia prover, a revolução da eletrônica similarmente estendeu seu poder intelectual. A *microeletrônica*, especialmente pela sua crescente capacidade de integração de elementos funcionais, vem ampliando e estendendo ainda mais esse poder. Haja vista a maioria dos feitos tecnológicos deste último quarto do século XX, que dela depende profundamente.

A motivação da miniaturização é dupla: primariamente, o objetivo dos métodos de fabricação é a produção de *chips* de mais rápida operação e ao mais baixo custo por função; em segundo lugar, à medida que encolhem em tamanho, os sistemas eletrônicos, por sua vez, tornam-se menores e a sofisticação do equipamento pode ser incrementada. Assim, as capacidades dos dispositivos foram amplamente expandidas ao ser implementada a integração em larga escala (LSI) de elementos funcionais (principalmente os transistores de mais recentes gerações) nos *chips* de semicondutores. Em 1959, o número de transistores ordenados sobre um *chip* era apenas um (o primeiro transistor planar); atualmente já supera 10^6. Chegando nos limites, pois os componentes dos CI's não podem ser indefinidamente miniaturizados, a corrida tende a arrefecer, mas por volta do ano 2000 poderá realisticamente haver *chips* com 10^9 componentes. Na integração dos circuitos, os padrões microscópicos são feitos aos montes e gravados nos *chips* por *fotolitografia*, um processo que filtra seletivamente, através de uma máscara fotorefratária, radiação eletromagnética (e.g., ultravioleta) delineadora do

padrão litográfico sobre cobertura de material polimérico fotossensível (*photoresist*), posteriormente removido por tratamento químico. Entretanto, já há dispositivos construídos utilizando um método alternativo, em que a litografia é obtida pela utilização de um feixe de elétrons em lugar da radiação, permitindo especialmente aumentar a resolução. Desenvolve-se também a litografia por raios x.

A quase totalidade dos dispositivos semicondutores, eletrônicos e optoeletrônicos, tais como transistores, dispositivos de junção, diodos emissores de luz, *lasers* semicondutores, fotodetetores e células fotovoltáicas, entre outros, são compostos de sucessivas camadas exíguas de espessura e composição variáveis. Algumas dessas camadas são isoladoras, outras são metálicas para contatos elétricos, mas a grande maioria constitui-se mesmo de cristais semicondutores, elementais como o silício (*Si*) ou compostos como o arseneto de gálio (*GaAs*), puros ou apropriadamente contaminados (dopados) com átomos diversos (impurezas), e sobrepostas de modo a propiciar a função requerida. Essa função depende fundamentalmente das propriedades físicas (elétricas, ópticas, etc.) desses cristais, controladas, por sua vez, pelas espessuras e composições, inclusive pelo tipo e nível de contaminação (dopagem), dessas camadas cristalinas. A sobreposição de camadas diversas é o principal determinante do desenvolvimento e evolução de novas técnicas de *crescimento epitaxial* de cristais semicondutores e outras técnicas de fabricação correlatas.

Este trabalho experimental refere-se à implantação e o desenvolvimento de um laboratório de crescimento de semicondutores pelo método de *Epitaxia Química em Vácuo*, VCE (do inglês *Vacuum Chemical Epitaxy*). Buscando uma introdução natural, descrevemos sucintamente diversos métodos epitaxiais a fim de situar o método VCE como elemento desse conjunto de métodos. Ênfase maior é dada ao método de Epitaxia por Fase Vapor de Organometálicos, ascendente direto do método VCE. Seguem então justificativas da escolha do sistema material a ser crescido, $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$, e uma descrição detalhada do

método VCE, a construção, montagem e operação do sistema experimental, enfatizando as principais dificuldades encontradas e as soluções desenvolvidas para superá-las. Por fim, ensaia-se associar a optimização das condições de crescimento das amostras de camadas com os resultados da caracterização por uma variedade de técnicas, dentre as quais destacamos a microscopia óptica para avaliação de acidentes morfológicos superficiais e para estimativa da espessura; a microscopia eletrônica de varredura para avaliação da qualidade morfológica da superfície e a microanálise por sonda eletrônica para avaliação quantitativa da uniformidade composicional; a difração de raios X para avaliação da qualidade cristalina; as mensurações, baseadas no efeito Hall, de quantidades físicas caracterizadoras das propriedades de transporte do material, tais como a resistividade elétrica ρ e a mobilidade μ dos portadores de carga; as mensurações eletroquímicas de capacitância versus voltagem, perfiladoras da concentração de portadores em função da profundidade na camada crescida; e a espectroscopia de fotoluminescência, que entre várias conclusões permite uma estimativa das impurezas presentes nas amostras, especialmente pela avaliação de espectros tomados a baixas temperaturas.

---

* O circuito integrado foi inventado independentemente por Jack Kilby, da Texas Instruments Corporation, em 1958, e por Jean Hoerni e Robert Noyce, da Fairchild Semiconductor Corporation, em 1959. Kilby é usualmente creditado por ter desenvolvido o conceito de integrar dispositivo e elementos do circuito num único chip de Si, enquanto a Noyce é dado crédito por ter concebido o método para integração de elementos separados. Noyce deixou a Fairchild em 1968 para ser cofundador da Intel, uma companhia "devotada a tornar a integração em larga escala, LSI (Large Scale Integration) dos circuitos microeletrônicos uma realidade".

CAPITULO 2 MÉTODOS DE CRESCIMENTO

Muitos dos cristais de ocorrência natural são formados por *crescimento epitaxial*, um processo pelo qual filme fino ou camada cristalograficamente orientada é crescida como uma extensão estruturalmente semelhante sobre um monocristal orientado disponível, chamado *substrato*. Hoje em dia há diversos métodos de sintetizar epitaxialmente os mais variados cristais. Dentre eles destacam-se como métodos canônicos, especialmente na produção de camadas epitaxiais de materiais semicondutores, a Epitaxia por Fase Líquida, a Epitaxia por Fase Vapor e a Epitaxia por Feixe Molecular. Esses métodos e outros correlatos têm sido desenvolvidos buscando conseguir objetivos materiais, relativos a aplicações em dispositivos, de filmes e heteroestruturas de compostos semicondutores. Objetivos típicos de qualidade-produto incluem baixa incorporação de impureza não intencional, variações abruptas (ou controlavelmente graduadas) de composição através de heterojunções, e uniformidade de espessura e de composição em filmes de grande área.

2.1 - Epitaxia por Fase Líquida

Neste método, um dos primeiros a ser desenvolvido[8-9] e designado LPE (*Liquid-Phase Epitaxy*), uma camada epitaxial é crescida sobre um substrato monocristalino pela deposição ordenada de material derretido e dissolvido em solução saturada na interface de crescimento. Um exemplo é o crescimento de uma epicamada de GaAs obtida de uma solução rica em gálio (Ga) saturada com arsênico (As). A saturação é obtida por resfriamento e o substrato é então imerso na solução e exposto ao material dissolvido a uma temperatura controlada. A epitaxia é alcançada pela precipitação *ordenada* do material dissolvido da solução para a superfície orientada do substrato. Em LPE somente uns poucos parâmetros de crescimento - orientação cristalográfica do substrato, composição da solução, temperatura, taxa de resfriamento e

tempo de crescimento - podem ser variados. Devido a essa simplicidade, LPE tem a vantagem, para os sistemas materiais que pode ordinariamente produzir, de fornecer camadas altamente reproduzíveis - em termos composicionais e de espessura (>0.1 μm) - quando cada um dos parâmetros de crescimento é cuidadosamente controlado. Ademais, suas epicamadas possuem densidades de deslocações mais baixas do que o substrato sobre o qual elas são crescidas[10] e a maior parte dos *lasers diodos* e diodos emissores de luz confiáveis de altíssima eficiência quântica tem sido produzida por LPE[11,12].

Severas limitações do método LPE são devidas, em primeiro lugar, à sua alta taxa de crescimento, que praticamente impede a consecução de camadas ultrafinas. Além disso, a problemática da remoção do substrato da solução dificulta a obtenção de transições abruptas entre materiais distintos. São raros na literatura, por exemplo, relatos da utilização de LPE no crescimento de poços quânticos (vide Refs. 13 e as nelas contidas). É também difícil crescer camadas que difiram em parâmetro de rede por mais que 1% em relação ao substrato, o que tem determinado o desenvolvimento e aplicação de outros métodos à formação das heteroestruturas dos dispositivos modernos. Além disso, em materiais dopados e ligas (soluções sólidas) há dificuldades em obter amostras homogêneas na direção de crescimento, embora superáveis pela utilização do processo em regime estacionário. Por fim, usualmente, as camadas resultam com superfícies de morfologia mais ou menos acidentada.

Para estabelecer e depois pôr termo ao contato entre a solução e o substrato três técnicas principais têm sido usadas em LPE : inclinação (tipping)[9], imersão (dipping)[14], e deslizamento (sliding)[15-18]. Somente a técnica de deslizamento é facilmente adaptada ao crescimento de camadas múltiplas. A Ilustração 2.1 mostra esquematicamente um sistema para crescimento LPE de multicamadas de compostos III-V e suas ligas pela técnica de deslizamento.

O processo de epitaxia por fase líquida é baseado no

fato que a solubilidade de um constituinte (soluto) diluído em um solvente líquido decresce junto com a temperatura. Por isso o resfriamento de uma solução inicialmente saturada em contato com um substrato monocristalino pode causar deposição epitaxial de uma camada sólida exígua sobre ele.

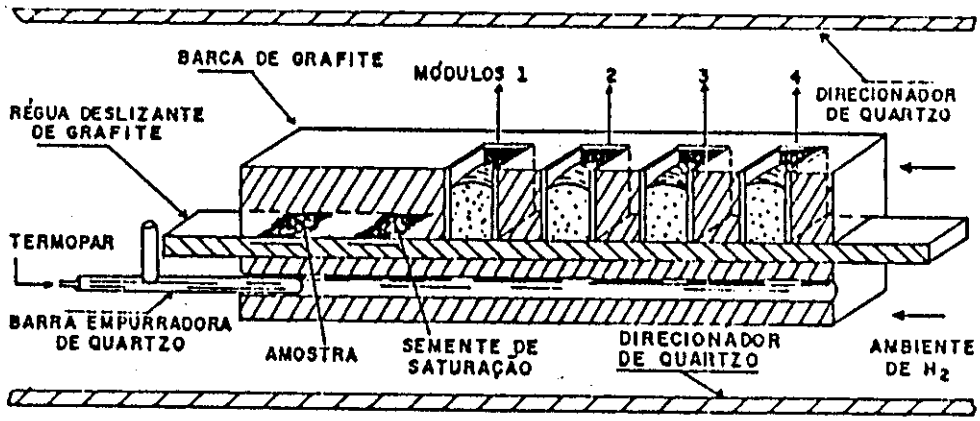


Ilustração 2.1 - Aparato para crescimento epitaxial por fase líquida (LPE) de semicondutores compostos III-V para fabricação de dispositivos.(Cf.Ref.7).

As camadas crescidas por LPE, se não forem cuidadosamente monitoradas, podem não apresentar a precisão requerida nos valores de composição, espessura e dopagem, acarretando graves problemas de degradação ou mal funcionamento nos dispositivos por elas constituídos. Apesar do êxito relativo na produção de ligas semicondutoras, e mesmo com inúmeros aperfeiçoamentos nas técnicas e sistemas de crescimento, os modernos dispositivos da microeletrônica de integração em larga escala, LSI (*Large Scale Integration*), requerem um controle muito mais acurado de composição, dopagem, espessura, uniformidade, abruptícidade de interfaces, etc., do que permite a natureza intrínseca do processo LPE.

2.2 - Epitaxia por Feixe Molecular

Como alternativas ao método LPE passaram a ser desenvolvidos, cada vez mais enfaticamente durante os dois últimos decênios, diversos métodos epitaxiais, os quais podem ser classificados

de acordo com o regime de fluência na injeção dos reagentes. Podemos considerar, com efeito, que os principais métodos constituem uma sequência em que cada elemento difere por pelo menos um aspecto importante dos seus vizinhos mais próximos, sendo assim estreitamente relacionado com estes. Os regimes de pressão de operação delimitam muito bem esses métodos, definindo duas categorias: uma de *escoamento molecular*, tipificada originariamente pela Epitaxia por Feixe Molecular, e outra de *escoamento viscoso*, próprio da Epitaxia por Fase Vapor.

O desenvolvimento da Epitaxia por Feixe Molecular, MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), que utiliza materiais elementais *condensados* -sólidos ou líquidos- como fontes, (*Elemental Source MBE, ESMBE*), inaugurou a classe de métodos correspondente ao regime de escoamento molecular[19-29]. Basicamente, é uma técnica de evaporação em vácuo, uma das mais antigas e mais largamente empregadas na deposição de filmes sólidos, mediante a qual uma ampla diversidade de materiais-fonte pode ser convenientemente vaporizada por aquecimento, conduzida a expandir no espaço evacuado e recondensar sobre o substrato aquecido a uma temperatura conveniente. As espécies gasosas no método MBE são termicamente geradas de correspondentes elementos condensados contidos em células de efusão do tipo Knudsen, sob condições de quase-equilíbrio, a fim de manter constantes as intensidades e composições dos feixes, predizíveis pela termodinâmica. Em seguida elas são colimadas em feixes atômicos ou moleculares, que podem ser interrompidos a qualquer instante por obturadores, a fim de excluir as correspondentes espécies do filme em deposição. As espécies gasosas que alcançam o substrato nele condensam realizando a epitaxia sob condições cineticamente controladas. Ou melhor, enquanto considerações termodinâmicas podem dar indícios sobre as condições de deposição, os eventos que ocorrem na superfície do substrato são inteiramente governados pela cinética: adsorção, migração e difusão superficiais, dissociação e incorporação (nucleação, crescimento, etc.).

Por exemplo, o crescimento de GaAs é cineticamente controlado pela adsorção do dímero As_2, enquanto a taxa de crescimento é determinada pelo fluxo de Ga impingente no substrato. A obtenção de tais informações requer experimentos que geralmente envolvem o uso de feixes incidentes modulados e a detecção da resposta correlata das espécies dessorvidas através de um espectrômetro de massa[24].

A evolução do princípio de evaporação em vácuo até os modernos e relativamente sofisticados equipamentos de MBE deu-se principalmente pelo progresso na tecnologia de ultra alto vácuo, pelos avanços no controle dos materiais precursores e em design, propiciando a incorporação de técnicas para análise *in situ* : análise de gases residuais, RGA (*Residual Gas Analysis*) utilizando espectrometria quadrupolar de massa, QMS (*Quadrupole Mass Spectrometry*); análise espectroscópica de elétrons Auger, AES (*Auger Electron Spectroscopy*); espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou ultravioleta, XPS, UPS (*X-ray or Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*); espectrometria de massa de íons secundários, SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*); difratometria eletrônica, RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*); etc.; bem como pelo aperfeiçoamento de técnicas e procedimentos de limpeza dos substratos. Como resultado, alcançou-se o alto grau de pureza, perfeição e controle demandados pelos filmes semicondutores. A Ilustração 2.2 mostra um diagrama esquemático de uma aparelhagem de crescimento MBE incorporando equipamentos acessórios.

Características singulares de MBE o tornam um método vantajoso em alguns aspectos no crescimento de filmes e estruturas de semicondutores. A temperatura de crescimento é relativamente baixa, o que minimiza quaisquer processos indesejáveis, termicamente ativados, tais como difusão na interface. A taxa de crescimento é relativamente baixa, tornando possível um preciso controle de espessura. As superfícies ou interfaces de crescimento são atomicamente suaves, de modo que filmes extremamente finos (espessura de 2

angströms no estado da arte) podem ser produzidos. Ademais, é notável a conveniência na introdução de várias espécies de vapor, simplesmente pela incorporação de células de materiais-fonte com obturadores próprios, o que facilita a fabricação de estruturas de perfis complexos em termos de composição e concentração de dopantes. MBE demonstrou-se exequível na produção de heteroestruturas de camadas ultrafinas de GaAs e $Ga_{1-x}Al_xAs$, com espessuras na escala das dimensões atômicas[25-28]. E qualquer material evaporável pode ser redepositado sobre o substrato selecionado; assim, MBE é capaz de crescer grande variedade de semicondutores, elementais do grupo IV e compostos III-V, II-VI e IV-VI, além de isolantes e filmes metálicos e supercondutores óxidos de alta temperatura crítica monocristalinos.

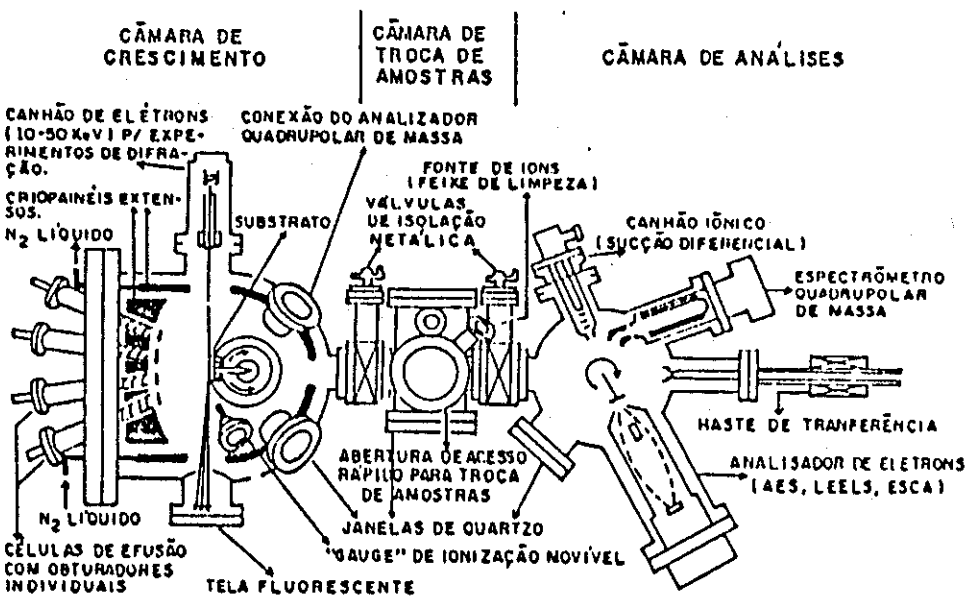


Ilustração 2.2 - Secção reta esquemática de um sistema tricameral de ultra alto vácuo projetado para crescimentos por MBE e análises *in situ*, incluindo técnicas de superfícies (Cf.Ref.22).

Enfim, operando num ambiente de ultra alto vácuo ($\leq 10^{-9}$ torr), é possível estudar estrutura e propriedades da superfície sob condições bem definidas e controladas[29-31]. Assim, o método MBE tem contribuído significativamente para a pesquisa básica e a geração de novas classes de dispositivos

eletrônicos e fotônicos de características inéditas, e.g., transistores de alta mobilidade eletrônica (HEMTs) e fotodetetores de poços quânticos múltiplos (MQWs). Algumas limitações, tais como o crescimento de compostos contendo o elemento fósforo (P) e a baixa produtividade (um *wafer* de área limitada por vez) vêm sendo enfrentadas com alguma perspectiva de superação.

Finalmente, delineiam-se como perspectivas concretas de aperfeiçoamento do método MBE o processamento *in situ*, incluindo *plasma etching*, metalização, passivação, implantação iônica, modificação sequencial da superfície (por feixe de íons, inclusive quimicamente assistido) e recrescimento; a elevação da produtividade via automatização das operações de crescimento; e a eliminação de materiais-fonte de alta toxicidade.

2.3 - MBE com Materiais-Fonte Gasosos

Métodos diretamente derivados do MBE original pela substituição das fontes sólidas por gases (*Gas Source MBE*, *GSMBE*) foram posteriormente desenvolvidos ainda mantendo o regime de escoamento molecular, não obstante a elevação da pressão de operação. Por exemplo, no crescimento de compostos III-V foram substituídas as fontes elementais do grupo V por seus *hidretos*, arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3), popularizados pela utilidade e adequação ao método de Epitaxia por Fase Vapor, elevando a pressão de operação para $\leq 10^{-6}$ torr. Nesse método, identificado por HSMBE (*Hydride Source MBE*), os hidretos são decompostos em dímeros do grupo V (As_2, P_2) e hidrogênio molecular, H_2, por uma célula de dissociação ou craqueador térmico (*thermal cracker*). Neste caso, nenhum obturador é necessário, pois o sistema de manuseio dos gases é projetado para ativar e desativar a efusão dos hidretos por válvulas pneumáticas inseridas nos dutos de injeção. Os feixes dos elementos do grupo III continuam sendo gerados pela vaporização dos metais líquidos quentes contidos nas células de efusão e sujeitos à ação de obturadores.

A substituição adicional das fontes elementais do grupo

III por suas alquilas metálicas - *compostos organometálicos* - por sua vez trazidas do método de Epitaxia por Fase Vapor de Organometálicos (Sec.2.5), originou o método conhecido pela sigla MOMBE (*Metalorganic MBE*), em que a pressão de operação se eleva ainda mais, para $\leq 10^{-5}$ torr, e no qual esses compostos são dissociados somente ao impingirem sobre a superfície aquecida do substrato. A Ilustração 2.3 revela esquematicamente as principais distinções existentes entre os métodos MBE. Tanto no caso do uso de hidretos, como no de organometálicos, as fontes dopantes podem ser mantidas elementais sólidas (ou líquidas), como em ESMBE, ou podem ser providas por gases, tais como silano (SiH_4) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Nesse último caso não há nenhuma necessidade de obturadores de feixes de efusão.

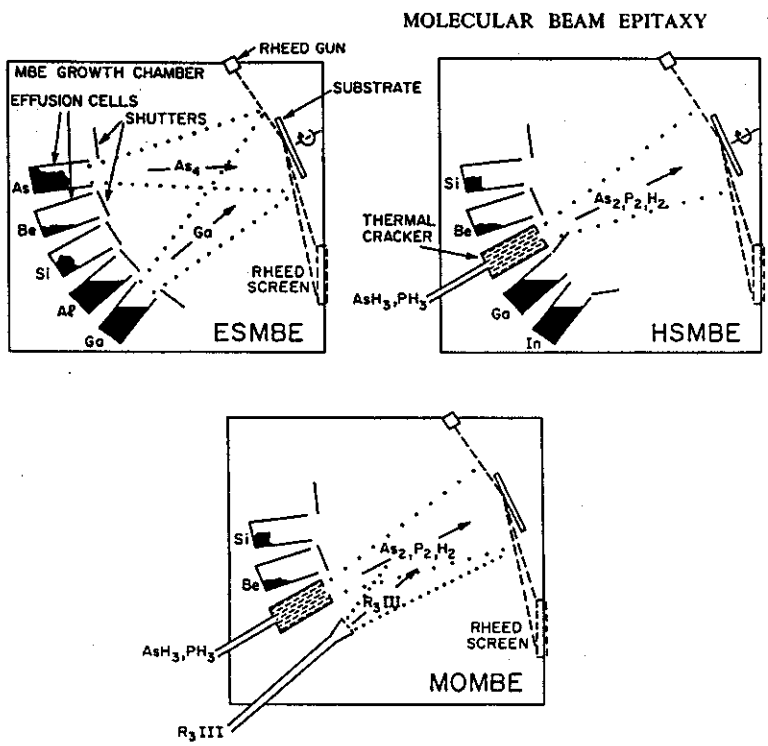


Ilustração 2.3 - Configurações das fontes na câmara de vácuo para ESMBE, HSMBE e MOMBE. RsIII designa uma alquila do grupo III, por exemplo, trimetilgálio (TMGa).(Cf.Ref.32).

2.4 - Epitaxia por Fase Vapor

A Deposição Química de Vapores, CVD (*Chemical Vapor*

Deposition) compreende ampla diversidade de processos de deposição, todos caracterizados pela ocorrência de reações químicas envolvendo os materiais-fonte e a superfície do substrato. A Epitaxia por Fase Vapor, VPE (*Vapor-Phase Epitaxy*) constitui uma classe especial desses processos, que se mostra altamente vantajosa do ponto de vista comercial, porque permite crescimento de compostos semicondutores em um ambiente de pressão atmosférica (ou pressão reduzida). Como vimos na Secção 2.2, pelo método MBE o processo de crescimento é levado a efeito em um ambiente de ultra alto vácuo. VPE apresenta baixo custo relativo e assegura alto grau de reprodutibilidade e elevada produtividade. Propicia boas uniformidades de espessura e composição e permite controle flexível da composição de ligas. O método VPE supera LPE em termos da morfologia de superfície e controle de defeitos porque somente a fase vapor contacta a superfície da camada em crescimento sobre o substrato aquecido.

Essencialmente, três métodos básicos têm sido concebidos para sintetizar semicondutores, especialmente compostos III-V, a partir da fase vapor. Dois desses métodos, esquematizados na Ilustração 2.4, de fato constituem o que se conhece como *VPE convencional*, sendo distinguidos tão somente pela natureza do vapor agente do transporte[33]. De comum em ambos há, principalmente, a utilização de um reator de duas zonas inserido em forno de multielementos, projetado para atingir a temperatura requerida em cada zona. O reator é geralmente construído de um tubo de quartzo com as devidas adaptações para permitir a injeção e exaustão de gases e para impedir a ocorrência de deposição antes da região do substrato. Há necessidade de um agente de transporte para os elementos do grupo III porque estes apresentam pressão de vapor muito baixa.

Um dos métodos envolve o uso de *haletos*, especialmente (tri)cloretos, que propiciam fontes de grau eletrônico. O gás portador usual dos haletos é o hidrogênio molecular, H_2. Na chamada *zona das fontes*, mantida a uma temperatura de 750-800°C, o haleto do elemento do grupo V (e.g., $AsCl_3$,

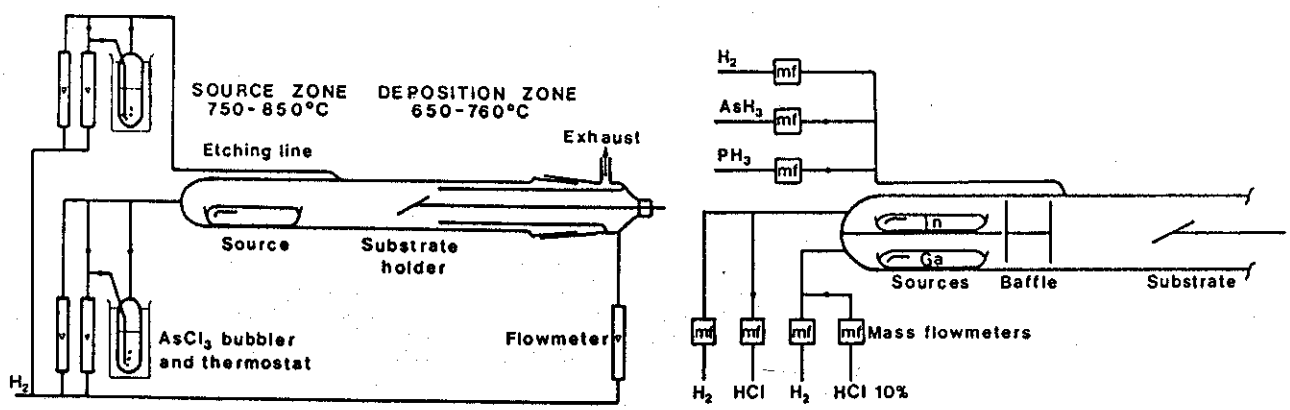
PCl_3) flui sobre In ou Ga elemental, ou sobre lâminas binárias contendo o elemento-fonte do grupo III, formando monoaletos metálicos gasosos e voláteis (GaCl, InCl, etc.) e servindo assim, também, como agente de transporte para esse elemento[34]:

$$\left\{ \begin{matrix} HX \\ \\ 1/2H_2 \end{matrix} \right\} + A^{III} \quad ===> \quad A^{III}X + \left\{ \begin{matrix} 1/2H_2 \\ \\ - \end{matrix} \right\} ; \; X = Cl,Br,I.$$

A reação de crescimento se dá na superfície do substrato, colocado na *zona de deposição*, a uma temperatura escolhida no trecho de 650-760°C:

$$1/2H_2 + A^{III}X + B^{V} \quad ===> \quad A^{III}B^{V} + HX$$

Sintetiza-se GaAs usando $AsCl_3$ e Ga em atmosfera de H_2[35]. Uma limitação do transporte por haletos reside na dificuldade de variar a razão V/III, entre os percentuais atômicos dos elementos-fonte. A Ilustração 2.4a esquematiza o sistema VPE por haletos.



(a) Principle of trichloride VPE system. (b) Principle of hydride VPE system.

Ilustração 2.4 - Esquema do aparato de crescimento pelo método *VPE convencional*, mostrando as duas possibilidades de transporte dos vapores: tricloreto(a) e hidreto (b).

O segundo método usa *hidretos*, especificamente do elemento do grupo V (e.g., arsina, AsH_3, fosfina, PH_3, etc.) em uma reação com haletos metálicos gasosos, formados pela

passagem de vapores de ácido cloridrico, HCl, sobre os elementos-fonte, para servirem, também neste método, como agente de transporte de elementos do grupo III[36]. O controle de composição e da razão V/III é enormemente facilitado neste método pela utilização dos modernos controladores de escoamento de massa inseridos nas linhas de injeção, não só dos gases agentes de transporte, H_2 e HCl, mas também nas dos hidretos. Todavia, a pureza das fontes, mesmo no estado da arte, não se equipara à dos haletos. A Ilustração 2.4b corresponde ao esquema do sistema VPE por hidretos. A conjunção de mecanismos típicos de CVD ocorrentes na superfície cristalograficamente orientada do substrato, aquecido a uma temperatura conveniente, resulta na epitaxia. Entretanto, sérios inconvenientes desses métodos de VPE convencional, associados ao uso dos compostos halogênicos, residem na sua inadequação para crescer camadas homogêneas e ligas contendo Al, especialmente $Ga_{1-x}Al_xAs$, devido grande diferença em temperatura de crescimento dos componentes binários separados, GaAs (750°C) e AlAs (1100°C).

2.5 - Epitaxia por Fase Vapor de Organometálicos

A evolução natural desses dois métodos implementadores de VPE convencional conduziu à concepção de um novo[37] método, que combina o uso de hidretos, como fonte e agente de transporte de elementos do grupo V, com *compostos organometálicos* (OMs), também conhecidos por alquilas metálicas, como fonte e agente de transporte de elementos do grupo III[38,39]. Por definição, a Epitaxia por Fase Vapor de Organometálicos, OMVPE (*Organometallic Vapor Phase Epitaxy*) requer que pelo menos um dos constituintes do semicondutor resultante, invariavelmente os elementos de baixa pressão de vapor do grupo III, seja transportado por um OM. Interesses pela segurança, todavia, têm resultado no desenvolvimento de OMs que substituam também os hidretos tóxicos. Mesmo assim, muito cuidado deve ser tomado no manuseio dos cilindros de OMs, pois constituem líquidos voláteis extremamente reativos, inflamáveis e, em sua maioria, pirofóricos. São acessíveis e disponíveis

catálogos que trazem ampla diversidade de propriedades físicas de OMs utilizados em OMVPE. Esses compostos são escolhidos pela relativa facilidade, inclusive em escala industrial, de serem sintetizados e purificados a um grau eletrônico (99.999% ou melhor). O uso de OMs dá flexibilidade ao processo, mas sob o risco de tornar o crescimento uma função complicada dos processos de transporte combinados com reações químicas na fase gasosa e na superfície do substrato. Reações representativas do crescimento de semicondutores compostos por este método são:

(i) OM mais hidreto:

$$(CH_3)_3Ga + AsH_3 \longrightarrow GaAs + 3CH_4$$

(ii) OM mais OM:

$$(CH_3)_3Ga + (CH_3)_3As \longrightarrow GaAs + 3C_2H_6$$

(iii) OM mais elemento:

$$(C_2H_5)_2Te + Hg \longrightarrow HgTe + C_4H_{10}$$

(iv) OM mais OM mais hidreto:

$$(1-x)[(CH_3)_3Ga] + x[(CH_3)_3Al] + AsH_3 \longrightarrow Ga_{1-x}Al_xAs + 3CH_4$$

ou ainda,

$$(1-x)[(CH_3)_3Ga]+x[(C_2H_5)_3Al]+AsH_3 \longrightarrow Ga_{1-x}Al_xAs+3CH_4+3C_2H_6$$

Este método reúne todas as vantagens dos métodos de VPE convencional do haleto e do hidreto e mais a capacidade de crescer sem problemas ligas ternárias e quaternárias contendo Al e Sb. Suas desvantagens incluem a possível formação de compostos de adição (aductos), especialmente no crescimento de compostos contendo In, a possibilidade de contaminação orgânica (carbono, C), o que depende, em certa medida, da natureza dos OMs precursores, e a ainda não alcançada reprodutibilidade dessas fontes.

Muito do trabalho pioneiro utilizando OMs foi publicado por H.M.Manasevit (Cf. Refs.40), que criou o termo *metalorgânico* e a sigla MOCVD (*Metalorganic CVD*) para enfatizar o processo de transporte de metais usando compostos orgânicos, e para salientar que seus resultados constituíam verdadeiras deposições químicas de vapores, mas não

necessariamente epitaxias, sobre os substratos isolantes utilizados. De fato, MOCVD *lato sensu* compreende deposição amorfa, policristalina ou epitaxial (dependendo das condições e parâmetros de operação) para formar filmes multiconstituídos (e.g., ligas multinárias) utilizando pelo menos uma das fontes de elementos constituintes selecionada entre diversos OMs. Hoje em dia constata-se na literatura uso tão disseminado da sigla MOCVD quanto da mais representativa OMVPE, ambas aplicadas *stricto sensu* ao mesmo método epitaxial, o que adotaremos.

Todos os processos OMVPE partilham algumas características comuns. Assim, as reações são irreversíveis, sem evidenciar autodopagem durante a epitaxia. Daí poder-se mudar subitamente dopagem e/ou composição dos filmes monocristalinos, definindo interfaces ao nível de poucas monocamadas de crescimento (transições abruptas). Ademais, todas as reações ocorrem a temperaturas bem abaixo das correspondentes em VPE convencional, minimizando a interdifusão entre camadas. Finalmente, usando OMs apropriados, as temperaturas de crescimento de compostos binários podem equiparar-se, propiciando o crescimento de ligas ternárias como $Ga_{1-x}Al_xAs$ sem complicações[41]. Haja vista um marco no desenvolvimento deste método, que muito contribuiu à sua rápida aceitação, a fabricação de um dos mais importantes componentes optoeletrônicos, o *laser* de heteroestrutura dupla GaAs/GaAlAs[42]. Uma grande quantidade de compostos semicondutores III-V, II-VI, etc., e suas ligas ternárias e quaternárias, tem sido crescida por este método (Cf.Refs.40).

Progressos recentes em MOCVD têm demonstrado sua versatilidade abrangendo uma ampla diversidade de materiais, que incluem adicionalmente compostos $I\text{-}III\text{-}VI_2$[43] e filmes supercondutores óxidos de alta temperatura crítica[44]. Em particular, para compostos III-V e suas ligas correlatas já é possível crescer camadas de alta qualidade-dispositivo, comparáveis às que são produzidas por MBE em termos de qualidade da superfície, pureza, controlabilidade de

espessura e composição, e abrupticidade da heterointerface. Recentemente tem sido demonstrada a viabilidade de sistemas para produção em massa, capazes de crescer simultaneamente vários *wafers*, cada de 2" ou 3" (1"=2.54cm) em diâmetro, com alta uniformidade (de 1-2%) na espessura e concentração de portadores, inclusive entre *wafers* de um crescimento comparados aos de outro[45]. A formação de poços quânticos e superredes por MOCVD compete no estado da arte com correspondentes resultados obtidos por métodos MBE. As potencialidades de MOCVD têm propiciado desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, tais como transistores a efeito de campo (FETs) e de alta mobilidade eletrônica (HEMTs), *lasers* e fotodetetores[45]. Diminuindo as taxas de escoamento dos OMs é possível crescer filmes ultrafinos por MOCVD, o que tem sido extensivamente demonstrado na literatura, tanto a pressão atmosférica quanto a pressão reduzida. Espessuras e transições interfaciais ao nível de monocamada são plenamente exeqüíveis[46-51], bem como material de alta pureza[52]. Resultados recentes[53-58] são notavelmente enfáticos ao demonstrar a capacidade de MOCVD de produção de dispositivos extremamente estáveis de heteroestruturas de confinamento quântico em uma dimensão - poços quânticos, superredes - o que habilita o método a trilhar caminhos da produção de fios quânticos e pontos/caixas quânticas, heteroestruturas de confinamento quântico em duas e três dimensões, respectivamente.

2.5.1 - Câmaras de Reação

Reatores para crescimento OMVPE são construídos completamente vedados, interconectados por meio de flanges aos dutos de aço inoxidável, através dos quais são injetados e exauridos os reagentes. A maior parte (95% a 99%) do fluxo total que atravessa a câmara de reação constitui-se de hidrogênio molecular, H_2, purificado a 99.9999% em célula quente de Pd, e comumente usado como gás portador e como diluente das espécies reagentes. Hidretos, tais como arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3), devem ser providos em forma gasosa, diluídos

por H_2 em concentrações especificadas ou puros. Os vapores dos OMs são comumente obtidos passando H_2 gasoso por um borbulhador provido pelo fabricante nos seus próprios cilindros,os quais devem ser mantidos, durante a epitaxia, a uma temperatura precisamente (+/-0.1°C) controlada. Todos os gases são injetados através de controladores de escoamento de massa com uma precisão na medida do fluxo (taxa de escoamento) de massa de +/- 1% do fundo de escala. OMs, hidretos e gás portador são todos postos a fluir simultaneamente através dos respectivos dutos que os conduzem ao reator. As pressões de vapor dos OMs durante o crescimento devem ser mantidas extremamente baixas, da ordem de 0.1 torr, a fim de evitar formações de protuberáncias ou aglomerados inomogéneos espúrios[59]. A pressão para os hidretos é cerca de 10-100 vezes este valor, de modo que a taxa de crescimento neste método é usualmente limitada pelas espécies organometálicas. O transporte de vapores precursores de organometálicos e hidretos é uma característica do método OMVPE que, junto à ocorrência de reações químicas, tanto ainda na fase gasosa de trânsito quanto já na interface de crescimento, constituem dois aspectos de extrema relevância à compreensão dos eventos que conduzem à epitaxia[60].

O reator típico para MOCVD consiste de um tubo de quartzo em cujo interior se aquece um susceptor de grafite, sobre o qual se posicionam os substratos. A fonte de calor é geralmente provida por uma bobina envoltória, indutora de radiação eletromagnética na gama de rádio-frequência, mas outras formas de aquecimento (e.g., resistivo) são também usadas. A temperatura do substrato é aproximada pela medida da temperatura obtida por meio de um termopar implantado no susceptor. O crescimento epitaxial efetivo do composto sólido desejado ocorre como um resultado do transporte de massa das espécies reagentes para a zona de deposição onde se acha o substrato, da subsequente pirólise (decomposição térmica) destas, seguida da recombinação das espécies atômicas ou moleculares, inclusive envolvendo processos de superfície tais como adsorção, migração e dessorção, e de fatores

cinéticos tais como taxas de decomposição dos OMs e hidretos. Nas temperaturas de crescimento típicas o fator limitante é o transporte de massa das espécies organometálicas, de sorte que, para a maioria dos compostos, o controle de temperatura do substrato não carece ser tão preciso quanto o controle da pressão de vapor dos reagentes. O processo pode ser bem controlado fixando as taxas de escoamento e, por conseguinte, as pressões parciais dos diversos reagentes. Os gases não utilizados e residuais das reações, após exauridos do reator, devem ser queimados ou reagidos antes de serem liberados ao ar ambiente, a fim de inibir sua ação poluente. Queimadores (e.g., resistivos) ou reatores de resíduos gasosos (scrubbers) e exaustores eficientes devem compor indispensavelmente o aparato de crescimento.

A pressão no reator pode ser usada como um parâmetro variável. O crescimento a baixa pressão, LPMOCVD (*Low Pressure MOCVD*) é interessante pois oferece vantagens significativas no crescimento de semicondutores compostos[61]. Com frequência, inclui-se recurso de bombeamento a fim de operar o sistema entre 1 e 0.1 atm, propiciando rápida remoção de reagentes e sendo desejável quando transições altamente abruptas são requeridas. Alguns sistemas OMVPE experimentais operam a pressões bem abaixo desse intervalo. Primeiro, pressões mais baixas dos gases reagentes, precursores dos elementos constituintes, inclusive dos dopantes, implicam em taxas de crescimento menores, sendo então possível abaixar as temperaturas de crescimento. Também, pressão mais baixa do gás portador do OM permite utilização mais eficiente deste, pela expansão da região, adjacente ao substrato, propicia à sua difusão até a interface de crescimento. Nesta região ocorre uma suave diminuição da velocidade da mistura fluida ao se ir de um valor representativo na região de fluência principal até zero no substrato[62]. Por isso ela é chamada de *zona estagnante*. Sua caracterização é conseguida mediante observação experimental utilizando traçadores de fumaça ou holografia por *laser* (Cf., e.g., Refs. 63 e 60). Ademais, para produzir

variações abruptas de dopagem é necessário minimizar dois efeitos indesejáveis: a difusão no estado sólido[64] e a *autodopagem*, que é a dopagem de uma epicamada em crescimento por impurezas voláteis que se originam em camadas precedentes ou no próprio substrato. Ambos efeitos podem ser reduzidos por abaixamento da temperatura de crescimento. Crescimento a baixa pressão tem a vantagem de propiciar material de boa qualidade a uma temperatura mais baixa do que é possível a pressão atmosférica. Como previsto, variações de dopagem resultaram também mais abruptas em camadas crescidas a baixa pressão e temperatura mais baixa[64]. Isso permite o aperfeiçoamento da abrupticidade composicional das heterointerfaces, por exemplo, propiciando a epitaxia de camadas pouco dopadas sobre substratos altamente dopados, conforme requerido em certos dispositivos. Além de aperfeiçoar a uniformidade de espessura e composição, o crescimento a baixa pressão atenua a segregação superficial de dopantes[65] e elimina, nos processos de epitaxia seletiva[66,67], a indesejável deposição policristalina que usualmente ocorre sobre áreas cobertas com máscaras de SiO_2, SiN_x ou outros filmes isolantes. Finalmente, a baixa pressão também serve para reduzir a incidência de decomposições parasitárias na fase gasosa. Entretanto, o importante efeito de incorporação de impurezas nas camadas crescidas, especialmente carbono (C) como receptor residual, é incrementado monotonicamente com a redução de pressão[68].

A realização[69] de OMVPE a baixa pressão requer que os vapores precursores sejam misturados ao escoamento principal do hidrogênio (e.g., 10 L/min) no duto de injeção do reator. Um escoamento pequeno (cerca de 100 cm^3/min),mas precisamente medido,de hidrogênio purificado é passado através de cada OM, em seus borbulhadores de aço inoxidável sob banhos térmicos de temperatura controlada para que não seja perturbada a condição de saturação da pressão de vapor dentro do borbulhador. A forma de vapor dos OMs é assegurada pela diluição do vapor saturado, emergente do borbulhador, por uma maior fluência do H_2 purificado (fluência de diluição),

evitando sua condensação nos dutos. No duto de injeção logo antes do reator deve haver uma válvula tipo agulha, que se ajusta para manter uma pressão constante (cerca de 1 atm) a montante, assim assegurando reprodutibilidade nas mensurações das taxas de escoamento. A jusante da válvula agulha, a baixa pressão do reator (e.g., 0.3 atm ou menos) é estabelecida pela sucção de uma bomba rotativa de grande capacidade. As pressões no painel de manuseio de gases e no reator são monitoradas independentemente por manômetros de aço inoxidável. Obviamente, o escoamento viscoso é tanto mais laminar (menos turbulento) quanto mais baixa a pressão.

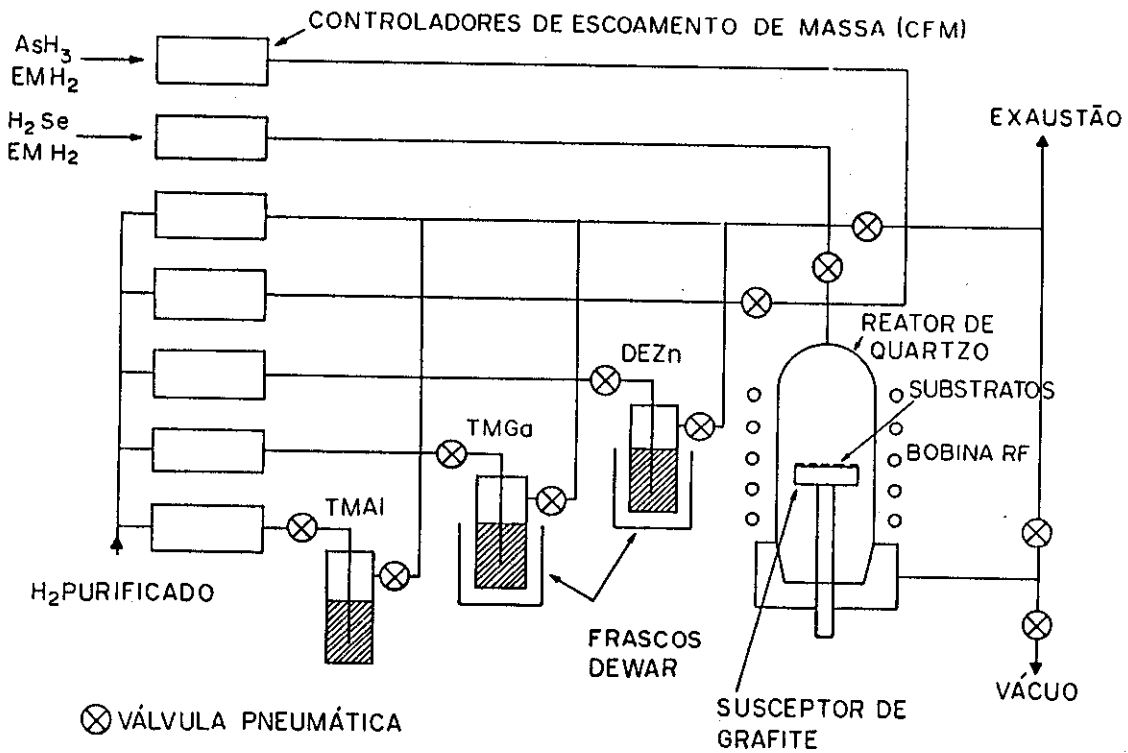


Ilustração 2.5 - Desenho esquemático de um sistema reator MOCVD de GaAlAs enfatizando o uso de controladores de escoamento de massa (CFM) e válvulas pneumáticas de controle remoto para manuseio automatizado dos gases.

O esquema da Ilustração 2.5 corresponde a um sistema de crescimento MOCVD incluindo reator, dutos de injeção, válvulas pneumáticas, controladores de escoamento de massa e

cilindros do gás portador, de hidretos e de OMs, dos constituintes majoritários e dopantes dos compostos semicondutores a serem crescidos.

Um reator horizontal típico, conveniente para pronto crescimento sobre um ou dois substratos, é mostrado no esquema da Ilustração 2.6a. Reatores verticais, capazes de crescer muitos substratos por vez, já são produzidos comercialmente. A Ilustração 2.6b mostra um reator deste tipo. Ambos são de uso disseminado. Em ambos os casos, um cuidadoso controle das condições de escoamento de fluidos - envolvendo ajuste do ângulo e da altura acima do susceptor, distâncias de entrada e condições de fluência de gás (especialmente a completa eliminação de "volumes mortos") - permite crescimento uniforme sobre o substrato.

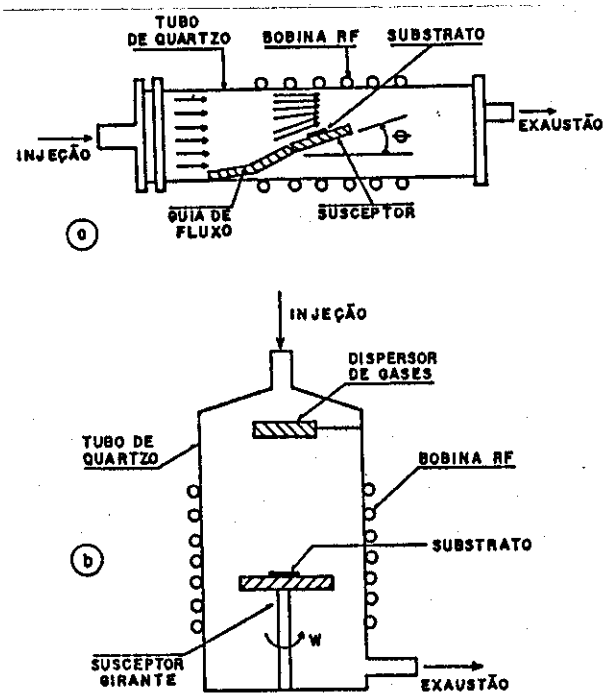


Ilustração 2.6 - Reatores horizontal (a) e vertical (b) para MOCVD convencional. A fonte de calor em ambos é uma bobina envoltória, indutora de rádio-frequência (rf).

A necessidade de um controle severo dos parâmetros de crescimento tem motivado extensiva modelagem matemática de reatores, desde que é irrealizável projetá-los na base de tentativa e erro. O objetivo dos modelos é correlacionar

medidas de performance (taxa de crescimento, uniformidade de espessura e composição e abrupticidade das interfaces) às condições de operação (pressões, temperaturas, concentrações de reagentes) e geometria do reator. Além das vantagens práticas, os modelos também propiciam *insights* ao âmago dos processos físico-químicos subjacentes. Consistem de equações diferenciais parciais não-lineares e acopladas, representando a conservação de momentum, energia, massa total e das espécies individuais. Uma equação de estado, no mínimo a lei do gás ideal, é necessária para relacionar temperatura, pressão e densidade. Por desempenhar um papel relevante no comportamento da fluência, os efeitos de expansão do gás causados pelo aquecimento devem ser incluídos, bem como as variações dos parâmetros físicos com a temperatura. Por fim, condições de contorno específicas à configuração do reator devem ser aplicadas às equações para especificar criticamente o comportamento de fluência e deposição. Empregam-se técnicas analíticas[70-72], sob a premissa de escoamento laminar, numéricas[73-75], para calcular os campos de velocidade, temperatura e concentração no volume do reator, e computacionais, incluindo efeitos de convecção natural, perturbadores das condições de escoamento laminar. Seu uso tem resultado em projetos avançados de reatores, que não só aperfeiçoam a qualidade das camadas, mas também contribuem muitas vezes para aumentar a compreensão da física de crescimento[76].

2.5.2 - Aspectos Fenomenológicos

MOCVD de semicondutores compostos III-V realiza-se em geral sob excesso de hidretos-fonte de elementos do grupo V, enquanto os OMs-fonte de elementos do grupo III servem como limitantes de taxa. Caso contrário, resultam filmes de morfologia indesejável. GaAs/GaAlAs são tipicamente crescidos em ambiente rico em As a fim de evitar evaporação de As_2 do substrato. Isto significa que a razão do fluxo (taxa de escoamento) de massa dos hidretos para o correspondente dos OMs, dita razão V/III, um importante parâmetro de

crescimento, deve ser necessariamente maior (às vezes muito maior) que a unidade. Nessas condições, a taxa de crescimento, R_g, (medida, por exemplo, em $\mu m/min$) resulta diretamente proporcional ao fluxo de massa (i.e., a pressão parcial) dos OMs-fonte e independente da orientação cristalográfica do substrato ou do fluxo de massa dos hidretos-fonte. Além disso, R_g é praticamente constante num amplo espectro de temperaturas (550-800°C), onde o transporte de massa do OM é o fator limitante do crescimento.

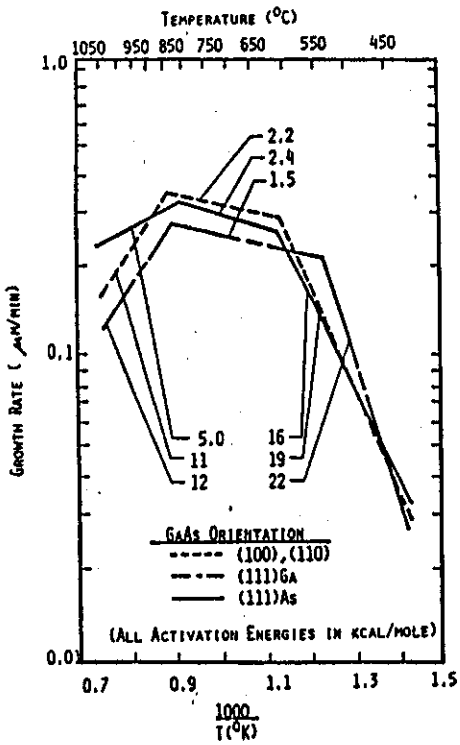


Ilustração 2.7 - Taxa de crescimento como uma função da temperatura em MOCVD de GaAs. Energias de ativação, E_A, em kcal/mol.(Cf.Ref.77).

Este efeito, observado para todo x (0≤x≤1) em $Ga_{1-x}Al_xAs$, indica predominância de controle do crescimento pela difusão das espécies Ga e Al sobre as reações resultantes da cinética superficial. As Ilustrações 2.7 e 2.8 mostram estes resultados para GaAs. A energia de ativação aparente varia com a orientação cristalográfica do substrato (1.5-2.4 kcal/mol), como esperado para o crescimento de um filme

controlado por difusão e limitado pelo transporte de massa. A linearidade de R_g com a pressão parcial do OM também é relativamente independente dos índices de Miller (h,k,l) dos planos na superfície do substrato.

A baixas temperaturas (≤ 550°C) o crescimento se realiza no regime controlado cineticamente, com uma energia de ativação variando de 16-22 kcal/mol, dependendo da orientação cristalográfica do substrato. Nestas temperaturas, a taxa de crescimento decresce sublinearmente com a pressão parcial do TMGa, é limitada pela taxa de liberação dos constituintes via pirólise e, também, depende do fluxo de massa da arsina. No extremo das altas temperaturas (≥ 850°C) a taxa de crescimento também decai, por efeito de diversos processos, inclusive reações prematuras na fase gasosa, causando nucleações espontâneas, e efeitos de dessorção na superfície do substrato resultantes da diminuição do coeficiente de aderência As/GaAs[79]. Por resultar geralmente em cristais de baixa qualidade, pouco se conhece sobre este regime.

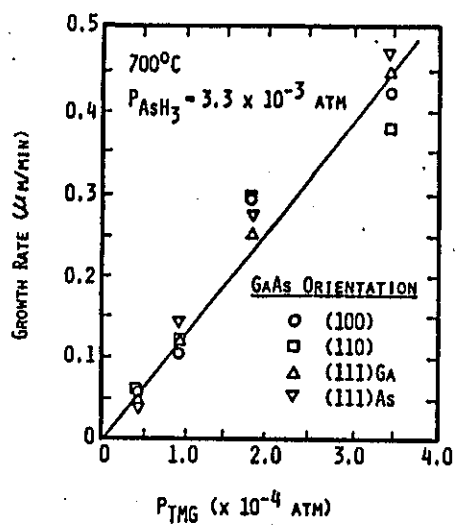


Ilustração 2.8 - Taxa de crescimento como uma função da pressão de vapor do TMGa em MOCVD de GaAs. $(\Delta R_g/R_g)_{max}$ ≈ 20%. (Cf.Ref.77).

A variação linear de R_g com a pressão parcial do OM é graduada por dois fatores que, juntos, compõem a área atravessada pela unidade de massa da corrente gasosa por

unidade de tempo ($cm^2/g.s$):

(i) a eficiência da reação, que depende da temperatura;

(ii) a constante geométrico-fluidodinâmica, característica da geometria e da velocidade total dos gases fluentes pelo reator.

Isto quer dizer que, sob condições de crescimento fixas, R_g é realmente linearmente dependente da pressão parcial do OM-fonte do elemento do grupo III. Portanto, a consecução de crescimento uniforme e o controle de R_g depende de conseguir uma taxa de escoamento de massa uniforme para o OM sobre o substrato, o qual deve ser inteiramente mantido no regime de temperatura em que a eficiência de R_g é máxima (unitária).

2.5.3 - Tendências e Perspectivas

Crescer materiais semicondutores a temperaturas reduzidas tem sido um objetivo cada vez mais intensivamente perseguido. Utilizando métodos de MBE, alguns sucessos têm sido alcançados, mas sofisticação e custos motivam a busca de soluções alternativas. A redução da temperatura minimiza efeitos de interdifusão, propiciando o crescimento de estruturas de multicamadas extremamente abruptas. Também, reduzindo as concentrações de vacâncias e interstícios, crescer a temperaturas mais baixas resulta em material de qualidade aperfeiçoada. As tentativas de utilização de OMVPE convencional no crescimento a temperaturas reduzidas resultam em taxas de crescimento proibitivas, extremamente baixas, devido a limitações cinéticas (Sec.2.5.2). Daí, o crescimento na presença de estímulos externos, tais como plasma e luz de *lasers* ou lâmpadas, passou a ser objeto de muitos trabalhos recentes.

No processo estimulado por plasma, designado PEMOCVD (*Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition*), elétrons de alta energia no plasma dissociam e ionizam os reagentes gasosos, formando íons e radicais quimicamente ativos. Isso pode ajudar a superar as limitações cinéticas do crescimento a baixa temperatura. Em MOCVD de GaAs, há um potencial para a quebra da ligação dos radicais metil, os

quais, sujeitos à poténcia do plasma, resulta em alta concentração de carbono incorporado ao filme. Ademais, devido ao bombardeio iônico e radiativo, podem ocorrer danos excessivos ao substrato. Para evitar estes problemas, somente o hidreto (AsH_3) é sujeito ao plasma e os radicais ativos assim formados são transportados à zona de deposição para intensificar a taxa de crescimento.

Muitos métodos distintos têm sido adotados para a geração do plasma necessário ao processo de PEMOCVD. Por exemplo, para crescer GaAs a baixa temperatura ($\leq 350^{\circ}C$) tem sido usada[79-80] uma descarga elétrica cc entre dois eletrodos (300-350 V) para confinar o plasma numa região exclusiva da arsina, a montante do orifício de efusão. Tem sido observado em estudos[81] de cinética de crescimento, usando técnicas similares, que abaixo de $450^{\circ}C$ o crescimento só é possível sob estímulo do plasma, e que, acima de $500^{\circ}C$, esse estímulo tem efeito negligenciável sobre a taxa de crescimento. Entretanto, é aí onde a presença do plasma altera drasticamente a cinética de incorporação de dopantes. Geralmente, camadas crescidas sem o plasma resultam de maciça dopagem ($>10^{17}$ cm^{-3}) tipo p devida ao carbono, enquanto o crescimento estimulado por plasma resulta numa redução da incorporação por 2-3 ordens de magnitude. Com efeito, esta característica pode ser usada para obter perfis de dopagem abruptos simplesmente ativando e desativando o plasma.

Plasmas também podem ser gerados por descarga[82] radiativa eletromagnética de microondas ou por acoplamento indutivo de rádio-frequência (rf), sem necessidade de contato entre eletrodos e reagentes. Diversos filmes epitaxiais têm sido crescidos seguindo estes procedimentos[83-85]. Em geral, o crescimento estimulado por plasma, embora efetivamente ocorra a temperaturas mais baixas, resulta em filmes de baixa qualidade comparados a camadas obtidas por OMVPE convencional.

Utilizando luz ultravioleta ou infravermelha de *lasers* ou lâmpadas também é possível conseguir crescimento estimulado. Muitas moléculas absorvem fortemente numa banda

espectral relativamente ampla na região do ultravioleta. Assim, muitas fontes têm sido usadas para dissociar fotoliticamente as moléculas. Entre elas, *lasers* excimer de ArF[86] (193 nm), *lasers* de íons de Ar[87] (514.4 nm), *lasers* Nd:YAG[88] (265 nm), e lâmpadas de Hg[89-90] (250 nm). A densidade de potência comumente usada é cerca de 1-2 W/cm^2.

MOCVD intensificado por *lasers* adequa-se melhor a deposições localizadas, sem mascaragens, ou seja, a gravação direta de padrões sobre o substrato. Estímulo por *laser* também pode ser usado para alterar significativamente a incorporação de impureza a temperaturas de crescimento mais altas (> 600°C). Esse aspecto tem sido usado para gerar perfis de dopagens abruptos ou laterais. Ligando e desligando rapidamente o *laser*, heteroestruturas com largura de interface ao nível de monocamada podem ser crescidas sem mudar a composição na fase gasosa[91,86,87]. Estas técnicas, se suficientemente desenvolvidas, podem ser usadas em esquemas de fabricação que dispensam o uso de máscaras para integrar dispositivos ópticos e eletrônicos num único *chip*.

Interessantes variações nos processos de deposição MOCVD e MBE têm levado ao desenvolvimento de métodos epitaxiais de características próprias que vêm se firmando como alternativas relevantes, especialmente no crescimento de compostos III-V. Assim, buscando combinar a potencialidade de MBE para crescer a baixa temperatura com o sistema de manuseio das fontes gasosas de MOCVD, foi concebido[139] por L. M. Fraas um método para crescimento epitaxial de multicamadas de semicondutores compostos III-V, que consiste basicamente na realização de deposição química de vapores de organometálicos e hidretos sobre um substrato em um ambiente de vácuo moderado. O método tornou-se conhecido por Epitaxia Química em Vácuo (VCE), para realçar sua distinção em relação ao método convencional de MOCVD a baixa pressão (LPMOCVD). Enquanto este é tipicamente um método da classe de escoamento viscoso, ainda que laminar, pois opera a pressões (1 ou 0.1 atm) e velocidades de fluência do gás bastante altas, VCE opera em escoamento molecular quase livre sob pressão cerca

de 1 mtorr e com uma câmara de reação de paredes quentes contida no interior da câmara de vácuo principal, aumentando notavelmente a eficiência de utilização dos materiais precursores. É justamente a implantação e desenvolvimento de um sistema VCE o objetivo desta tese, a ser descrito a partir do Cap.5.

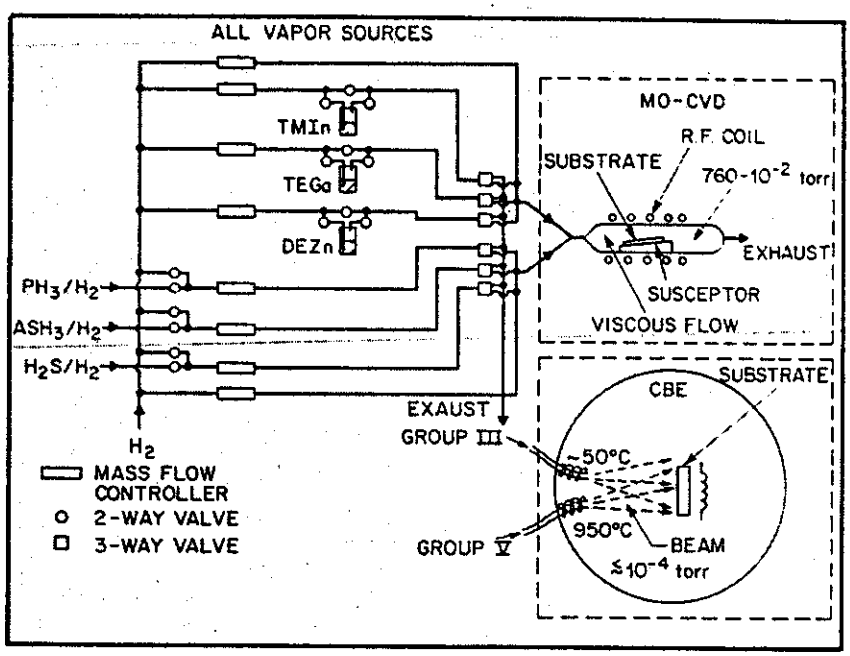


Ilustração 2.9 - Diagrama esquemático de um sistema MOCVD consistindo de uma rede de distribuição de gases e uma câmara de reação. Como mostrado na inserção, pode-se trocá-lo por uma câmara de crescimento CBE. Notar bem a separação das linhas de injeção entre os feixes do grupo III e do grupo V.

Finalmente, um método recente dentre os derivados de MOCVD e MBE é denominado Epitaxia por Feixe Químico, CBE (*Chemical Beam Epitaxy*). Desenvolvido por W. T. Tsang[92,95], busca essencialmente combinar a natureza de feixe própria de MBE com o uso e controle das fontes todas gasosas como em MOCVD. Na prática, CBE tem se revelado como um método altamente adequado para o crescimento de filmes semicondutores compostos III-V[96-98]. A Ilustração 2.9 traz um diagrama esquemático de um sistema MOCVD com suas fontes todas gasosas e a rede de controle e fornecimento de vapores ao reator, também mostrado. A possível troca do reator pela câmara de crescimento CBE indica a base de operação deste método, onde é realçada a separação dos injetores de gás para

os feixes das fontes do grupo III e do grupo V.

As características do método CBE que lhe têm dado status de assunto específico para Conferência Internacional[99], como MBE e OMVPE, são alta taxa de crescimento, uniformidade superficial de boa qualidade e fácil controle composicional de ligas multinárias, as quais são preferíveis na fabricação de *wafers* para *lasers*.

Não devemos deixar de mencionar um interessante aspecto evolutivo dos métodos epitaxiais, que é o desenvolvimento de um modo especial de implementá-los, aplicável tanto aos métodos do tipo MBE quanto aos do tipo CVD. Trata-se da Epitaxia por Camada Atômica, ALE (*Atomic Layer Epitaxy*), patenteada por T. Suntola & Antson em meados dos anos 1970[100-101]. A idéia básica por trás de ALE é garantir um crescimento controlado na superfície do substrato em vez de nas fontes, como é feito nas técnicas convencionais. Em ALE se coloca a questão do crescimento de material ao invés da questão da transferência de material.

ALE é baseada em reações químicas na superfície sólida de um substrato, para o qual os reagentes são transportados alternadamente como pulsos de átomos ou moléculas neutras, sejam como feixes modulados em alto vácuo ou como correntes chaveadas de vapor, possivelmente levadas por um gás portador inerte. O pulso incidente reage direta e quimicamente apenas com a camada atômica mais externa do substrato. Portanto, o filme cresce passo a passo - uma única monocamada por pulso - desde que pelo menos uma cobertura de monocamada completa de um elemento constituinte, ou de um composto químico que o contenha, seja formada antes do próximo pulso ser permitido reagir com a superfície.É dado que qualquer excesso de átomos ou moléculas impingentes sobre o filme não adere se a temperatura do substrato for propriamente escolhida, e portanto se obtém precisamente cobertura de uma monocamada em cada ciclo.A formação de *uma camada por ciclo* é a característica específica que distingue o modo ALE de outros modos de deposição da fase vapor; estes todos dão uma taxa de crescimento, enquanto ALE dá um crescimento por ciclo.

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇAO

A necessidade de optimizar e reproduzir a qualidade das amostras crescidas por qualquer método epitaxial impõe a utilização de diversos métodos de caracterização, os quais podem ser classificados em dois grupos conforme seu uso ocorra *ex situ* ou *in situ*.

3.1 - Caracterização *In Situ*

Os métodos de caracterização *in situ* acham-se mais evoluídos e difundidos nos sistemas MBE e correlatos, devido à adequação ao ambiente de ultra alto vácuo, propício ao estudo e controle do processo de crescimento de diversas maneiras. Em particular, a Difração de Elétrons de Alta Energia por Reflexão, RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), uma técnica de análise de superfície utilizável mesmo durante o crescimento, permite não apenas mensurações diretas da estrutura da superfície do substrato e da camada epitaxial crescida, mas também a observação da dinâmica de crescimento. A geometria de espalhamento frontal de RHEED torna-se muito apropriada para MBE e métodos correlatos pela possibilidade de incidência rasante (vide Ilustração 2.2) do feixe de elétrons, enquanto os feixes moleculares impingem quase perpendicularmente sobre o substrato.

Duas outras facilidades de diagnóstico sensíveis à superfície que podem ser incorporadas aos sistemas MBE como técnicas de análise *in situ* e utilizáveis durante o crescimento são a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Radiação Ultravioleta, UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) e a eLiPSometria (que denotaremos LPS). Em ambas, nem o feixe de sondagem (feixe incidente), nem os elementos da aparelhagem usada, perturbam o escoamento de feixes moleculares na câmara de deposição. Em ambas, também, a luz é direcionada sob ângulos rasantes com o substrato, interceptando pois os feixes moleculares quase perpendicularmente, por conseguinte sem perturbar o processo de crescimento, mas fornecendo informação útil acerca dele.

Nas modernas multicâmaras de sistemas MBE e correlatos outras técnicas de análise *in situ* da superfície da camada já crescida (caracterização pós-crescimento) são também frequentemente incorporadas (vide Ilustração 2.2). As mais usadas são:

(i)Espectroscopia de Elétrons Auger, AES (Auger Electron Spectroscopy), para determinação da composição química da superfície do substrato ou da epicamada crescida, e para determinação da composição química interna das estruturas crescidas no caso de um procedimento de perfilação em profundidade. Esta técnica pode ser usada nos sistemas MBE num modo mais simples de análise pontual ou num modo mais sofisticado de Microscopia Auger de Varredura, SAM (Scanning Auger Microscopy).

(ii)Espectrometria de Massa de Íons Secundários, SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), para determinação da composição química das camadas mais externas da estrutura crescida. As principais vantagens de SIMS comparada com AES são alta sensibilidade absoluta para muitos elementos e alta resolução nas medidas de massa. SIMS, assim como AES, serve também para caracterização *ex situ* pós-epitaxia.

(iii)Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) e Espectroscopia Resolvida em Ângulo de Fotoelétrons Excitados por Radiação Ultravioleta, ARUPS (Angle-Resolved UPS), principalmente para estudar a estrutura eletrônica da superfície da epicamada, ou a distribuição das bandas de energia nas heterointerfaces.

(iv)Microscopia Eletrônica de Varredura, SEM (Scanning Electron Microscopy), para mostrar a estrutura morfológica da superfície da camada (ou do substrato).

A Ref.102 fornece um panorama geral das técnicas de caracterização *in situ* incorporáveis aos sistemas MBE e correlatos, enfatizando especialmente fundamentos e utilização de RHEED e Elipsometria.

A utilização de métodos de caracterização *in situ* em sistemas MOCVD busca colossalmente abranger não apenas a análise das propriedades físicas das camadas e estruturas

crescidas, mas também a optimização de parâmetros de design dos reatores, bem como o estudo da cinética e mecanismos das reações químicas envolvidas. Neste último caso, são utilizadas, para o estudo dos fenômenos de transporte, desde a Modelagem Matemática até a Holografia por Laser (Sec.2.5.1), incluindo também Velocimetria Doppler por *Laser*[103] e Espectroscopia Raman[104]; e para pesquisar a cinética e os mecanismos químicos de dissociação e incorporação de precursores, bem como as propriedades das camadas e suas interfaces, têm sido utilizadas mensurações de Elipsometria[105,106], Absorção de Radiação Ultravioleta (UV Absorption)[107], Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (CARS)[108,109] e, recentemente, Espectroscopia de Reflectância Fotoelasticamente Modulada[110,111] ou simplesmente Anisotropia de Reflectância (RA)[112].

3.2 - Caracterização *Ex Situ*

O ato contínuo a qualquer processo de crescimento consiste na aplicação de métodos de caracterização para detectar parâmetros físicos cuja quantificação é estreitamente relacionada à qualidade das amostras crescidas. O aperfeiçoameto dessa qualidade é conseguido pela optimização desses parâmetros. Essas quantidades físicas são selecionadas fundamentalmente em base de sua relação com a perfeição e pureza cristalina de epicamadas individuais, a distribuição de defeitos e perfis de dopagem no interior das camadas, os parâmetros estruturais e as propriedades elétricas das interfaces e as barreiras de potenciais entre as camadas. Assim tais quantidades correspondem a propriedades dos materiais tais como concentração e mobilidade de portadores, compensação, distribuição de níveis energéticos de impurezas, comprimento de difusão e tempo de vida de portadores. Obviamente, há interesse especial pelos métodos de caracterização não-destrutivos, particularmente adequados a camadas muito finas (espessuras $t < 1$ μm). A seguir, reproduzimos (Cf.Ref.102) na Tabela 3.1 abaixo, um guia à variedade de técnicas experimentais disponíveis à

caracterização *ex situ*, listando a propriedade material sob investigação.

Tabela 3.1 - Aspectos caracterizáveis e possíveis técnicas.

Propriedades materiais		Métodos
Estruturais	Morfologia da Superfície	SEM RHEED TEM
	Qualidade Cristalina	XRD TEM RBS
	Densidade de Deslocações	TEM PL EPD
	Inabrupticidade (Roughness) de Interfaces	TEM PL EPD
	Espessura de Camada (PQs)	IRS PL LPS
	Propriedades Mecânicas	XRD PL RBS
	Composição de Camada	EPM LPS XRD AES SIMS
	Abrupticidade de Interfaces	IxV CxV TEM PL
Elétricas	Densidade e Mobilidade de Portadores	HEM CxV
	Distribuição de Defeitos Profundos	DLTS
	Descontinuidade Interfacial de Bandas	EBIC UPS IxV XPS PL
	Grau de Compensação	HEM PL
	Gás de Elétrons Bidimensional	HEM PL
Ópticas	Transições Radiativas	PL
	Hiato de Banda(*Bandgap*)&Composição	Absorção PL
	Índice de Refração Complexo	LPS

3.3 - Principais Métodos de Caracterização Utilizados

No presente trabalho foram utilizados sistematicamente diversos métodos de caracterização para monitorar a qualidade das amostras crescidas no sistema VCE. Como método de caracterização *in situ* podemos considerar a utilização sistemática de um Espectrômetro Quadrupolar de Massa (QMS) incorporado à câmara principal, cuja função mais frequente é a monitoração qualitativa e dos gases residuais nessa câmara antes e depois das operações de crescimento.

3.3.1 - Fotoluminescência

Como caracterização *ex situ* pós-epitaxia, um dos métodos não-destrutivos mais sensíveis para análise de propriedades semicondutoras tanto intrínsecas quanto extrínsecas é a Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)[118], utilizada em um número apreciável de amostras crescidas no sistema VCE. A

irradiação de um semicondutor por uma fonte de excitação óptica de energia maior que a largura da banda proibida ou hiato de banda (*bandgap*) E_g do material resulta na criação de pares elétron-lacuna. Estes pares eventualmente se recombinam via um entre diversos processos possíveis de recombinação radiativa. PL envolve o estudo da luminescência opticamente estimulada emitida radiativamente de uma amostra. Com efeito, este método serve para caracterizar não somente propriedades ópticas de semicondutores, mas também algumas propriedades elétricas e estruturais (Cf.Tabela 3.1)[114-117] desses e de outros materiais. PL é particularmente conveniente para caracterização dos centros responsáveis pelas espécies doadoras e receptoras rasas, as quais controlam as propriedades elétricas das camadas, bem como da luminescência de energia próxima a E_g. Pode também ser aplicada a certos níveis profundos, desde que a troca de portador com estes centros não envolva tanta relaxação da rede que as transições associadas tornem-se não-radiativas. Na maioria dos casos, mensurações a baixas temperaturas (abaixo de 77°K) são necessárias à obtenção da informação espectrométrica mais completa possível, a qual é frequentemente necessária para caracterizar um dado tipo de transição e para discriminar entre espécies dentro de uma dada classe. PL tem a vantagem da capacidade de poder discriminar entre espécies envolvidas em recombinações e poder fornecer informação simultânea sobre muitos tipos de centros de recombinação. Contudo, comparada a técnicas elementares de caracterização elétrica, é menos adequada à determinação de concentrações de impurezas, particularmente para as espécies eletricamente ativas.

A Ilustração 3.1 esquematiza os possíveis processos de recombinação radiativa em um semicondutor de banda proibida direta tal como GaAs (vide Cap.4). À temperatura ambiente o mecanismo primário é a recombinação banda a banda, e-h (ou CV): par elétron-lacuna gerado decai para o estado fundamental, ou seja, um elétron livre excitado na banda de condução se recombina com uma lacuna livre gerada na banda de valência, resultando em emissão de radiação. A baixas

temperaturas, entretanto, um par elétron-lacuna criado se individualiza ligando-se por atração coulombiana para formar um exciton, que pode mover-se livremente como uma quase-partícula através do material.

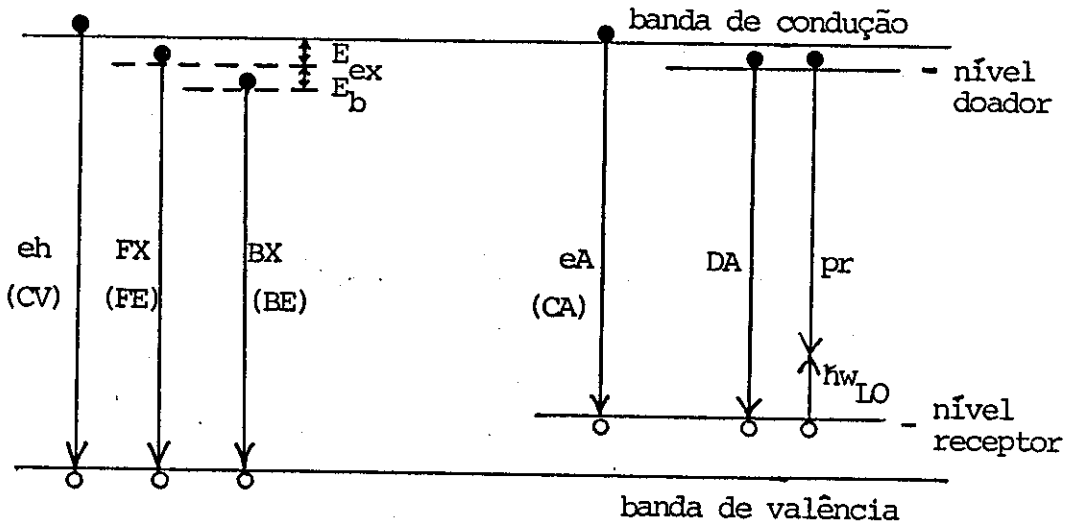


Ilustração 3.1 - Transições radiativas mais comuns observadas pela Espectroscopia de Fotoluminescência, PL.

Os valores de energia permitidos ao exciton podem ser determinados da equação de Schrödinger. Seu estado fundamental acha-se somente E_{ex} = 4.2 meV[116] (E_{ex} = energia de ligação do exciton) abaixo da banda de condução, pelo que se explica por que seu raio efetivo é relativamente grande (10.6 nm em GaAs, cf.Ref.115). Às temperaturas ordinárias as vibrações térmicas da rede destroem completamente a fraca ligação do exciton.

O par elétron-lacuna que compõe o exciton aniquila-se rapidamente no estado fundamental através de recombinação de exciton livre, FE (ou FX), emitindo luminescência de energia $E_g - E_{ex}$. Entretanto, a presença de defeitos e impurezas na rede cristalina incrementa a energia de ligação do exciton por uma quantidade E_b. A luminescência emitida de tais excitons ligados, BE (ou BX), será então $E_g - E_{ex} - E_b$.

Outros processos de recombinação luminescentes são o decaimento de um elétron livre da banda de condução para um nível receptor neutro, transições eA^{o} (ou CA), e o decaimento de um elétron de um nível doador para um receptor, transições $D^{o}A^{o}$ (ou DA). Uma análise dessas duas transições (CA e DA) pode fornecer informação valiosa concernente à identificação e concentrações relativas de impurezas receptoras rasas em uma amostra de GaAs. Isto é possível porque as energias de ligação E_A variam consideravelmente para os receptores comuns. Infelizmente, doadores rasos não podem ser assim identificados, pois suas energias de ligação E_D em GaAs são indistinguíveis em torno de tipicamente 5.9 meV[115]. As pequenas variações em E_D só podem ser observadas quando medidas por Fotocondutividade no Infravermelho Longínquo, FIRP (*Far-InfraRed Photoconductivity*)[119]. Em uma transição DA a energia do fóton emitido é ligeiramente maior que a diferença entre a banda proibida E_g e a soma das energias de ligação envolvidas, pois deve incluir a parcela correspondente à atração coulombiana entre elétron e lacuna ligados às impurezas[120]:

$$h\nu_{DA} = E_g - (E_D+E_A) + e^2/\varkappa r, \qquad (3.1)$$

onde $\varkappa$ é a constante dielétrica do semicondutor e r é a separação doador-receptor.

Picos subsidiários, chamados *réplicas de fônons* (*pr*), são medidos algumas vezes quando fônons, além de fótons, são emitidos na transição PL. Um grande pico de receptor raso pode exibir pico réplica de fônon longitudinal óptico (LO), a uma energia de 36 meV[118] menor que a do pico relacionado ao receptor.

Além das transições descritas na Ilustração 3.1, processos de recombinação envolvendo níveis profundos podem ocorrer com frequência. Tais níveis se originam de impurezas profundas, e.g., defeitos e O ou Cr em GaAs e Fe em InP.

Em sua forma mais simples PL requer uma fonte conveniente de excitação óptica, um espectrômetro e um

detector adequado à luz emitida. A Ilustração 3.2

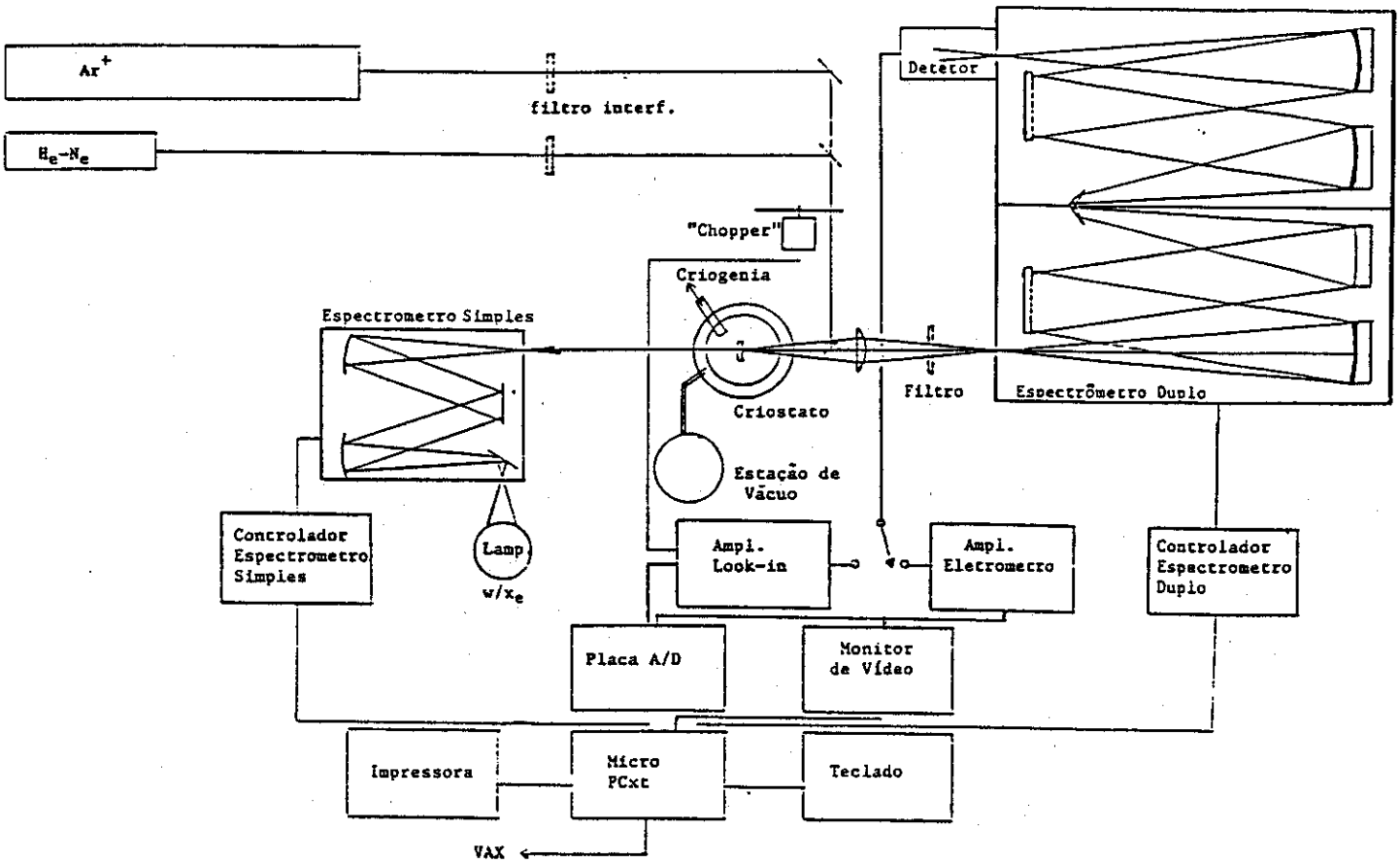


Ilustração 3.2 - Esquema da montagem experimental para mensurações automatizadas de PL.(Cf.Ref.121).

(Cf.Ref.121) mostra um desenho esquemático da aparelhagem instalada. na Unicamp e usada na tomada de espectros PL das amostras crescidas por VCE. As fontes de excitação são os *lasers* de íons de Ar^+ (514.5 nm) e de He-Ne (632.8 nm), embora este último disponha de mais baixa densidade de potência. O criostato é inserido a fim de prover as condições adequadas às mensurações a baixas temperaturas, e.g. 2°K, produzidas via bombeamento de hélio líquido (LHe), as quais são necessárias primeiro porque reduzem dramaticamente as larguras das linhas espectrais devidas a processos vibracionais e, mais importante, informação específica acerca

dos centros promotores de condutividade elétrica, as impurezas doadoras e receptoras, pode ser obtida somente quando os portadores - elétrons e lacunas - são congelados nesses centros. Uma vez que esses portadores são termicamente liberados, as impurezas ou defeitos de onde provém revelam sua presença somente às custas de alguma inibição (forçada) da correspondente mobilidade. As tensões mecânicas devem ser evitadas na fixação das amostras, pois elas alteram a estrutura de níveis de energia do semicondutor. O feixe do *laser* deve incidir a 45° com a superfície da amostra a fim de que seu feixe refletido siga o mesmo caminho óptico do sinal PL emitido, facilitando o alinhamento do sistema e a focalização desse sinal para ótima detecção. Filtro de frequência colocado à entrada do espectrômetro encarrega-se de transmitir exclusivamente o sinal PL para análise. O espectrômetro duplo tem resolução 0.1 meV adequada à monitoração de rotina de materiais à base de GaAs. Um tubo fotomultiplicador resfriado por LN_2 é usado para intensificar o sinal PL ($h\nu$ > 1.0 eV). A abrangência de comprimentos de onda interessante para GaAs (800.-860.nm) conduz à escolha de um tubo fotocatodo de GaAs como detector. O tubo de resposta S1 utilizado, embora de mais baixa eficiência, tem a vantagem de detectár níveis profundos, com picos PL até 1.1 μm. O sinal de saída do tubo é normalmente amplificado e processado por computador.

3.3.2 - Caracterização Elétrica

Cada dispositivo produzido a partir de camadas epitaxiais de semicondutores requer uma especificação exata da sua função, incluindo abrangência das quantidades físicas envolvidas na sua operação. Tal especificação é conseguida exclusivamente pela especificação individual de cada uma das camadas epitaxiais constitutivas, especialmente em termos de espessura, composição, concentração de impurezas e mobilidade dos portadores, informações básicas à avaliação e controle da pureza do semicondutor. Mensurações em função da temperatura T (especialmente a 77° e 300°K) da Resistividade Elétrica

$\rho(T)$ e do Coeficiente Hall $R_H(T)$ são extremamente comuns para extrair a concentração $n_o(T)$ ou $p_v(T)$ e a mobilidade $\mu(T)$ de portadores, enquanto a distribuição espacial das impurezas pode ser investigada, como descrito abaixo, pela Espectroscopia de Transiente de Níveis Profundos, DLTS (*Deep Level Transient Spectroscopy*).

Mobilidade e Densidade de Portadores.

Os dados simples de mensurações de efeito Hall, HEM (*Hall Effect Measurements*) podem fornecer excelente informação quantitativa concernente às impurezas eletricamente ativas em um semicondutor. Todavia, certos critérios simples mas importantes precisam ser satisfeitos a fim de que possam ser obtidos dados experimentais confiáveis. Procedimentos cruciais envolvem a geometria da amostra e a colocação dos contatos elétricos, escolha dos campos magnético e elétrico, efeitos de depleção de dopantes e uniformidade na concentração de portadores. Todas as técnicas experimentais pertinentes às HEM são resumidas na Ref.122 e detalhadas nas Refs.123 e 124.

O meio eficiente de realização das HEM é a utilização do método de van der Pauw, que fornece expressões analíticas simples para ρ e R_H em termos da espessura da camada, intensidade do campo magnético perpendicular a esta, e valores medidos de voltagens correspondentes a correntes elétricas impingidas a pares de contatos. Especificamente, para uma amostra retangular, forma aceitável apenas para rápida monitoração da qualidade do material e que deve ser substituída pela "folha de trevo" no caso de estudos fundamentais, os contatos devem ser os menores possíveis e colocados identificadamente sobre a superfície da camada próximo aos vértices, como mostrado no destaque, Ilustração 3.3. Definem-se então as "Resisténcias"

$$R_{MN,OP} = V_{PO}/I_{MN} = (V_P - V_O)/I_{MN} \qquad (3.2)$$

e similares cíclicos. A resistividade elétrica e o

coeficiente Hall são calculados a partir das expressões básicas de van der Pauw[125,126], ligeiramente modificadas para incluir correções nos valores medidos de voltagens, os quais podem apresentar desvios causados por flutuações composicionais (inomogeneidades) e efeitos de natureza termo-elétrica (e.g., efeito Seebeck) e geométrica (fixação assimétrica) dos contatos. Essas modificações consistem em considerar adicionalmente a contribuição, aos valores médios das quantidades físicas medidas, proveniente de parcelas que incorporam as mesmas correntes das expressões originais de van der Pauw, só que aplicadas no sentido oposto para cada par de contatos[127]. Temos assim para a resistividade:

$$\rho = (1/4)\Sigma_{(M,N,O,P)}\rho^{NO,PM}_{MN,OP} \qquad (3.3)$$

onde a soma se estende sobre as quatro parcelas similares cíclicas e

$$\rho^{NO,PM}_{MN,OP} = (\frac{\pi t f}{4 ln2})[\frac{|V_{PO}|}{I_{MN}} + \frac{|V_{PO}|}{I_{NM}} + \frac{|V_{MP}|}{I_{NO}} + \frac{|V_{MP}|}{I_{ON}}]. \qquad (3.4)$$

A obtenção do coeficiente Hall R_H pressupõe a utilização de contatos alternados para correntes e voltagens, bem como a ação adicional do campo magnético em uma direção oposta (-B) à original (B):

$$R_H = (R_H^{MO,NP} + R_H^{NP,OM})/2 \qquad (3.5)$$

onde

$$R_H^{MO,NP} = \frac{t}{B}[\frac{V_{NP}(B)-V_{NP}(-B)}{2I_{MO}} + \frac{V_{NP}(B)-V_{NP}(-B)}{2I_{OM}}] \qquad (3.6)$$

e expressão similar para $R_H^{NP,OM}$. De posse de ρ e R_H obtém-se n (ou p) e μ:

$$n = r_H/eR_H; \quad \mu = R_H/\rho. \qquad (3.7)$$

Nestas equações t é a espessura da camada (e.g., em μm) e B a intensidade do campo magnético aplicado perpendicular a esta. A constante r_H é conhecida como fator de espalhamento Hall e

é da ordem da unidade. O fator f é uma função exclusiva das razões do tipo $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$, responsáveis por correções de assimetria nas linhas de corrente, conforme sua representação gráfica na Ilustração 3.3, que corresponde à seguinte relação analítica:

$$e^{(\ln 2)/f} = 2\cosh\{[(\ln 2)/f][(R_{MN,OP}/R_{NO,PM})-1]/[(R_{MN,OP}/R_{NO,PM})+1]\}$$

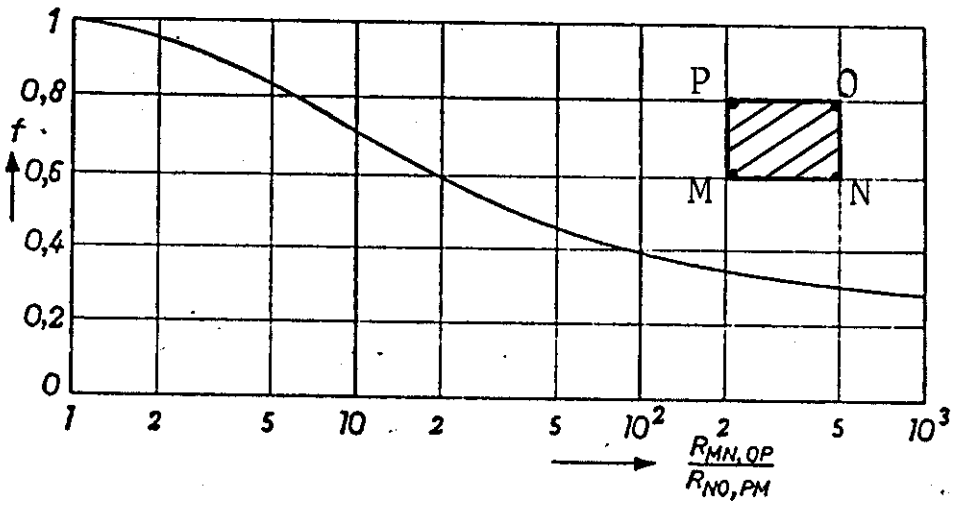


Ilustração 3.3 - Representação gráfica da relação existente entre a razão $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$ e a função f usada para determinar a resistividade ρ de uma camada epitaxial. No destaque, a disposição dos contatos sobre uma camada retangular.(Cf.Ref. 125,126).

Assim, para determinar ρ, primeiro calculamos a razão de "resisténcias", lemos no gráfico o valor correspondente de f e então achamos ρ da Eq.(3.3) acima. Ademais, o sinal obtido para R_H indica, para a direção apropriada do campo B, o tipo de condutividade do material:

$$R_H > 0: \text{ tipo } p$$
$$R_H < 0: \text{ tipo } n.$$

A preparação das amostras e as medidas de ρ e R_H em amostras crescidas no sistema VCE foram todas realizadas no Laboratório de Caracterização Elétrica do LPD.

Espectroscopia de Transiente de Níveis Profundos (DLTS).
A aplicação de uma voltagem reversa em um contato retificador metal-semicondutor cria uma região de carga espacial no semicondutor. A largura da camada de depleção, sendo uma função da voltagem reversa, dá origem a uma capacitácia dependente dessa voltagem. Transições eletrônicas entre defeitos localizados e a banda de condução alteram a densidade de carga espacial e podem ser detectados como uma variação na capacitância da amostra (e.g.,dispositivo).

DLTS utiliza o aprisionamento de portadores majoritários em uma região selecionada da camada de depleção, sendo a capacitância monitorada durante a reemissão térmica da carga aprisionada. Assim, a taxa de relaxação da capacitância depende fortemente da temperatura. A característica essencial deste método é a implementação de uma "janela de taxa" para monitoração de um dado tempo de relaxação como uma função da temperatura. Os elétrons aprisionados são termicamente emitidos a uma taxa característica, exponencialmente decadente.Portanto, também o transiente de capacitância decai exponencialmente e, à medida que a temperatura é elevada, a taxa de emissão de elétrons de cada nível de defeito cresce exponencialmente. Pela "janela de taxa" mede-se, para cada temperatura, o decaimento de capacitância nos instantes t_1 e t_2 após preenchimento dos níveis assegurado por pulso gerado externamente. A investigação da distribuição espacial das impurezas é possível através dos perfis da distribuição de níveis profundos, que podem ser determinados porque a janela de observação pode ser posicionada na camada de carga espacial variando a voltagem reversa (campo local constante na janela para larga abrangência de variação da voltagem reversa). Os fundamentos, implementação e aplicações desta técnica ao estudo de semicondutores acham-se descritos nas Refs.128-130. A caracterização por DLTS foi feita em algumas amostras crescidas no sistema VCE.

Polaron.

É um sistema perfilador eletroquímico da concentração (densidade) de portadores eletricamente ativos. Nele, o perfil dessa concentração é obtido em função da profundidade nas camadas crescidas e constituem um modo conveniente de aferição desse perfil. O sistema opera pondo a amostra em contato com uma área definida de eletrólito e aplicando uma pequena voltagem polarizante através da interface semicondutor/eletrólito. Como este contato é basicamente equivalente a um contato Schottky metálico, caracterizado por uma barreira de potencial Ψ, pode-se obter informações acerca da concentração de portadores majoritários analisando diretamente os dados de capacitância versus voltagem da região depletada. Pela escolha adequada do eletrólito, uma reação de dissolução eletroquímica do semicondutor pode ser induzida, pela qual a área A do material em contato com o eletrólito será gradualmente consumida, e em cujas etapas serão tomadas medidas sucessivas da capacitância C da interface em função da tensão polarizante aplicada V. Como estas quantidades se relacionam em uma expressão analítica envolvendo a concentração de portadores N, especificamente[191],

$$C^2 = [Ae\varepsilon_o\varepsilon_r/2(\Psi - V)]N,$$

a qual pode ser diferenciada e reescrita para fornecer N explicitamente,

$$N = (1/e\varepsilon_o\varepsilon_r A^2)C^3/(dC/dV),$$

então é possível construir um perfil da concentração de portadores em função da profundidade na camada. Outras equações básicas usadas no sistema são a do capacitor de placas paralelas, que no caso relaciona a capacitância com a profundidade de depleção w_d,

$$w_d = \varepsilon_o\varepsilon_r A/C,$$

e a lei de Faraday da eletrólise, usada para expressar a profundidade de dissolução (*etch depth*), ω_r:

$$\omega_r = (M/ZFAd)\int I dt.$$

Nessas equações, e é a carga eletrônica, $\varepsilon_o \varepsilon_r$ é a permissividade elétrica do semicondutor, I é a corrente efetiva, t o tempo, M, d, e Z, respectivamente o peso molecular, a densidade e a valência atômica do semicondutor, e F a constante de Faraday. O Polaron utilizado na caracterização das amostras crescidas no sistema VCE foi o do CPqD/Telebras.

3.3.3 - *SEM e EPM*

A Microscopia Eletrônica de Varredura, SEM (*Scanning Electron Microscopy*) e a Microanálise por Sonda Eletrônica, EPM (*Electron-Probe Microanalysis*) são duas técnicas de caracterização indispensáveis como apoio cotidiano a um laboratório de crescimento de cristais. Neste trabalho as duas técnicas, disponíveis no Laboratório de Microscopia Eletrônica do LPD, foram sistematicamente utilizadas. Fotomicrografias SEM das camadas perscrutadas são selecionadas na tela do osciloscópio do instrumento após serem formadas pela captação do sinal amplificado de elétrons secundários emitidos da superfície (50-500 nm) das amostras impingidas pelo feixe eletrônico. Elas são de grande importância para a avaliação da qualidade morfológica das camadas. Por sua vez, o microanalisador EPM incorporado no mesmo instrumento é basicamente um espectrômetro de emissão primária de raios x excitados por um feixe eletrônico de fino foco. É uma ferramenta de análise não-destrutiva, singular na determinação da composição das camadas[192]. Por exemplo, em muitas amostras de GaAlAs crescidas no sistema VCE foi determinada a concentração de Al em diversos pontos.

CAPÍTULO 4 SISTEMA MATERIAL

A atual era global da eletrônica é construída sobre uma fundação miniatura: circuitos microscópicos gravados sobre *chips* de silício (Si). Desde a invenção do transistor pesquisam-se incessantemente os mais diversos meios de aperfeiçoar os semicondutores. Por uma via buscam-se materiais que possam chavear (ligar/desligar) mais rapidamente e porventura realizar outras funções, tais como a detecção e geração de luz. Realmente, foi com esse intuito que Heinrich Welker dos Laboratórios Siemens formulou nos anos 1950 um novo material - pois não ocorre na natureza - o arseneto de gálio, GaAs. Ele também investigou semicondutores estreitamente correlatos, compostos de elementos nas colunas da tabela periódica adjacentes ao Si e Ge (constituintes dos primeiros transistores), dando partida ao desenvolvimento dos compostos III-V.

Por outra via, refinam-se as técnicas pelas quais os semicondutores são manufaturados. Esse trabalho requer que as características físicas e químicas desses materiais sejam especificadas e que processos e materiais auxiliares compatíveis sejam desenvolvidos para a fabricação de isoladores, condutores, conectores externos e outros componentes essenciais. Os semicondutores têm que ser cuidadosamente purificados, combinados em proporções precisas e constituídos em cristais perfeitos; ocasionais imperfeições introduzidas durante o processamento de fabricação de dispositivos e circuitos devem ser suavizadas sem comprometer as qualidades eletrônicas desejadas. Nenhuma dessas tarefas é fácil, mesmo hoje em dia; elas eram ainda mais difíceis nos primeiros anos, quando uma nova ciência de materiais tinha que ser desenvolvida a partir de estudos fundamentais em física, química, metalurgia e outros campos.

Ao mesmo tempo em que são pesquisados novos materiais e experimentados diversos meios de aperfeiçoar sua produção, buscam-se também desenvolver e aperfeiçoar os métodos de caracterização, a fim de se ter cada vez mais confiança na

matéria-prima a ser utilizada na fabricação de dispositivos. Os capítulos 2 e 3 ensaiam uma compreensão desses processos. A seguir, esclarecemos as razões pelas quais escolhemos o sistema arseneto de gálio/arseneto de gálio e alumínio (GaAs/GaAlAs) como material a ser inicialmente crescido pelo método VCE.

4.1 - Por Que GaAs?

A escolha do sistema GaAs/GaAlAs para ser crescido inaugurando as atividades de pesquisas no sistema VCE da Unicamp foi determinada por diversos fatores. Em primeiro lugar, obviamente, as próprias potencialidades dessas ligas (soluções sólidas) como constituintes de dispositivos ultrarrápidos operantes a potência reduzida. Segundo, a vantagem de apresentarem suas bandas proibidas diretas- *direct bandgaps* (Cf.Sec.4.4) associadas a eficientes transições radiativas importantes para a optoeletrônica. Terceiro, a possibilidade de manipulação relativamente fácil sobre os *bandgaps*, vislumbrante de uma verdadeira "engenharia", via utilização de métodos epitaxiais de multicamadas de ligas que conduzem à rica superabundância de novas estruturas de alta mobilidade e optoeletrônicas[199]. Era interessante testar a capacidade de crescer a liga GaAlAs pelo método VCE, uma vez que se tratava de iniciativa inédita, posto que não foi seguida essa direção de pesquisa nos laboratórios da Chevron, onde funcionavam os outros dois sistemas VCE existentes. Também por isso contamos com o apoio decisivo do Dr. Fraas. Finalmente, o sistema GaAs/GaAlAs integra os interesses de trabalho do Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD).

4.2 - GaAs: Performance Eletrônica

Em um semicondutor cristalino os elétrons movem-se através da disposição espacial dos átomos constituintes, os quais acham-se distribuídos ordenadamente em relação aos pontos da rede subjacente formando a estrutura cristalina do material. Cada material com sua estrutura cria um potencial cristalino

próprio, que atua sobre os elétrons de condução como se o movimento de cada um destes fosse governado de forma partilhada por todos os átomos e demais elétrons. A estrutura cristalina do Si é do tipo diamante, facilmente visualizada como sendo composta por duas redes de Bravais cúbicas de faces centradas (cfc) interpenetrantes, deslocadas uma da outra ao longo da diagonal da célula unitária por uma distância de um quarto desta diagonal. Cada ponto dessas duas redes cfc é um ponto da estrutura tipo diamante e, portanto, é ocupado por um átomo de Si. Num cristal de diamante os átomos são de carbono (C). A estrutura cristalina do GaAs é do tipo esfalerita, a mesma assumida pela blenda de zinco, ZnS, um semicondutor composto do grupo II-VI. Essa estrutura é facilmente assimilada, pois é constituída similarmente à estrutura tipo diamante, por idêntica interpenetração de duas redes cfc (mesma magnitude e direção do deslocamento).

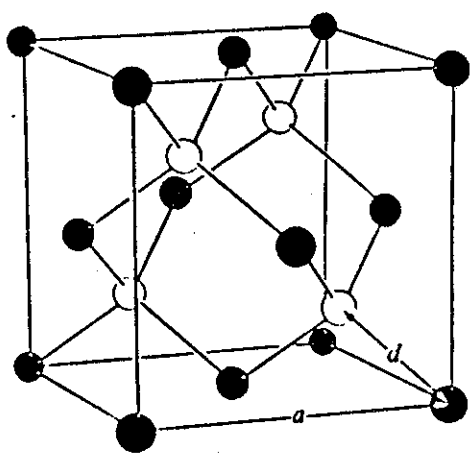


Ilustração 4.1 - A estrutura cristalina da esfalerita ou blenda de zinco (ZnS), assumida por todos os compostos III-V, alguns II-VI e pelo IV-IV SiC, é obtida da estrutura do diamante pela associação de átomos de uma espécie aos pontos de uma rede de Bravais cfc e da outra espécie aos pontos de outra rede idêntica deslocada desta por $\mathbf{d} = (a/4)(x+y+z)$.

A distinção fundamental reside no fato que se associa a cada uma dessas redes átomos de elementos distintos, resultando uma estrutura composta de uma rede cfc ocupada por átomos de gálio interpenetrada por outra ocupada por átomos de

arsênico. Na estrutura tipo esfalerita, portanto, cada átomo de uma espécie possui quatro vizinhos mais próximos da outra espécie equidistantes por um quarto da diagonal da célula unitária e dispostos simetricamente no espaço, ou seja, nos vértices de um virtual tetraedro regular centrado neste átomo. A Ilustração 4.1 mostra a célula unitária cúbica convencional da estrutura tipo esfalerita.

Uma das propriedades promissoras do GaAs é a grande facilidade com a qual os elétrons movem-se em seu interior: quando tudo mais é mantido igual, os dispositivos de GaAs são mais rápidos que os de Si a potência igual ou inferior. Por consumir menos potência, produzem menos calor residual a ser drenado do circuito. Esta qualidade é particularmente valiosa porque há um compromisso entre potência e rapidez de um semicondutor.

As notáveis distinções entre os efeitos produzidos pela estrutura cristalina do GaAs sobre os portadores de carga (elétrons e lacunas), em relação aos efeitos produzidos pela estrutura cristalina do Si, são primariamente devidas à distinção entre suas estruturas cristalinas. Evidentemente, estruturas distintas criam distintos potenciais cristalinos e, do ponto de vista da descrição quântica, resultam diferenças marcantes na estrutura das bandas de energia. Resulta que a estrutura cristalina formada pelos átomos de arsênico e gálio atrai elétrons móveis menos fortemente que a formada pelos átomos de Si. Considera-se, portanto, os elétrons como tendo uma menor "massa efetiva" no GaAs que no Si. Especificamente, no modelo semiclássico da dinâmica de elétrons em sólidos[194] um elétron na banda de condução, com vetor de onda **k** e energia variando conforme a função $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, tem uma velocidade média que não se anula, dada por

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \hbar^{-1}\partial\mathcal{E}(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k}, \qquad (4.1)$$

onde h ($=2\pi\hbar$) é a constante de Planck. A particular forma de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ reflete a interação do elétron na referida banda com todos os outros elétrons e núcleos positivamente carregados

no material circundante. Esta equação indica que, para uma direção especificada, a *inclinação* em um ponto da hipersuperfície energia-momentum corresponde à velocidade do elétron no nível representado pelo ponto: quanto mais "íngreme" a hipersuperfície, maior sua inclinação, logo, mais alta a velocidade. Assim, elétrons de condução em diferentes materiais podem ter o mesmo momentum cristalino $\hbar k$, mas diferentes velocidades. Diz-se que o elétron mais veloz tem uma menor massa efetiva.

De fato, a massa efetiva, formalmente relacionada com a *curvatura* da função $\mathcal{E}(k)$, é um fator essencial à determinação da dinâmica de portadores: a aceleração a no modelo semiclássico é obtida da equação

$$a = dv(k)/dt = (+/-)M^{-1}(k)\hbar dk/dt, \qquad (4.2)$$

onde $M^{-1}(k)$ é o "tensor de massas efetivas" inverso, cujos elementos são definidos por

$$[M^{-1}(k)]_{\mu\nu} = (+/-)\hbar^{-2}\partial^2\mathcal{E}(k)/\partial k_\mu \partial k_\nu = (+/-)\hbar^{-1}\partial v_\mu/\partial k_\nu, \qquad (4.3)$$

onde o sinal é - ou + conforme k esteja próximo a um máximo de banda (lacunas) ou um mínimo (elétrons) e $\mu,\nu = x,y,z$.

A Ilustração 4.2 (Cf.Ref.135) exibe uma região plana $k_z = 0$) dentro da zona de Brillouin do material (célula primitiva de Wigner- Seitz da rede recíproca à rede cfc, um octaedro truncado, com 8 faces hexagonais e 6 quadradas), em que a energia do elétron é representada graficamente para Si e GaAs em função do momentum cristalino $\hbar k$. Para cada material as *quatro* superfícies (tridimensionais !!!) de mais baixa energia correspondem a bandas completamente preenchidas, enquanto a *quinta* corresponde à banda parcialmente preenchida. A ocupação dos níveis por portadores móveis nessas bandas é majoritariamente devida a impurezas doadoras (que provêem elétrons na banda de condução) e receptoras (que provêem lacunas na banda de valência). O mecanismo de adicionar essas impurezas ao cristal é muito

mais efetivo que a excitação térmica para decrescer a resistividade do material.

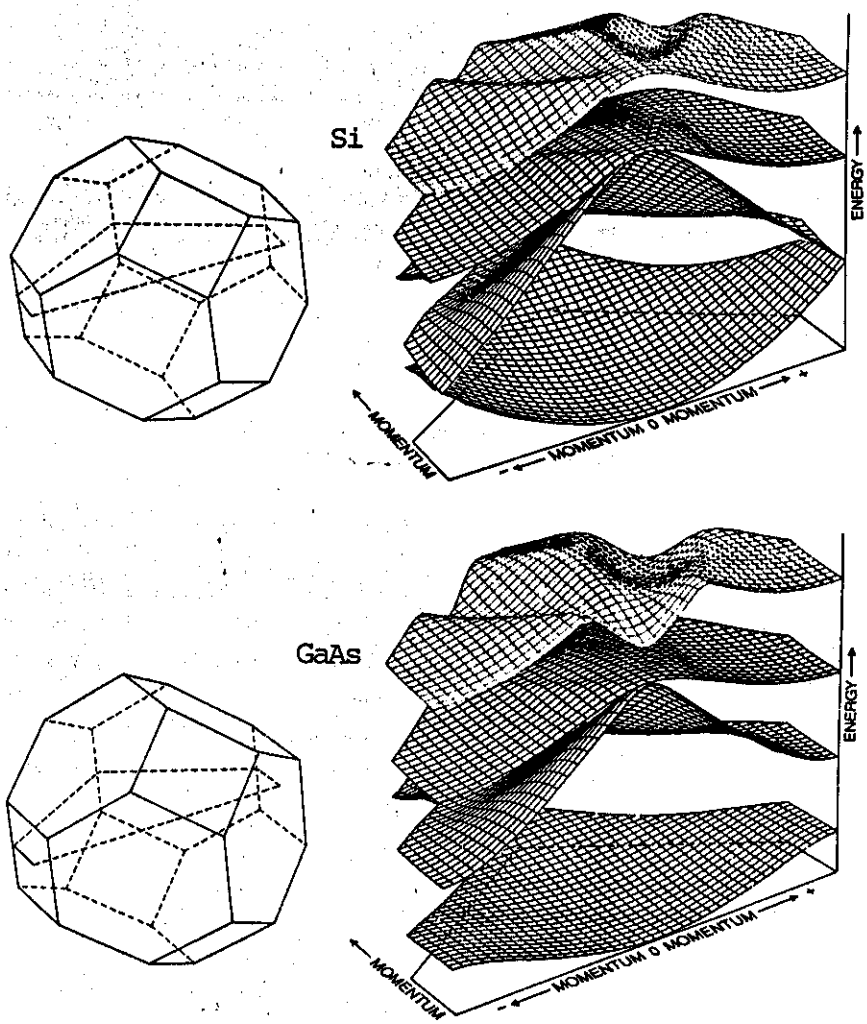


Ilustração 4.2 - A representação gráfica da energia do elétron como uma função do seu momentum cristalino ħk, variável apenas sobre uma região plana poligonal interna à zona de Brillouin do material,permite visualizar sua dinâmica em cristais de Si e GaAs.(Cf.Ref.135).

Constata-se que as quatro bandas completamente preenchidas de Si e GaAs são similares, com a banda mais baixa tendo uma energia mínima no centro da zona de Brillouin (correspondendo a momentum zero); as outras três dessas bandas têm uma energia máxima no centro da zona. A

similaridade entre essas bandas de ambos semicondutores reflete a similaridade na atuação da estrutura sobre as ligações em GaAs e Si.

Muitos dispositivos utilizam lacunas na banda de valência para transmitir sinais elétricos, mas elas não são adequadas a aplicações ultrarrápidas porque as bandas de valência são relativamente planas, tanto no Si quanto no GaAs. Daí, as massas efetivas das lacunas são bastante grandes (pequena curvatura) e sua velocidade é intrinsecamente baixa (pequena inclinação). É na banda de condução que ocorre o transporte ultrarrápido de carga (via elétrons).

No Si, o nível de mais baixa energia nessa banda corresponde a valores não nulos do momentum: deslocados do centro da zona de Brillouin. Há seis possíveis valores para o vetor momentum (mesma magnitude, mas diferentes direções) correspondendo à (única) energia mínima. O *vale* em torno de cada um desses níveis é largo: a superfície energia-momentum se eleva gradualmente, indicando que os elétrons aceleram lentamente e portanto têm uma grande massa efetiva. Na verdade, esta depende da direção de movimento e varia de cerca da massa m_e do elétron livre fora do cristal a um quinto desse valor ($0.2m_e$).

A forma da banda de condução do GaAs é diferente da correspondente do Si, devido a diferenças na interação de elétrons com cargas nucleares do composto. A energia mínima cai no centro da zona de Brillouin, e assim há somente um mínimo. Além disso, o vale em torno do mínimo é bastante estreito, indicando uma pequena massa efetiva: somente 7% da massa do elétron livre: $0.07m_e$. Esta pequena massa é uma razão pela qual os elétrons movem-se mais rápidos no GaAs do que no Si.

A massa efetiva não é o único fator que governa o movimento de elétrons através de um cristal semicondutor, porque eles não se movem desimpedidos. Os elétrons colidem com imperfeições estruturais na rede cristalina, átomos de impurezas ionizados e fônons. Eles movem-se livremente apenas

entre essas colisões sucessivas. Se há um campo elétrico aplicado os elétrons serão acelerados em uma direção específica entre colisões e em média migrarão na direção imposta pelo campo. Obviamente, quanto mais rapidamente um elétron é acelerado entre colisões, mais alta será sua velocidade média de migração, v_d (*drift velocity*). Consequentemente, a massa efetiva mais baixa de elétrons no GaAs eleva sua velocidade de migração. E é por isso que sua mobilidade eletrônica é mais alta que a do Si, pelo menos para intensidades de campo elétrico aplicado ($E_{apl} \leq 10^4$ V/cm) que não promovam espalhamento de elétrons do estreito vale central para vales "satélites" mais largos na superfície da banda de condução. Devido a que os vales satélites assemelham-se aos vales da banda de condução do Si, a velocidade de migração de elétrons no GaAs equipara-se nesses vales à de elétrons no Si.

A velocidade de migração também cresce à medida que crescem os intervalos de tempo entre colisões sucessivas. Neste aspecto, também, a forma da banda de condução do GaAs é vantajosa. A taxa na qual ocorrem as colisões depende do número de níveis de energia disponíveis para os quais um elétron pode ser espalhado depois de uma colisão. No Si, os seis largos vales da banda de condução provêem muitos desses níveis próximos ao fundo dessa banda. Por sua vez, o GaAs tem relativamente poucos desses níveis próximos ao estreito mínimo da banda de condução.

4.3 - Flexibilidade do Hiato de Banda

A segunda principal superioridade do GaAs sobre Si deve-se à facilidade muito maior com a qual suas bandas eletrônicas podem ser manipuladas. Tal "engenharia de hiato de banda" pode produzir potencialidades optoeletrônicas versáteis e designs mais flexíveis de dispositivos. A banda proibida (ou hiato de banda) do GaAs (1.42 eV) é mais larga que a do Si (1.12 eV), mas pode ser estreitada ou enlarguecida pela formação de ligas (soluções sólidas) baseadas no GaAs. Efetivamente, trata-se de substituir judiciosamente no GaAs

alguns dos átomos por outros de espécies distintas. Por exemplo, a liga AlAs corresponde a uma completa substituição dos átomos de Ga por átomos de Al. Este semicondutor possui uma banda proibida muito mais ampla (2.2 eV). Substituições parciais produzem bandas proibidas lineares ($0 \leq x \leq 0.45$) e quadráticas ($0.45 < x \leq 1$) com a fração x de Al na liga $Ga_{1-x}Al_xAs$. [(Cf.Eqs.(9.1) e (9.2)]. Outras ligas ternárias e quaternárias, etc., tais como GaInAs, GaAsP e GaInAsP, podem ser similarmente criadas. Os métodos do Cap.2 são a forma prática de constituir essas ligas. A Ilustração 4.3 mostra como ocorrem as variações na banda proibida E_g (e correspondentes comprimentos de onda) para diversas ligas semicondutoras ternárias e quaternárias em função do parâmetro de rede a.

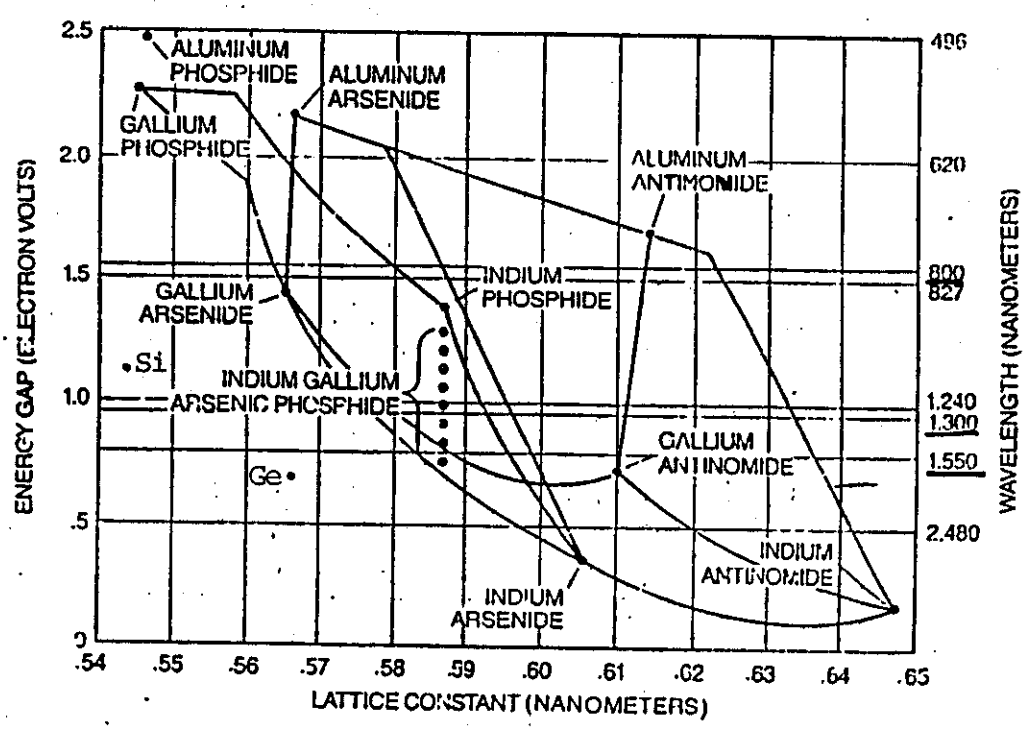


Ilustração 4.3 - Banda proibida E_g e comprimentos de onda λ_g das transições associadas em função do parâmetro de rede a para várias ligas semicondutoras ternárias e quaternárias.

Todas as composições das ligas $Ga_{1-x}Al_xAs$ têm parâmetros de rede muito próximos ao de GaAs puro (Cf.Ilustração 4.3) o que permite crescê-las livres de tensões apreciáveis em

substratos de GaAs. Camadas muito finas de duas ou mais ligas podem ser alternadas para criar *heterojunções*, estruturas em que as bandas proibidas variam de camada a camada. Exemplos são as *superredes semicondutoras*, em que camadas alternadas, e.g., de GaAs/GaAlAs, são depositadas sobre substratos de GaAs. Elétrons móveis paralelamente às camadas ordinariamente ficam confinados às de menor banda proibida (do GaAs), enquanto correntes perpendiculares às camadas exigem penetração ou superação das barreiras da banda proibida do GaAlAs pelos elétrons. Variando o número, largura e composição das camadas, pode-se manipular os atributos físicos e eletrônicos das heterojunções semicondutoras.

Epitaxia perfeita é essencial ao aproveitamento da flexibilidade do hiato de banda do GaAs. Infelizmente, muitas ligas que possuem propriedades eletrônicas desejáveis apresentam parâmetros de rede inconvenientes, de modo que sua epitaxia é dificultada pela criação de defeitos tais como deslocações, que podem se propagar através da camada e destruir sua utilidade eletrônica. Este efeito limita a variedade de substâncias que podem ser sobrepostas. Alguns desajustes de rede podem ser acomodados mantendo uma das camadas muito fina. Embora este requisito seja restritivo ao design de dispositivos, tem atualmente grande utilidade na fabricação de *lasers* de semicondutores.

Em alguns casos, grandes variações na magnitude da banda proibida podem ser acomodadas pelo emprego de um substrato diferente. Por exemplo, substratos de fosfeto de índio (InP) são utilizados na epitaxia de todas as composições da liga quaternária $Ga_{0.47}In_{0.53}As_{1-y}P_y$ ($0 \leq y \leq 1$), pois todas elas têm o *mesmo* parâmetro de rede do InP (Cf.Ilustração 4.3). Essas ligas são utilizadas na fabricação de *lasers* e fotodetetores para comunicações por fibras ópticas a longa distância, pois absorvem e emitem radiação de comprimento de onda λ no segmento espectral compreendido entre aproximadamente 920 e 1655 nm, abrangendo os λs de 1300 e 1550 nm, em que ocorrem perdas mínimas na transmissão de luz pelas mais eficientes fibras ópticas.

Finalmente, pode-se evitar desajustes diretos entre duas camadas cristalinas que têm qualidades eletrônicas desejáveis separando-as por uma superrede especialmente moldada para amortecer a propagação dos defeitos (*superlattice buffer layers*). Essas superredes são constituídas de várias ligas cujos cristais têm parâmetros de rede intermediários entre os das camadas ativas; elas absorvem gradualmente a tensão mecânica sobre várias camadas. Os *buffers* também são usados para isolar canais de condução contra quaisquer defeitos residuais do substrato de GaAs.

4.4 - Funções Optoeletrônicas

Provavelmente a mais interessante das vantagens do GaAs sobre Si é sua capacidade de emissão e detecção de radiação eletromagnética no segmento espectral do infravermelho próximo. A energia potencial de um elétron recombinante, que transita da banda de condução para aniquilar uma lacuna na banda de valência de um semicondutor, pode ser convertida em energia radiante. Essa transição é enormemente facilitada em semicondutores cujo momentum cristalino correspondente ao mínimo da banda de condução coincide com o momentum correspondente ao máximo da banda de valência, tal como ocorre no GaAs. Diz-se que tais materiais possuem banda proibida direta. Se a banda proibida é indireta, como no Si (k minimante da banda de condução diferente do k maximante da banda de valência), a mesma transição requer um complemento não-radiativo a fim de conservar o momentum: um fônon participa essencialmente do processo. Essa sutil distinção nas propriedades do hiato de banda explica por que o GaAs pode sustentar funções optoeletrônicas e o Si não.

A mais simples fonte de radiação de GaAs consiste de um diodo formado de uma junção abrupta em que impurezas doadoras dominam em um dos lados e receptoras no outro, conforme mostra a Ilustração 4.4. Um campo elétrico aplicado a essa junção *p/n* acelera os portadores de carga, tanto os elétrons doados no lado *n* quanto as lacunas criadas no lado *p*, em direção à interface, gerando em seu entorno populações

excessivas de ambos, ambiente propício à recombinação, da qual resulta, para cada par elétron-lacuna, a emissão de um fóton com a energia da banda proibida. Um componente eletrônico familiar, o diodo emissor de luz, LED (*light-emitting diode*) é produzido anualmente aos milhões utilizando diretamente esta eficiente recombinação. LEDs de GaAlAs emitem luz vermelha, enquanto os de GaAsP emitem luz amarela.

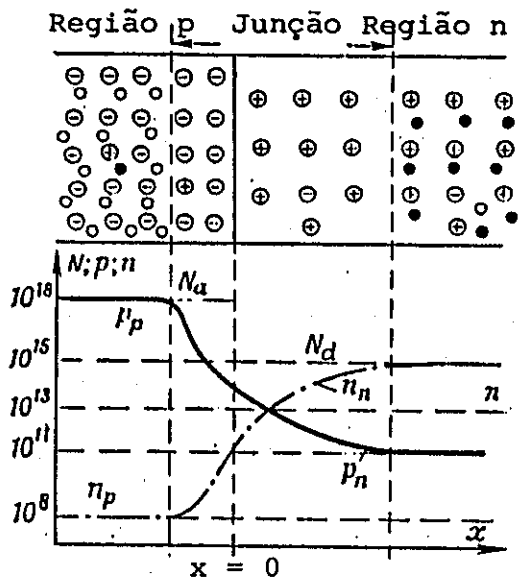


Ilustração 4.4 - As densidades de impurezas ao longo de uma junção *p/n* no caso de uma "junção abrupta", na qual as impurezas ionizadas doadoras (+) dominam para $x>0$ e as receptoras (-) para $x<0$.

A luz emitida por um LED é difusa. Uma junção *p/n* pode ser projetada para servir como um *laser* e gerar radiação mais concentrada[19c]. O ponto crucial é que três processos ópticos básicos podem ocorrer em um semicondutor: absorção espontânea, emissão espontânea e emissão estimulada, esquematizados na Ilustração 4.5. Nos processos espontâneos um portador de carga absorve ou emite um fóton ao efetuar transição interbanda. A energia deste fóton é igual à da banda proibida E_g do semicondutor. Sendo o comprimento de onda λ de um fóton uma medida da sua energia, o λ da radiação absorvida ou emitida por um semicondutor depende do valor da banda proibida ($\lambda_g = hc/E_g$), ou melhor, da escolha do material. Essencial à ação de um *laser* é o terceiro processo

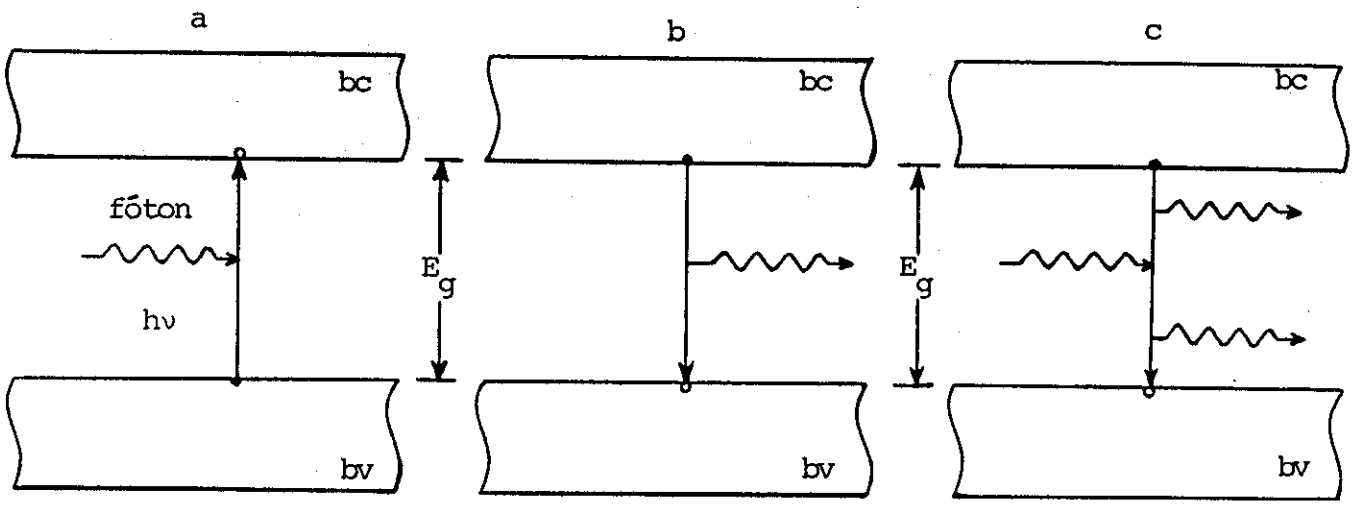


Ilustração 4.5 - Um semicondutor emite luz espontaneamente ou sob estimulação. Quando espontânea, elétrons na banda de valência (bv) são excitados à de condução (bc) absorvendo fótons cuja energia hν excede o hiato de banda E_g (a). Os elétrons excitados são instáveis, logo "caem" espontaneamente à bv aniquilando uma lacuna e liberando um fóton cuja energia é igual a E_g (b). Na emissão estimulada, fótons de energia $h\nu = E_g$ induzem elétrons excitados a "cairem" à bv; os fótons emitidos se equiparam em energia e fase aos incidentes (c).

- a emissão estimulada. Ocorre quando fótons de energia precisamente igual à da banda proibida impingem sobre elétrons na banda de condução, induzindo-os a transitar para a banda de valência reemitindo fótons. É notável que o fóton incidente e o emitido pela desexcitação do elétron se equivalem não somente em energia, mas também em fase. Duas faces extremas do cristal, perpendiculares à junção *p/n*, devem ser planas e perfeitamente paralelas entre si, o que é conseguido por uma cuidadosa clivagem. Elas atuam como espelhos semitransparentes que refletem fótons gerados na junção de volta à camada ativa (região de recombinação), onde estimularão a emissão de radiação de mesmo comprimento de onda e direcionalidade. O feixe resultante é altamente coerente. *Lasers* diodos de GaAs emitem radiação no infravermelho próximo porque sua banda proibida corresponde a uma energia logo abaixo da dos fótons visíveis. Compondo ligas de GaAs com um ou mais elementos, e.g., Al, In, P,

altera-se a banda proibida para valores mais altos ou mais baixos, aprofundando o sinal de saída no infravermelho ou trazendo-o para o espectro visível.

A capacidade de se construir *fotodetetores* de GaAs e suas ligas tem equivalente relevância. A detecção de luz é feita pela reversão da transição subjacente ao funcionamento dos *lasers* diodos e LEDs. Elétrons fotoexcitados à banda de condução incrementam um sinal de corrente elétrica fluente no semicondutor. Os fotodetetores resultantes podem ser sintonizados a um dado λ por meio das mesmas técnicas de manipulação da banda proibida que são usadas para sintonizar os *lasers* diodos. Por serem tão eficientes, podem responder muito mais rápido que os fotodetetores à base de Si. E ainda têm a vantagem adicional de serem facilmente integrados num *chip* optoeletrônico ultrarrápido de GaAs.

4.5 - Outras Características

Um aspecto material do GaAs, cuja relevância é não apenas prática, ao facilitar a determinação das propriedades de transporte de camadas crescidas, mas também porque pode ajudar a aumentar a rapidez de *chips*, é a possibilidade de se produzir lâminas semi-isolantes (*si*) para servirem como substratos. Substratos de Si, devido à menor banda proibida e a maior quantidade de dopantes residuais ativados, são sempre eletricamente condutivos em algum grau e, portanto, inerentemente, acumulam capacitância redutora da rapidez com a qual elétrons atravessam os dispositivos. A mais larga banda proibida do GaAs propicia sua preparação em forma *si*, seja evitando incorporação de dopantes ativos ou pela incorporação deliberada de dopantes auto-compensadores especiais, tal como o Cr no GaAs, que cancelam os efeitos de dopantes residuais.

Vantagens específicas também tornam o GaAs o material recomendado em aplicações específicas. Por exemplo, sua ampla abrangência de temperaturas de operação e grande resistência a radiação de alta energia o tornam de grande valia para aplicações espaciais e automotoras.

4.6 - Limitações

Não basta identificar as propriedades do GaAs e suas ligas e planejar modos de aproveitá-las. É fundamental também dominar sua tecnologia de fabricação. Esperamos francamente estar contribuindo nessa direção ao escolher o sistema material GaAs/GaAlAs para ter seu crescimento testado no sistema VCE.

Uma das mais sérias deficiências desses materiais é a falta de um óxido nativo estável e utilizável. Muito do sucesso do Si é baseado nas vantagens de processamento e de estrutura de dispositivos associadas a SiO_2. Este óxido constitui uma selagem mecânica e eletrônica com diversas aplicações: serve como máscara, isolador entre porta e canal em transistores FETs, passivador de superfícies, isolador intercamadas e interdispositivos, e em diversas outras funções estruturais ou de fabricação. Estruturas de máscaras e isoladoras sobre GaAs e suas ligas devem ser formadas por outros meios, frequentemente menos convenientes, tais como a formação de barreira Schottky ou de filmes finos de GaAlAs.

Outra desvantagem principal de GaAs e compostos correlatos deriva do próprio fato de serem compostos. Si monatômico, embora de flexibilidade limitada em termos de hiato de banda, sobrevive facilmente aos severos ambientes térmicos e químicos de processamento. Por sua vez, o GaAs facilmente se decompõe por evaporação seletiva de arsênico às temperaturas necessárias à homogeneização de dopantes implantados ou à reordenação estrutural para extinção de defeitos (*annealing*) e, às vezes, mesmo à formação de contacto ôhmico ou barreira Schottky. Ademais, o nível comparativamente baixo de integração (≥1%) no estado da arte constitui uma desvantagem importante do GaAs perante o Si, reforçada pela atual diferença em tamanho dos *wafers*: 3 a 4 polegadas (") (1"=2.54 cm) de diâmetro em GaAs contra 5 a 8" em Si.

Finalmente, a tecnologia do GaAs, para se transformar em competitiva na produção de *chips*, dispositivos e CIs, precisa ainda embalar na corrida contra o Si. Embora se beneficie de

avanços genéricos originariamente aplicados ao Si, tais como fotolitografia, diversas adaptações (tamanhos dos *wafers*, propriedades químicas e mecânicas, etc.) são indispensáveis e inevitáveis. Uma constatação estimulante é a conquista de espaço pelo GaAs, sem suplantar o Si, mas complementando-o em novas aplicações. Entretanto, uma tecnologia utilitária de GaAs será possível somente quando for encontrada uma oportunidade funcional de ingresso na corrida contra uma amadurecida tecnologia de Si, que se aperfeiçoa contínua e rapidamente alicerçada em pesados investimentos técnicos e econômicos; uma oportunidade que supere as vantagens de custos da tecnologia do Si[197].

CAPÍTULO 5 EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO

A Epitaxia Química em Vácuo, VCE (*Vacuum Chemical Epitaxy*), é um método concebido por Lewis M. Fraas na Chevron Research Company (EUA) para produzir originalmente células solares multicores de alta eficiência de conversão para aplicações terrestres, crescendo heteroestruturas de camadas epitaxiais sequenciadas, de espessuras e composições especificadas. O sistema VCE foi desenvolvido como uma extensão ao crescimento de compostos III-V do correspondente sistema de deposição química de vapores em vácuo de filmes de Ge via pirólise de germana (GeH_4)[138]. A viabilidade deste método foi inicialmente comprovada pelo crescimento de camadas de alta mobilidade de GaAs, GaAsP e GaInAs, inclusive demonstrando a possibilidade de dopagens com impurezas doadoras e receptoras[139]. Ficou patente sua viabilidade para a fabricação de células solares de semicondutores III-V com alta eficiência de conversão[140-144]. Posteriormente, filmes finos de GaP e GaSb foram também crescidos e utilizados na fabricação de células solares e fotodiodos de alto ganho quântico[143,145]. Trata-se, evidentemente, de um sistema pouco difundido, sobre o qual são escassos os registros de trabalhos na literatura internacional. Praticamente, todas as referências correlatas provêm de trabalhos da equipe do próprio Dr. Fraas e da nossa equipe.

5.1 - Princípios Básicos

O método VCE busca implementar um processo híbrido de crescimento dimensionável a áreas extensas, tentando conjugar vantagens funcionais e banir desvantagens e limitações, todas próprias da Epitaxia por Fase Vapor de Organometálicos (MOCVD) e da Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), ambos métodos bem estabelecidos em relação ao crescimento de filmes finos múltiplos e sequenciados de semicondutores compostos III-V e suas ligas multinárias. Assim, o sistema VCE é construído tentando combinar propriedades de MBE, tais como alto vácuo (embora a *pressão de operação* do sistema VCE seja

cerca de 1. mtorr), segurança operacional e a capacidade de crescer camadas a temperaturas relativamente baixas, com a simplicidade do painel de manuseio (mistura/controle de escoamento/chaveamento) das fontes todas gasosas inerente a MOCVD.

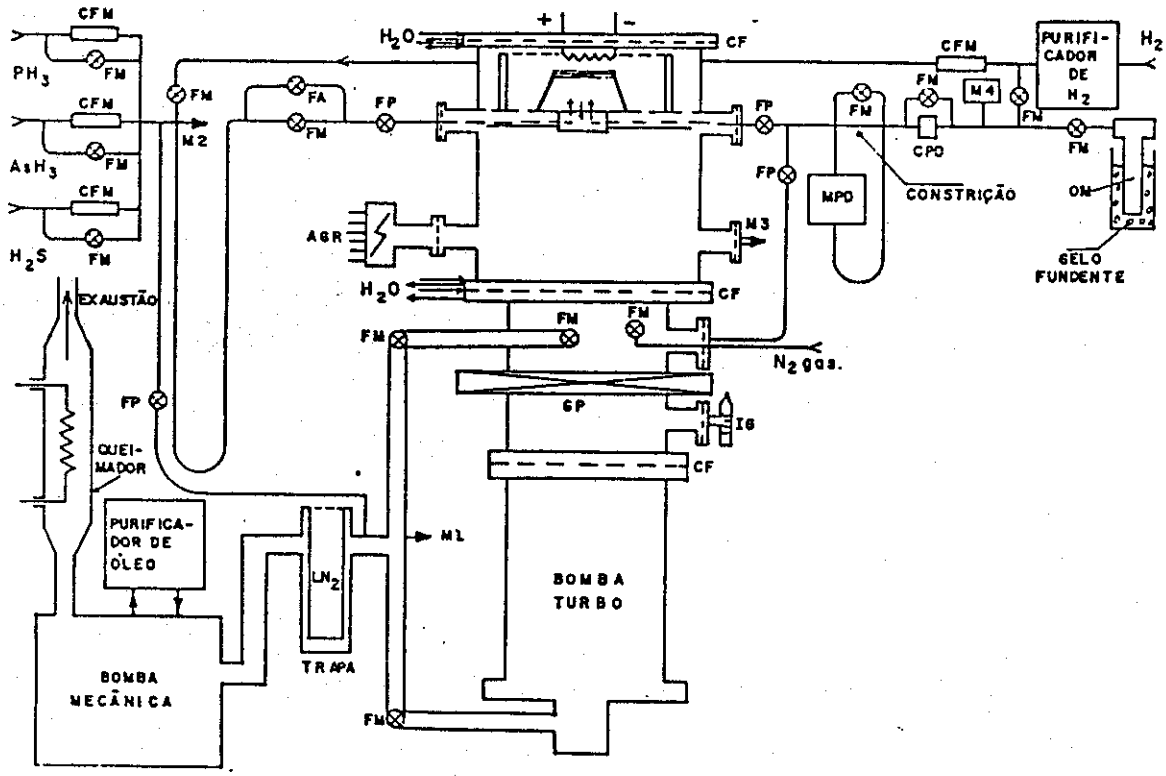


Ilustração 5.1 - Esquema da aparelhagem completa do sistema de Epitaxia Química em Vácuo (VCE) instalado na UNICAMP. Por simplificação, consta uma só réplica das linhas de injeção de organometálicos.As abreviações têm os seguintes significados: FA: válvula fole com agulha; FM: válvulas fole manuais; FP: válvulas fole pneumáticas; GP: válvula gaveta pneumática; M1 a M4: manômetros; CFC: controlador de fluxo de massa; AGR: analisador de gases residuais; MPD: medidor de pressão diferencial; CPD: controlador de pressão diferencial; OM: organometálicos (TEGa,TMAl,etc...); CF: flange conflat; IG: medidor de vácuo por ionização.

Porém, uma característica distintiva, pois única e própria a VCE, é seu princípio de funcionamento, baseado no aquecimento de uma câmara de paredes refratárias, destinada às reações de pirólise, situada no interior da câmara principal (CV) de aço

inoxidável, onde se estabelece alto vácuo previamente ao crescimento. As lâminas (*wafers*) utilizadas como substratos, e.g., GaAs:Cr (semi-isolante, *si*), colocadas horizontalmente na tampa de grafite da câmara de pirólise (CP) -em forma de copo emborcado de fundo furado- com a face polida voltada para seu interior, são aquecidas e, a temperaturas adequadas, estabelecem contacto com os vapores reagentes de compostos organometálicos (OMs) de elementos do grupo III e hidretos (ou OMs) de elementos do grupo V, mais eventualmente vapores, de OMs ou hidretos, contendo elemento dopante. Em condições propícias ocorre epitaxia na superfície dos substratos exposta aos reagentes. A Ilustração 5.1 mostra o esquema do sistema VCE originalmente instalado na UNICAMP, objeto da descrição a seguir.

Os materiais refratários - molibdênio, Mo, grafite, C - utilizados na construção da CP asseguram eficiente aquecimento sem contaminação residual significativa do ambiente. De início, as lâminas substratos eram sustentadas diretamente pelas bordas sobre perfurações apropriadas feitas na tampa de grafite da CP. Por economia, utilizávamos um pequeno substrato (aproximadamente 1.2x1.0 cm^2) no único furo existente. Para evitar que fossem arremessados pelos vapores injetados, mas principalmente, tentando garantir uma temperatura uniforme sobre toda sua área, o substrato era inteiramente coberto por uma chapa plana de Mo, relativamente espessa. O aquecimento é provido pela irradiação do calor dissipado em uma resistência planar situada horizontalmente logo acima da CP, sustentada por hastes fixadas por passadores cerâmicos na tampa externa da CV. A resistência que se mostrou eficaz foi construída em forma de ziguezague sobre uma lâmina de grafite de 1 mm de espessura.

Para aquecer os substratos às temperaturas adequadas à epitaxia e mantê-las estabilizadas, e.g., 650^{o}C, é necessária uma potência inferior a 600 W, tipicamente cerca de 15 vezes mais baixa que a utilizada nos sistemas de aquecimento rf dos reatores convencionais de MOCVD. Alternativamente, tem sido usado um variador de voltagem inserido entre a rede elétrica

e os terminais da resistência. A temperatura do substrato era aproximada então pela medida da temperatura obtida por meio de um termopar apropriado implantado na chapa de Mo e indicada em um termômetro digital. Um termopar de controle também em contato com outra chapa de Mo é conectado a um controlador proporcional-integral-diferencial (pid), que ajusta continuamente a saída da fonte de potência conectada à resistência. Localizado por baixo da CP há um bloco de aço inoxidável resfriável internamente por água corrente, através do qual os vapores reagentes necessariamente passam imediatamente antes de penetrarem nessa câmara. É somente ao sair desse injetor/difusor de gases que se inicia a mistura desses vapores, o que impede qualquer reação prematura na fase gasosa de trânsito antes da CP. Ademais, a CP como um todo, inclusive o aquecedor, é envolvida por blindagem térmica constituída de chapas duplas de Mo.

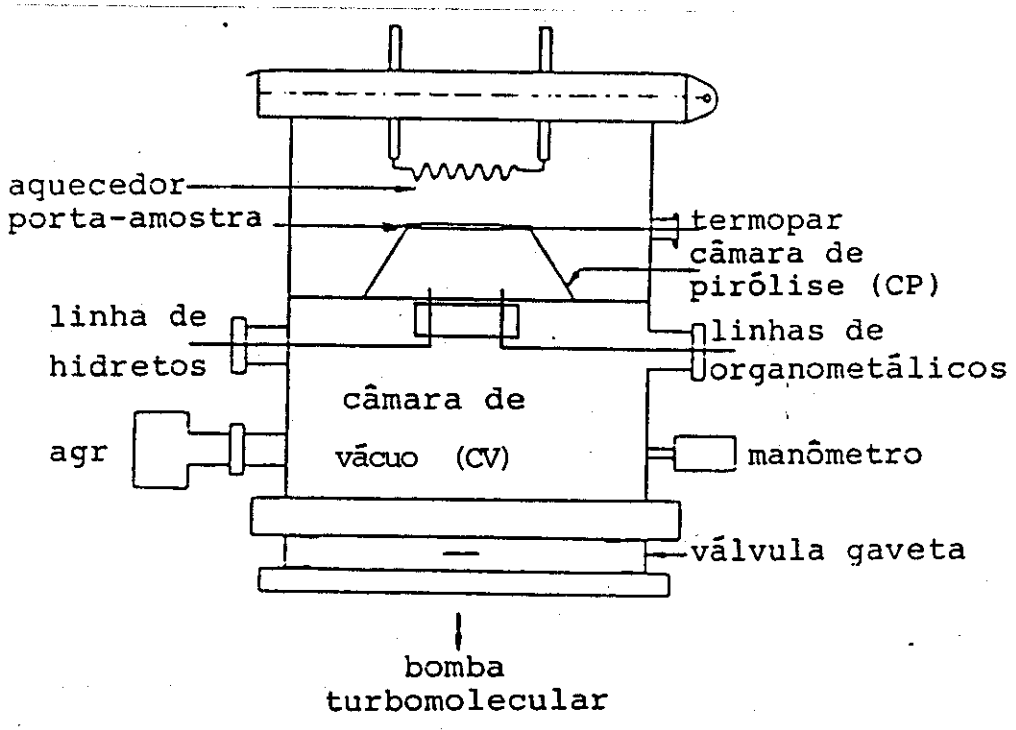


Ilustração 5.2 - Diagrama esquemático do reator VCE,mostrando a câmara de pirólise interna à câmara de vácuo.

A Ilustração 5.2 constitui um esquema das câmaras CV e CP conforme descritas, correspondente à sua configuração

inicial. Mudanças ocorreram posteriormente, algumas indispensáveis como a correção da homogeneização da temperatura do substrato, outras de caráter essencialmente experimental, a serem todas explicadas oportunamente. (Cf.e.g., Sec.6.3.).

A baixa pressão total na CV (tipicamente 2.0×10^{-7} torr) é conseguida através de sucção por bombas mecânicas, uma para alto vácuo, turbomolecular, de velocidade de bombeamento efetiva de 450 L/s para N_2, precedida de uma para vácuo primário, rotativa a palhetas, de 21.1 L/s (nominal), dotada de purificador de óleo. Essa pressão é medida por uma sonda IG (*ionization gauge*) instalada na CV próximo à conexão da bomba turbomolecular. Os gases residuais que persistem na câmara antes e depois de cada operação de crescimento são monitorados qualitativamente por um analisador de gases residuais (AGR, Ilustração 5.1), que também mede e indica a pressão total em uma escala logarítmica calibrada para N_2 ou ar.

Neste método não há necessidade a priori de utilização de um gás portador, como H_2 por exemplo, devido ao gradiente de pressão naturalmente estabelecido entre a câmara de vácuo (CV) e os cilindros recipientes dos reagentes. Para GaAs, mesmo durante o crescimento, a pressão total na câmara de vácuo atinge tão somente umas poucas unidades de militorr, de acordo com a indicação do manômetro M3 (vide Ilustração 5.1), da ordem de 10^{-4} das pressões de operação típicas em LPMOCVD (0.1 atm = 76 torr). Uma linha de injeção de H_2 purificado por célula quente de Pd foi instalada no sistema com acesso às linhas dos OMs e às dos hidretos, bem como à própria câmara, mas para servir periodicamente à purgação de contaminantes pelo seu escoamento sob aquecimento externo das linhas, feito com soprador térmico e/ou fitas de aquecimento resistivo.

O controle de escoamento de gases como H_2 e hidretos é feito por controladores de fluxo de massa (CFM) inseridos na tubulação de aço inoxidável e acionados por um controlador eletrônico. O fluxo (taxa de escoamento) de massa é

selecionado e indicado em mostrador digital diretamente em percentual do fundo de escala (*range*) do controlador, que para arsina e fosfina puras vale 100 sccm (standard cubic centimeter per minute, ou $cm^3.min^{-1}$ padrão). Na linha de injeção de cada hidreto inclui-se um desvio (*by-pass*) contendo válvula tipo fole manual (FM, Ilustração 5.1), conectado aos extremos dos referidos controladores, para propiciar a evacuação rápida das linhas de gases até a válvula do cilindro recipiente.

A mensuração dos pequenos fluxos de massa dos vapores de OMs geralmente requeridos neste sistema mostrou-se factível apenas pela utilização da medida da pressão diferencial P_d em pontos extremos de uma constrição na respectiva linha de injeção. Assim, na linha de injeção de cada OM, ao invés de CFM, foram inseridos, em adição à constrição, um medidor de pressão diferencial e uma válvula de controle correspondente, ambos interconectados via o respectivo controlador de pressão diferencial. Inclui-se ainda em cada uma dessas linhas um transdutor de pressão absoluta (manômetro M4, Ilustração 5.1) entre a válvula de controle da pressão diferencial e o cilindro recipiente de OM, e também desvios (*by-passes*), contendo válvula FM, conectados aos extremos da constrição e da válvula de controle da pressão diferencial, para servirem ao escoamento de vapores residuais, bem como facilitar a evacuação da linha até o cilindro de OM. O fluxo de massa dos OMs é equivalente ao escoamento de potência ou a *energia* por unidade de tempo atravessando um plano. Essa quantidade, denominada em inglês *throughput*, é mais palpavelmente percebida como o volume de gás a uma temperatura e pressão especificadas que atravessa um plano num tempo conhecido (1 $Pa.m^3.s^{-1}$ = 1 W). Nas condições especificadas o *throughput* Q (vazão sujeita a essas condições) é obtido simplesmente pelo produto da pressão diferencial P_d pela condutância do orifício da constrição, $C(A)$, que depende da área A. Portanto tem-se $Q = C(A).P_d$, que expresso em torr.L/s pode ser convertido em sccm (1 torr.L/s = 78.95 sccm). A condutância de um orifício de área A é

$$C(A) = A.\upsilon_m/4, \qquad (5.1)$$

constituindo uma medida do volume de gás susceptível de passar por unidade de tempo pelo orifício, sendo expressa em unidades de vazão, por exemplo, cm^3/s; o fator υ_m representa a média da magnitude da velocidade molecular (*average speed*) e é dado, na teoria cinética dos gases, a uma temperatura absoluta T, pela fórmula

$$\upsilon_m = (8k_B T/\pi m)^{1/2} \qquad (5.2)$$

onde k_B ($=1.3807x10^{-23}$ $J/^oK$) é a constante de Boltzmann e m é a massa por molécula do gás, obtida pela razão entre a massa molecular M e o número de Avogadro: $m = M/N_A$. Para $T = 300^oK$, tem-se:

$$\upsilon_m = 1.027x10^{-10}[m(kg)]^{-1/2} \ m/s \qquad (5.3)$$

onde m deve ser obtida a partir do valor de $N_A = 6.023x10^{26}$ $kg^{-1}.mol^{-1}$. Essa foi a forma inicialmente adotada de especificar o fluxo de massa dos OMs. Ocorre que é complicada a computação da negligenciada condutância dos dutos e, principalmente, variações espaciais na temperatura podem alterar o fluxo energético sem alterar o fluxo de massa. Além disso, as pressões envolvidas dificultam a obtenção de uma conclusão efetiva sobre o tipo de comportamento, ou melhor, de escoamento gasoso, se ainda molecular ou já viscoso. Assim, a mencionada equivalência entre o fluxo de massa e o *throughput* deixa de ser válida. A forma de especificar o fluxo de massa dos OMs foi então trocada pelo uso equivalente, porém mais prático, de uma curva de calibração da pressão diferencial P_d, obtida empiricamente para escoamento de nitrogênio molecular, N_2; essa curva de calibração resultou na reta mostrada na Ilustração 5.3[147]. O fluxo de massa do OM é suposto ser diretamente proporcional ao do N_2. Não foi utilizado qualquer OM para obtenção da

curva de calibração por não ter sido possível, malgrados os esforços, obter dados indispensáveis, tais como capacidade térmica e densidade, dessas substâncias e, especialmente, porque as taxas de escoamento de massa utilizadas para os OMs no sistema VCE são excessivamente pequenas para a abrangência operacional dos controladores disponíveis (inclusive no mercado, à época das importações). O uso do N_2 foi conveniente devido à disponibilidade de um controlador de taxa de escoamento de massa calibrado para este gás, o que garantiu autenticidade da dependência empírica do seu fluxo, $R_f(N_2)$, medido em função da pressão diferencial P_d. Ademais, que o fluxo de vapores equivale ao do gás justifica-se pela baixa pressão em que ocorre o escoamento e pela magnitude d do diâmetro da constrição que, juntos, impõem ao escoamento uma razão adimensional do livre caminho médio λ das moléculas do fluido escoante para uma dimensão característica do sistema (e.g., o diâmetro d da constrição), que é maior que a unidade. Essa razão chama-se *número de Knudsen*, K_n e é uma característica do escoamento. $K_n>1$ é condição para que o fluxo (taxa de escoamento) de massa seja linear com a pressão diferencial P_d nos extremos da constrição[147a].

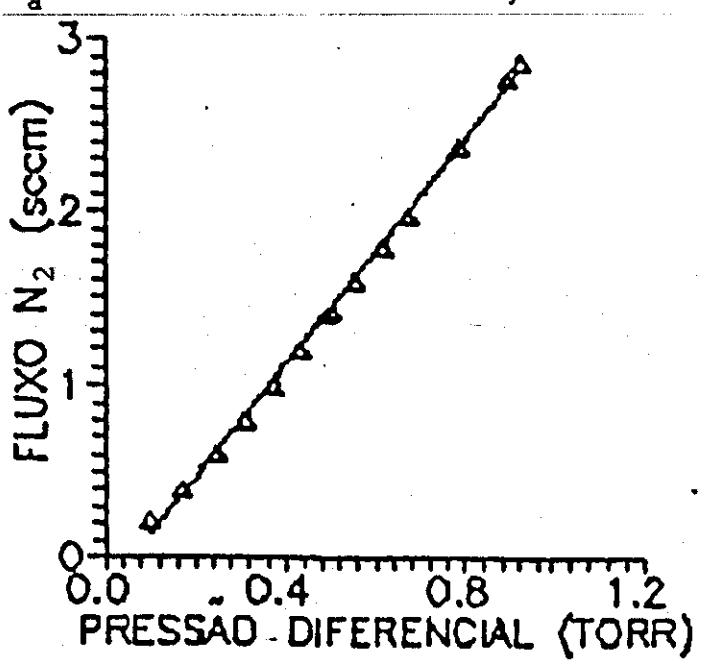


Ilustração 5.3.- Taxa de escoamento de Nz como uma função da pressão diferencial Pd. Curva empírica.(Cf.Ref.147).

Todas as linhas de injeção de OMs convergem para uma conexão múltipla de acesso à câmara de pirólise via injetor de gases. Antes dessa conexão há, em cada uma dessas linhas, uma válvula tipo fole pneumática (FP, vide Ilustração 5.1), a montante da qual desce uma linha de desvio (*by-pass*) também contendo uma válvula FP, que se conecta à parte inferior da CV, logo acima de uma válvula pneumática tipo gaveta (*gate valve*). Esse *by-pass* serve como duto de todos os OMs antes do crescimento, para fins de estabilização dos seus fluxos de massa, bem como depois, para fins de remoção do conteúdo residual nas linhas após o fechamento das válvulas dos cilindros recipientes. Para contribuir ao crescimento, cada OM deixa de fluir por esse *by-pass*, passando a escoar diretamente ao interior da câmara de pirólise via difusor de gases.

A possível necessidade de reter vapor dágua contido nos hidretos, especialmente na arsina, determinou a forma em U da correspondente linha de injeção, conveniente para imersão em trapa fria - recipiente contendo solidificante, e.g., gelo seco (CO_2 sólido) misturado a acetona. As pressões de vapor usadas durante crescimento VCE para reagentes OMs são extremamente baixas para permitir o uso de CFMs, devendo ser mantidas na abrangência de umas poucas unidades de torr, para cujo fim é usado o manômetro M4 de pressão absoluta P_a da respectiva linha e um banho térmico de temperatura controlada (+/-1°C) e indicada por termômetro com sensor imerso; dependendo de qual OM esteja sendo utilizado, esse banho térmico deverá abaixar, e.g., utilizando gelo fundente, ou elevar, e.g., sob aquecimento resistivo dágua, a temperatura em relação à ambiente. Entretanto, é a pressão diferencial P_d relativa à constrição que é efetivamente utilizada para o controle do fluxo de massa do organometálico no método VCE.

O vácuo primário (cerca de 1. mtorr) na CV é usualmente obtido pela sucção da bomba rotativa a palhetas, inicialmente pela linha comum de injeção de hidretos, depois pela sua conexão de maior condutância de escoamento direta ao corpo da câmara, situada logo acima da válvula gaveta. Esta válvula é

então aberta para dar acesso à sucção da bomba turbomolecular, responsável pela produção do alto vácuo em todo o volume da câmara e das linhas de gases. Antes da abertura da válvula gaveta é recomendável fechar as válvulas dos dutos de acesso exclusivo da bomba rotativa. Entre a bomba rotativa e seus acessos à câmara, inclusive via a bomba turbomolecular, acha-se inserido um dispositivo retentor de óleo, susceptível de retrodifundir e que pode causar contaminação altamente indesejável no sistema. Originalmente, como consta da Ilustração 5.1, esse retentor consistia de uma pequena trapa fria a nitrogênio líquido (LN_2), depois substituída por outra de maior capacidade, que construímos, mas posteriormente adotou-se o uso de peneira molecular como filtro inserido à entrada da bomba. À saída desta acha-se instalado o queimador de gases sugados da câmara, o qual consiste de uma resistência elétrica extensa, longitudinalmente posicionada no interior de um tubo de pyrex, fixado por flanges de latão a um curto tubo de aço inoxidável conectado ao corpo da bomba. Uma lâmpada de filamento de fácil visualização é associada em série a essa resistência, não apenas para que os operadores não se esqueçam de ligá-la previamente a cada injeção de gases na câmara, mas também para indicar, caso se apague, eventuais panes na resistência. A outra extremidade do tubo de pyrex é aberta(!) e situa-se já no interior da tubulação de potente exaustor que ascende pela parede externa além do teto do prédio, onde expele os gases queimados.

Na borda das maiores flanges da CV, acima e abaixo da CP, há um duto de circulação dágua para fins de resfriamento das suas paredes externas durante o crescimento. Simultaneamente, é recomendável circular água através do difusor de gases, o que é feito via tubos de aço inoxidável soldados nele e em uma flange, onde externamente se conectam mangueiras plásticas. A circulação perene dágua é indispensável ao funcionamento normal da bomba turbomolecular. Toda água utilizada no sistema é previamente filtrada e posteriormente esgotada, exceção feita à água

gelada, que faz parte do circuito instalado compondo a infraestrutura do prédio. Ademais, logo acima da válvula gaveta há uma entrada de N_2 gasoso, contendo válvula FM que é aberta após o fechamento da gaveta ao se desejar abrir a CV, para troca de amostras, por exemplo. O N_2 injetado eleva a pressão interna lentamente até alcançar o valor da pressão atmosférica. Uma grave desvantagem desta câmara é não dispor de um compartimento de carga (*load lock*) que evite expor a CP à pressão atmosférica a cada abertura.

Foram originalmente instalados no sistema VCE cilindros recipientes dos OMs trietilgálio (TEGa) e trimetilalumínio (TMAl) e dos hidretos, todos diluídos em H_2, arsina e fosfina (ambos na proporção de 50%) e sulfeto de hidrogênio, H_2S (na de 15%). Assim, para crescer GaAs, por exemplo, o TEGa é introduzido na CP sob atmosfera com excesso de arsina e a uma temperatura conveniente do substrato.

5.2 - Comparações

VCE difere de MOCVD convencional em vários aspectos. Os reatores MOCVD de escoamento laminar são geralmente construídos a partir de um tubo de quartzo e utilizam aquecimento rf, enquanto o sistema VCE assemelha-se aos sistemas MBE ao adotar uma câmara de alto vácuo (CV) construída em aço inoxidável incluindo um Espetrômetro Quadrupolar de Massa, QMS (*Quadrupole Mass Spectrometer*); ademais, em VCE o aquecimento se dá por irradiação de calor no vácuo, enquanto em MOCVD convencional, seja por aquecimento radiativo (rf, lâmpadas, etc.,), resistivo ou qualquer outro tipo, sempre há efeitos de expansão térmica da mistura gasosa escoante, os quais certamente determinam a configuração da zona estagnante. Em VCE, em vez de gás fluente, as paredes da câmara são termicamente isoladas dos substratos por vácuo (cerca de poucas unidades de militorr, durante o crescimento) e os vapores precursores, embora também sujeitos a efeitos de expansão térmica, escoam estacionariamente "confinados" na CP.

O fato do método VCE dispensar um gás portador (agente

de transporte) constitui um contraste marcante, pois implica uma vazão total de gás cerca de 10^9 vezes mais baixa que as usuais em MOCVD convencional. Além disso, as pressões de vapor e taxas de escoamento dos OMs são monitoradas diretamente por efeito dessas substâncias, o que também propicia a monitoração, pelo AGR, da pureza não só de fundo do sistema, mas também dos próprios OMs. Num dos primeiros trabalhos em VCE, Fraas *et al.*[140] argumentam contra a idéia segundo a qual seria prejudicial a exclusão de H_2 como gás portador, pois este proveria moléculas indispensáveis à conversão de um radical de alquila em uma molécula de alcano (vide reações i-iv, Sec.2.5). Sua crença, baseada na energia das ligações As-H (65 kcal/mol) contra H-H (104 kcal/mol), é que as moléculas de AsH_3 suprem este átomo de H. O crescimento de filmes de GaAs por MOCVD usando He como gás portador[148] e o conteúdo (<1 ppm) de carbono incorporado em filmes de GaAs crescidos por VCE apóiam este argumento.

Nos sistemas convencionais de MOCVD a pressão atmosférica ou reduzida, a diminuição da velocidade de fluência dos reagentes nas proximidades do substrato propicia sua difusão à superfície, mas a maioria das moléculas efetivamente não difundem, são perdidas na corrente gasosa de alta velocidade de fluência. Tão altas pressões (1 ou 0.1 atm) são suficientes para caracterizar o escoamento como viscoso, ainda que laminar, correspondendo a caminhos livres médios muito curtos. A baixa pressão na câmara de reação do sistema VCE propicia caminhos livres médios comparáveis às dimensões dessa câmara e, por conseguinte, a quase totalidade das moléculas de OMs têm chance, sob escoamento molecular quase livre, de atingir as superfícies quentes do substrato e das paredes da CP e, portanto, reagir. Quanto às moléculas de hidretos, podem, durante seu confinamento na CP, colidir muitas vezes com o substrato ou as paredes quentes, tendo a probabilidade de dissociação e a consequente chance de incorporação do elemento constituinte da camada em crescimento, e.g., arsênico em GaAs, aumentadas. Esse aspecto é duplamente útil:

(i) Aumenta muito a eficiência de utilização das caríssimas fontes, organometálicos e hidretos; esse aumento em relação aos OMs deve-se à sua progressiva decomposição via sucessivas colisões com os substratos quentes e, também, porque os elementos do grupo III têm um alto coeficiente de aderência (*sticking coefficient*) à superfície dos substratos. Por comparação, provavelmente em MOCVD de escoamento laminar, mas certamente em HSMBE ou CBE, uma dada molécula de hidreto atinge o substrato uma única vez.

(ii) Facilita deposições uniformes em termos de espessura e composição sobre grandes áreas, sem problemas de depleção de reagentes.

O compromisso entre qualidade da epicamada e utilização das fontes é fundamental para OMVPE. Para crescimento de GaAs em reatores OMVPE de escoamento laminar a eficiência de utilização do OM (e.g., TMGa) é muito baixa (< 10%) e a razão de escoamento AsH_3/OM situa-se, tipicamente, entre 20 e 100, tornando a eficiência de utilização da AsH_3 menor que 1%. Visando utilização efetiva do OM, a pressão na câmara VCE é reduzida ao ponto que todas as moléculas do OM podem impingir a superfície quente do(s) substrato(s). Resulta daí uma eficiência de utilização do OM acima de 50%. A fim de aperfeiçoar a eficiência de utilização da AsH_3 e decrescer a perda de As_2, as paredes do reator VCE (especificamente a CP) são construídas em grafite e operam aquecidas. Assim elas incrementam a dissociação da AsH_3 e, na prática, isso equivale a propiciar o uso de uma razão de escoamento AsH_3/OM no mínimo igual a 6[144] para se obter um cristal estequiométrico. De fato, a eficiência dessa dissociação e, por conseguinte, da utilização de hidretos pode ser ainda mais ampliada pondo-os a fluir através de uma célula de dissociação ou craqueador térmico (*thermal cracker*) logo antes da sua introdução na CP. Isto é benéfico, uma vez que conduz a uma redução dramática na quantidade de gases tóxicos exauridos do sistema.

Embora o uso de craqueador térmico para hidreto, AsH_3 especificamente, tenha se originado de trabalhos sobre

MBE[149-151], seu uso em VCE não aproxima esses métodos em identidade. É certo que o desenvolvimento de GSMBE busca aperfeiçoar uniformidades pela mistura de diferentes gases. Assim, misturando AsH_3 e PH_3, resulta vapor espacialmente invariante em termos da razão As:P. Similarmente, quando um organo-Ga e um organo-In são misturados, a camada resultante exibe composição Ga:In uniforme[151]. De fato, a mistura de materiais-fonte de elementos do grupo III separada da mistura de materiais-fonte de elementos do grupo V é a base funcional do método CBE[92,96]. Contudo, nenhuma das modalidades de GSMBE aproveita o fato que vapores misturados podem ser redistribuídos via um injetor/difusor para criar uma geometria planar de deposição. Processos de paredes frias por concepção, torna-se pois não-trivial aumentar a eficiência de utilização de materiais-fonte de elementos do grupo V como é levado a efeito pelo confinamento no reator interno (CP) de paredes quentes de VCE. Entretanto, há relevantes resultados obtidos por GSMBE. Por exemplo, em sistemas MOMBE, que têm demonstrado a possibilidade de crescer material monocristalino de boas propriedades elétricas[152], descobriu-se ademais que o uso de compostos etílicos é preferível ao uso de compostos metílicos[153] (e.g., TEGa em vez de TMGa) -verifica-se, de fato, uma melhoria da qualidade das camadas com o aumento de tamanho do radical utilizado, devido à menor energia de ligação do metal-, e que material de alta qualidade pode ser crescido mais eficientemente a partir do dímero As_2 que de AsH_3[159].

CAPÍTULO 6 DA CONSTRUÇÃO À OPERAÇÃO DO SISTEMA VCE

O sistema VCE instalado na Unicamp teve grande número de suas *partes componentes* construídas nas Oficinas Mecânicas do Instituto de Física e do Departamento de Física Aplicada, a partir de desenhos que elaboramos com base nas informações fornecidas pelo Dr. Lewis M. Fraas. A câmara principal de vácuo (CV), em aço inoxidável, foi excepcionalmente encomendada à empresa Tecnocrio, de Campinas. Todavia, quase todos os *equipamentos* necessários, tais como as bombas de vácuo, os controladores de fluxo de massa, os manômetros de pressão absoluta e os medidores de pressão diferencial com suas válvulas de controle, seus controladores e indicadora (*Readout*) digital, o purificador de H_2, o monitor de arsina/fosfina, o espectrômetro quadrupolar de massa (QMS), a válvula gaveta (*gate valve*), e as válvulas tipo fole manuais (FM) e pneumáticas (FP), bem como ampla diversidade de conectores (VCR, Cajon, Swagelock, etc.), anéis de vedação (*o-rings*: viton, *copper gaskets*, etc.) e, principalmente, os reagentes, organometálicos (OMs) e hidretos, foram todos importados via CPqD/Telebrás. A principal razão: sua completa inexistência no mercado nacional. Foram também importados os materiais refratários utilizados na confecção da câmara de pirólise, CP, (Mo e grafite), blindagem térmica (*heat shields*, Mo) e aquecedor (grafite laminado e hastes de Mo).

6.1 - Instalações

O espaço físico disponível e destinado à instalação deste laboratório - "Crescimento Epitaxial / MOCVD" - compunha originalmente uma sala com área de 17 m^2 e volume de 60 m^3. Duas entradas de ar filtrado (particulado de diâmetro menor que 1 μm) foram instaladas com vazão de ar para o interior da sala de 28 m^3/min cada, bem como um sistema de exaustão com capacidade de aspiração total de 120 m^3/min, além de um aparelho de ar condicionado. De um lado da sala, a parede corresponde à mesma parede externa do prédio, o que facilitou a instalação dos exaustores, aparelho de ar condicionado e

sistema de renovação de ar com seus filtros. Adjacente a esta parede, internamente, com acesso direto à exaustão, foi instalado um compartimento com portas em acrílico e teto, laterais e uma divisória, em chapas de aço: do lado mais amplo deste compartimento, instalou-se a câmara principal (CV) com a bomba turbomolecular e os dutos de injeção dos reagentes, incluindo seus sistemas de controle de escoamento.

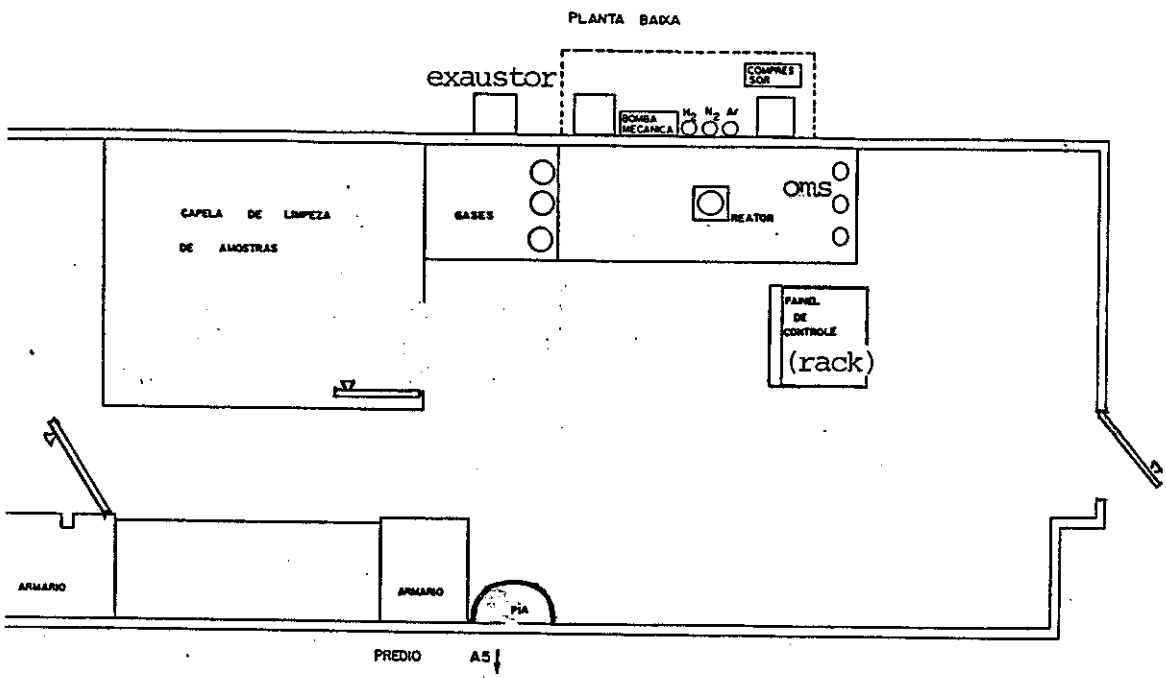


Ilustração 6.1 - Planta baixa do laboratório (lab), incluindo modificações descritas no texto; oms = organometálicos.

O painel de válvulas solenóides, controladoras da passagem de ar para as válvulas FPs, e os cilindros de OMs ocupam também este setor. Os dois exaustores (vazão de 30 m^3/min cada) deste lado são acionados ordinariamente só quando da abertura da câmara ou em caso de detecção de arsina/fosfina na atmosfera da sala pelo monitor específico através de alarme sonoro. Do outro lado desse compartimento, menos espaçoso, num setor fechado, foram instalados os cilindros recipientes de hidretos e a bomba mecânica de vácuo primário sob exaustão permanente de 60 m^3/min de vazão por um único exaustor, uma providência relacionada com a segurança contra a toxicidade destes gases. Manteve-se os cilindros de gases, N_2 e H_2, no

interior da sala e instalou-se uma porta adicional diretamente oposta à original. Em frente ao referido compartimento instalou-se um *rack* com todos os instrumentos de controle. A Ilustração 6.1 esquematiza a configuração do laboratório acima descrita, incluindo modificações posteriores.

Nessas condições era flagrante a escassez de espaço para limpeza e preparação de amostras e, pior, era real o perigo de refluxo de gás para dentro da sala, não apenas em caso de pane no sistema de exaustão, mas também a cada evacuação inicial da câmara após troca de amostras (devido à alta taxa de escoamento dos gases retidos nos dutos e repentinamente sugados pela bomba rotativa junto ao volume de ar acumulado). Havendo ainda pane do sistema de queima de gases, de invólucro de pyrex acoplado à saída da bomba, os laboratoristas estariam sujeitos a eventual difusão de gases tóxicos na atmosfera ambiente.

Esses problemas foram solucionados pela transferência da citada bomba para um recinto de alvenaria construído externamente rente à parede do prédio, com acesso exclusivo aos laboratoristas (portas com cadeados). Colocou-se nesse compartimento, também, o compressor de ar de capacidade 20 L, necessário ao funcionamento das válvulas pneumáticas (FP), opção alternativa ao sistema de ar comprimido do prédio, à época de intermitentes panes. Conseguiu-se também expandir o laboratório ocupando pequeno espaço (1.4x1.2x2.3 m^3) contíguo, onde foram instaladas bancada para microscópio óptico dotada de gavetas, estufa para secagem de peças e a capela para limpeza de amostras e peças, dotada de sistema de exaustão próprio, água previamente filtrada e sopro de N_2. Foram também instalados sistemas de distilação e desionização dágua previamente filtrada. Construiu-se um painel luminoso para indicar o estado de operação de exaustores, bomba rotativa, entradas de ar, compressor, queimador de gases e ar condicionado. Há muitas tomadas elétricas, de 110 e 220 V, no laboratório, especialmente nas laterais do *rack*, um quadro externo de chaves elétricas, inclusive das entradas de ar e

exaustores. Todos os motores são protegidos por disjuntores e há uma chave magnética de proteção geral dos equipamentos, desativadora da alimentação do *rack* caso caia o fornecimento de potência.

6.2 - Construção e Montagem de Componentes

Muitos componentes do sistema foram projetados e construídos, a maior parte em aço inoxidável, SS (stainless steel), 304 e 316 (este de mais baixo conteúdo de carbono), tais como dutos (de escoamento) injetores de reagentes e exaustores de gases residuais das reações. Esses dutos são constituídos de pequenos tubos, de diâmetro e comprimento especificados e com suas extremidades abauladas e lixadas em torno mecânico, fixados a válvulas FM e FP, conectores tipos tês, cotovelos, cruzes, etc., seja através de soldas ou por aperto de conjuntos VCR, Swagelock, etc., que utilizam arruelas de vedação metálicas (Ni, Cu, etc.), capazes de évitar fugas no sistema de alto vácuo. Todos os componentes em SS, antes de serem soldados, foram submetidos a cuidadosa limpeza em solventes orgânicos - tricloroetileno, acetona e hexano. Imediatamente após as soldas cada componente foi testado separadamente em relação a fugas de vácuo. Antes de serem definitivamente instalados no sistema, todos eles foram submetidos a rigorosa limpeza, iniciada com os mesmos solventes orgânicos, prosseguindo com uma lavagem em solução ácida apropriada a este material, no caso $HF:HNO_3$ (1:3), enxaguados demoradamente em água desionizada corrente e secados externa e internamente em sopro de ar quente. Após sua instalação no sistema, todos os componentes foram novamente testados em relação a fugas de vácuo. Para o teste de fugas acopla-se à câmara de vácuo um sistema de detecção sensível ao gás He, cujo sopro perscruta externamente todas as partes susceptíveis e, em caso positivo, a indicação é notável não pelo aumento da pressão parcial, o qual é imperceptível, mas sim pelo do *throughput* de He para o sistema de detecção, e também por um sinal sonoro. Uma miríade de detalhes técnicos sobre usinagem, soldagem e

montagem de componentes é exposta no Relatório Técnico do Laboratório referente ao ano de 1986, disponivel na Biblioteca do LPD.

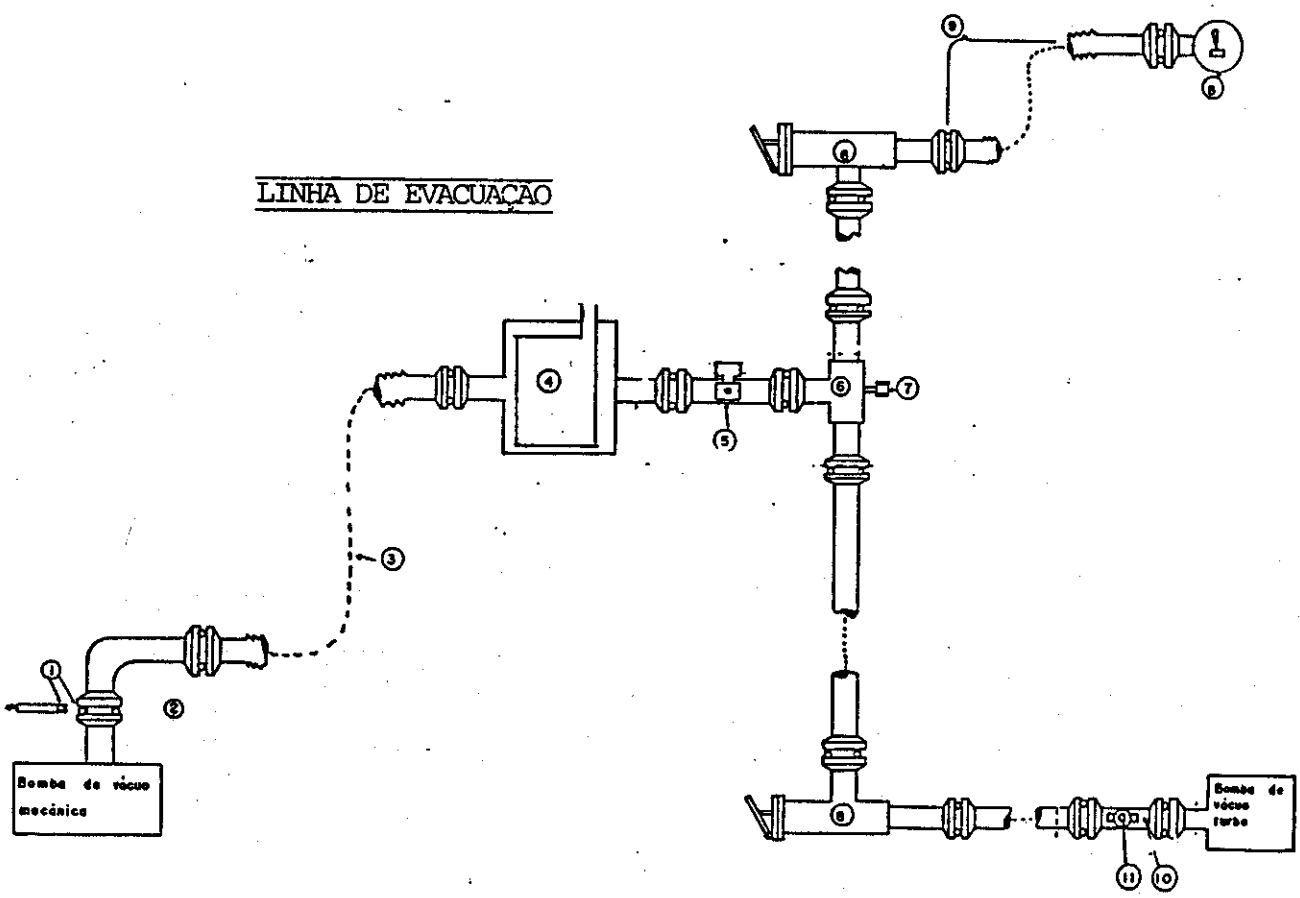


Ilustração 6.2- Linha de Evacuação:1-conexão 40KF;2-cotovelo; 3-tubo flexível;4-trapa para LN_2;5-válvula FM (opcional);6-tê 7-sensor de vácuo, tipo termopar;8-válvula FM 90°;9-tubo flexível;10,11-entrada de ar.

Linha de Evacuação. A linha de evacuação principal que interconecta bomba rotativa e câmara de vácuo (CV) tem uma bifurcação (Cf.Ilustração 6.2). O ramo ascendente, que contém um trecho de tubo sanfonado (SS 316) para flexibilização da montagem, é conectado diretamente à CV. O outro, descendente, canaliza a saída da bomba turbomolecular. Ambos contêm válvulas FM em 90° acionadas por alavanca. Essa linha foi construída com os tubos mais grossos, SS 304, 44.45 mm (1.75") de diâmetro, em cujas extremidades foram soldados pares de conectores do tipo 40 KF (Leybold), de aperto contra *o-ring* de viton por braçadeira.

Entre a bifurcação e a entrada da bomba foi soldado um duto de 12.7 mm (0.50") de diâmetro, com válvula FP inserida, que se conecta ao duto de coleta de gases das linhas de injeção de hidretos (Cf. *Linhas de Injeção de Hidretos* abaixo). E foi também inserida uma trapa fria retentora de óleo susceptível de retrodifundir à CV e à bomba turbomolecular. Essa trapa (Varian) consiste simplesmente de recipiente de parede dupla em que se despeja nitrogênio líquido, LN_2. A trapa originalmente instalada mostrou-se ineficaz pela sua pequenez e construímos uma de maior capacidade, portanto de maior área interna resfriável. A solução mais eficaz, no entanto, foi a inserção adicional de peneira molecular à entrada da bomba, mantida a trapa original. A Ilustração 6.2 constitui um esquema da linha de evacuação principal.

Linhas de Injeção de Hidretos. As linhas de injeção de hidretos são constituídas de dutos de diferentes diâmetros, porque também usadas, no seu trecho comum, para evacuação inicial da CV. Assim, entre o controlador de pressão à saída dos cilindros recipientes e seus respectivos controladores de fluxo de massa, inclusive nos seus respectivos desvios (*by-passes*), os quais contêm inserida uma válvula FM, usou-se tubo fino, SS 316, 6.35mm (0.25") de diâmetro. Os conectores utilizados nesses trechos foram todos do tipo Swagelock porque eram estes os de origem nos dois tipos de controladores envolvidos. Sua substituição por conectores VCR implicaria a abertura desses delicados instrumentos importados fornecidos em excelentes condições de limpeza e segurança. Desejável era ter feito a opção pelo tipo de conector quando do pedido de compra. Os dutos à saída dos controladores de fluxo de massa e à saída da válvula FM em cada *by-pass* são soldados a montante no duto de coleta de gases [tubo SS 316, 12.7 mm (0.50") de diâmetro], onde também se conecta um ramo da linha de injeção de H_2 soldada em uma peça redutora, uma vez que esta linha é constituída de duto de 6.35 mm (0.25") de diâmetro. A jusante desse duto de coleta de gases são soldados em conectores tipo T:

(i) o tubo de pré-evacuação das linhas de injeção de hidretos, que se conecta à linha de evacuação principal e tem inserida uma válvula FP;

(ii) o trecho restante comum a essas linhas (Cf.Ilustração 5.1), o qual contém uma trapa em forma de U - que pode ser imersa em recipiente contendo gelo seco (CO_2 sólido) misturado a acetona -, uma válvula FM com agulha para controle de escoamento e uma válvula FP antes de se conectar à CV.

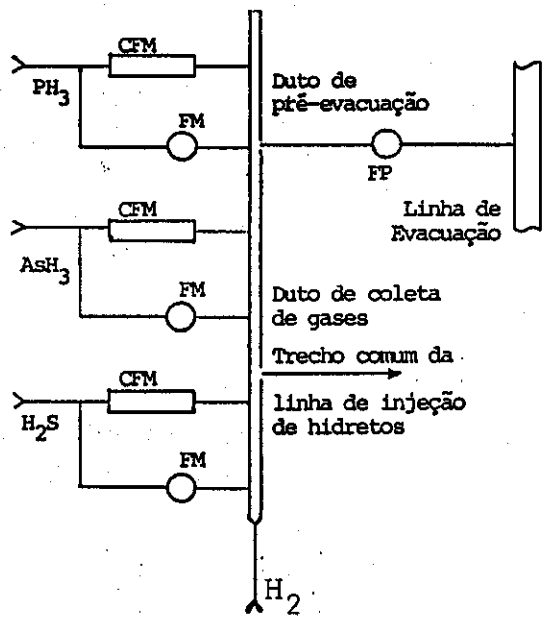


Ilustração 6.3 - Linha de Injeção de Hidretos.

A Ilustração 6.3 esquematiza essa montagem. O tubo usado no referido trecho comum das linhas de injeção de hidretos, assim como o duto de pré-evacuação dessa linha, foi escolhido de diâmetro intermediário: SS 316, 12.7 mm (0.50").

Linhas de Injeção de Organometálicos. Como já mencionado (Sec.5.1), foram originalmente instaladas no sistema similares linhas de injeção das fontes organometálicas TEGa e TMAl. Devido a inserção de muitos componentes essas linhas requerem grande número de conectores e a utilização de elevado número de pequenos tubos SS 316, de diâmetros 6.35 mm (0.25") e 12.7 mm (0.50"). A ocorrência de diferentes diâmetros é aqui também devida a diferentes dimensões de conectores nos instrumentos importados inseridos na linha. Na

fixação dos tubos aos componentes foram usados conectores VCR e Swagelock conforme a necessidade de cada componente. A Ilustração 5.1 esquematiza claramente uma linha genérica de injeção de OM.

A necessidade frequente de desmontagem dessas linhas, e.g., para limpeza da válvula de controle da pressão diferencial, consumiu todo o estoque de arruelas de vedação de Ni importadas, levando-nos a decidir pela fabricação de arruelas de cobre eletrolítico na Oficina Mecânica do LPD. Servindo igualmente bem à vedação do alto vácuo, tampouco contaminaram as amostras crescidas, uma vez que eram submetidas a polimento mecânico das faces e rigorosa limpeza - solventes orgânicos seguidos de ataque químico pela solução de ácido nítrico em água desionizada, HNO_3:H_2O di. Na medida da disponibilidade foram compostos trechos dessas linhas por tubos sanfonados em SS 316 para facilitar a montagem. Uma vez que o diâmetro da constrição é associado a valores limites do fluxo de massa desejado para os vapores OMs, a forma que se mostrou eficaz de realizá-la foi acoplando uma flange que a contenha no seu centro entre duas outras, todas ConFlat^R de vedação por *copper gasket*, soldadas às extremidades dos tubos adjacentes, como mostrado na Ilustração 6.4.

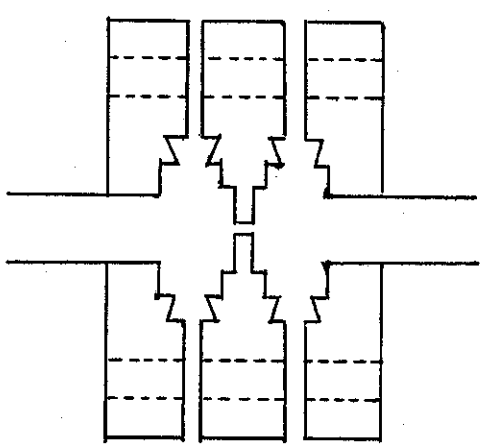


Ilustração 6.4 - Esquema da realização da constrição nas linhas de organometálicos utilizando flanges ConFlat^R dotadas de canais de *knife edge* para vedação por *copper gaskets*.

A solução inicial consistia em usinar o orifício da constrição e tubos adjacentes em um tarugo (haste suficientemente espessa) e inserir a peça resultante na linha através de conectores VCR apropriados. A solução finalmente adotada convém porque evita a desmontagem de toda a linha, ao necessitar trocar o diâmetro da constrição: basta substituir a flange do meio.

Câmara Principal de Vácuo (CV) e Câmara de Pirólise (CP) Embora o corpo da câmara de vácuo em SS 304 tenha sido constituído por encomenda fora da Unicamp, a quase totalidade de componentes nela incorporados foi toda construída nas oficinas do Departamento de Física Aplicada e do Instituto de Física. As flanges superiores e inferiores, de diâmetro nominal 254 cm (10.0") são tipo ConFlat^{R} de *o-rings* importados de alto custo: passamos a usar na flange superior, que serve como tampa e precisa ser aberta cotidianamente, *o-ring* de viton, trocado periodicamente. Os componentes feitos em Mo foram submetidos a limpeza em solventes orgânicos - tricloroetileno, acetona e etanol - depois ao ataque químico da solução ácido clorídrico mais água oxigenada, $HCl:H_2O_2$ (1:1), a qual requer cuidadoso manuseio; em seguida, exaguados em água desionizada e secados em sopro de Nz e na estufa a >50°C por 12 horas ou mais. As peças em grafite, assim como os tubos cerâmicos originalmente utilizados na composição do aquecedor (vide abaixo), foram apenas fervidas em cada solvente acima por cerca de 30 min e secadas na estufa. A limpeza dos componentes em SS, tais como o difusor de gases (SS 316L), foi idêntica à dos componentes dos dutos feitos do mesmo material. A Ilustração 5.2 constitui um esquema que mostra a localização da CP no interior da CV.

A Fonte de Calor. O aquecedor foi originalmente composto por fio fino da liga tungstênio-rênio (W-Re) como resistência. Esse fio foi compactamente enrolado em bastão de diâmetro selecionado para assumir forma helicoidal. A escolha atendia à necessidade desse filamento helicoidal poder penetrar em vários tubos cerâmicos isoladores elétricos

colocados em paralelo, sanduichados por duas espessas chapas retangulares em Mo, cujas superfícies internas foram usinadas de forma a apresentarem ondulações compatíveis com o diâmetro externo desses tubos; as chapas se encaixavam uma contra a outra com os tubos no meio penetrados em ziguezague pelo filamento helicoidal, conforme a Ilustração 6.5. A montagem era feita com os cuidados necessários à manutenção da limpeza exigida pelo alto vácuo.

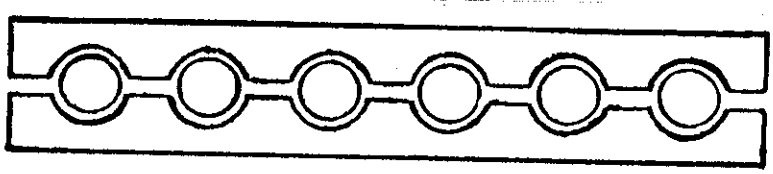


Ilustração 6.5 - A resistência de aquecimento *era* um fio moldado em forma helicoidal penetrando em ziguezague tubos cerâmicos paralelos sanduichados por chapas planas de Mo com suas superfícies internas usinadas em ondulações.

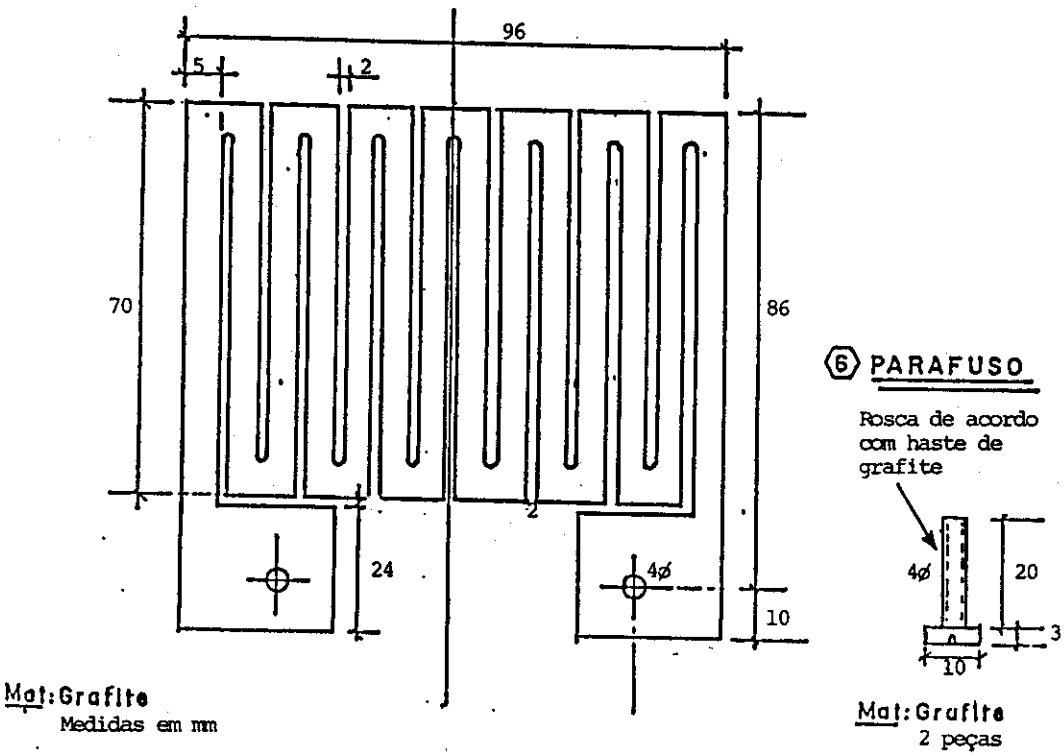
Embora esse conjunto realizasse o aquecimento, mostrou-se necessário a troca periódica do filamento, que degradava, tornando-se quebradiço até a ruptura, devido ao contato com os vapores às altas temperaturas resultantes da passagem de uma corrente elétrica próxima a 20 amperes; isto se repetiu mesmo depois de usado fio de W puro. Essa troca implicava repetição dos procedimentos de desmontagem, limpeza, e remontagem acima referidos e motivou a mudança para a resistência em grafite mostrada na Ilustração 6.6. Essa resistência mostrou-se funcional e eficiente, pois confiável, durável e aparentemente não-contaminante.

6.3 - Principais Modificações

Algumas modificações foram realizadas no sistema VCE a partir da sua configuração inicial. Na Sec.6.2 já mencionamos algumas, mas houve necessidade de modificações relevantes indispensáveis ou caracteristicamente experimentais, sempre no intuito de aperfeiçoar processo e qualidade epitaxial.
Duas modificações são descritas:

Homogeneização da Temperatura do Substrato. O termopar

comum instalado para monitorar a temperatura do substrato teve de ser substituído após o primeiro crescimento, pois ficou quebradiço.



RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO

Ilustração 6.6 - A resistência de grafite é o aquecedor que se mostrou eficaz.

O termopar substituto foi escolhido tipo K (cromel-alumel, -190°C a 1260°C) revestido em SS, conectado ao controlador pid e ao termômetro digital, o que posteriormente revelou-se falseador da indicação da temperatura. Para um controle mais confiável foram instalados *dois* termopares, um conectado ao controlador, outro ao termômetro, o primeiro posto em contato direto com o bloco de Mo sobre o substrato, o segundo com a superfície de grafite suporte do substrato (tampa da CP). Constatou-se acentuadas diferenças de temperatura, extintas quando ambos termopares foram diretamente implantados em similares blocos de Mo. Mas isso não implicou homogeneização da temperatura no substrato. Sua necessidade era indicada nas

amostras crescidas, em que era evidente o efeito causado pelo contacto com as bordas do orifício de sustentação. O embaçamento do contorno de algumas camadas demonstrava isso. A dificuldade de homogeneização era provavelmente dramatizada pelas pequenas áreas dos substratos utilizados. A solução que finalmente mostrou-se eficaz foi adotar um porta-amostra substituto da tampa da CP. Esse porta-amostra foi construído na forma de um disco em Mo, tendo sua face inferior usinada uniforme e circularmente em diâmetro menor até metade da espessura. É nessa região escavada onde são assentados os substratos, face polida para baixo, originalmente fixados por pressão mecânica de presilhas de tungsténio (W), mas depois mais funcionalmente soldados por meio de In. A Ilustração 6.7 compara esta atual solução com a original.

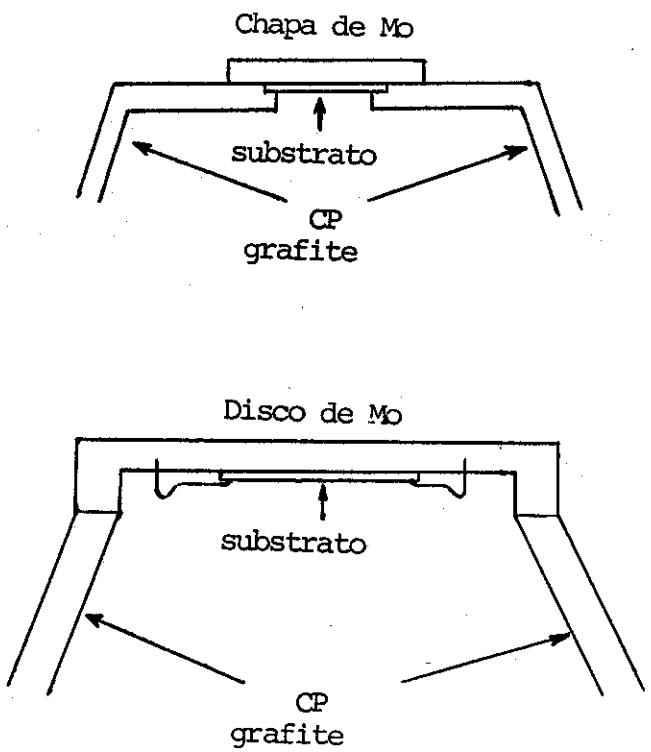


Ilustração 6.7 - Originalmente, o substrato era sustentado pelas bordas em orifício retangular no topo da CP (a).O disco de Mo (b) propiciou aperfeiçoamento na homogeneização da temperatura, primeiro utilizando presilhas de W, depois melhorando com fixação por In.

Uma outra modificação de caráter estritamente experimental no sistema VCE foi feita na linha de injeção de

hidretos, no seu trecho final dentro da câmara CV, consistindo da inserção de um tubo em SS contendo serpentina entre aquecedor e porta-amostra, conforme Ilustração 6.8. Esta modificação, contudo, não foi parte integrante do presente trabalho, nem mesmo teve a participação deste autor. Sua menção aqui prende-se tão somente ao intuito de registrar a evolução do sistema.

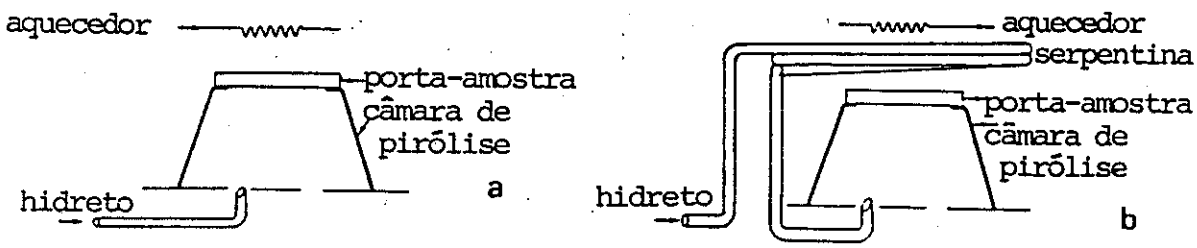


Ilustração 6.8 - Inserção de serpentina na linha de injeção de hidretos para elevar a eficiência de dissociação de fosfina na epitaxia de InP.(Cf.Ref.147).

O objetivo era aumentar a eficiência de dissociação da fosfina utilizada na epitaxia de InP junto ao trimetilíndio (TMIn) adicionalmente instalado. Produzir tais camadas requeria valores muito altos do fluxo de massa da fosfina, reduzindo a eficiência do sistema, além de desvantagens técnicas ligadas à queima dos resíduos gasosos e frequente travamento da bomba rotativa causado por deposição fosforosa. Foi possível reduzir em cerca de 30% o escoamento da fosfina necessária à epitaxia de InP, mas as amostras resultaram contaminadas com Fe oriundo do SS da serpentina. Partiu-se então para a construção de uma célula de dissociação que foi inserida na linha por fora da CV, mas ainda não pôde ser sistematicamente utilizada.Mais detalhes acham-se na Ref.147.

6.4 - Operando o Sistema VCE

A operação do sistema VCE requer cuidado e atenção permanente à estabilização de parâmetros, mas é possível transformá-la em atividade de rotina. Segue a descrição das principais etapas.

Preparação do Substrato. A primeira providência para crescer uma camada epitaxial é escolher o substrato. Os *wafers* já polidos em uma das faces são clivados em retângulos de tamanho conveniente e submetidos a limpeza. Devem ser anotados identificação e características do substrato e procedimentos de limpeza. Esta, por sua vez, é avaliada em exame visual no microscópio óptico, quando devem ser identificados e anotados (e.g., em desenho) eventuais acidentes morfológicos que possam se propagar à camada a ser crescida. Simultaneamente à limpeza convém utilizar o Espectrômetro Quadrupolar de Massa (QMS) para registrar as espécies gasosas predominantes na CV previamente à sua abertura. Todos os parâmetros - pressão nos diversos *gauges*, temperatura, sensibilidade nos espectros, etc. - devem ser anotados. E enquanto se observa o substrato limpo ao microscópio, N_2 gasoso deve ser injetado lentamente na CV para abrí-la para troca de amostras. Todas as válvulas FP, inclusive a gaveta, devem estar fechadas.

Troca de Amostras. Quando a amostra era sustentada pelas bordas do orifício na tampa da CP, removia-se o pequeno bloco de Mo levantando os termopares que lhe pressionavam contra o substrato, o qual era em seguida retirado (aspirado). Fazia-se imediatamente a substituição pela amostra recém-saída da limpeza. O atual porta-amostra de Mo, sobre o qual também são pressionados os termopares, é removido e levado à capela, onde as amostras são desprendidas das presilhas ou levemente aquecidas para desfazer a solda de In e encaminhadas a análises. Logo após a remoção, a nova amostra já fixada em outro porta-amostra idêntico previamente limpo é instalada. Pode-se então proceder à evacuação do sistema com a câmara cuidadosamente fechada.

Evacuação do Sistema. O vácuo primário é de exclusiva responsabilidade da bomba rotativa, sendo geralmente iniciado através do trecho comum das linhas de injeção de hidretos, que se conecta à CV, abrindo as duas válvulas FP envolvidas: primeiro a FP1, inserida no duto de pré-evacuação, que interconecta a linha de evacuação principal e o duto de

coleta de gases das linhas de hidretos; depois a FP2, que se insere no trecho comum dessas linhas próximo à sua conexão à CV. Antes do uso da peneira molecular era obrigatório o enchimento com LN_2 da trapa na linha de evacuação principal, previamente à abertura das válvulas, pois neste instante ocorre intenso escoamento através da bomba, propiciando a retrodifusão do seu óleo ao sistema. Nessas condições a pressão na CV cai sem dificuldade a cerca de 1 torr, conforme indicação do manômetro digital M3. O vácuo primário é efetivado a poucas unidades de militorr ao se liberar a sucção da bomba via ramo ascendente, de maior condutância de escoamento, da linha de evacuação principal, cujas válvulas FM 90^{o} devem ser abertas lentamente. A válvula FP1 pode então ser fechada. Alcançada a plenitude do vácuo primário, então, a válvula FM 90^{o} situada no ramo descendente da linha de evacuação principal, é aberta, bem como a válvula gaveta, quando prossegue o decaimento da pressão em direção aos valores característicos do alto vácuo. As válvulas do ramo ascendente devem ser imediatamente fechadas. O alto vácuo na CV deve ser criado com as válvulas de acesso às linhas de hidretos e OMs, senão todas, pelo menos as das que serão utilizadas no crescimento, abertas, o que é logo feito em sequência, incluindo as válvulas FM inseridas nos diversos *by-passes*. Daí, espera-se a pressão alcançar valor cerca de $(1.0\text{-}2.0)\times10^{-7}$ torr, compatível com o início da operação.

Análise de Gases Residuais (AGR). O próximo passo é a tomada de espectros utilizando o Espectrômetro Quadrupolar de Massa (QMS) para registrar a composição relevante da atmosfera residual na câmara. A análise dos gases residuais pode prescrever a necessidade de aquecimento para degasagem, o qual pode ser realizado total ou parcialmente no sistema, pelo menos por 12 horas. A Ilustração 6.9 contrasta a quantidade de diversas espécies gasosas presentes na câmara antes e depois de uma operação de crescimento.

Preparação para o Crescimento. Os banhos térmicos dos cilindros recipientes de organometálicos é a primeira tarefa, cuja natureza é determinada pelo valor desejado da pressão de

vapor, traduzido pela pressão absoluta (P_a) de escoamento *estacionário* na respectiva linha. Verificar a vazão dágua para resfriamento da bomba turbomolecular (água gelada), assim como das flanges da CV e do difusor de gases (quando não tiver de usar a célula de dissociação de hidretos).

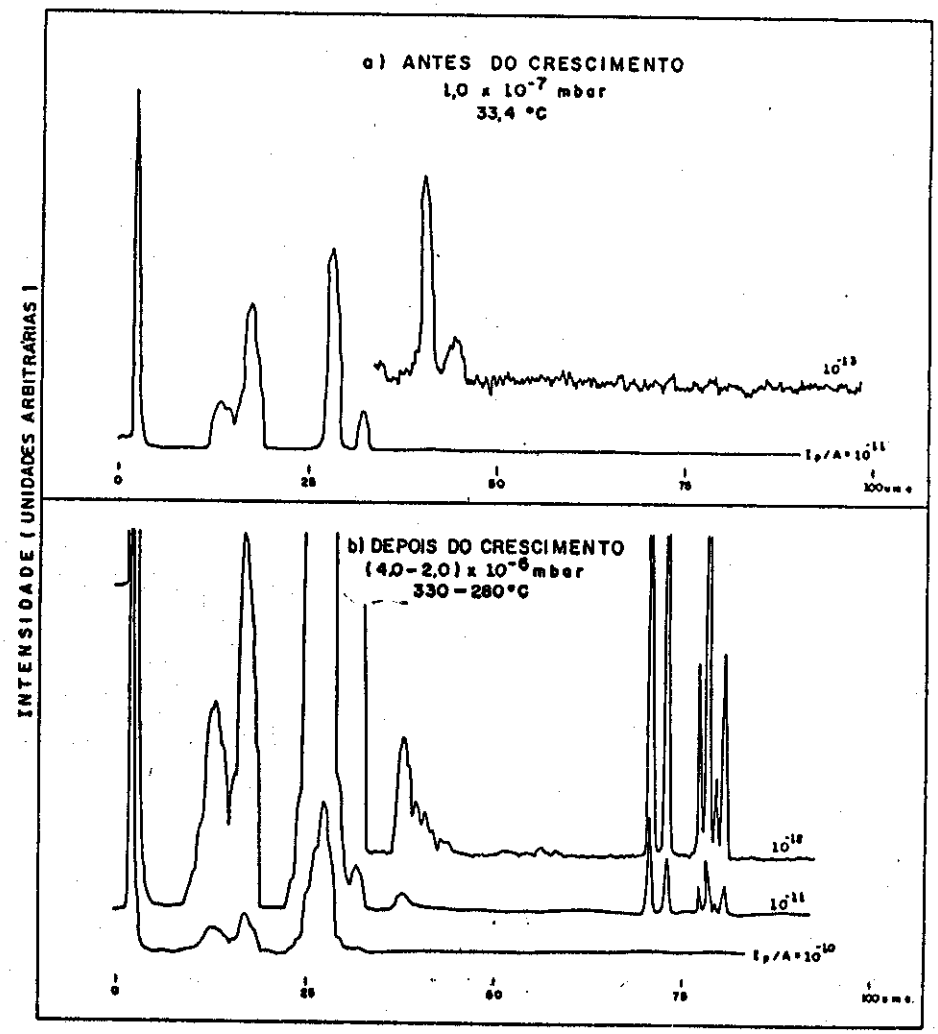


Ilustração 6.9 - Espectros de massa típicos da monitoração dos gases residuais no interior da câmara (CV) antes (a) e depois (b) de uma homoepitaxia de GaAs. Observa-se em (b) resíduos de AsH_3 (picos de 75 a 78 u.m.a) e Ga (69 a 71u.m.a) bem como um aumento na pressão parcial de gases residuais (CH_3, CO, etc.). Ip, chamada corrente iônica parcial, relaciona-se à sensibilidade utilizada em cada espectro.

Devem ser ligados: o monitor de arsina/fosfina, o queimador de gases, os controladores de escoamento de massa dos hidretos e o sistema de medição e controle da pressão diferencial dos OMs, ambos apenas daqueles a serem utilizados, e o controlador da temperatura do substrato.

Então, iniciar lenta e gradualmente o aquecimento do substrato via controle da corrente pelo variador de voltagem (Variac). Às vezes, pode interessar a obtenção de espectro de massa durante o aquecimento, até cerca de 300°C. Neste caso, ao concluir o espectro, desligar o QMS e também o *gauge* de ionização (IG). De qualquer maneira, convém anotar antes os valores indicados de pressão total. Para o crescimento de arsenetos (GaAs, GaAlAs, GaInAs, etc.) arsina deve ser injetada inicialmente a uma pequena taxa, e.g., 5.0 sccm, após a confirmação de que a válvula FM de *by-pass* do respectivo controlador se acha fechada. Essa injeção é recomendada a temperaturas, e.g., 350°C, ainda insuficientes para evaporar As do substrato. Esse escoamento previnirá a evaporação à medida que a temperatura aumentar. Enquanto isso, as válvulas FM dos *by-passes* nas linhas dos OMs a serem utilizados devem ser fechadas. Em seguida, abrir a válvula de saída (*outlet*) dos cilindros recipientes de OMs mantendo a respectiva válvula de controle da pressão diferencial fechada -seletor no painel do controlador na posição *closed*. A pressão absoluta P_a deve se elevar até estabilizar, em geral em poucas unidades de torr. As pressões diferenciais e absolutas são lidas diretamente no respectivo canal selecionado no painel digital da indicadora acoplada à fonte de potência dos *gauges* e válvulas de controle. Mas a estabilização efetiva (anotar P_a) é a que corresponde ao escoamento *estacionário* (seletor na posição *auto*) do OM no valor selecionado e anotado de pressão diferencial, P_d. Esse escoamento à CV se dá na linha respectiva pelo *by-pass*, o qual contém uma válvula FP, e que a conecta à parte inferior, acima da válvula gaveta. Neste ponto pode-se elevar a taxa de escoamento de massa da arsina até o valor desejado para o crescimento e anotá-lo. Anotar também a temperatura estabilizada escolhida para o crescimento, assim como o valor da pressão nos outros manômetros.

Realizando o Crescimento. Checar todo o funcionamento. Para dar início ao crescimento o escoamento dos OMs a serem utilizados deve simultânea e subitamente mudar de rota.

abandonando *by-passes* e ingressando diretamente ao interior da CP via difusor/injetor de gases. Essa mudança de rota é conseguida invertendo o estado das válvulas FP de cada *by-pass* com a corespondente válvula inserida em cada linha a montante da conexão de entrada. O instante em que ocorre a inversão de estado dos pares de válvulas referidos de cada linha corresponde ao início do crescimento. Esse instante deve ser anotado e a duração prevista. Em princípio a atuação dos operadores (nunca um só! recomendavelmente dois) seria novamente necessária apenas para encerrar o crescimento, tornando a inverter o estado dos mesmos pares de válvulas. Isso nunca aconteceu porque dificilmente se consegue que todas as condições e parâmetros se estabilizem completamente. É preciso, senão efetivamente reter as variações, pelo menos registrá-las. Reinvertidos os pares de válvulas, cessa o crescimento. Sua duração efetiva deve ser anotada. Em seguida, as válvulas de saída (*outlet*) dos cilindros recipientes da arsina e dos OMs devem ser fechadas, o controlador de temperatura desligado e, na medida do decréscimo da P_α, abrir lenta e individualmente as válvulas de *by-pass* das linhas dos OMs. Geralmente, o escoamento da arsina, mesmo facilitado pela elevação do fluxo, é demorado, e requer que o aquecedor seja religado por um período a fim de continuar sua queima. Pode interessar a tomada de espectro de massa durante o desaquecimento, mas convém iniciá-lo só depois do completo escoamento de todas as linhas. Em seguida deixar o desaquecimento se completar com as válvulas de acesso às linhas utilizadas abertas, desligar controladores, monitor de arsina/fosfina e queimador, bem como fechar as válvulas de circulação dágua, exceto a da bomba turbomolecular. Atingida a temperatura ambiente, ou mesmo um pouco mais alta (e.g., 75°C) quando há exiguidade de tempo, pode-se iniciar a injeção de gás N_2 para reabrir a CV, caso em que já deve ter sido providenciada a limpeza e preparação de novo substrato para troca de amostra e reinício do ciclo.

CAPÍTULO 7 CRESCIMENTO DE GaAs POR EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO E SUA CARACTERIZAÇÃO

A homoepitaxia de GaAs, ou seja, o crescimento epitaxial de camada de GaAs sobre substrato do mesmo material, foi escolhida como processo natural para iniciar as operações de crescimento no sistema VCE. Foram preponderantemente utilizados nesta etapa substratos repartidos de lâminas importadas[154] disponíveis de orientação (100), semi-isolantes (*si*) não-dopados e tipo *n*, dopados com Si (GaAs:Si). Sua limpeza, (convencional para GaAs) consiste em fervê-los sucessivamente em tricloroetileno e acetona por cerca de 15 min cada, enxaguá-los em álcool (etanol ou isopropanol) à temperatura ambiente e secá-los em sopro de gás inerte (N_2); em seguida, submetê-los à solução (*etchant*) de ácido sulfúrico diluído em água oxigenada e água desionisada (*di*) (H_2SO_4:H_2O_2:H_2O *di*::8:1:1) por cerca de 60 s reenxaguá-los em água *di* (18 MΩ.cm)* corrente e tornar a secá-los em sopro de N_2. Para obter as camadas foram usados como reagentes trietilgálio (TEGa) e arsina (AsH_3) diluída a 50% em H_2.

7.1 - Primeiras Camadas

A primeira série de operações de crescimento (em número de 4) no sistema VCE realizou-se com uma constrição na linha do TEGa de 0.5 mm de diâmetro, correspondendo a uma condutância de 9.86 $cm^3.s^{-1}$. Os valores escolhidos dos parâmetros correspondem a resultados satisfatórios no sistema VCE original e acham-se expostos na Tabela 7.1. A operação de razão V/III igual a 8.0 (amostras MO.04a e MO.04b) envolveu dois substratos, um *si* não-dopado (como o utilizado para as amostras MO.02 e MO.03), o outro tipo *n*, dopado com Si (como o utilizado para a amostra MO.01). T_g é a temperatura de crescimento, obtida com o filamento de W, R_f o fluxo (taxa de escoamento) de massa e P_d a pressão diferencial.

Para avaliar a qualidade das camadas resultantes foram

---

*Devido a problemas no desionizador foi usada agua di de resistividade 10 MΩ. cm.

realizadas diversas análises. A composicional por sonda eletrônica (EPM) indica Ga (49%) e As (51%) com erro de -/+1%. Foram tomados espectros Polaron das amostras, os quais mostram claramente o efeito dos resíduos orgânicos de solventes utilizados na limpeza inicial da câmara de vácuo

Tabela 7.1 - Parâmetros de crescimento das primeiras amostras homoepitaxiais VCE de GaAs. Constrição:0.5 mm ϕ.

Amostras	Substratos GaAs	T_g(°C)	R_f(AsH3:H2) (sccm)	P_d(TEGa) (torr)	Razão V/III
MO.01	*n*,dop Si	685	15.0	0.8	12.0
MO.02	*si*,não-dop	685	15.0	0.8	12.0
MO.03	*si*,não-dop	685	15.0	0.8	12.0
MO.04a	*si*,não-dop	685	10.0	0.8	8.0
MO.04b	*n*,dop Si	685	10.0	0.8	8.0

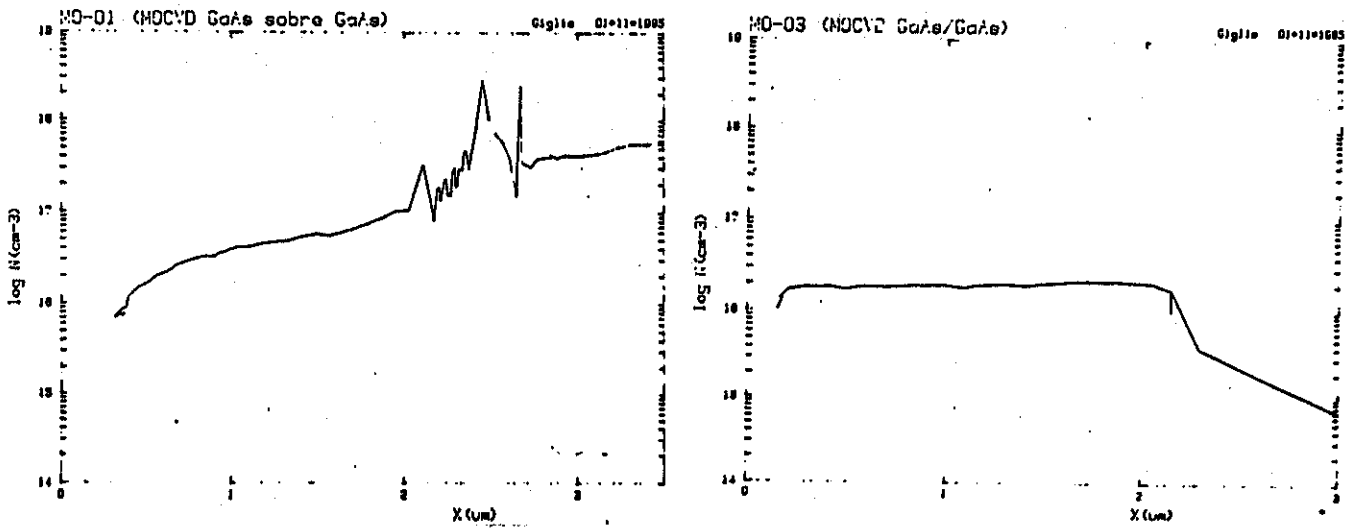


Ilustração 7.1 - Espectros Polaron da primeira e terceira amostras crescidas no sistema VCE

(CV), especialmente sobre o primeiro crescimento, em que a concentração de portadores decai monotonicamente com a epitaxia. Já na terceira operação esse efeito tornou-se negligenciável, constatável no espectro da amostra correspondente, embora esta ainda apresente um nível de

dopagem residual $>10^{16}/cm^3$. A Ilustração 7.1 contrasta os espectros Polaron das amostras MO.01 e MO.03 crescidas no sistema VCE.

Foram também tomados espectros de fotoluminescência (PL) dessas primeiras amostras, os quais apresentam muitas semelhanças, inclusive de intensidades praticamente idênticas, exceto para uma delas. A Tabela 7.2 resume as informações relevantes desses espectros. O estreitamento da largura a meia altura (*fwhm*) de uma camada para a seguinte também sugere uma diminuição na contaminação das amostras. A Ilustração 7.2 compara entre si os espectros PL a $2^{o}K$ das três primeiras amostras crescidas neste sistema VCE e mais o correspondente espectro da amostra MO.04a.

Tabela 7.2-Energias medidas e origem das linhas nos espectros PL das primeiras amostras VCE.

Amostra	Comprimento de onda, λ(A)	Energia, E(eV) $=12398.56/\lambda$(A)	Especificação	*fwhm* (meV)
MO.01	8361	1.4829	DA	10.1
	8568	1.4470	LO*pr*($\hbar\omega$=36meV)	
MO.02	8213	1.5096	Banda Exciton	
	8339	1.4868	DA	8.0
	8546	1.4508	*pr*	
MO.03	8216	1.5091	Banda Exciton	
	8332	1.4881	DA	6.9
	8538	1.4522	*pr*	

A diferença em energia dos picos relacionados a impurezas mantém-se constante entre as amostras, em torno de 36 meV, o que permite concluir que o pico subsidiário, de mais baixa energia, constitui uma réplica de fônon (*pr*) longitudinal óptico (LO) que assiste a transição radiativa[118]. Observa-se também um ligeiro deslocamento da linha espectral relacionada a impureza para energias maiores na sequência de operações. Apesar disso, acha-se muito próxima à linha correspondente à transição DA, associada ao decaimento eletrônico de um nível doador raso a um nível receptor identificado como sendo

carbono (C). Finalmente, em duas amostras é possível identificar algum sinal em torno de 1.510 eV, correspondente à banda excitônica, porém de estrutura não discernível.

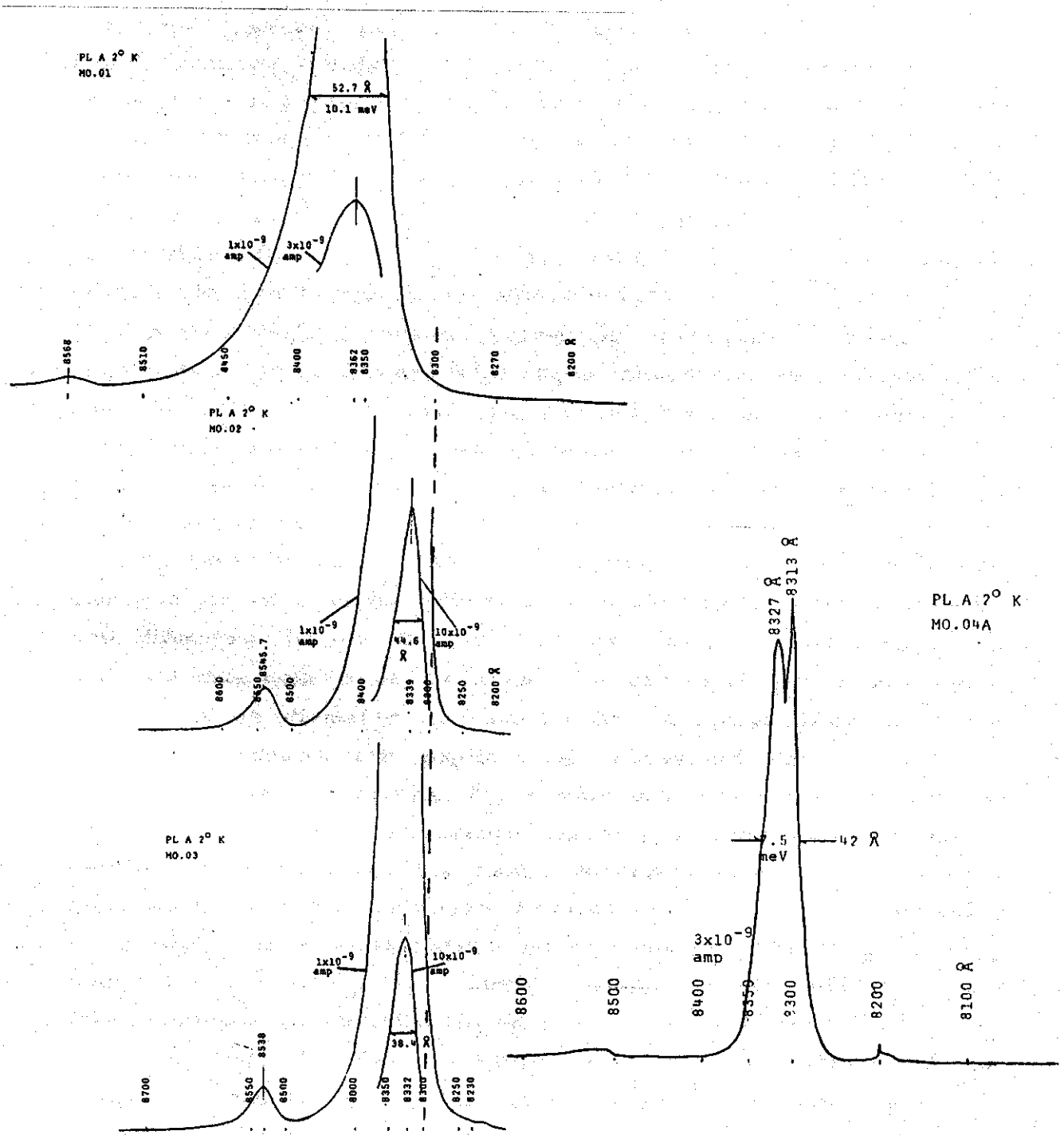


Ilustração 7.2 - Espectros PL a 2°K das primeiras amostras crescidas no sistema VCE da UNICAMP.

Distintamente, a amostra crescida sobre substrato *si* não dopado e com razão V/III igual a 8.0 exibe sua linha mais

intensa desdobrada em dois picos. Essa linha é a mesma associada à transição DA nas demais amostras, o que sugere contaminação[158] não apenas por C (8313 A corresponde a 1.494 eV), mas também por Si (8327 A corresponde a 1.488 eV), possivelmente oriundo do TEGa. Mais ainda, seu espectro apresenta recombinações radiativas na região excitônica, mais especificamente a sobreposição de um perfil de picos a uma banda relativamente larga, e.g., estreito pico em 8208 A (E = 1.5105 eV), provavelmente um exciton ligado a doador raso (BE, vide Ilustração 3.1) ou aniquilação desta entidade envolvendo uma transição de dois elétrons.

A avaliação desses primeiros resultados confirma a necessidade de realizar uma ampla sequência de operações a fim de não só ajustar os parâmetros de crescimento à optimização da qualidade das camadas, mas também coletar uma base de dados sistemáticos para proceder a uma caracterização analítica confiável.

Primeiramente, visando investigar a influência do tamanho da constrição sobre a taxa de crescimento, trocamos seu diâmetro de 0.5 mm para 0.6 mm. Uma sequência de pouco mais de uma dezena de amostras foi crescida com a constrição de 0.6 mm de diâmetro. A manutenção da razão V/III em torno de valores desejáveis implicou a necessidade de elevação do fluxo de massa da arsina, R_f, aumentando seu consumo sem, no entanto, melhorar a aparência visual das camadas. O diâmetro original da constrição foi assim retomado com o propósito de restringir a caracterização inicial do sistema às variações na razão V/III e temperatura de crescimento. Entretanto, esta sequência serviu de teste inicial da eficiência e funcionalidade da resistência de grafite do aquecedor.

Um conjunto de 14 novas amostras foi então obtido utilizando substratos *si* dopados com Cr[154]. A temperatura de crescimento foi mantida fixa (687°C), enquanto a razão V/III foi variada, principalmente via taxa $R_f(AsH_3:H_2)$. O fluxo de massa do TEGa foi mantido constante para a maioria dessas amostras pela fixação da pressão diferencial P_d = 0.8 torr. Em geral, as variações da razão V/III serviram para investigar

aspectos da aparência macroscópica (e microscópica) das amostras para identificação de abrangências úteis dos parâmetros de crescimento. Assim, no limite de razão V/III baixa (mínimo de 5.6), as amostras resultaram com superfícies geralmente foscas por excesso de Ga, constatado em análise composicional por sonda eletrônica (EPM). A qualidade morfológica das superfícies, traduzida simplesmente pelo nível de espelhamento (refletividade), melhorou junto com a elevação da razão V/III, do contorno para o centro das camadas. A obtenção de camada completamente espelhada e homogênea não foi possível mesmo até razão V/III igual a 12.0, correspondendo a $R_f(AsH_3:H_2)$ = 15.0 sccm. Daí em diante essa razão foi aumentada pela diminuição na pressão diferencial do OM, P_d(TEGa), mantidos inalterados os demais parâmetros. Finalmente, camadas tipo *p* de excelente morfologia resultaram para razão V/III igual a 16.0 [P_d(TEGa)=0.6 torr]. Foram ainda utilizados substratos *si* não-dopados para crescimento de duas camadas a uma temperatura mais elevada (700°C) e valores mais altos da razão V/III: 26.8 [$R_f(AsH_3:H_2)$=15.0 sccm, P_d(TEGa)=0.36 torr] e 35.7 [R_f=20.0, P_d=0.36 torr], bem como durante o dobro do tempo (120 min) de todas as anteriores. Nessas condições pôde-se constatar o decaimento da qualidade morfológica para valores elevados da razão V/III, bem como obter parâmetros úteis para referência de futuros crescimentos de GaAlAs em condições similares. A elevação da razão V/III pelo decréscimo da pressão diferencial P_d(TEGa) foi ditada para prevenir alta concentração da mistura gasosa escoante no interior da CP, o que certamente levaria o sistema a assumir cada vez mais a identidade de um sistema MOCVD convencional. A diminuição do caminho livre médio das moléculas precursoras reduziria a eficiência de utilização dos reagentes, afetando sobretudo a taxa de crescimento. Essa necessidade era ainda mais agravada porque a arsina disponível, diluída a 50% em H_2, obrigou a utilização de um fluxo R_f (duas vezes) maior que o necessário, o que tornou inviável nessa fase a obtenção de amostras de superior razão V/III (tipo *n*)[40]. Essa

dificuldade poderia, contudo, ser superada com a instalação e uso de um cilindro recipiente de arsina pura (não-diluída) no sistema, a despeito do aumento de preocupação com a segurança.

O que mais chama à atenção nessa sequência de amostras é a presença de uma região fosca no centro das camadas, cujo tamanho diminui e cuja refletividade cresce com a elevação da razão V/III, especialmente com o acréscimo no fluxo R_f. Essa característica morfológica apresentava-se também, intensamente, nos contornos das camadas. Em que pese eventual contribuição dos problemas causados pela falta de homogeneidade composicional da mistura gasosa na vizinhança imediata do substrato, este não era o fator principal determinante deste fenômeno. Essas inomogeneidades, com efeito, tinham origem térmica, resultando da falta de uniformidade da temperatura na extensão do substrato. Isso acarretava, inclusive, a obtenção de camadas composicionalmente inomogêneas, exibindo excesso uniformemente distribuído de Ga, confirmado por análise de sonda eletrônica (EPM). O modo inicial de sustentação do substrato, apoiado pelas bordas em orifício retangular na tampa da CP e coberto por bloco relativamente mais espesso de Mo, não se mostrou adequado à finalidade de uniformizar sua temperatura. O seu contato com o grafite causava o embaçamento do contorno da camada, e também era dificultado o mesmo nível de contato ao longo de toda sua extensão, assim causando variações de temperatura, inclusive devido a defeitos de polimento do verso do substrato. Por sua vez, uma mistura razoavelmente efetiva de reagentes é provável ocorrer no interior da CP, na abrangência de taxas de escoamento utilizadas, decorrentes da *difusão molecular* mútua de hidretos (arsina, no caso) e organometálicos (TEGa) propiciada pela baixa pressão de operação. Essa pressão certamente assegura um regime de escoamento intermediário entre os regimes molecular livre e viscoso. Somente ao se utilizar taxas elevadas, que encurtem o caminho livre médio das moléculas de reagentes dentro da CP, bem como dificultem

a interpenetração mútua de feixes dessas moléculas, é que essa difusividade mútua deve decair, afetando fortemente a invariância espacial de composição da mistura gasosa e, consequentemente, respondendo mais intensamente por inomogeneidades composicionais das camadas crescidas. Certamente, a própria configuração espacial dos canais injetores de hidretos e organometálicos também deve desempenhar um papel relevante sobre essa invariância composicional da mistura gasosa.

Excessivamente complexa, a mistura dos gases e vapores deve desempenhar um papel crítico no processo VCE, até mesmo mais crucial do que no processo MOCVD convencional. Para reagirem própria e homogeneamente sobre toda a superfície do substrato, as substâncias precursoras devem ser continuamente misturadas, sob determinadas taxas de escoamento, dentro da CP. A homogeneidade das camadas epitaxiais crescidas depende da eficiência da mistura. Para se alcançar uma descrição adequada do processo, há que se levar em conta os graus de miscibilidade e reatividade entre hidretos e organometálicos na gama das possíveis pressões de operação, bem como considerar escoamentos que são lentos e ordenados ou velozes e turbulentos em função não tão somente da geometria dos injetores, mas principalmente, da pressão de operação no interior da câmara de pirólise. Com efeito, os processos que propiciam uma mistura eficiente são inerentemente não-lineares. Por isso, é difícil elaborar uma teoria que possa explicar todos os aspectos da mistura, e é pouco provável que cálculos diretos específicos possam incorporar todos os detalhes importantes. Eis aí um campo em aberto para modelagem matemática que já começa a ser explorado. Recente publicação[155] dá conta do uso de simulações Monte Carlo aplicadas ao cálculo do comportamento do escoamento molecular de hidretos e OMs no interior da CP, resultando em radical modificação da geometria do injetor. Em particular, a câmara resultante traz injetores separados de hidretos e OMs, ambos com saídas (bicos efusores) distribuídas em geometrias circulares. Todavia, um fenômeno que deve preponderar, sem o

qual é impossível uma mistura perfeita, é a difusão molecular, que permite que as fronteiras entre gases e vapores miscíveis tornem-se gradativamente indistinguíveis.

7.2 - Sistematização de Parâmetros

A análise de um elevado número de amostras sistematicamente produzidas e caracterizadas é a única via pela qual emerge uma caracterização de qualquer sistema de crescimento. As camadas epitaxiais dependem muito sensivelmente de diversos parâmetros que podem ser arbitrariamente variados. Para estudar a dependência das propriedades dessas camadas em relação aos parâmetros condicionantes do crescimento convém mudar tão somente um deles por vez. Isso leva naturalmente à opção pela composição de *matrizes de amostras*, cujos elementos são camadas crescidas sob valores sistematicamente escolhidos de temperatura e taxas de escoamento de hidretos e OMs (no caso, arsina e TEGa para crescer GaAs). A composição dessas matrizes satisfaz não só à necessidade de ajuste operacional do sistema, mas também à optimização das condições de crescimento, ambos revelados pelas diversas caracterizações subsequentes a que são submetidas as camadas.

Assim, a matriz de amostras de GaAs foi composta mantendo constante o fluxo (taxa de escoamento) de massa da mistura (1:1) arsina/hidrogênio em 15.0 sccm, definindo as *três colunas* por valores distintos da razão V/III (12.0, 16.0 e 24.0), respectivamente correspondentes aos valores da pressão diferencial P_d(TEGa) = 0.8, 0.6 e 0.4 torr, e as *sete linhas* por valores de temperatura definidos por acréscimos de 50°C, desde 500°C até 850°C. Foi mantida a constrição de 0.5 mm de diâmetro na linha do TEGa e utilizados substratos de GaAs *si* não-dopados[154]. Para fins de comparação, algumas camadas foram crescidas como elementos dessa matriz, sobrepondo-se aos acima definidos, mas com diferentes taxas de escoamento dos reagentes, ou então como elemento de coluna periférica, especificamente de razão V/III igual a 8.0 [P_d(TEGa)=0.8 torr R_f(AsH_3:H_2)=10.0 sccm]. A Ilustração 7.3 mostra um terno de fotografias de camadas obtidas a

temperaturas crescentes, mantidos inalterados os demais parâmetros. A sequência abrange temperaturas em que a superfície passa de uma aparência morfologicamente muito acidentada a outra correspondente ao início do intervalo em que resultam camadas de excelente morfologia.

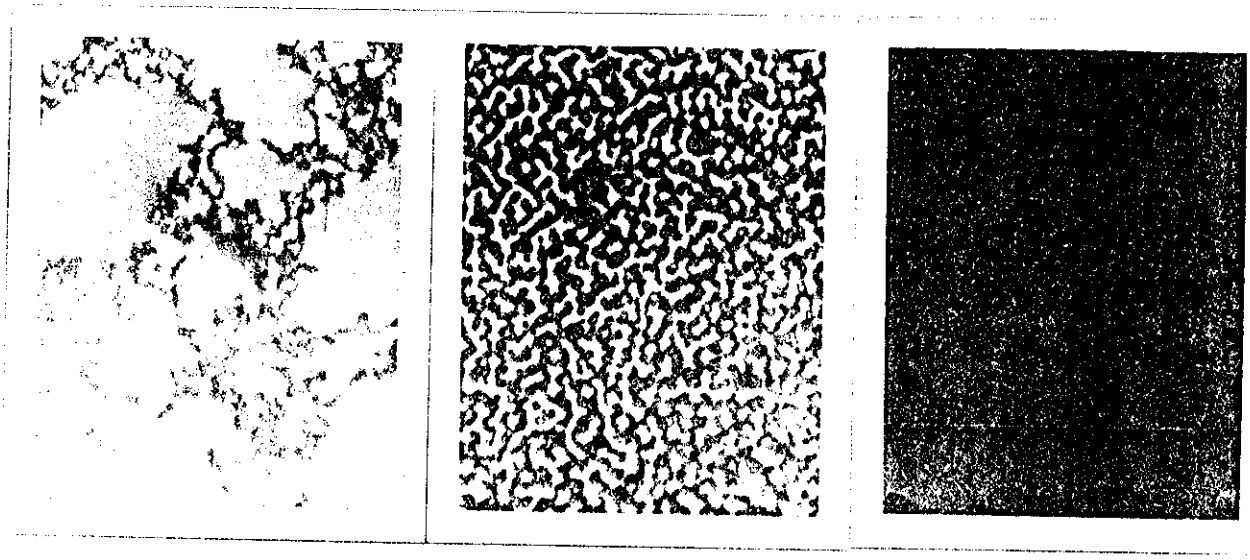


Ilustração 7.3- Superfícies de camadas homoepitaxiais de GaAs crescidas a distintas temperaturas (MO.37:500°C, MO.38:600°C, MO.39:650°C) fotografadas via microscópio ótico com ampliação conhecida de 1120 vezes. O fluxo de massa da mistura (1:1) arsina/hidrogênio e a pressão diferencial na linha de injeção do organometálico foram mantidos constantes [R_f(AsH$_3$:H$_2$)=15.0 sccm, P_d(TEGa)=0.6 torr],fixando a razão V/III em 16.0.

Constatou-se, em geral, que as camadas crescidas às temperaturas de 650°C a 800°C apresentam excelente qualidade morfológica, com uma superfície especular e homogênea, embora algumas apresentem esparsos defeitos localizados, talvez devidos às condições de limpeza dos substratos. Ademais, as camadas resultaram do tipo *p*, muito finas, logo de alta resistência. A espessura das camadas epitaxiais é a primeira informação quantitativa que deve ser extraída, pois necessária à caracterização elétrica, especialmente às mensurações por efeito Hall (HEM). O método mais rotineiramente utilizado para medir e avaliar a espessura e sua uniformidade nessas camadas consiste em utilizar

fotomicrografias ópticas, de ampliação conhecida, tiradas de uma face lateral da amostra recém clivada, na qual são expostos substrato e camada. A delineação do contraste entre os dois é intensificada pela utilização de uma solução (*etchant*) apropriado[156] para ataque químico, no qual a amostra é imersa durante um tempo especificado e imediatamente enxaguada em água *di* corrente. O *etch* torna mais nítida a revelação da junção, porque atua de modo distinto sobre a camada condutiva em relação ao substrato *si*. Há, inclusive, um tipo adequado de solução dependendo do tipo de condutividade (se *p* ou *n*) da camada a ser delineada. Entretanto, houve dificuldade para revelar algumas junções, provavelmente devido à natureza eletricamente compensada das camadas. Muito exíguas, algumas delas apresentavam alta resistência. Com a espessura medida tão somente em algumas poucas camadas tornou-se inviável a sistematização de dados completos baseados em mensurações por efeito Hall. A Ilustração 7.4 exibe a face clivada de uma amostra em que se delineiam nitidamente a camada crescida e o substrato. Conhecido o fator de ampliação e utilizando escala milimétrica sobre a foto, é possível extrair uma medida realisticamente próxima da espessura da camada.

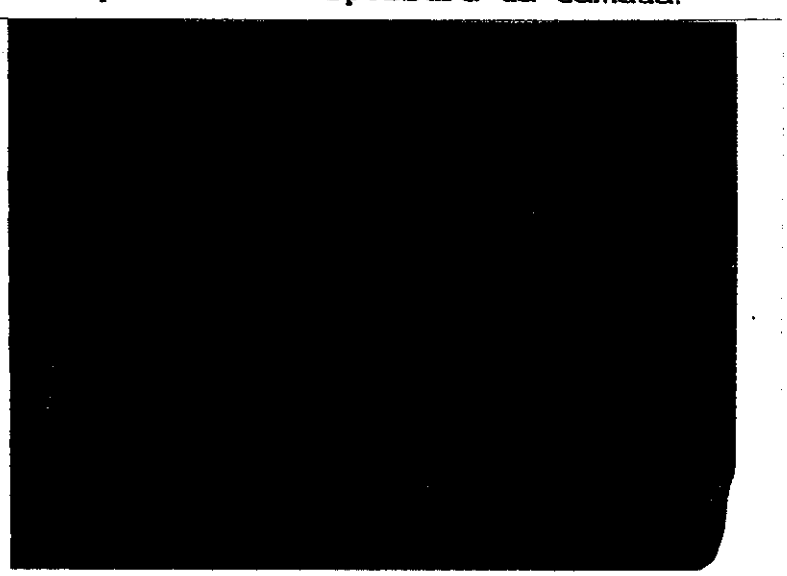


Ilustração 7.4 - Fotografia de camada epitaxial delineada do substrato por ataque químico de solução apropriada. Em particular, a ampliação do microscópio é de 1120 vezes. A espessura desta camada (GaAlAs) crescida em substrato GaAs:Cr *si* é 3.9 μm.

A caracterização elétrica feita em algumas amostras menos resistivas consistiu de mensurações Hall à temperatura ambiente (cerca de 300°K) pelo método de van der Pauw e os resultados obtidos, concentração de portadores e mobilidade, são da ordem de $5\times10^{15}/cm^3$ e 300 $cm^2/V.s$, respectivamente. Isto sugere um abaixamento no nível de contaminação em relação às primeiras amostras, associado ao aperfeiçoamento evolutivo do sistema, resultante de periódicos aquecimento desgasadores (*bakeouts*), bem como das próprias modificações configuracionais. A Ilustração 7.1a, abaixo, traz espectro Polaron típico de uma amostra (M0.83) crescida posteriormente às amostras da matriz em discussão, no qual pode-se constatar não só esse abaixamento, mas também a relativa homogeneidade de contaminação ao longo de toda a espessura da camada, ambos revelados pela concentração média de portadores, cerca de $3.0\times10^{15}/cm^3$.

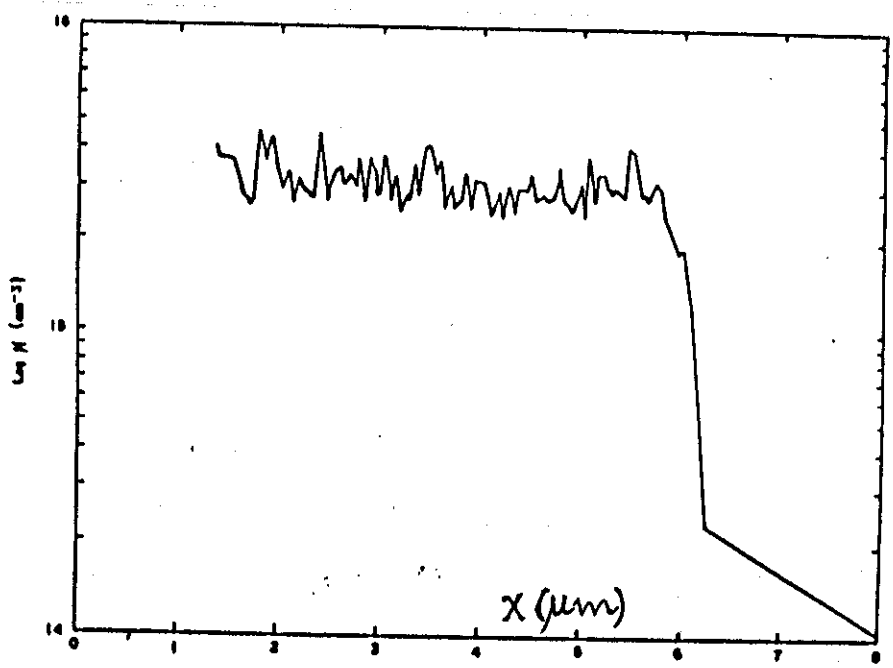


Ilustração 7.1a- Espectro Polaron típico das amostras da matriz, em que se constatam uniformidade razoável e abaixamento no nível de contaminação em relação às primeiras amostras. Comparar com Ilustração 7.1.

A taxa de crescimento R_g das camadas foi especificada pela duração de 60min escolhida para as operações de crescimento, que permite expressá-la diretamente em micrometro por hora ($\mu m/h$). Pelos dados incluídos na Tabela

7.3 constata-se uma variação desde 0.25 μm/h até 0.80 μm/h, resultando assim para o sistema VCE nas presentes condições uma taxa de crescimento inferior à obtida em sistema MOCVD convencional de escoamento viscoso laminar operante a pressão atmosférica[77] ou reduzida[157]. Contudo, o comportamento

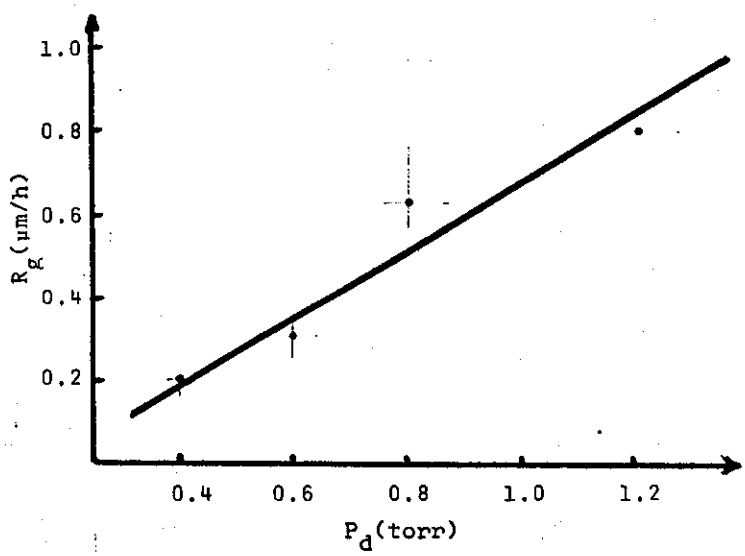


Ilustração 7.5 - Camadas homoepitaxiais de GaAs crescidas pelo método VCE apresentam taxa de crescimento R_g linear com a pressão diferencial P_d nos extremos da constrição da linha de injeção do OM (TEGa) fonte do elemento do grupo III.

dessa taxa R_g em função da pressão diferencial P_d do organometálico fonte do elemento do grupo III (no caso, TEGa) resultou linear para valores usuais dessa pressão, conforme a Ilustração 7.5. Estes fatos indicam, para o sistema VCE, um favorecimento do controle de espessura de camadas para produção de estruturas empilhadas. E o fato de operar a uma pressão (cerca de 1. mtorr) bem abaixo das utilizadas nos sistemas convencionais de MOCVD pode lhe propiciar algum potencial relativo a abrupticidade de interfaces.
Percebe-se também pela Tabela 7.3 uma certa dependência da taxa de crescimento R_g tanto em relação à razão V/III, quanto, em menor grau, em relação à temperatura de crescimento T_g.

Foram tomados espectros de fotoluminescência de modo sistemático a baixas temperaturas (igual ou superiores a 2°K) para auxiliar na investigação da influência dos parâmetros de

Tabela 7.3 - Camadas homoepitaxiais de GaAs e seus parâmetros de crescimento.

Amostra	T_g (°C)	R_f(AsH3:H2) (sccm)	Pd(TEGa) (torr)	Razão V/III	R_g (μm/h)
MO.45	650	15.0	0.4	24	0.37
MO.47	700	15.0	0.4	24	0.37
MO.54	750	15.0	0.4	24	0.15
MO.49	800	15.0	0.4	24	0.25
MO.40	750	15.0	0.6	16	0.48
MO.52	750	15.0	0.8	12	0.62
MO.56	750	10.0	0.8	8	0.80

crescimento sobre a qualidade das camadas homoepitaxiais de GaAs e assim subsidiar a optimização das condições de crescimento deste sistema VCE. Havia também, embutida, a pretensão de identificar os principais defeitos e impurezas residuais rasas incorporadas às camadas durante a epitaxia, bem como comparar os espectros obtidos com correspondentes resultados publicados, baseados em amostras crescidas em sistemas MOCVD e MBE. Enquanto as mensurações PL a 2°K foram realizadas com as amostras num criostato de imersão em hélio líquido (LHe), as mensurações às temperaturas crescentes (T_{PL}>2°K) foram efetuadas com elas colocadas em um criostato tipo "dedo frio" sob condições de baixa excitação. A densidade de potência empregada para a mínima excitação foi de 2 mW/cm^2 e no limite superior de 2 W/cm^2.

7.2.1 - Identificação da Impureza Dominante

A primeira providência em um estudo sistematizado de PL é extrair das amostras espectros abrangentes das regiões de interesse em termos de comprimento de onda. A Ilustração 7.6 mostra um espectro típico de fotoluminescência à temperatura de 2°K extraído de uma camada homoepitaxial (amostra MO.54) de GaAs, substrato *si* não-dopado, crescida à temperatura T_g igual a 750°C e razão V/III igual a 24.0 no sistema VCE. A intensidade da fotoexcitação utilizada vale 200 mW/cm^2. Pode-se distinguir neste espectro duas bandas principais[158-160]: a primeira, contendo um perfil de

diversos picos,corresponde ao intervalo de comprimentos de onda de 817.6 a 821.4 nm (em termos de energia, de 1.516 a 1.509 eV) e denomina-se *banda excitônica;* a segunda, exibindo apenas dois picos, corresponde a comprimentos de onda de 830.0 a 846.0 nm (energias de 1.494 a 1.465 eV) e é chamada *banda doador-receptor*, ou banda de impurezas. Na banda

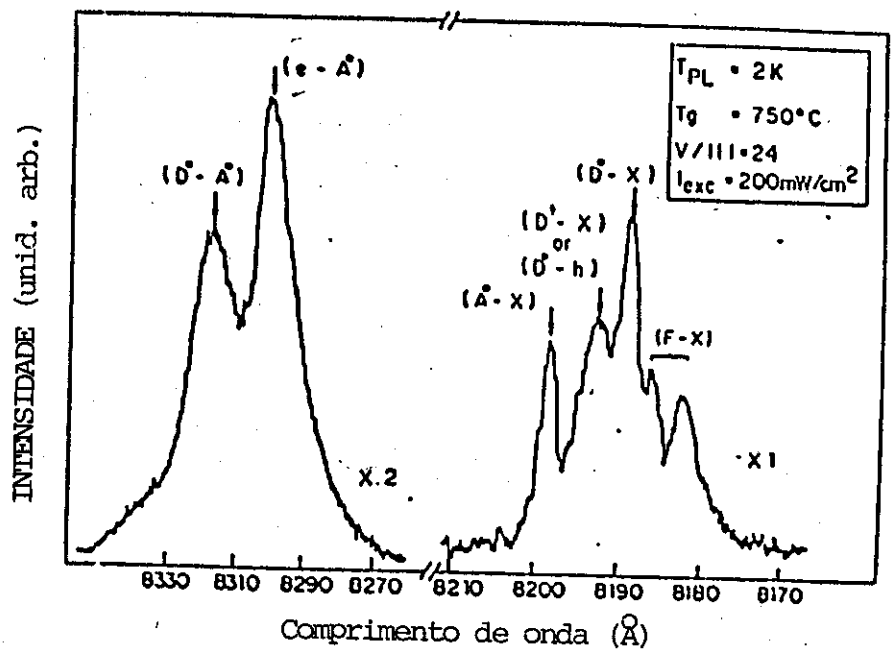


Ilustração 7.6 - Espectro PL a 2°K típico de uma camada homoepitaxial de GaAs crescida por VCE.

excitônica, as diversas linhas espectrais observadas são associadas[161-169] aos seguintes processos de recombinação:

(i) aniquilação de exciton livre (FX) como quase-partícula, em 818.2 nm (1.5153eV) e 818.6 nm (1.5146eV);

(ii) exciton ligado a doador neutro ($D^{o}X$), em 818.7 nm (1.5144 eV);

(iii) exciton ligado a doador ionizado ($D^{+}X$) [ou a equivalente transição de uma lacuna livre da banda de valência para um doador neutro ($D^{o}h$)],em 819.1 nm (1.5137eV);

(iv) exciton ligado a receptor neutro ($A^{o}X$), em 819.7 nm (1.5126eV).

As energias de todos os picos excitônicos acham-se em

concordância (dentro da margem de +/-0.3 meV) com as correspondentes energias obtidas[168] de amostras ultrapuras crescidas por LPE. Não foi possível realizar a separação do dubleto característico da linha $A^{\circ}X$ em nenhuma das amostras da matriz, provavelmente devido a limitação em resolução espectral do sistema de mensurações PL. E também não foram efetuadas medidas outras para identificar impurezas doadoras rasas, por exemplo utilizando a Espectroscopia de Ionização Fototérmica, PIS (Photothermal Ionization Spectroscopy)[159].

Na segunda região espectral, a banda doador-receptor, os picos presentes são associados[159] a transições de elétrons da banda de condução a receptor neutro (eA° ou CA), em 830.0 nm (1.4938eV) e entre doador e receptor ($D^{\circ}A^{\circ}$ ou DA), em 832.3 nm (1.4897eV). A identificação dessas bandas de impurezas receptoras foi feita a partir de análise dos espectros PL tomados de amostra típica, variando separadamente a intensidade de excitação I_{exc} e a temperatura da mensuração PL, T_{PL}, e estudando seus efeitos sobre a localização e a intensidade de emissão. Os espectros obtidos compõem a Ilustração 7.7. Sob aumento progressivo de I_{exc}:2 a 2000 mW/cm^2 [Ilustração 7.7(a)] a intensidade da primeira linha, em 830.0 nm, aumenta, até mesmo superando a da segunda, em 832.3 nm, pois esta satura já para valores intermediários de I_{exc} na abrangência acima. Observa-se também um maior (cerca de 1.0 meV) deslocamento para a direita, para menores comprimentos de onda (maiores energias), da localização do pico da primeira linha, em relação ao da segunda (menos de 0.5 meV, i.e., praticamente imperceptível, pois beira o limite de detecção). À medida que aumenta a temperatura T_{PL} em que são extraídos os espectros [Ilustração 7.7(b)] verifica-se progressiva extinção da segunda linha relativa à primeira, cuja transição associada domina o espectro para T_{PL}>15°K. Todo este comportamento espectral, especialmente o deslocamento e a predominância de emissão da primeira linha nos espectros a crescente I_{exc}, bem como sua predominância e a extinção da segunda linha a crescente T_{PL}, conduz a que se atribua[120,164] à emissão em

832.3 nm (1.4897eV) uma recombinação $D^{\circ}A^{\circ}$ e em 830.0 nm (1.4938eV) uma transição eA°.

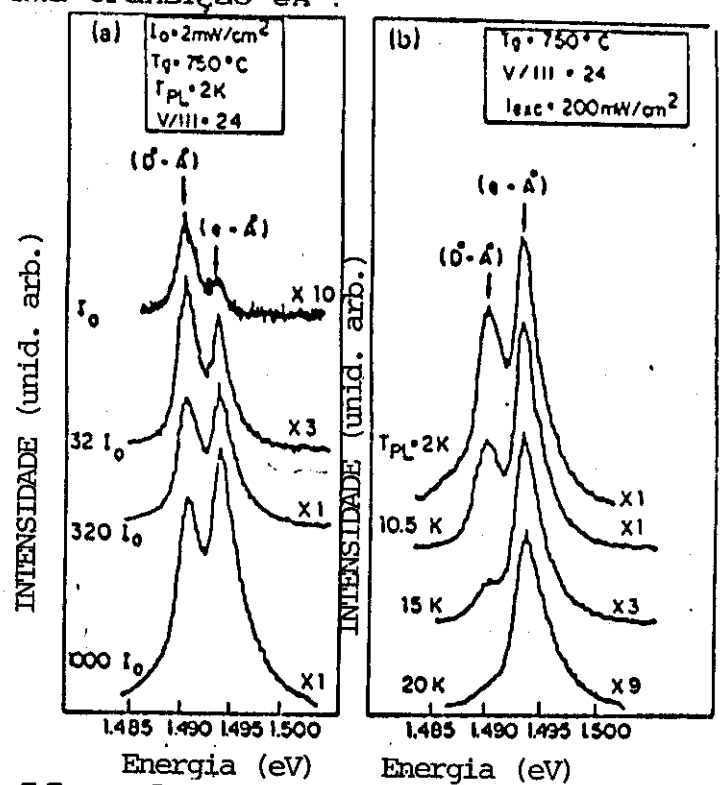


Ilustração 7.7 - Dependência dos processos de recombinação eA° e $D^{\circ}A^{\circ}$ em relação à intensidade de excitação I_{exc} (a) e à temperatura T_{PL} das mensurações PL (b).

Esta identificação tem dupla base de apoio. Em primeiro lugar, a concentração de pares $D^{\circ}A^{\circ}$ mais próximos aumenta com I_{exc} e, em consequência, sua recombinação causa um deslocamento da localização energética do pico para valores mais elevados, devido ao acréscimo no termo coulombiano (Cf. Eq.3.1). A saturação da transição $D^{\circ}A^{\circ}$ torna-se mais acentuada quando a maioria dos níveis de impurezas minoritárias (no caso, doadoras) são fotopopulados. O segundo fundamento da presente identificação reside justamente na consequência direta do acréscimo em T_{PL}: os elétrons nos níveis doadores rasos são termicamente promovidos à banda de condução causando ociosidade ao mecanismo recombinante $D^{\circ}A^{\circ}$. Este fato se revela na extinção da transição $D^{\circ}A^{\circ}$, enquanto a predominância da transição eA° se mantém. A imutabilidade dos níveis de impurezas sob aquecimento da amostra deve-se, tão somente, ao fato que, mesmo à temperatura ambiente, a

contribuição térmica -$O(k_B T)$- é negligenciável: para 300°K, $k_B T \cong 0.025$ eV. A energia de ionização E_A da impureza receptora rasa envolvida nessas transições pode então ser calculada a partir da localização do máximo de emissão luminescente E_{lem} do mecanismo eA° utilizando a regra de Eagles[165]:

$$E_{lem} = E_g - E_A + (k_B/2)T_{PL} \qquad (7.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. O valor obtido é cerca de 26.5 meV, muito próximo ao valor da energia de ionização associada ao carbono substitucional em sítio de arsênico, C_{As}[158], que é de 26.0 meV.

7.2.2 - Análise da Incorporação de Impurezas

Para estudar o comportamento da incorporação de impurezas reúnem-se primeiramente os espectros PL obtidos a 2°K sob as mesmas condições de excitação e eficiência de detecção, das bandas excitônica e doador-receptor, de camadas crescidas com razão V/III igual a 24.0 e distintas temperaturas de crescimento T_g. Na Ilustração 7.8, que traz esses espectros, observa-se claramente o efeito da temperatura do substrato sobre a qualidade dessas camadas via separação espectral das linhas de emissão nas duas mencionadas bandas espectrais. Essa separação é bastante efetiva a temperaturas intermediárias ($700 < T_g < 750$°C), mas pobremente resolvida às temperaturas extremas. Considerando que a separação das linhas eA° e $D^\circ A^\circ$ de um mesmo nível receptor em GaAs ocorre tão somente para concentrações de impurezas menores[158] que $10^{16}/cm^3$ para material tipo p e $10^{15}/cm^3$ para tipo n, e também que a separação das linhas de exciton ligado a impurezas rasas se dá em amostras em que as interações inter-impurezas são mínimas, o que é geralmente observado[163] em amostras cuja concentração de impurezas é inferior a $5x10^{15}/cm^3$, então é possível concluir que as amostras crescidas em torno de T_g=750°C apresentam a mais baixa incorporação de impurezas residuais, uma vez que seus

espectros PL apresentam a melhor separação das linhas de emissão.

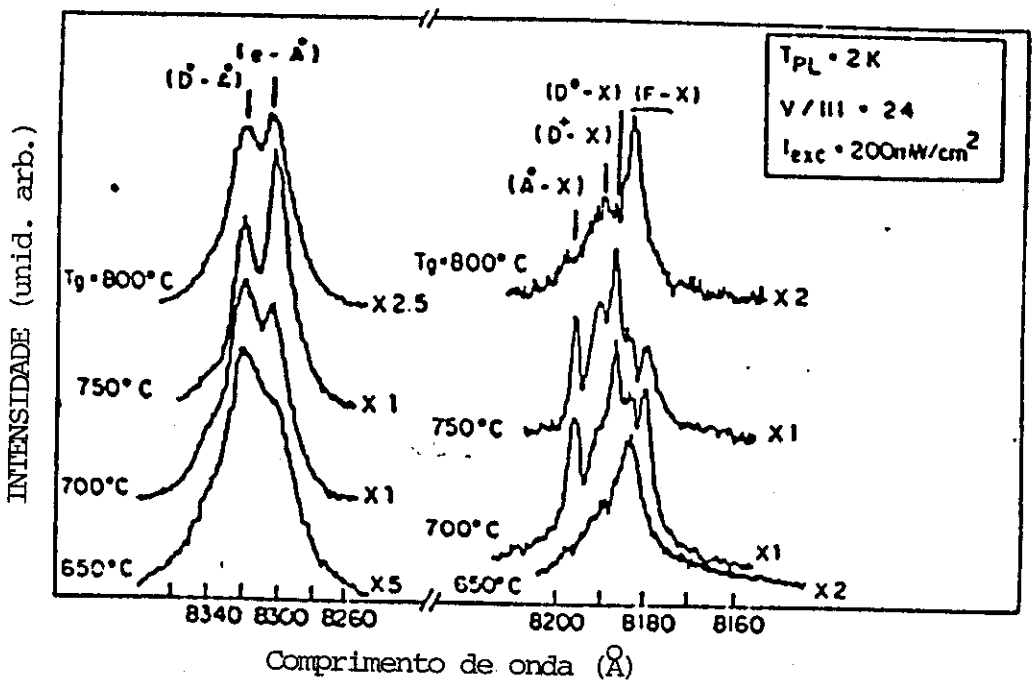


Ilustração 7.8 - Espectros PL a 2°K de camadas homoepitaxiais de GaAs crescidas com razão V/III igual a 24.0 e distintas temperaturas do substrato.

Para estudar o mecanismo de incorporação de carbono nessas epicamadas representamos graficamente, Ilustração 7.9, ordenada da direita, a intensidade normalizada da transição eA°, ou melhor, eC_{As} (normalização relativa à intensidade integrada total de cada espectro da Ilustração 7.8) como uma função do recíproco de T_g (Cf.Ref.166). Observa-se que a intensidade da transição eA°, reveladora da incorporação de C, cresce com a temperatura até 750°C, onde atinge um máximo, e decresce além desta temperatura. Este comportamento é distinto comparado ao acréscimo monotônico com T_g observado em amostras de GaAs crescidas por sistemas MOCVD convencionais[167] e acha-se em aparente contradição com os espectros PL a 2°K constantes na Ilustração 7.8, em que se observa claramente que é na temperatura de 750°C em que ocorre a melhor resolução dos picos correspondentes às transições eA° e $D^{\circ}A^{\circ}$. Observa-se na mesma Ilustração 7.8 que o pico representativo da recombinação de exciton livre (FX) é

mais intenso e melhor resolvido também na temperatura de 750°C.

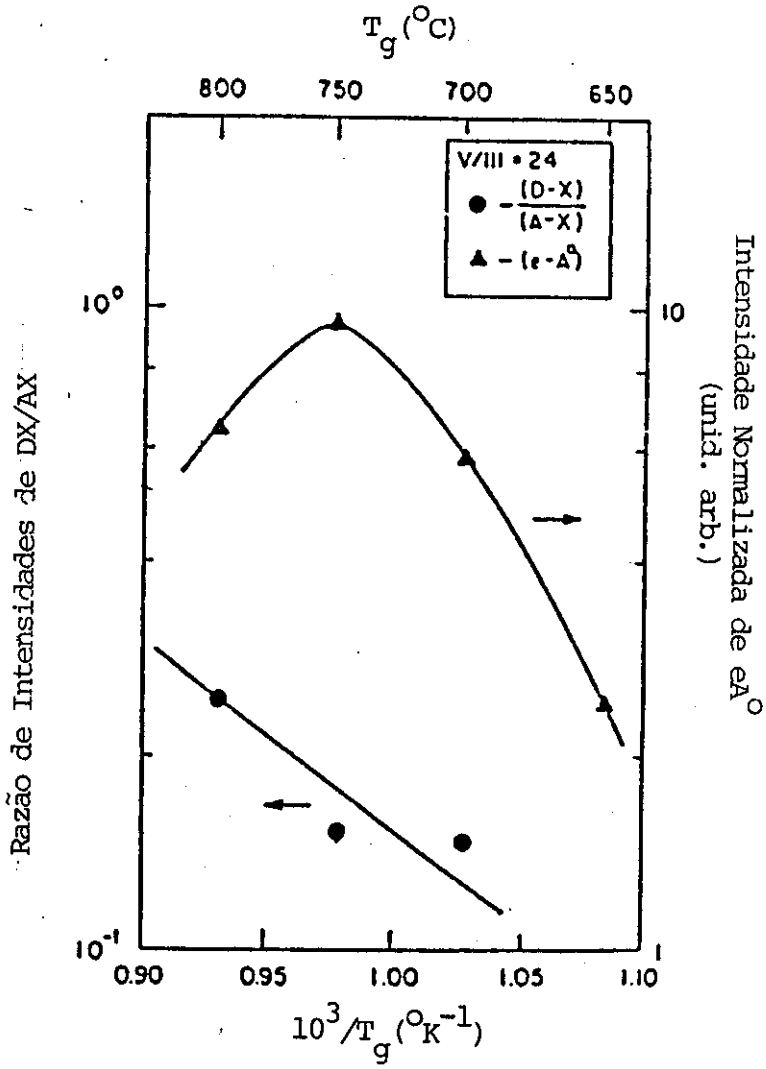


Ilustração 7.9- Razão das intensidades de pico das transições envolvendo excitons ligados a impurezas doadoras e receptoras I(DX)/I(AX)(ordenada da esquerda) e a intensidade normalizada da transição eA^o(ordenada da direita) como uma função do recíproco T_g^{-1} da temperatura de crescimento. Correspondentes temperaturas acham-se na abcissa superior.

Portanto, algum outro fator deve piorar a qualidade das amostras, sobretudo abaixo de 750°C, haja vista que, para temperaturas superiores a 750°C, a incorporação de doadores pode ser responsável por essa deterioração (Cf.Ilustração 7.9 ordenada da esquerda). O fato que o aumento da temperatura incrementa a razão V/III efetiva (As/Ga) devido à maior

dissociatividade (craqueamento) da arsina pode causar uma queda acentuada na densidade de defeitos, o que aliás se verificará na Ilustração 7.13. De fato, pudemos observar que para temperaturas mais baixas as superfícies das camadas apresentavam defeitos crescentes na razão inversa da temperatura. Estes defeitos, provavelmente, formam centros receptores que justificariam a maior concentração e menor mobilidade dos portadores, além do alargamento das linhas de emissão luminescentes (Cf. também Ilustração 7.12).

Para entender o mecanismo de incorporação de C_{As} é importante notar que a principal fonte de contaminação por carbono é provavelmente o organometálico utilizado, TEGa[167,168], mas não deve-se descartar a possibilidade de contaminação por outras fontes de C, tais como a parede interna da câmara de pirólise e, principalmente, o aquecedor, ambos feitos em grafite. Deve-se também notar que a decomposição térmica do TEGa acha-se praticamente completada[169-171] às temperaturas de crescimento usuais no sistema VCE. Sendo baixas as pressões empregadas, as reações na superfície serão mais relevantes que na fase gasosa, e o substrato atuará então, também, como catalisador. Quando as moléculas de TEGa atingem o substrato elas se dissociam e liberam radicais *etil* para a superfície da camada em crescimento, e daí muitos átomos de carbono podem ser adsorvidos na camada. O percurso reativo deste mecanismo de incorporação de impurezas não se acha ainda bem estabelecido, mas observações feitas por Fraas *et al.*[145] indicam a presença de etano (C_2H_6), provavelmente resultante da hidrogenação do radical etil, e de etileno (C_2H_4) como gás residual, provavelmente originário da decomposição desses radicais ao abandonarem um átomo de H à superfície. A eficiência da pirólise da arsina varia drasticamente[172] na abrangência $650^{\circ}C<T_g<710^{\circ}C$, gerando a partir dessas temperaturas uma grande quantidade de dímeros As_2 e átomos de H. Como resultado, eleva-se a pressão de vapor de arsênico próximo à camada em crescimento reduzindo a formação de suas vacâncias[179], inibindo a incorporação de C_{As}. Outro aspecto

importante que deve ser considerado é o efeito do aquecimento do substrato: ao ser aquecido de 550°C a 750°C, as pressões de vapor de As_2 e Ga evaporados aumentam por 5 e 4 ordens de magnitude[174], respectivamente, e a altos valores de T_g, a pressão de vapor de As_2 é maior que a pressão parcial de Ga. Finalmente, é também relevante conhecer a variação da taxa de incorporação de Ga como uma função da temperatura do substrato. Quanto a isso a literatura registra resultados em direções opostas. Enquanto no uso de TMGa e arsina como fontes em MOCVD a pressão atmosférica[175] a taxa de incorporação de Ga *decresce* monotonicamente com T_g, na utilização de TEGa e arsina como fontes em MOCVD a baixa pressão *cresce* monotonicamente essa mesma taxa[176]. No sistema VCE, entretanto, observou-se uma queda gradual de R_g com T_g e também com $R_f(AsH_3)$. Assim, a taxa de incorporação de Ga depende fortemente do particular sistema de crescimento, bem como do seu material precursor.

Da discussão precedente pode-se tentativamente explicar o mecanismo observado de incorporação de carbono nas camadas homoepitaxiais de GaAs, crescidas por VCE, da seguinte maneira:

(i) O acréscimo na incorporação de carbono até 750°C é relacionado provavelmente a uma mais baixa eficiência da pirólise da arsina. Isto resulta em baixas pressões de vapor de tanto de As_2 quanto de H. A primeira é suplantada pela evaporação de As_2 da superfície em crescimento, enquanto a segunda é insuficiente para eliminar radicais hidrocarbônicos por hidrogenação nessa superfície. Consequentemente, mais átomos de carbono são favorecidos a ocupar sítios vacantes de As, acrescendo a incorporação dessa impureza receptora.

(ii) Acima de 750°C (rever Ilustração 7.9, ordenada da direita) observa-se menor incorporação de carbono, o que certamente resulta do aumento de eficiência na pirólise da arsina, propiciando superabundância de espécies As_2 e H.

A respeito da taxa de incorporação de impurezas doadoras residuais, uma compreensão qualitativa pode ser assimilada da representação gráfica da razão entre a soma das intensidades

de pico das linhas de emissão relacionadas às transições de exciton ligado a doador neutro e ionizado, ($D^{\circ}X$ + $D^{+}X$), denotadas conjuntamente por DX, e a intensidade de pico da linha relacionada à transição de exciton ligado a receptor neutro, $A^{\circ}X$, denotada genericamente por AX, como uma função da temperatura de crescimento T_g. Em suma, trata-se do gráfico I(DX)/I(AX) vs. $T_g^{1/6}$, constante também na Ilustração 7.9, ordenada da esquerda. O acréscimo na razão de intensidades com T_g crescente apenas sugere que a taxa de incorporação de doadores supera a de receptores.

Para saber como a qualidade das camadas depende da quantidade de um dos reagentes em relação à do outro, foram tomados espectros PL a 2°K de amostras da matriz crescidas a uma temperatura fixa (T_g=750°C) e distintas razões V/III, conforme consta da Ilustração 7.10. Nesses espectros observa-se uma forte dependência da separação das linhas de emissão, tanto na banda excitônica como na doador-receptor, em relação à razão dos fluxos de massa dos reagentes.

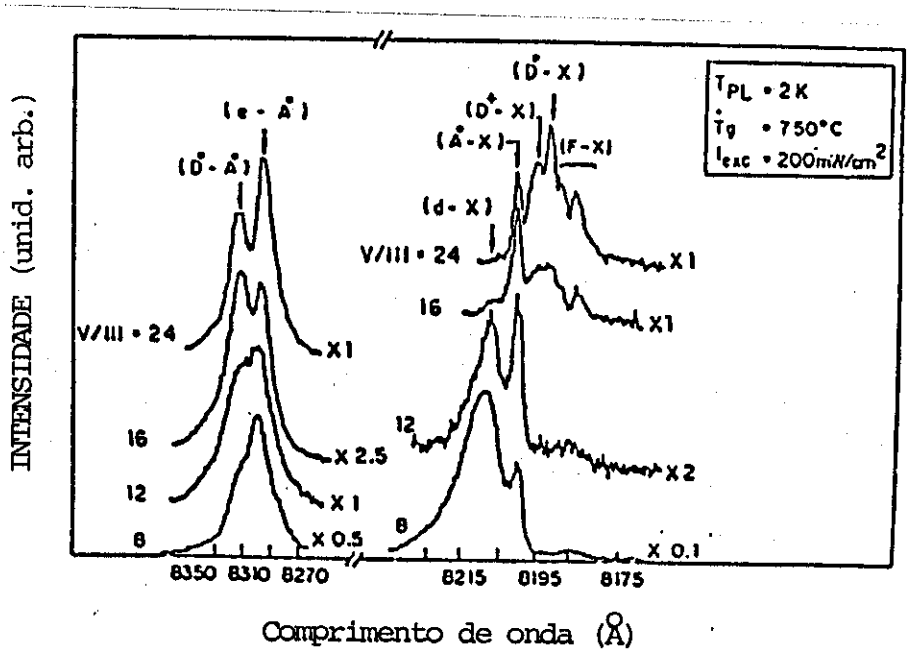


Ilustração 7.10- Espectros PL a 2°K de camadas homoepitaxiais de GaAs crescidas a T_g=750°C e com distintas razões V/III.

Especificamente, a separação das linhas se define cada vez mais à medida que a razão V/III cresce, indicando que camadas

homoepitaxiais de GaAs de alta qualidade podem ser obtidas neste sistema VCE para valores elevados da razão V/III.

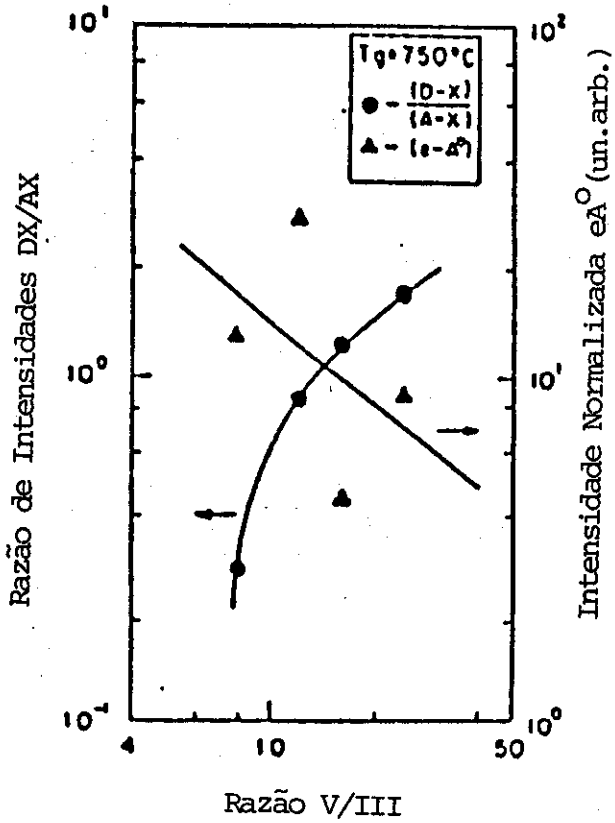


Ilustração 7.11 - Dependência com a razão V-III da razão de intensidades de pico I(DX)/I(AX), ordenada da esquerda, e da intensidade normalizada da transição banda de condução-receptor, eC_{As}, ordenada da direita.

Informações concernentes à incorporação de carbono podem também ser obtidas desses espectros e confrontadas com as conclusões precedentes. A Ilustração 7.11 mostra a intensidade normalizada da transição eC_{As} (ordenada da direita) como uma função da razão V/III. A intensidade de luminescência desta transição decresce com o aumento da razão V/III, sugerindo[167] que, para pequenos valores dessa razão, mais vacâncias de As são geradas, consequentemente mais C substitucional é incorporado nesses sítios vacantes. Mostra também a Ilustração 7.11 (ordenada da esquerda) a razão das

intensidades de pico I(DX)/I(AX) em função da razão V/III. A taxa de incorporação média de doadores a baixos valores da razão V/III é mais alta que a correspondente taxa de receptores, enquanto a altos valores dessa razão esta relação tende a ser revertida.

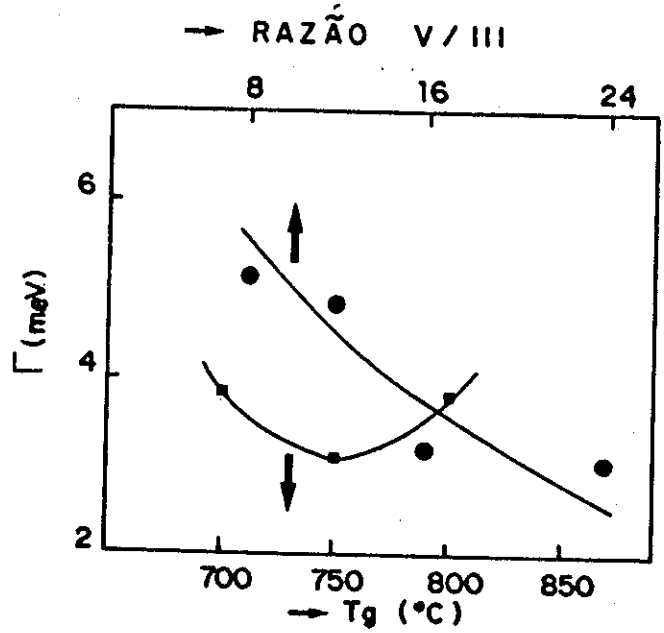


Ilustração 7.12 - Largura a meia altura da linha de emissão da transição eC_{As} em função da razão V/III (abcissa superior) e da temperatura de crescimento Tg (abcissa inferior). Γ é a *fwhm* medida.

Uma análise qualitativa da incorporação de impurezas residuais nas epicamadas da matriz pode ser feita de modo alternativo utilizando a largura a meia altura, *fwhm* (*full width at half maximum*) da linha de emissão correspondente à transição eC_{As} como uma função dos parâmetros de crescimento. De acordo com a literatura[177], essa largura aumenta com a concentração de impurezas receptoras. A Ilustração 7.12 mostra como varia a *fwhm* Γ da referida linha de emissão em função da temperatura de crescimento T_g (abcissa inferior) e da razão V/III (abcissa superior). Não foi possível determinar a *fwhm* a $T_g = 650^{\circ}C$ devido à superposição da linha de emissão desta transição com a correspondente à transição $D^{\circ}C_{As}$ (Cf.Ilustração 7.8). Para as amostras crescidas a

T_g=700°C e 800°C os valores das *fwhm's* são praticamente idênticos, ambos superando o da amostra crescida a 750°C. Em consonância com a qualidade do espectro constante na Ilustração 7.8, pode-se então, qualitativamente, concluir que a amostra crescida a 750°C apresenta a mais baixa incorporação de impurezas. Em função de valores crescentes da razão V/III a *fwhm* decai monotonicamente, o que também corresponde a uma diminuição na incorporação de impurezas receptoras. Este comportamento é bastante similar àquele descrito na Ilustração 7.11, ordenada da direita, onde se observa uma diminuição da intensidade de pico da luminescência eC_{As} com o aumento da razão V/III.

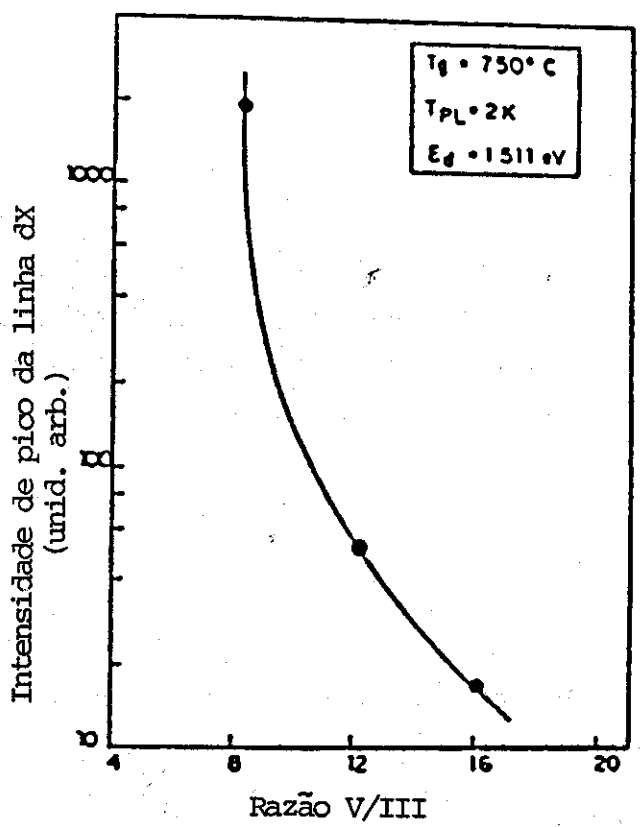


Ilustração 7.13 - Variação da intensidade de pico da linha de emissão *dX* em 1.511 eV com a razão V/III para T_g =750°C fixa.

Nos espectros da Ilustração 7.10 verifica-se a presença de uma forte linha de emissão na banda excitônica, em 820.3

nm (1.511eV), previamente atribuída[178,179] a exciton ligado a defeitos (*dX*), que depende fortemente da razão V/III. A intensidade de pico desta linha é representada graficamente na Ilustração 7.13 como uma função da razão V/III. Nota-se uma diminuição muito acentuada dessa intensidade com o aumento da razão V/III, sugerindo uma forte dependência dessa linha de emissão em relação a vacâncias de arsênico (ou complexos correlatos) incorporadas em quantidades tanto maiores quanto mais baixo o valor da razão V/III. Comparando com o que há de mais similar na literatura, amostras de GaAs crescidas por MBE[180] não têm eliminada a intensidade da linha de emissão *dX* para altos valores de T_g. Ainda na Ilustração 7.10 pode-se também observar que as intensidades de pico das linhas $A^{\circ}X$ e *dX* decrescem com razão V/III crescente. Isto é uma indicação de que estes defeitos podem estar relacionados a complexos que envolvem a impureza receptora carbono e vacâncias de arsênico, as quais acredita-se agora esteja presente em altas concentrações em amostras crescidas a baixos valores da razão V/III. Todavia, em nenhum dos espectros PL de amostras da matriz foi constatado qualquer linha de emissão que pudesse ser atribuída a "complexos de defeitos", como é geralmente observada e interpretada em amostras de GaAs crescidas por MBE[180].

Para as medidas de DLTS[198] foram utilizadas outras amostras não pertencentes à matriz acima referida. Elas foram crescidas sobre substratos dopados com Si, $n = 1.0\times10^{18}/cm^3$, submetidos à limpeza química usual, fixados por presilhas de W no porta-amostra de Mo e colocadas na câmara logo evacuada a cerca de 2.0×10^{-7} torr. A razão V/III foi variada mudando a taxa de escoamento do organometálico, TEGa, para cada uma das temperaturas de crescimento adotadas, $T_g = 700^{\circ}C$ e $730^{\circ}C$, enquanto a taxa de escoamento R_f da arsina pura (não-diluída) utilizada foi mantida fixa.

As amostras não intencionalmente dopadas resultaram do tipo *p*, com espessuras na abrangência de 1 a 2 μm, e uma concentração líquida de portadores de ordem $10^{16}/cm^3$ foi

obtida de mensurações de capacitância versus voltagem (CxV). A Tabela 7.4 junta as condições de crescimento com essa propriedade elétrica das amostras analisadas. Tais camadas

Tabela 7.4- Densidade de lacunas determinadas por mensurações CxV e parâmetros de crescimento de camadas GaAs VCE crescidas a distintas temperaturas e razões V/III.

Amostras	T_g(°C)	Razão V/III	$p = N_A - N_d$ (10^{16}/cm^3)
MO.185	700	50	1.7
MO.187	700	75	0.35
MO.188	730	37.5	5.3
MO.189	730	30	8.0
MO.190	730	50	0.8

requereram processamento adicional para assegurar ohmicidade dos contatos elétricos necessários às medidas por DLTS. Esse processamento incluiu camada epitaxial de GaAs maciçamente dopado com Zn ($p = 3\times10^{18}$/cm^3), de 50 nm de espessura, crescida sobre a camada VCE pelo método de MOCVD a pressão atmosférica usando dietilzinco (DEZn) como fonte do dopante. Esse crescimento foi realizado no CPqD/Telebras. Os contatos ôhmicos foram feitos sobre "bolinhas" de AuZn difundidas a partir da superfície desta camada e de AuGeNi no substrato tipo *n*. Foi enfim formada estrutura de mesa por ataque químico seletivo a fim de decrescer a corrente de fuga.

O estudo[190] dessas amostras por DLTS detectou níveis profundos de energia entre 0.20 eV e 0.60 eV acima da banda de valência. Alguns desses níveis foram atribuídos a impurezas como Cu, Mg e, principalmente, Fe. A fonte de algumas impurezas pode ter sido, primariamente, os produtos usados nos procedimentos de limpeza química dos substratos. Um papel secundário nestas contaminações pode ter sido desempenhado pelos baixos percentuais de impurezas contidos na arsina e, especialmente, no TEGa.

CAPÍTULO 8 CRESCIMENTO HETEROEPITAXIAL GaAs/Si POR EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO

8.1 - Considerações Gerais

Crescer heteroestruturas de qualidade-dispositivo tem sido objeto de intensiva pesquisa, pelas peculiares características que apresentam. Um modo especial de compor uma heteroestrutura, que tem despertado elevado interesse tecnológico, bem como científico, consiste em crescer camadas de GaAs sobre substratos de Si. Embora muitos diferentes tipos de dispositivos já tenham sido fabricados satisfatoriamente sobre tais camadas, sérios problemas ainda permanecem sem solução. Um deles é a alta densidade linear de deslocações (de ordem 10^6/cm) resultante do desajuste reticular (*lattice mismatch*) entre estes materiais, cuja variação relativa $\Delta a/a$ entre seus parâmetros de rede à temperatura ambiente supera 4%: a(GaAs)=5.6533 A > 5.4309 A= a(Si). Esta alta densidade de deslocações resulta em curtos tempos de vida dos portadores minoritários, tornando difícil, por exemplo, a fabricação de dispositivos, como o *laser diodo*, de alta qualidade. O segundo problema consiste dos efeitos causados pelas tensões de origem térmica resultantes da diferença entre os coeficientes de expansão térmica desses materiais. O valor deste coeficiente para GaAs é aproximadamente três vezes maior que o correspondente ao Si. Várias técnicas têm sido utilizadas para medir essa tensão e caracterizar as camadas heteroepitaxiais GaAs/Si. Camadas sobre *wafers* de grande área crescidas por MOCVD exibem curvatura induzida por essas tensões. É possível medir a curvatura e associá-la às estruturas[101]. O parâmetro de rede da camada tensionada de GaAs pode também ser medido, bem como a cristalinidade da camada e o grau de desajuste reticular podem ser avaliados, por Difração de Raios X (XRD)[102]. Ambas as técnicas, contudo, medem a magnitude da tensão tão somente "mediada" sobre grandes áreas. Já se demonstrou também que a forma de linha e o deslocamento em frequência no espalhamento Raman de fônons -infelizmente uma técnica de baixa

sensibilidade- fornecem informações sobre ambos, qualidade cristalina e tensão[189]. A Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) aplicada à caracterização dessa heteroepitaxia tem resultado em informações de grande utilidade. O pico de luminescência do extremo de banda (*band-edge*) é deslocado e duplicado para GaAs e, supondo que deslocamento e duplicação tenham sido causados pela deformação, têm sido usados para determinar a tensão térmica na camada de GaAs[184,185]. Ademais, uma análise quantitativa de espectros PL de camadas GaAs/Si de diversas espessuras, onde são consideradas a duplicação dos picos, suas formas de linha e intensidades relativas, tem propiciado a dedução não apenas da tensão térmica e suas inomogeneidades, mas também o tempo de vida de portadores minoritários[186]. Outro problema básico com a heteroepitaxia GaAs/Si associa-se ao fato de constituir um sistema composto de um semicondutor polar crescido sobre um não-polar. As polaridades elétricas induzidas na superfície do substrato pelos átomos de gálio e arsênico da camada em crescimento não se sustentam, pela própria natureza estrutural do Si, a qual prevalece localmente, resultando na formação de estrutura de domínios em antifase na camada em formação. A desordem de antifase caracteriza-se essencialmente por fases/domínios espacialmente alternantes, na camada crescida, entre as estruturas do diamante e da blenda de zinco (esfalerita). Por exemplo, apesar da proximidade entre os parâmetros de rede de GaAs (a =5.65 A) e Ge (a =5.66 A), camadas de GaAs crescidas diretamente sobre a superfície Ge(100) apresentam uma superfície láctea por causa dessa estrutura de domínios[187,188]. Também tem sido conseguido GaAs/Si sem *buffer*. Entretanto, GaAs crescido sobre Ge(111) exibe estrutura de monodomínio[188], o mesmo ocorre para crescimento sobre Ge(100)[189] e Si(100)[190] se é introduzido um *buffer* heteroestrutural múltiplo de camadas alternadas GaAs/GaAlAs entre a camada no topo e o substrato. Por causa da maior diferença relativa $\Delta a/a$ entre os parâmetros de rede do GaAs e Si em relação ao Ge, constatam-se efeitos e distinções mais

marcantes nas superfícies das camadas crescidas sobre Si.

A heteroepitaxia GaAs/Si é geralmente de difícil realização, a começar pela limpeza do substrato, mais elaborada que a realizada em substratos III-V, tais como InP e GaAs. Incidentalmente, diversas variações têm sido adotadas, mas em essência o procedimento de limpeza abrange quatro sub-sequências específicas:

(i) desengraxe (ou desengorduramento);

(ii) oxidação em ácido;

(iii) oxidação alcalina; e

(iv) formação de camada óxida passivadora.

Mais detalhes constam, por exemplo, da Ref.191. A obtenção de camadas especulares e de boa qualidade morfológica depende, além da efetividade da limpeza e da superação dos três problemas básicos acima referidos, também do controle preciso dos reagentes durante o crescimento, visando evitar eventual excesso de um dos constituintes, o que atua como intensificador de aparências turvas ou baças nas camadas. É comum a adoção de distintas temperaturas na heteroepitaxia de uma mesma camada. Por exemplo, na obtenção por MOCVD a baixa pressão de uma camada de GaAs no topo de *buffer* heteroestrutural múltiplo pode-se abranger temperaturas de 400° a 730°C e de 650° a 730°C, respectivamente para o empilhamento do *buffer* e da camada no topo[190].

8.2 - Heteroepitaxia VCE de GaAs/Si

Para crescer camadas de GaAs utilizamos diversos substratos: Si(111), Si(100), e Si(100) desorientado 4°, submetidos a uma limpeza simplificada, compatível com as condições do lab. Essa limpeza consistiu dos seguintes passos:

(i) imersão em tricloroetileno quente, sem ferver, por 2 a 3 min;

(ii) repetição de (i) no mesmo becker;

(iii) imersão em acetona quente, sem ferver, por 2 a 3 min, em outro becker;

(iv) repetição de (iii) no mesmo becker;

(v) imersão em álcool isopropílico por cerca de 2 min à

temperatura ambiente;

(vi) repetição de (v) no mesmo becker;

(vii) enxágue em água di (18 MΩ.cm)* corrente por cerca de 1 min;

(viii) imersão na solução *etchant* H_2SO_4:H_2O di (2:1) a 100°C por 5 min;

(ix) imersão na solução *etchant* H_2SO_4:H_2O di (2:1) à temperatura ambiente por 1 min no mesmo becker;

(x) enxágue em água di (18 MΩ.cm)* corrente por cerca de 5 min;

(xi) imersão na solução *etchant* HF:H_2O di (1:1) por 2 min;

(xii) imersão sucessivamente em água di corrente à temperatura ambiente por 1 min, fervente por 1 min e depois corrente por 5 min, tudo em um mesmo becker;

(xiii) secagem em sopro de N_2 gasoso.

Foram efetivamente realizadas 16 operações de crescimento para obtenção de camadas GaAs/Si. Só algumas exibiram superfície especular e boa morfologia. A Ilustração 8.1 traz fotomicrografia SEM da superfície de uma das primeiras camadas especulares GaAs/Si crescidas no sistema VCE. Neste caso o substrato foi Si(100).

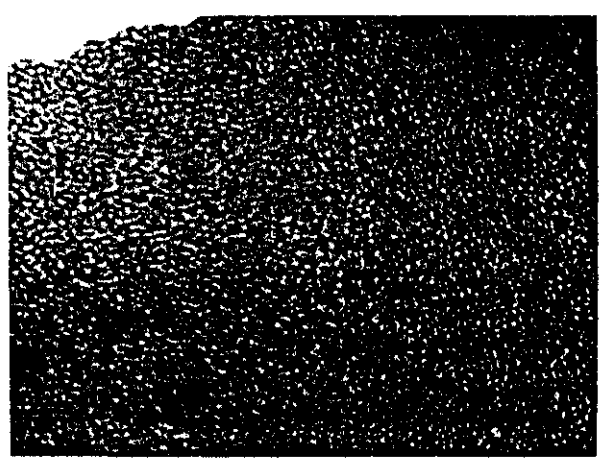


Ilustração 8.1 - Superfície da camada GaAs/Si(100) (amostra MO.02/Si) crescida a 650°C, 15 sccm de AsH_3:H_2 e razão V/III igual a 16.0. Fotomicrografia SEM com ampliação ≅1200 vezes.

A composição desta camada foi determinada por sonda eletrônica (EPM) reultando Ga:(49.76+/-0.91) e As:(50.23+/-0.66) em termos de percentual de peso normalizado. Embora microscopicamente esta camada apresente morfologia bastante acidentada, foi constatado por Difração de Raios X, XRD (*X-Ray Diffraction*)[192] tratar-se de um monocristal. Isto, contudo, não prova a inexistência de defeitos de antifase.

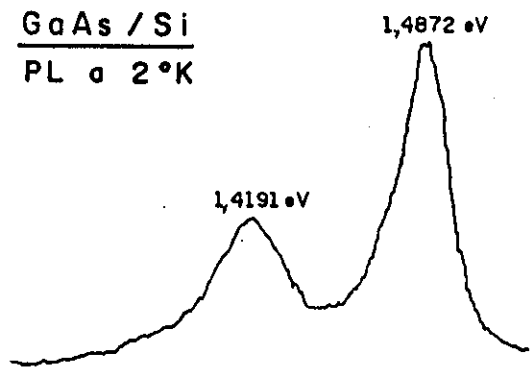


Ilustração 8.2 - Espectro PL a 2°K obtido da camada GaAs/Si (100) mostrada na Ilustração 8.1. A transição mais intensa e de mais alta energia é associada a exciton ligado a lacuna pesada, enquanto a de 1.4191 eV o é a defeitos.

A Ilustração 8.2 mostra o espectro PL desta mesma camada, o qual se assemelha ao correspondente espectro obtido de camadas GaAs/Si crescidas por MBE[193]. Não se observam os desejáveis picos associados a excitons, certamente inibidos pelas tensões causadas pelo desajuste reticular. Sua ausência também sugere um alto nível de dopagem residual. De fato, para esta particular camada, foram realizadas medidas de efeito Hall que resultaram em uma densidade de portadores $p_V \cong 3.0 \times 10^{17}/cm^3$ e a correspondente mobilidade $\mu \cong 320$ $cm^2/V.s$. Mobilidades de portadores desta ordem são indicativas da ausência de defeitos de antifase na camada. Devido à dificuldade de clivagem do Si, não foi medida a espessura das camadas, tampouco foram realizadas mensurações de efeito Hall de modo sistemático. Finalmente, foi utilizada a Espectroscopia de Elétrons Auger em algumas amostras, tendo

sido constatada na interface a existência de camada relativamene espessa do óxido nativo, SiO_2. Essa fina camada de óxido forma-se rapidamente após a limpeza *ex situ* e é uma dificuldade a ser superada não apenas por recozimento (*annealing*) do substrato em vácuo, como chegou a ser feito para todos os substratos de Si, mas também por técnicas de monitoração da limpeza *in situ*, tais como mensurações por anisotropia de reflectância (RA)[194].

De qualquer maneira, ficou desde então estabelecida a possibilidade de crescer camadas monocristalinas de GaAs sobre substrato de Si utilizando o método VCE. Evidentemente, estudos sistemáticos são requeridos para optimizar a qualidade das camadas, os quais seriam em muito facilitados por algumas modificações no sistema, que propiciassem tratamento do substrato *in situ*. Posteriormente, foi realizado[195] um primeiro estudo sistemático da heteroepitaxia GaAs/Si neste sistema VCE, no qual ficou demonstrado que a qualidade cristalina da camada é fortemente influenciada pela preparação do substrato e pela pressão parcial do vapor dágua na câmara de crescimento.

CAPÍTULO 9 CRESCIMENTO DE GaAlAs POR EPITAXIA QUÍMICA EM VÁCUO E SUA CARACTERIZAÇÃO

Arseneto de gálio e alumínio ($Ga_{1-x}Al_xAs$, $0 \leq x \leq 1$) é uma liga ternária correlata ao composto binário GaAs, que pode ser pensada como sendo obtida a partir deste composto pela substituição de uma quantidade especificada de átomos de Ga por átomos de Al nos sítios da estrutura esfalerita. A composição da liga é especificada pelo conteúdo de Al relativo ao de Ga, expresso pela fração molar x de AlAs. Por exemplo, se na representação da célula unitária cúbica convencional (Cf.Ilustração 4.1) se considera judiciosamente que os quatro átomos interiores são de arsênico, os oito nos vértices são de gálio e os seis nos centros das faces são de alumínio, então a estrutura formada é a da liga $Ga_{0.25}Al_{0.75}As$. Ocorre, na realidade, que os átomos substitutos de Al distribuem-se nos sítios da estrutura de maneira aleatória, ao se formar o cristal misto, o que justifica a identificação do material como uma *solução sólida*. O parâmetro x indica o nível de diluição do soluto Al no material base solvente GaAs. Quanto maior a concentração de Al, mais intrinsecamente expandida se torna a estrutura cristalina, consequentemente mais longo se torna o parâmetro de rede a. A Ilustração 9.1 mostra como se altera este parâmetro em função da composição da liga. Evidentemente, essas variações no parâmetro de rede ocasionam correspondentes variações na banda proibida. A relação entre a energia desta e a fração molar x é expressa por[196]:

$$E_g(x) = 1.424 + 1.247x, \quad 0 \leq x \leq 0.45, \tag{9.1}$$

$$E_g(x) = 1.900 + 0.125x + 0.143x^2, \quad 0.45 \leq x \leq 1, \tag{9.2}$$

Consequentemente, há também mudanças nas propriedades materiais. Por exemplo, é possível correlacionar propriedades optoeletrônicas do GaAlAs com a fração molar x (composição da liga), especialmente na abrangência de composições que não

destruam o caráter direto da banda proibida ($0 \leq x \leq 0.45$). Os correspondentes comprimentos de onda da radiação emitida ou absorvida variam aproximadamente de acordo com a relação $\lambda_g(x) = hc/E_g(x)$, mais aplicável a material de banda proibida direta.

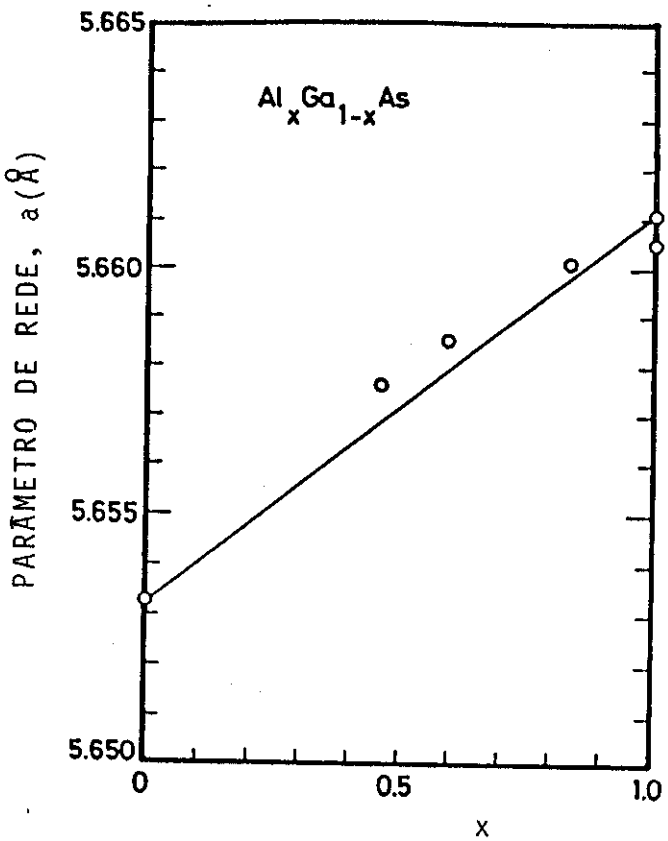


Ilustração 9.1 - Uma variação de composição na liga ternária $Ga_{1-x}Al_xAs$ implica uma mudança de parâmetro de rede governada pela equação $a(x)/A = 5.6533 + 0.0078x$ ($0 \leq x \leq 1$), cuja representação gráfica é a reta acima. Os círculos correspondem a valores medidos.(Cf.Ref.196).

O método de Epitaxia Química em Vácuo (VCE) já foi aplicado e mostrou-se conveniente ao crescimento de diversos compostos III-V[139,197,198] e, como ocorre em MOCVD convencional, resulta sensível à escolha da fonte organometálica do elemento do grupo III[145]. Ademais, ficou demonstrado que é o carbono o principal dopante residual nessas epitaxias[143,199]. A suma importância de que se reveste a possibilidade de crescimento epitaxial de camadas

de GaAlAs, inclusive em sobreposição a camadas de GaAs compondo heteroestruturas, é motivação suficiente para testar a adequação do método VCE à sua obtenção.

9.1 - Heteroepitaxia GaAlAs/GaAs por VCE

O composto organometálico fonte de Al originariamente instalado no sistema VCE foi o trimetilalumínio (TMAl), $(CH_3)_3Al$. A primeira série de (cerca de 20) operações de crescimento de camadas GaAlAs sobre substrato GaAs visou especialmente avaliar a taxa de crescimento, bem como ajustar a quantidade de Al na camada crescida em torno de um valor arbitrariamente fixado, $x = 0.40$. Este valor é conveniente por estar contido no intervalo de composições associado a banda proibida direta. Continuou-se utilizando a mistura $AsH_3:H_2$ (1:1) como fonte de arsênico e o organometálico trietilgálio (TEGa) como fonte de gálio. A maioria dessas operações foi realizada na abrangência de temperaturas que propiciou os melhores resultados para camadas homoepitaxiais de GaAs, isto é, 700°C a 750°C. Em geral, utilizou-se um fluxo de massa da arsina maior que o utilizado para obter as camadas de GaAs. Todavia, em relação às condições optimizadas para a homoepitaxia de GaAs foi mantido inalterado, pelo menos como condição inicial de investigação, o fluxo de massa total dos compostos organometálicos (OMs), só que distribuído de modo a obter a quantidade pretendida ($x = 0.40$) de Al. Assim, fez-se necessário determinar os valores da pressão diferencial P_d a serem impostos aos organometálicos TEGa e TMAl, a fim de que a camada epitaxial resultante apresentasse a composição requerida. Para tanto, foi imposta a condição

$$Q(TEGa) + Q(TMAl) = Q \qquad (9.3)$$

ou seja,a soma dos fluxos de massa dos OMs a serem utilizados na heteroepitaxia GaAlAs/GaAs deve ser igual ao fluxo de massa do TEGa utilizado em uma homoepitaxia optimizada de GaAs. A adoção desta condição implica supor igualdade entre os coeficientes de aderência do Al e do Ga; embora sejam da

mesma ordem de grandeza, o do Ga supera o do Al. Ademais, para obter $Ga_{1-x}Al_xAs$ com $x = 0.40$ deve-se ter

$$Q(TMAl)/Q(TEGa) = x/(1-x) = 0.40/0.60 = 2/3 \qquad (9.4)$$

Sendo $Q = C(A).P_d = (Av_m/4).P_d$ (Cf.Eq.5.1), a Eq.(9.3), sujeita à condição Eq.(9.4), é transformada em $Q(TMAl) = (2/5)Q = 0.4Q$, ou seja:

$$P_d(TMAL) = 0.4x[v_m(TEGa)/v_m(TMAl)]xP_{d,opt} \qquad (9.5)$$

onde $P_{d,opt}$ é a pressão diferencial utilizada em uma homoepitaxia optimizada de GaAs. De acordo com a Eq.(5.3), $v_m = Cte/m^{1/2}$; logo, à mesma temperatura nas duas linhas de injeção:

$$v_m(TEGa)/v_m(TMAl) = [m(TMAl)/m(TEGa)]^{1/2}; \qquad (9.6)$$

com o auxílio das fórmulas químicas dos OMs essa razão é facilmente obtida: $[1.1970/2.6053]^{1/2} = 0.6778$. Donde:

$$P_d(TMAl) = 0.4x0.6778xP_{d,opt} \qquad (9.7)$$

E substituindo a Eq.(9.4) na Eq.(9.3) resulta:

$$P_d(TEGa) = (3/5)P_{d,opt} = 0.6xP_{d,opt} \qquad (9.8)$$

Nas primeiras operações de crescimento heteroepitaxial GaAlAs/GaAs tomou-se tentativamente como condição optimizada na homoepitaxia de GaAs, a pressão diferencial utilizada na obtenção de duas amostras, MO.27 e MO.28, que resultaram de excelente aparência: $P_{d,opt} = 0.6$ torr. A duração de cada operação foi de 60 min. As condições de crescimento das cinco amostras iniciais são indicadas na Tabela 9.1.

Tabela 9.1 - Parâmetros de crescimento de camadas heteroepitaxiais GaAlAs/GaAs. Ambas constrições:0.5 mm ϕ.

Amostra	Substrato GaAs *si*	T_g(°C)	R_f(AsH3:H2) (sccm)	P_d(TEGa) (torr)	P_d(TMAl) (torr)	Razão V/III
MO.29	dop Cr	700	15.0	0.36	0.16	18.5
MO.32	não dop	755	15.0	0.36	0.16	18.5
MO.33	não dop	755	13.0	0.36	0.16	16.0
MO.34	não dop	755	13.0	0.36	0.16	16.0
MO.35	não dop	755	13.0	0.50	0.10	13.9

Todos os procedimentos da heteroepitaxia GaAlAs/GaAs são similares aos das homoepitaxias de GaAs. Os substratos foram indistintamente submetidos às mesmas etapas de limpeza cumpridas para os utilizados nessas homoepitaxias. O início do processo de crescimento pressupõe a injeção *simultânea* dos organometálicos ao interior da câmara de pirólise (CP), onde devem encontrar substratos já aquecidos à temperatura adequada em atmosfera rica em arsina. Essa injeção simultânea é conseguida no sistema VCE simplesmente pela mudança de rota do escoamento estacionário de ambos organometálicos, deixando de ingressar na câmara de vácuo (CV) pelo desvio (*by-pass*) inferior de cada linha para fluir diretamente ao difusor, através do qual tem acesso à CP. A mudança de rota resulta da troca de estado (chaveamento) das válvulas pneumáticas inseridas nessas linhas de injeção. Presentemente, esse chaveamento realiza-se manualmente.

A primeira operação de crescimento heteroepitaxial GaAlAs/GaAs, embora tendo sido permeada de dificuldades operacionais, foi realizada com o TMAl aproximando-se da temperatura ambiente (havia sido prévia e erroneamente congelado para o crescimento), e resultou em uma amostra (MO.29) de excelente aparência, reproduzindo apenas os poucos acidentes morfológicos já presentes na superfície do substrato. A segunda amostra (MO.32) resultou de superfície láctea, possivelmente devido à demasiada elevação da temperatura de crescimento, mantidas as demais condições. O passo seguinte, a diminuição do fluxo de massa da arsina

diluída, propiciou uma camada de GaAlAs (MO.33) de ótima aparência, de superfície espelhada e homogênea. A caracterização elétrica por mensurações de efeito Hall dessas três primeiras amostras forneceu uma densidade de portadores muito elevada (cerca de $10^{20}/cm^3$) indicando uma pesada contaminação residual. Este fato, aliado à excessiva pressão absoluta na linha de injeção do TMAl, induziu a necessidade de depurá-lo, conforme descrito a seguir. Por sua vez, um resultado típico dessas amostras iniciais, obtido por Espectroscopia de Fotoluminescência (PL), é a fração molar x que dá o percentual de Al na composição da camada. Na posição do pico da transição banda a banda (*eh*), obteve-se para o comprimento de onda λ = 6410 A, donde o hiato de banda E_g [= 12398.56/λ(A)] = 1.934 eV, de cuja relação com a fração molar x, Eq.(9.1), resulta x = 0.409, em excelente concordância com a composição requerida. Assim, estes resultados podem ser considerados excelentes do ponto de vista dos aspectos morfológico e composicional.

Dificuldades típicas surgidas durante esta sequência inicial de operações de crescimento de GaAlAs relacionaram-se à alta pressão de vapor do conteúdo do cilindro recipiente de TMAl, ao controle da pressão diferencial, que se mostrou de difícil estabilização logo na primeira operação, e pane na válvula fole pneumática (FP) da linha deste OM. A pressão absoluta a montante da válvula de controle da pressão diferencial, mesmo sob escoamento estacionário do TMAl associado a valores típicos de pressão diferencial, mostrou-se inicialmente muito elevada, a ponto de extrapolar o fundo de escala (10.0 torr) do correspondente medidor. Este fato levou a suposições e providências sucessivas. Em primeiro lugar, suspeitou-se de resíduos de diversas soluções utilizadas na limpeza dos dutos; com o cilindro recipiente fechado, toda a linha de injeção do TMAl foi bombeada (válvulas FM dos *by-passes* abertas) sob aquecimento externo provido por soprador térmico de 1400 W. O espectro de massa obtido em seguida não apresentou aspectos extraordinários. Entretanto, repetiu-se a extrapolação do fundo de escala da

indicadora de pressão absoluta ao se reabrir a válvula (*outlet*) do cilindro recipiente de TMAl. Imaginou-se inclusa uma mistura gasosa (certamente leve e inerte) a uma pressão mais elevada que a pressão de vapor do TMAl, que serviria para acondicioná-lo no fundo do cilindro. Espectro de massa sob pequeno escoamento de TMAl apresentou picos espúrios de resíduos gasosos contidos no cilindro recipiente, com predominância de argônio (Ar). Encetou-se então uma prolongada purga desses resíduos, visando uma depuração do TMAl. Para realizar essa purga o cilindro recipiente foi imerso em um banho térmico de gelo fundente para congelar o TMAl (ponto de fusão: 15.4°C). Assegurado o congelamento, a válvula (*outlet*) do cilindro foi lenta e totalmente aberta e persistiu a pressão absoluta elevada. A válvula de controle da pressão diferencial foi lentamente aberta para permitir o escoamento dos resíduos gasosos. Conseguiu-se resgatar uma indicação digital quantitativa da pressão absoluta, mas prosseguiu-se a purga até "zerar" (em unidades de torr) essa indicação, quando não só a válvula de controle da pressão diferencial ficou totalmente aberta, mas também as válvulas FM dos *by-passes* da linha, propiciando bombeamento direto ao interior do cilindro, alcançando a superfície do TMAl solidificado. Com isso esperou-se ter retirado todo o conteúdo gasoso que não tivesse sido congelado junto ao OM. Contudo, à temperatura ambiente (pressão de vapor do TMAl conhecida: 8.4 torr @ 20°C) continuou a referida extrapolação de escala, a qual veio a ser extinta pela imersão do cilindro em água tão somente gelada. Finalmente, subsequentes espectros de massa sob pequeno escoamento do TMAl mostraram uma notável diminuição na quantidade de picos espúrios. Por sua vez, a válvula de controle da pressão diferencial apresentou problemas de funcionamento, traduzidos pela difícil estabilização do seu valor selecionado. Para saná-los, o trecho correspondente da linha foi isolado, fechando a válvula (*outlet*) do cilindro recipiente e as válvulas FP de acesso à CV, a fim de retirar a válvula em pane. Esta foi completamente desmontada e suas peças

componentes (a maioria em SS) submetidas a cuidadosa limpeza, em tricloroetileno, acetona e hexano, para retirada dos acúmulos condensados de TMAl dos orifícios e canais de escoamento da válvula. (Esta foi uma oportunidade de constatar a natureza pirofórica do TMAl). Remontada e reinstalada, retomou o funcionamento normal. Esse procedimento tem sido várias vezes necessariamente repetido, também para outras linhas de OMs. Finalmente, a pane surgida na válvula FP foi superada mediante a troca do respectivo reparo (componentes internos).

Utilizando substratos GaAs, tanto semi-isolante, dopado com cromo (GaAs:Cr, *si*) quanto tipo *n*, dopado com silício (GaAs:Si, *n*), passaram a ser crescidas várias camadas GaAlAs tendo como materiais-fonte o TEGa, a arsina diluída em H_2 (1:1) e o TMAl depurado conforme descrito. Muitas delas resultaram de excelente qualidade morfológica, especulares e homogêneas, e reprodutíveis. Invariavelmente material do tipo *p*, apresentaram concentração de portadores de ordem $10^{20}/cm^3$ (obtida de mensurações por efeito Hall), mesmo para distintas quantidades de Al na sua composição, conforme medidas por sonda eletrônica (EPM). Os espectros PL dessas amostras, quando possíveis de conseguir (sinal fraco), acham-se repletos de picos desconhecidos. Ademais, camadas epitaxiais de GaAs crescidas em seguida à obtenção de tais camadas de GaAlAs, exibiram picos espúrios e nenhum pico na banda excitônica. O mesmo não ocorreu para camadas de GaAs crescidas em seguida à obtenção de camadas de GaAlAs, mas tendo previamente submetido o sistema a aquecimento prolongado (*baking*): para as mesmas condições de crescimento pôde-se discernir e identificar picos nas bandas doador-receptor e excitônica. Isso atestaria, de certo modo, a contaminação do TMAl. Estes resultados estimularam experimentar outra fonte organoalumínica em base da suposição de que houvesse real contaminante do TMAl disponível, que não tivesse sido removido no processo de depuração. A opção foi feita pelo triisobutilalumínio (TIBAl), $(iso C_4H_9)_3Al$, baseada na expectativa de uma mais baixa incorporação do mais

provável contaminante, o C, (a exemplo do que se demonstrou para o GaAs na Sec.7.2.1) devido à menor energia da ligação Al-C neste organometálico. Comparado ao TMAl, o TIBAl é quase três vezes mais pesado e de pressão de vapor muito baixa. Possui violenta reatividade química, mas mantém-se estável se acondicionado em atmosfera inerte (N_2 seco) a temperaturas inferiores a 54°C.

A utilização do TIBAl, instalado de modo similar aos outros OMs no sistema VCE, mostrou-se impraticável sem o auxílio de gás portador. Devido a sua baixa pressão de vapor (0.2 torr @ 27°C; 1 torr @ 50°C) constatou-se extrema dificuldade para injetá-lo na câmara de crescimento via controle de escoamento pela pressão diferencial nos extremos de uma constrição. Essa constatação, no entanto, ocorreu depois de realizado processo de purga similar ao do TMAl, visando remover o N_2 gasoso acondicionador, responsável pela repetição da extrapolação do fundo de escala (10.0 torr) da indicadora digital de pressão absoluta da correspondente linha de injeção. Para o congelamento do TIBAl (ponto de fusão igual a -6°C) utilizou-se gelo seco mais acetona. Considerou-se todo o N_2 removido, restando essencialmente vapores de TIBAl, depois que as bombas de vacuo do sistema, através da correspondente linha de injeção com válvulas de *by-passes* abertas, atuaram no interior do cilindro recipiente com a válvula (*outlet*) aberta, promovendo sucção na superfície do OM solidificado. Daí, tentou-se elevar a pressão de vapor, para viabilizar o uso em crescimentos, pondo o cilindro recipiente em banho térmico de temperatura controlada por termômetro de Hg em cerca de 50°C (agua aquecida por dissipação de potência em resistência elétrica imersa). Nessas condições, passaram a ocorrer variações na pressão de vapor do TIBAl, ora aumentando além do previsto, ora diminuindo, ao ponto de não ser possível controlar a pressão diferencial. As amostras então crescidas apresentaram percentual atômico de Al variando incontrolavelmente de uma camada para outra, a despeito da manutenção dos demais parâmetros de crescimento. Tornou-se então necessário

instalar uma linha de injeção diferente, especialmente projetada de modo a propiciar o uso de um gás agente de transporte para este OM.

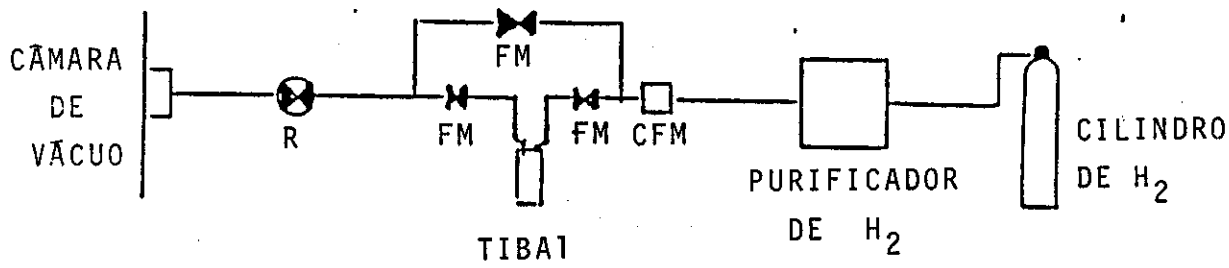


Ilustração 9.2 - Esquema da linha de injeção do TIBAl incluindo facilidade de uso de gás portador, H2 purificado em célula quente de Pd.

A linha de injeção do TIBAl (Cf.Ilustração 9.2) prevendo o uso do gás portador escolhido - H_2 purificado em celula quente de paládio (Pd) - foi constituida de modo a que este tivesse seu fluxo de massa controlado a montante do cilindro recipiente, instalado nos extremos de um desvio (*by-pass*) para escoamento livre do H_2. Entre o par cilindro recipiente mais *by-pass* e a câmara (CV) foi incluida na linha uma constrição (R) para evitar refluxo de gases/vapores susceptiveis de contaminar o TIBAl. Inicialmente, problemas no controlador (CFM) impediram a consecução de escoamento estacionário. Provisoriamente, foi instalado o CFM retirado da linha do hidreto H_2S, mas sua abrangência (0-50 sccm) não era apropriada. Somente quando recebida do fabricante uma modificação do circuito do primeiro controlador (de abrangência 0-20 sccm) é que este, reinstalado, funcionou a contento. Foi possivel, então, crescer camadas de GaAlAs, mas de qualidade não muito melhor que as crescidas controlando o fluxo de massa pela pressão diferencial. Verificou-se uma tendência de progressiva diminuição do percentual atômico de Al nas camadas, enquanto simultaneamente aumentava a contaminação residual, como pôde ser constatado pelas

extensas larguras a meia altura (*fwhms*) dos espectros PL dessas amostras. Tivemos que admitir que a purga do N_2 consumiu mais TIBAl do que o esperado, de modo que o borbulhar do restante pelo H_2 portador consumiu rapidamente a sobra do já pequeno de início (25 g) conteúdo do cilindro recipiente. De qualquer maneira, comparadas às amostras crescidas usando TMAl, algumas dessas camadas apresentaram concentrações residuais de portadores na abrangência de $(5.0\text{-}10)\times10^{17}/cm^3$, quase três ordens de magnitude menor.

9.2 - GaAlAs VCE: Dopagem Residual

GaAs e GaAlAs tendo carbono (C) como dopante predominantemente receptor entraram recentemente no rol de interesses para aplicações em dispositivos. Este uso desses materiais é possível porque eles atendem a necessidade de dopagem tipo *p* a níveis de densidade igual ou superior a $10^{20}/cm^3$, por exemplo na fabricação de transistores bipolares de heteroestrutura[200]. Tais níveis podem eliminar a necessidade de tratamento térmico (*alloying*) durante a formação de contato ôhmico. As propriedades materiais concernentes são[201]:

(i) a energia de ionização ($E_A - E_V$) do nível da impureza ser relativamente pequena (GaAs: $\cong$ 26 meV; GaAlAs: $\cong$ 40 meV);

(ii) o coeficiente de difusão do C extremamente baixo, não superior a 10^{-16} cm^2/s a 950°C, pelo menos três ordens de magnitude menor que os coeficientes de difusão para os outros dopantes tipo *p* convencionais, Be e Zn.

Já foi demonstrada por distintos métodos epitaxiais a possibilidade de reproduzir camadas de GaAs com C como dopante tipo *p* utilizando compostos organometálicos[201-209], tais como TEGa e TMAs. Dopagem planar atômica (*δ-doping*) de C em GaAs foi conseguida usando TMAl com maior eficiência de incorporação que TMGa[204]. TMAl foi também usado para dopagem tipo *p* de GaAlAs em camadas revestidoras em *lasers* de poços quânticos de GaAs[205].

Já é conhecida a sensibilidade do método VCE em relação

à fonte organometálica utilizada. Especificamente, foi observado por Fraas *et al.*[149,146b], operando um sistema VCE muito similar ao de que trata o presente trabalho, um acréscimo na concentração residual de portadores associado ao uso de organometálico de menor radical hidrocarbônico. Enquanto camadas de GaAs crescidas por VCE utilizando TEGa apresentaram concentração de portadores de ordem $2\times10^{16}/cm^3$, as que foram crescidas utilizando TMGa[149a] alcançaram $10^{19}/cm^3$. Suporte adicional da associação desta alta concentração residual tipo *p* de portadores com a incorporação de C foi obtida de análise por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) sobre camadas de GaAs crescidas utilizando TEGa e TMAs[149b]. Nesse trabalho, a concentração de C de $1.5\times10^{19}/cm^3$ obtida por SIMS acha-se em concordância com a concentração de lacunas de $1.0\times10^{19}/cm^3$. Ademais, estes autores observaram um decréscimo nas concentrações de C e de lacunas por efeito de alteração na célula de dissociação do TMAs feita com o intuito de aumentar sua eficiência. Este resultado mostrou a estreita correlação entre a incorporação de C e a escolha e uso da fonte organometálica no método VCE.

Considerando os resultados iniciais descritos na Sec.9.1 e as conclusões acima, passamos a utilizar o TMAl como fonte de Al para crescer camadas de GaAlAs maciçamente dopadas com C como dopante não-intencional. As fontes de As e Ga usadas para obtenção dessas camadas foram AsH_3 pura (não-diluída) e TEGa, respectivamente. Foram utilizados como substratos pequenos retângulos (cerca de 15x10 mm^2) repartidos por clivagem de *wafer* semi-isolante (*si*) não-dopado de GaAs(100). Esses substratos foram submetidos à limpeza convencional: desengordurados em solventes orgânicos, atacados quimicamente em solução ácida, passivados em água desionisada corrente de 18 MΩ.cm e secados em sopro de N_2, antes de serem colocados na câmara. Nenhuma operação de crescimento foi iniciada antes que a pressão na câmara (CV) alcançasse $(1.0\text{-}2.0)\times10^{-7}$ torr.

Tabela 9.2-Condições de crescimento VCE de camadas $Ga_{1-x}Al_xAs$ crescidas sobre substratos GaAs *si* não-dopados:temperatura de crescimento,T_g,taxa de escoamento da arsina,$R_f(AsH_3)$,e razões V/III e Ga:Al;consta também a fração molar x de AlAs na liga. As fontes usadas foram AsH_3 não diluída, TEGa e TMAl.

Amostra	T_g(°C)	$R_f(AsH_3)$ (sccm)	Razão V/III	Ga:Al	x
MO.160	700	12.0	9	9:4	0.180±0.010
MO.161	730	12.0	9	9:4	0.250±0.015
MO.162	730	15.0	10	9:5	0.410±0.020
MO.163	730	20.0	13	9:5	0.450±0.027
MO.164	750	15.0	10	9:5	0.420±0.025
MO.165	750	20.0	13	9:5	0.490±0.029
MO.166	730	15.0	11	9:4	0.350±0.021
MO.167	750	15.0	11	9:4	0.230±0.014

As condições de crescimento de algumas amostras de camadas GaAlAs VCE constam da Tabela 9.2 e as propriedades elétricas dessas amostras constam da Tabela 9.3. A maioria das camadas crescidas apresentou excelente morfologia, qualquer que resultasse a concentração residual de impurezas. A fração molar x, que expressa o conteúdo de Al nas ligas, foi medida por sonda eletrônica (EPM) com 1% de resolução em cinco pontos de cada camada, um em cada canto e um no centro. O valor apresentado na Tabela 9.2 corresponde à média dessas medidas. Verificou-se que todas as camadas resultaram do tipo p e a utilização da configuração de van der Pauw para realização de mensurações por efeito Hall (HEM) à temperatura ambiente forneceu os valores da resistividade ρ, densidade de lacunas p e sua mobilidade μ constantes na Tabela 9.3. Mobilidades situadas na abrangência 30-40 $cm^2/V.s$ são compativeis com densidades de lacunas da ordem de $10^{20}/cm^3$ e sugerem que a maior parte do C nas camadas como crescidas (sem qualquer tratamento adicional) é eletricamente ativa. Observa-se também que a magnitude $10^{20}/cm^3$ da densidade de portadores persiste mesmo às mais altas temperaturas de crescimento (T_g = 750°C) e às mais baixas concentrações de Al: x = 0.18 (amostra MO.160), x = 0.23 (MO.167) e x = 0.25 (MO.161); e que na abrangência de $730°C<T_g<750°C$ não ha

mudanças significativas na densidade de lacunas. Finalmente, é notável, dentro da magnitude obtida, o decréscimo da concentração residual desses portadores quando se eleva o fluxo de massa da arsina (Cf.amostra MO.163: $R_f(AsH_3)$ = 20.0 sccm).

Tabela 9.3-Propriedades elétricas de camadas $Ga_{1-x}Al_xAs$ crescidas por VCE sobre substratos GaAs *si* não-dopados: densidade líquida de portadores p, mobilidade μ e resistividade ρ.

Amostra	$p(10^{20} cm^{-3})$	$\mu(cm^2/V.s)$	$\rho(10^{-3} \Omega.cm)$
MO.160	1.80	33	1.7
MO.161	1.20	32	1.6
MO.162	2.00	32	1.0
MO.163	0.47	40	3.3
MO.164	1.20	33	1.5
MO.165	0.47	31	4.2
MO.166	2.10	31	0.7
MO.167	0.50	37	3.3

A fim de certificar que o alto nível de dopagem obtido nas amostras não provira de uma possível fonte contaminada de TMAl, foi providenciado um cilindro recipiente intacto deste organometálico produzido por outro fabricante com especificações equivalentes. Não houve diferenças apreciáveis em relação aos resultados precedentes: ao contrário, ficou atestada sua reprodutibilidade. Além de eliminada a possibilidade de contaminação das amostras pelo material fonte, é também improvável que a atmosfera residual na câmara de vácuo (CV), aliás "poluída" a cada abertura devido a inexistência de um compartimento de carga (load lock) nesse sistema VCE, contribua significativamente para os resultados obtidos. Isso porque foi assiduamente utilizado o Espectrômetro Quadrupolar de Massa (QMS) para monitorar a atmosfera residual antes de cada operação de crescimento. O conteúdo de impurezas residuais nesse ambiente era do mesmo tipo e nível que o registrado antes das operações de crescimento de camadas homoepitaxiais de GaAs de boa qualidade. Pode-se pois considerar estabelecida nesse sistema VCE uma relativa facilidade de obtenção de camadas de GaAlAs,

maciçamente dopadas do tipo p, utilizando a própria fonte de Al, no caso o TMAl, como fonte do dopante.

A fim de investigar possíveis variações no nível de dopagem em função da natureza da fonte organoalumínica foram realizadas várias operações de crescimento utilizando um outro organometálico, o triisobutilalumínio (TIBAl), como fonte desse elemento. As amostras produzidas, como vimos, apresentam uma densidade residual de portadores na abrangência de $(5.0\text{-}10.0)\times10^{17}/cm^3$, quase três ordens de grandeza menor que as correspondentes concentrações das amostras crescidas utilizando o TMAl. A idéia de que um enfraquecimento da ligação metal-carbono é associado com o acréscimo de tamanho do radical hidrocarbônico[206] acha-se em pleno acordo com estes resultados. Entretanto, nos crescimentos utilizando o TIBAl fez-se necessário um agente de transporte devido ser muito baixa a pressão de vapor ordinária deste organometálico. H_2 foi utilizado como gás portador. Injetar H_2 durante o crescimento pode servir para decrescer a densidade residual por causa da mais fácil remoção de radicais hidrocarbônicos nessas condições[207]. Os menores valores de p obtidos a altas taxas de escoamento de AsH_3 podem também ser relacionados a uma mais alta concentração de H_2 na câmara de pirólise. Deste modo, injetou-se H_2 nessa câmara também durante a epitaxia de GaAlAs usando TMAl como fonte de Al. As vazões de H_2 utilizadas neste caso foram superiores, pelo menos o dobro, das utilizadas como gás portador do TIBAl. Mesmo assim, foi possível reduzir a concentração residual tão somente por uma ordem de grandeza (obteve-se $p \cong 1.0\times10^{19}/cm^3$), um resultado que poderia muito bem ser alcançado também usando taxas de escoamento *mais altas* para AsH_3 durante o crescimento. Por sua vez, uma *redução* nessa taxa não eleva significativamente a concentração residual.

A identificação do dopante principal nas amostras crescidas utilizando TMAl foi tentada inicialmente por meio de Espectroscopia de Fotoluminescência (PL), para cujo fim foi extraído espectro a baixa temperatura, em particular $2^\circ K$.

Esse espectro (Ilustração 9.3a) resultou dominado por uma banda de emissão intensa e larga, centrada por volta de 1.62 eV, a qual pode ser observada mesmo à temperatura ambiente ≅ 300°K (Ilustração 9.3b) com uma intensidade superior à da recombinação elétron-lacuna (*eh*) de banda a banda.

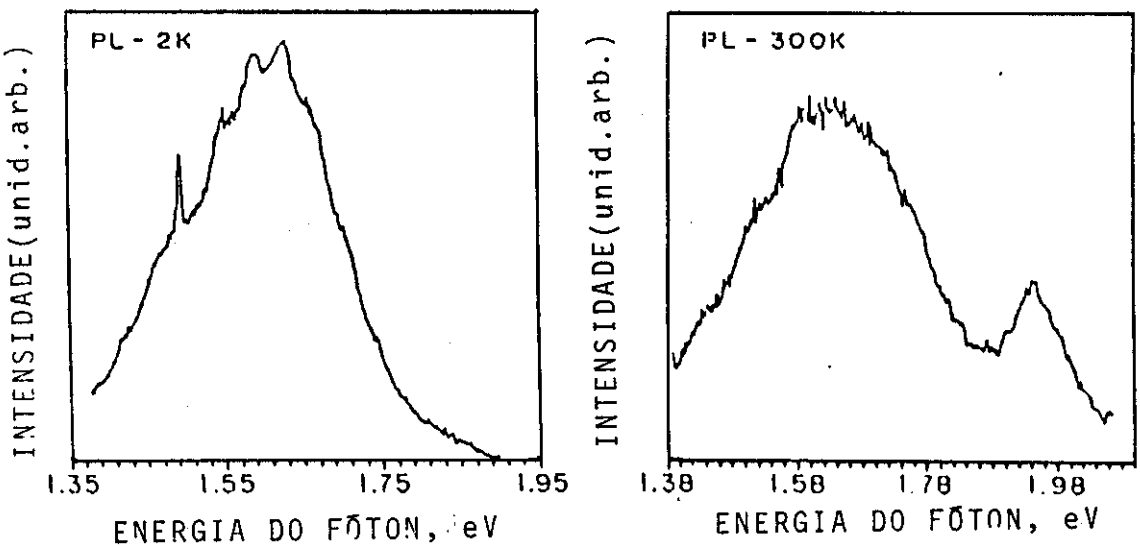


Ilustração 9.3 - Espectros PL típicos das camadas de GaAlAs crescidas utilizando o TMAl: (a) 2°K; (b) 300°K.

Verifica-se que a energia em que esta emissão é centrada depende ligeiramente do conteúdo de Al na amostra. Para as camadas de GaAlAs crescidas utilizando TIBAl esta linha de emissão *não aparece*. Estes resultados indicam que o TMAl deve ser a real fonte de contaminação dessas camadas, mas experimentos adicionais precisam ser realizados a fim de identificar a origem da linha de emissão em 1.62 eV, bem como sua provável associação com a contaminação por C. Em todo caso, a intensidade PL total das amostras crescidas com TMAl situa-se na mesma abrangência que a das amostras crescidas com TIBAl.

De uma das amostras (MO.162) foi feita análise por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) a fim de investigar se a incorporação de C era mesmo responsável pelo alto nível de dopagem. O correspondente espectro, na Ilustração 9.4, mostra um perfil razoavelmente uniforme de C ao longo da camada, que decai abruptamente junto com Al na

profundidade da interface com um filme fino de GaAs crescido previamente para se constituir em *buffer*.

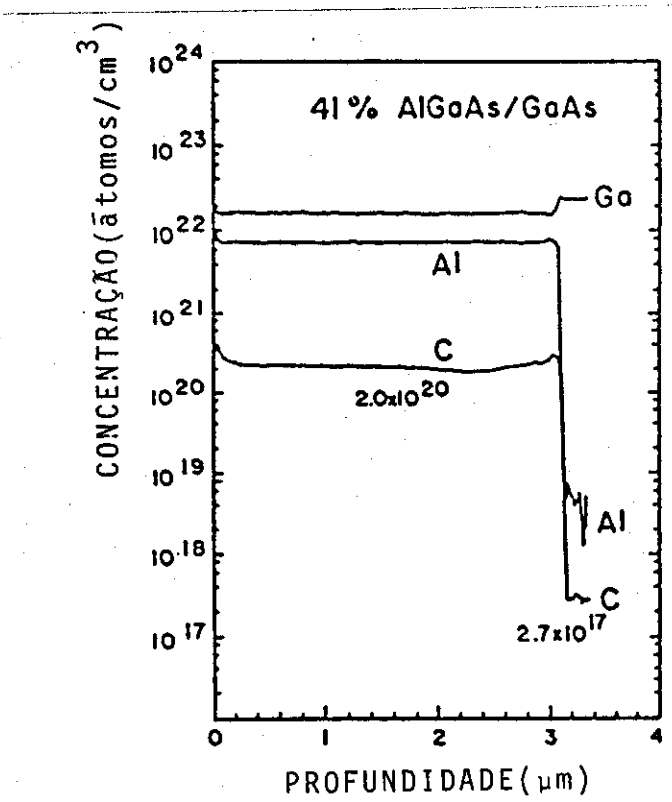


Ilustração 9.4 - Perfis de elementos constituintes e dopante residual predominante (C) na liga GaAlAs (amostra MO.162) obtidos por SIMS utilizando íons primários de Cs em um espectrômetro Cameca IMS 3f.

Este filme exibe contaminação por C abaixo do nível de fundo de SIMS. Cálculos estimativos da ordem de magnitude da concentração de C na camada de GaAlAs foram efetuados usando fatores de sensibilidade para GaAs, devido à escassez de dados para vários conteúdos de Al nas ligas. A concentração de C assim estimada resultou de $2.0 \times 10^{20}/cm^3$, que concorda muito bem com dados obtidos de mensurações por efeito Hall, mais confiáveis. Este resultado mostra que é realmente o C o dopante responsável pela concentração residual de portadores. E também indica que a maior parte desse C deve ser incorporada substitucionalmente em sítios de arsênico, C_{As}, a fim de atuar como dopante receptor. Comparado ao valor medido[208] da densidade de lacunas ($p \cong 1.0 \times 10^{20}/cm^3$) para

amostras de GaAs maciçamente dopadas com C, a concentração *total* desse dopante nas amostras VCE de GaAlAs é maior. Acontece que no GaAs o C pode formar complexos com defeitos de caráter doador. Outra hipótese é a de que concentrações na abrangência $p \cong 10^{20}/cm^3$ podem estar próximas ao limite de solubilidade sólida do C no GaAlAs. Obviamente, é interessante investigar mais a fundo esse aspecto, para o que seriam necessárias mensurações SIMS sistemáticas e precisas, sobre muitas amostras, possivelmente incluindo variações no conteúdo de Al nas ligas.

O presente trabalho exigiu, em seu período inicial, correspondente à implantação do laboratório, um intenso aprendizado no campo da Instrumentação. Propiciou a chance de leituras e discussões sobre a ampla diversidade de métodos de crescimento epitaxial e de caracterização de materiais semicondutores. Deu também a oportunidade de aprofundar conhecimentos, inclusive familiarização com a literatura, sobre os muitos materiais utilizados e produzidos, enfaticamente sobre os semicondutores em geral e, especificamente, o sistema GaAs/GaAlAs.

Pode-se hoje, seis anos após efetivamente iniciada a implantação deste laboratório de crescimento epitaxial, considerá-la bem sucedida sob vários aspectos, apesar das dificuldades nos mais diversos níveis. O sistema VCE tem operado plenamente, produzindo semicondutores compostos III-V binários, tais como GaAs (Refs.197,199), InP (Ref.147), e o ternário GaAlAs (Refs.197,199,209). Tem potencial capacidade para heteroepitaxias, como foi demonstrado para o sistema GaAs/Si (Cf.Cap.8 e Ref.195). Todos esses materiais, em suas condições de crescimento optimizadas neste sistema, possuem em geral qualidades comparáveis aos correspondentes crescidos em sistemas de OMVPE convencional e modalidades de MBE. Ainda se acha inexplorada a sua performance no processo de dopagem intencional. Para crescer outros materiais, basta instalar linhas de injeção similares de precursores correspondentes, sejam organometálicos ou hidretos, com os correspondentes controles de escoamento.

As vantagens do método VCE incluem elevada segurança operacional, pois funciona em ambiente pré-evacuado no interior de uma câmara principal (CV) feita em aço inoxidável, e notável economia de reagentes, tanto organometálicos como hidretos, propiciada pela eficiência de utilização resultante do alto nível de dissociação alcançado na câmara de pirólise (CP). Inclui também a capacidade de crescer camadas homoepitaxiais de GaAs de boa qualidade,

tanto em termos composicionais e de morfologia superficial, quanto em termos de propriedades elétricas. Verificou-se ser o carbono (C) a impureza receptora rasa residual predominante, mas ao mesmo tempo determinou-se que sua menor incorporação ocorre para temperatura de crescimento então medida (não exatamente a real) $T_g \cong 750^{\circ}C$ e razão V/III = 24. No entanto, comparadas com amostras de GaAs crescidas por LPE, as amostras optimizadamente crescidas no sistema VCE exibem baixa eficiência de fotoluminescência, o que se deve às impurezas residuais com níveis aprisionadores profundos, como determinadas por DLTS. A utilização sistemática na produção de camadas epitaxiais de ligas ternárias e quaternárias carece ser mais profundamente investigada, a fim de se vislumbrar aplicações específicas, como é o caso para GaAlAs de maciça carbonação não-intencional.

O sistema VCE retém a versatilidade do método OMVPE, ao mesmo tempo que pode preservar o ambiente de crescimento da presença de substâncias alienígenas aos precursores. Pode ser adaptado, como foi recentemente demonstrado por Fraas *et al.*[211], a altas tiragens de *wafers*, possivelmente também adotando a solução do porta-amostras de Mo que resolveu a inomogeneidade térmica dos substratos. Essa adaptação é muito conveniente à sua utilização para a produção de células fotovoltáicas. Certamente, muitas modificações podem ser vislumbradas, as quais contribuiriam para o aperfeiçoamento da qualidade das camadas. Dentre as principais modificações pertinentes e realistas incluem-se uma ante-câmara de vácuo, para servir de compartimento de carga, evitando contaminação do ambiente de crescimento pela atmosfera do lab a cada troca de amostras, e uma técnica eficaz de caracterização *in situ*, tal como Elipsometria (LPS) ou Anisotropia de Reflectância (RA), para monitoração do processo de crescimento. Além da serventia na produção de células fotovoltáicas, comprovada pelas publicações do Dr. Fraas *et al.*, o sistema VCE tem aptidão para ser testado na fabricação de outros dispositivos, em que pese, no caso do GaAlAs a maciça dopagem residual. Para ser contornada esta dificuldade, deve-se

pesquisar os materiais precursores mais adequados a cada finalidade. Nessas condições, embora o método VCE seja uma alternativa interessante à realidade de pesquisa do país, similar implantação, incluindo a construção e montagem de componentes, só seria recomendável para uma instituição que tivesse condições de prover adequadamente a indispensável infraestrutura de serviços de apoio, tal como Oficina Mecânica, e do instrumental de laboratório, já supondo a disponibilidade de pessoal qualificado susceptível a envolvimento engajado. Caso contrário, recomenda-se fortemente a opção pela aquisição de um sistema de crescimento epitaxial já pronto, não necessariamente VCE, evidentemente. De qualquer maneira, serviços de apoio comprovadamente qualificados são *indispensáveis*...

[1] World Comission on Environment and Development Report: *Our common future* (Oxford,New York,1987).

[2] J.Bardeen and W.H.Brattain:*Phys.Rev.74*(1948)p.230;et W.Shockley:*Bell Syst.Tech.J.28*(1949)p.435.

[3] H.Nelson:*RCA Rev.24*(1963)p.603.

[4] H.Kressel and H.Nelson,in *Physics of Thin Films*,Vol.7; Eds.G.Hass,M.H.Francombe and R.W.Hoffmann (Academic,New York,1973)p.115.

[5] M.B.Panish and I.Hayashi,in *Applied Solid State Science*, Vol.4;Ed.R.Wolfe(Academic,New York,1974)p.235.

[6] *J.Cryst.Growth 27*(1974):Entire December Issue.Ver também: Uma introdução atualizada aos princípios básicos do método: *Liquid-Phase Epitaxial Growth of III-V Compound Semiconductor Materials and their Device Applications*, by M.G.Astles (Adam Hilger;Bristol,Philadelphia and New York,1990).

[7] R.A.Logan and F.K.Reinhart: *IEEE J.Quantum Electron.11*(1975)p.461.

[8] H.C.Casey,Jr. and M.B.Panish:*Heterostructures Lasers*, Part B(Academic.New York,1978)

[9] J.J.Hsieh:*Liquid-Phase Epitaxy*,in *Handbook on Semiconductors*,Vol.3;Series Ed.T.S.Moss (North-Holland,Amsterdam,1980)Ch.6.

[10] R.H.Saul:*J.Electrochem.Soc.118*(1971)p.793.

[11] M.B.Panish:*Proc.IEEE 64*(1976)p.1512.

[12] A.A.Bergh and P.J.Dean:*Light Emitting Diodes* (Clarendon,Oxford,1976)p.430.

[13] S.Mukai,M.Watanabe,H.Itoh,H.Yajima,T.Yano and J.-C.Woo: *Jpn.J.Appl.Phys.28*(1989)p.L1725. ver tb.:S.Nishiyama *et al.*:*J.Cryst.Growth 104*(1990)p.809.

[14] J.M.Woodall,H.Rupprecht and W.Reuter: *J.Electrochem.Soc.116*(1969)p.899.

[15] M.B.Panish,S.Sumsky and I.Hayashi:*Met.Trans.2*(1971)p.795.

[16] H.F.Lockwood and M.Ettenberg:*J.Cryst.Growth 15*(1972)p.81.

[17] B.I.Miller,E.Pinkas,I.Hayashi and R.J.Capik: *J.Appl.Phys.43*(1972)p.2817.

[18] K.K.Shih and J.M.Blum:*J.Appl.Phys.43*(1972)p.3049.

[19] A.Y.Cho and J.R.Arthur,in *Progr.Solid State Chem.*,Vol.10; Eds.J.O.McCaldin and G.A.Somerjai (Pergamon,New York,1975)p.157.

[20] L.L.Chang and R.Ludeke,in *Epitaxial Growth*,Part A, Ed.J.W.Matthews(Academic,New York,1975)p.37.

[21] A.Y.Cho:*Jpn.J.Appl.Phys.16* Suppl.16-1,April(1977)p.435.

[22] K.Ploog:*Ann.Rev.Mater.Sci.11*(1981)p.171.

[23] A.Y.Cho:*Thin Solid Films 100*(1983)p.291.

[24] J.R.Arthur:*J.Appl.Phys.39*(1968)p.4032; et in *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces* Ed.G.A.Somerjai(Wiley,New York,1969)p.46.

[25] L.L.Chang,L.Esaki,A.Segmuller and R.Tsu,in *Proc.12th.Intern.Conf.Phys.Semicond.(1974)* Ed.M.H.Pilkuhn(B.G.Teubner,Stuttgart,1974)p.688.

[26] L.L.Chang,A.Segmuller and L.Esaki: *Appl.Phys.Lett.28*(1976)p.39.

[27] L.Esaki and L.L.Chang:*Thin Solid Films 36*(1976)p.285.

[28] A.C.Gossard,P.M.Petroff,W.Wiegmann,R.Dingle and A.Savage: *Appl.Phys.Lett.29*(1979)p.323.

[29] R.Ludeke and L.Esaki:*Phys.Rev.Lett.33*(1974)p.653.

[30] F.Jona and J.A.Strozier,in *Epitaxial Growth*,Part A Ed.J.W.Matthews(Academic,New York,1975)p.309.

[31] E.G.McRae and H.D.Hagstrum,in *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol.6A.Ed.N.B.Hannay(Plenum, New York, 1976)p. 57.

[32] M.B.Panish and H.Temkim:*Ann.Rev.Mater.Sci.19*(1989)p.209.

[33] G.Beuchet:*Halide and Chloride Transport Vapor-Phase Deposition of InGaAsP and GaAs*, in *Semiconductors and Semimetals*,Vol.22,Part A Ed.W.T.Tsang(Academic,New York,1986)p.265.

[34] F.V.Williams and R.A.Ruehrwein: *J.Electrochem.Soc.108(8)*(1961)Abstr.No.141,p.177C.

[35] J.R.Knight,D.Effer and P.R.Evans: *Solid State Electron.8(2)*(1965)p.178.

[36] J.J.Tietjen and J.A.Amick: *J.Electrochem.Soc.113(7)*(1966)p.724.

[37] R.E.Ruhrwein:US Patent No.3,364,084(1968)

[38] H.M.Manasevit:*Appl.Phys.Lett.12(4)*(1968)p.156.

[39] H.M.Manasevit and W.I.Simpson:
J.Electrochem.Soc.116(12)(1969)p.1725.

[40] M.J.Ludowise:*J.Appl.Phys.58(8)*(1985)pp.R31-R55;ver também
P.D.Dapkus:*Ann.Rev.Mater.Sci.12*(1982)p.243.

[41] H.M.Manasevit:*J.Electrochem.Soc.118*(1971)p.647.

[42] R.D.Dupuis and P.D.Dapkus:*Appl.Phys.Lett.31(7)*(1977)p.466

[43] K.Hara,T.Kojima,and H.Kukimoto:
*Jpn.J.Appl.Phys.26(1987)*p.L1107;*ver também:*
K.Hara,T.Shinozawa,J.Yoshino,and H.Kukimoto:
J.Cryst.Growth 93(1988)p.771.

[44] H.Abe,T.Nakamori,T.Kanamori,and S.Shibata:
J.Cryst.Growth 93(1988)p.929.

[45] H.Kukimoto:*J.Cryst.Growth 95*(1989)p.360.

[46] P.Frijlink and J.Maluenda:*Jpn.J.Appl.Phys.21*(1982)p.L574.

[47] R.J.M.Griffiths,N.G.Chew,A.G.Cullis and G.C.Joyce:
Electron.Lett.19(1983)p.988.

[48] J.M.Brown,N.Holonyak,M.J.Ludowise,W.T.Dietze and
C.R.Lewis:*Electron.Lett.20*(1984)p.204.

[49] M.R.Leys,C.Van Opdorp,M.P.A.Viegers and
H.J.Talen van der Mheen:*J.Cryst.Growth 68*(1984)p.431.

[50] K.Kajiwara,H.Kawai,K.Kaneko and N.Watanabe:
Jpn.J.Appl.Phys.24(1985)p.L85.

[51] R.Azoulay,B.Jusserand,G.le Roux,P.Ossart and L.Dugrand:
J.Cryst.Growth 77(1986)p.546.

[52] K.L.Hess,P.D.Dapkus,H.M.Manasevit,T.S.Low,B.J.Skromme and
G.E.Stillman:*J.Electron.Mater.11*(1982)p.115.

[53] C.A.Wang,H.K.Choi,M.K.Connors:
J.Electron.Mater.18(1989)p.695.

[54] R.M.Biefeld,S.R.Kurtz and I.J.Fritz:
J.Electron.Mater.18(1989)p.775.

[55] J.Thompson,A.J.Moseley,M.Q.Kearley,C.Meaton,D.J.Robbins,
and N.Maung:*J.Electron.Mater.19*(1990)p.323.

[56] J.Thompson,R.M.Ash,N.Maung,A.J.Moseley and D.J.Robbins:
J.Electron.Mater.19(1990)p.349.

[57] D.Grützmacher,J.Hergeth,F.Reinhardt,K.Wolter and P.Balk: *J.Electron.Mater.19*(1990)p.471.

[58] A.Malassioti,F.Sholz,A.Forchel and Y.Gao: *J.Electron.Mater.19*(1990)p851.

[59] B.J.Baliga and S.K.Ghandhi:*J.Cryst.Growth 26*(1974)p.314.

[60] K.F.Jensen:*J.Cryst.Growth 98*(1989)p.148.

[61] J.P.Duchemin,M.Bonnet,F.Koelsh and D.Huyghe: *J.Cryst.Growth 45*(1978)p.181.

[62] L.Talbot,R.K.Cheng,R.W.Schefer and D.R.Willis: *J.Fluid Mech.104*(1980)p.737.

[63] E.P.Visser,C.R.Kleijn,C.A.M.Govers,C.J.Hoogendoorn and L.J.Giling:*J.Cryst.Growth 94*(1989)p.929;*96*(1989)p.732(E).

[64] J.P.Duchemin,M.Bonnet,F.Koelshg and D.Huyghe: *J.Electrochem.Soc.126*(7)(1979)p.1134.

[65] A.P.Roth,R.Yakimova and V.S.Sundaram: *Electron.Lett.19*(25)(1983)p.1062.

[66] K.Kamon,S.Takagishi,H.Mori:*J.Cryst.Growth 73*(1985)p.73.

[67] K.Kamon,S.Takagishi,H.Mori:*Jpn.J.Appl.Phys.25*(1986)p.L10.

[68] S.Takagishi and H.Mori:*Jpn.J.Appl.Phys.22*(1983)p.L795.

[69] S.D Hersee,J.P.Duchemin:*Ann.Rev.Mater.Sci.12*(1982)p.65.

[70] V.S.Ban:*J.Cryst.Growth 45*(1978)p.97.

[71] S.K.Ghandhi and R.J.Field:*J.Cryst.Growth 69*(1984)p.619.

[72] J.Van deVen,G.M.J.Rutten,J.J.Radijarakers and L.J.Giling: *J.Cryst.Growth 76*(1986)p.352.

[73] H.Moffat and K.F.Jensen:*J.Cryst.Growth 77*(1986)p.108.

[74] C.Houtman,D.B.Graves and K.F.Jensen: *J.Electrochem.Soc.133*(1986)p.961.

[75] P.B.Chinoy,P.D.Agnello and S.K.Ghandhi: *J.Electron.Mater.17*(6)(1988)p.493.

[76] H.K.Moffat,T.F.Keuch,K.F.Jensen and P.J.Wang: *J.Cryst.Growth 93*(1988)p.594.

[77] D.H.Reep and SK.Ghandhi:*J.Electrochem.Soc.130*(1983)p.675.

[78] M.R.Leys and H.Veenvliet:*J.Cryst.Growth 55*(1981)p.145.

[79] K.P.Pande and O.Aina:*J.Vac.Sci.Technol.A4*(1986)p.673.

[80] K.P.Pande and A.C.Seabough: *J.Electrochem.Soc.131*(1984)p.1357.

[81] H.Heinecke,A.Brauers,H.Luth and P.Balk:
J.Cryst.Growth 77(1986)p.241.
[82] D.W.Hess:*Ann.Rev.Mater.Sci.16*(1986)p.163.
[83] L.M.Williams,P.Y.Lu,C.H.Wang,J.M.Parsey and S.N.G.Chu:
Appl.Phys.Lett.23(1987)p.1738.
[84] S.Oda,R.Kawase,T.Sato,I.Shimizu and H.Kokado:
Appl.Phys.Lett.48(1986)p.33.
[85] Y.Segui,F.Carrere and A.Bui:
Thin Solid Films 92(1982)p.303.
[86] H.Kukimoto,Y.Ban,H.Komatsu,M.Takechi and M.Ishizaki:
J.Cryst.Growth 77(1986)p.223.
[87] S.M.Bedair,J.K.Whisnant,N.H.Karam,D.Griffis,N.A.El-Masry
and H.H.Stadelmaier:*J.Cryst.Growth* 77(1986)p.229.
[88] W.Roth,H.Schumacher,H.Beneking:
Electron.Lett.19(1983)p.142.
[89] P.Balk,M.Fischer,D.Grundmann,R.Luckerath,H.Luth and
W.Richter:*J.Vac.Sci.Technol.B5*(1987)p.1453.
[90] S.J.C.Irvine:*CRC Critical Reviews in Solid State and
Materials Science 13*(1987)p.279.
[91] K.A.Jones:*Solid State Technol.28*(1985)p.151.
[92] W.T.Tsang:*Appl.Phys.Lett.45*(1984)p.1234;
[93] W T.Tsang:*J.Vac.Sci.Technol.B3*(1985)p.666;
[94] W.T.Tsang:*J.Electron.Mater.15*(1986)p.235;
[95] W.T.Tsang:*IEEE Circ.Dev.Magaz.*(Sept.1988)p.18.
[96] W.T.Tsang,E.F.Schubert,T.H.Chiu,J.E.Cunningham,E.G.
Burkhardt,J.A.Ditzberger and E.Agyekum:
Appl.Phys.Lett.51(1987)p.761.
[97] Y.Kawagushi,H.Asaki and H.Nagai:
Jpn.J.Appl.Phys.24(1985)p.L221.
[98] T.K.Ushida,T.Uchida,K.Mise,F.Koyama and K.Yga:
Jpn.J.Appl.Phys.29(1990)p.562.
[99] J.B.Mullins(Ed.):*J.Cryst.Growth 105*(1990): October issues
I and II contains the *Proc.Intern.Conf.on CBE and Rel.Meth.*
[100] C.H.L.Goodman and M.V.Pesa:*J.Appl.Phys.60*(1986)p.R65.
[101] T.Suntola & J.Hyvaerinen:*Ann.Rev.Mater.Sci.15*(1985)p.177.

[102] M.A.Herman and H.Sitter:*Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*.Springer Ser.in Mater.Sci.Vol.7 (Springer-Verlag,Berlin,1989).

[103] K.-C.Chiu and F.Rosenberger: *Intern.J.Heat&Mass Transf.30*(1987)p.1645.

[104] D.I.Fotiadis,M.Boekholt,K.F.Jensen and W.Richter: *J.Cryst.Growth 100*(1990)p.557;and L.Stock and W.Richter:*J.Cryst.Growth 77*(1986)p.144.

[105] J.B.Theeten,F.Hottier and J.Hallais: *Appl.Phys.Lett.32*(1979)p.576;*J.Cryst.Growth 46*(1979)p.245.

[106] F.Hottier,J.Hallais, and F.Simondet: *J.Appl.Phys.51*(1980)p.1599.

[107] K.P.Killeen,G.A.Hebner,R.M.Biefeld:(cit.Ref.60) paper E6.4 *Mater.Res.Soc.Symp.*(Boston,MA,Nov.1988)

[108] R.Lückerath,P.Tommack,A.Hertling,H.J.Koss,P.Balk,K.F. Jensen and W.Richter:*J.Cryst.Growth 93*(1988)p.151.

[109] R.Lückerath,W.Richter and K.F.Jensen, in: *Mechanisms of Reactions of Organometallic Compounds with Surfaces*. NATO Advanced Studies Inst.,Ed.C.Cole-Hamilton(1989).

[110] D.E.Aspnes,E.Colas,A.A.Studna,R.Bhat,M.A.Koza and V.G. Keramidas:*Phys.Rev.Lett.61*(1988)p.2782.

[111] E.Colas,D.E.Aspnes,R.Bhat,A.A.Studna,M.A.Koza and V.G. Keramidas:*J.Cryst.Growth 94*(1989)p.613.

[112] S.M.Koch,O.Acher,F.Omnes,M.Defour,B.Drévillon and M.Razeghi:*J.Appl.Phys.69*(1991)p.1389.

[113] D.J.Aschen,P.J.Dean,D.T.J.Hurle,J.B.Mullin,A.M.White and P.D.Greene:*J.Phys.Chem.Solids 36*(1975)p.1041.

[114] M.D.Lumb: *Luminescence Spectroscopy* (Academic,New York,1978)

[115] K.K.Smith:*Thin Solid Film 84*(1981)p.171.

[116] B.Monemar and H.G.Grimmeiss: *Progr.Cryst.Growth Charact.5*(1982)p.47.

[117] T.Nishino,H.Nakayama and Y.Hamakawa: *Semiconductor Technologies*. Ed.J.Nishizawa(North-Holland,Amsterdam,1983)Ch.21,p.295.

[118] G.W.Wicks:*PhD Thesis*,Cornell University,New York,1981.

[119] B.J.Skromme,T.S.Low and G.E.Stillman:
*Inst.Phys.Conf.Ser.*No.9(1970)p.3
[120] R.Dingle:*Phys.Rev.Lett.*184(1969)p.788.
[121] P.Motisuke:*Fotoluminescência.*Curso de Física e Tecnologia de Semicondutores III-V.(IFGW/Unicamp,Campinas,1988).
[122] D.A.Anderson and N.Apsley:
*Semicond.Sci.Technol.*1(1986)p.187.
[123] H.H.Wieder:*Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetic Measurements*(Oxford,Elsevier,1979).
[124] E.H.Putley:*The Hall Effect and Related Phenomena* (Butterworth,London,1960);and *Contemp.Phys.*16(1975)p.101.
[125] L.J.van der Pauw:*Philips Res.Reps.*13(1 58)p.1.
[126] L.J.van der Pauw:*Philips Techn.Rev.*20(1959)p.220.
[127] Stênio Rocha:*Tese de Mestrado*,UNICAMP/IFGW,Campinas,1990.
[128] G.L.Miller,D.V.Lang and L.C.Kimerling:
*Ann.Rev.Mater.Sci.*7(1977)p.377.
[129] D.V.Lang:*J.Appl.Phys.*45(1974)p.3014.
[130] H.Lefevre,M.Schulz:*Appl.Phys.*12(1977)p.45.
[131] Manual do Polaron PN 4200 (Bio-Rad,EUA,1982).
[132] P.Brosson,C.A.Ribeiro,*Solid State Electron.*24(1981)p.887.
[133] M.H.Brodsky:*Sci.Am.*(Feb.1990).
[134] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin: *Solid State Physics* (Holt,Rinehart and Winston,New York,1976)Ch.12.
[135] W.R.Frensley:*Sci.Am.*(Aug.1987).
[136] W.T.Tsang:*Sci.Am.*(Nov.1984).
[137] M.H.Brodsky:*Superlatt.and Microstruct.*8(1990)p.293.
[138] K.Zanio,L.M.Fraas and F.Krajenbrink:
*J.Vac.Sci.Technol.*15(1978)p.119.
[139] L.M.Fraas:*J.Appl.Phys.*52(1981)p.6939.
[140] L.M.Fraas,P.S.McLeod,J.A.Cape and L.D.Partain:
J.Cryst.Growth 68(1984)p.490.
[141] L.M.Fraas,J.A.Cape,P.S.McLeod and L.D.Partain:
*J.Appl.Phys.*57(1985)p.2302.
[142] L.D.Partain,M.J.Cohen,J.A.Cape,L.M.Fraas,P.S.McLeod,C.S. Dean and R.A.Ranson:*J.Appl.Phys.*58(1985)p.3784.

[143] L.M.Fraas,P.S.McLeod,L.D.Partain and J.A.Cape:
a:*J.Vac.Sci.Technol.B4*(1986)p.22;b:*J.Appl.Phys.61*(1987)p.2861.
[144] L.M.Fraas,P.S.McLeod,L.D.Partain,M.J.Cohen and J.A.Cape:
J.Electron.Mater.15(1986)p.175
[145] L.M.Fraas,P.S.McLeod,L.D.Partain,R.E.Weiss and J.A.Cape:
J.Cryst.Growth 77(1986)p.386.
[146] L.M.Fraas,P.S.McLeod,R.E.Weiss,L.D.Partain and J.A.Cape:
J.Appl.Phys.62(1987)p.299.
[147] M.M.G.de Carvalho,M.A.Cotta,A.Camilo Jr. and K.M.Ito:
J.Cryst.Growth 98(1989)p.759.
[147a]J.F.O'Hanlon:*A User's Guide to Vacuum Technology*
(Wiley, New York, 1980)Ch.2.
[148] A.C.Thorsen and H.M.Manasevit:*J.Appl.Phys.42*(1971)p.2519.
[149] A.R.Calawa:*Appl.Phys.Lett.38*(1981)p.701.
[150] E.Tokumitsu,Y.Kudou,M.Konagai and K.Takahashi:
J.Appl.Phys.55(1984)p.3163.
[151] M.B.Panish,H.Temkin and S.Sumski:
J.Vac.Sci.Technol.B3(1985)p.657.
[152] Y.Kawagushi,H.Asahi and H.Nagai:
Jpn.J.Appl.Phys.23(1984)p.L737.
[153] N.Putz,E.Veuhoff,H.Heinecke,M.Heyen,H.Luth and P.Balk:
J.Vac.Sci.Technol.B3(1985)p.671.
[154] Substratos:
(i)GaAs(100) *si* não-dopado, desorientado 2° em direção a (110), com ρ=10^8 Ω.cm. Fornecedor:Spectrum Technology;
(ii)GaAs(100) tipo *n*,dopado com Si,*Etch Pit Density*,*EPD*= (1100-900)/cm^2, ρ=(2.8-1.3)x10^{-3}Ω.cm, n_c(300°)=(1.0-2.7)x10^{18} e μ(300°K)=(2109-1752)cm^2/V.s. Fornecedor:Laser Diode;
(iii)GaAs(100) *si* dopado com Cr. Fornecedor:Sumitomo.
[155] P.Schmidt,K.Deppert,S.Jeppensen,J.Jönsson,G.Paulsson and L.Samuelson:*J.Cryst.Growth 105*(1990)p.306.
[156] O *etchant* mais comumente utilizado consiste da solução A:B:H_2O *di* (1:1:1:), em que A:(40 ml H_2O*di* + 0.3 *g* $AgNO_3$ + 40 ml HF);B:(40 *g* CrO_3 + 4 ml H_2O*di*). O tempo de imersão é cerca de 15 s.
[157] P.Norris,S.Zemon and G.Lambert:
J.Cryst.Growth 68(1984)p.437.

[158] D.J.Ashen,P.J.Dean,D.T.Hurle,J.B.Mullen,A.M.White and P.D.Greene:*J.Phys.Chem.Solids* 36(1975)p.1041.

[159] B.J.Skromme,T.S.Bow,T.J.Roth,G.E.Stillman,J.K.Kennedy and J.K.Abrokah:*J.Eletronic Mater.*12 (1983)p.433.

[160] J.K.Hsu,S.H.Jones and K.M.Lau:*J.Appl.Phys.*60(1986)p.3781.

[161] L.Schulteis and C.W.Tu:*Phys.Rev.*B32(1985)p.6978.

[162] W.L.Bloss,E.S.Kuteles,E.M.Brody,B.J.Sowell,J.P.Salemo and J.V.Gormley:*Solid State Commun.*54(1985)p.103.

[163] U.Heim and P.Heisenger:*Phys.Stat.Solidi* B66(1974)p.461.

[164] J.van de Ven,H.G.Schoot and L.J.Gilling: *J.Appl.Phys.*60(1986)p.1648.

[165] D.M.Eagles:*J.Phys.Chem.Solids* 16(1960)p.76.

[166] V.Swaminathan,D.L.vanHaren,J.L.Zilko,P.L.Liu and N.E.Schumacher:*J.Appl.Phys.*57(1985)p.5349.

[167] T.F.Kuech and E.Veuhoff:*J.Cryst.Growth* 68(1984)p.148.

[168] R.Bhat,P.O"Connor,H.Temkim,R.Dingle and V.G.Keramidas:in *Proc.Conf.on GaAs Rel.Comp.,Japan,*1981 Inst.Phys.Conf.Ser.No.63(IOP,Bristol,1981).

[169] M.Mashita,S.Horigushi,M.Shimazu,K.Kamon,M.Mihara and M.Ishi:*J.Cryst.Growth* 77(1987)p.292.

[170] N.Putz,H.Heinecke,M.Heyen,P.Balk,M.Weyers and H.Luth: *J.Cryst.Growth* 74(1986)p.292.

[171] V.Seki,K.Tanno,K.Ida and E.Ichiki: *J.Electrochem.Soc.*122(1975)p.1108.

[172] J.Nishizawa and T.Kurabayashi: *J.Electrochem.Soc.*130(1983)p.413.

[173] A.P.Roth,R.G.Goodchild,S.Charbonneau and D.F.Williams: *J.Appl.Phys.*54(1983)p.3427.

[174] R.A.Masut,M.A.Sacilotti,A.P.Roth,D.F.Williams:não public.

[175] Y.Takahashi,T.Soga,S.Sakai,M.Umeno and S.Hattori: *Jpn.J.Appl.Phys.*22(1983)p.1357.

[176] C.Y.Chang,L.P.Chen and C.Y.Nee:*J.Appl.Phys.*68(1985)p.609.

[177] A.P.Levanyuk and V.V.Osipov:*Sov.Phys.Semicond.*7(1973)p721

[178] H.Kunzel and K.Ploog:*Appl.Phys.Lett.*37(1980)p.416.

[179] E.V.K.Rao,F.Alexandre,J.Allovon and L.Goldstein: *J.Appl.Phys.*57(1985)p.503.

[180] F.Briones and D.M.Collins:*J.Electron.Mater.*11(1982)p.847.

[181] T.Soga,S.Hattori,S.Sakai and M.Umeno:
J.Cryst.Growth 77(1986)p.498.

[182] L.P.Cardoso:"*Caracterização de Semicondutores III-V por Difração de Raios X*". Curso de Física e Tecnologia de Semicondutores III-V (IFGW/Unicamp,Campinas,1988). V.tambem:
D.A.Neumann,X.Zhu,H.Zabel,T.Henderson,R.Fischer,
W.T.Masselink,J.Klem,C.K.Peng and H.Morkoç:
J.Vac.Sci.Technol.B4(1986)p.642.

[183] Y.Huang,P.Y.Yu,M.Charasse,Y.Lo and S.Wang:
Appl.Phys.Lett.51(1987)p.192.

[184] S.Zemon,S.K.Shastry,P.Norris,C.Jagannath and G.Lambert:
Solid State Commun.58(1986)p.457.

[185] S.Zemon,C.Jagannath,E.S.Koteles,S.K.Shastry,P.Norris,
G.Lambert,A.N.M.Choudhury and C.A.Armiento:in
Proc.13th.Intern.Symp.on GaAs&Rel.Comp.
LasVegas,1986(IOP,Bristol,1987)p.141.

[186] Y.Huang,P.Y.Yu,H.Lee and S.Wang:
Appl.Phys.Lett.52(1988)p.579.

[187] C.A.Chang:*J.Appl.Phys.53*(1982)p.1253.

[188] K.Morizane:*J.Cryst.Growth 38*(1977)p.249.

[189] M.Akiyama,Y.Kawarada and K.Kaminishi:Extended Abstracts *15th.Conf.Solid State Dev. and Mater.*(Tokyo,1983)p.293.

[190] M.Akiyama,Y.Kawarada and K.Kaminishi:
J.Cryst.Growth 68(1984)p.21.

[191] P.N.Uppal and H.Kroemer:*J.Appl.Phys.58*(1985)p.2195.

[192] J.M.Sasaki,L.P.Cardoso,M.M.G.de Carvalho e C.L.Barreto:
"*Caracterização de camadas GaAs/Si crescidas por VCE usando técnicas de difração de raios X*". XI ENFMC,Caxambu(MG)/1988.
ver também:L.P.Cardoso,J.M.Sasaki,S.L.Morelhão e S.L.Gomes:
Relat.Técn.Lab.Cristalogr.1988(IFGW/UNICAMP);

[193] W.I.Wang:*Appl.Phys.Lett.44*(1984)p.1149.

[194] J.Jönsson,K.Deppert,S.Jeppensen,G.Paulsson,L.Samuelson
and P.Schmidt:*Appl.Phys.Lett.56*(1990)p.2414.

[195] M.A.Cotta and M.M.G.de Carvalho:*J.Appl.Phys.69*(1991)p732.

[196] S.Adachi:*J.Appl.Phys.58*(1985)p.R1-R29.

[197] C.L.Barreto,M.M.G.de Carvalho,K.M.Ito e L.M.Fraas:
Rev.Fis.Aplic.Instrum.2(1987)p.307.

[198] M.A.A.Pudensi,M.A.Cotta,K.M.Ito-Landers,A.Camilo Jr. and M.M.G.de Carvalho:"Deep levels in p-type GaAs grown by VCE"; in *Proc.4th Brazil.School Semicond.Phys.* Águas de Lindóia,Brazil,Feb.1991.

[199] A.A.Bernussi,C.L.Barreto,M.M.G.de Carvalho e P.Motisuke: *J.Appl.Phys.64*(1988)p.1358. *Rev.Fis.Aplic.Instrum.2*(1987)p.367.

[200] A.F.J.Levi:*Electron.Lett.24*(1988)p.1273.

[201] C.R.A.Abernathy,S.J.Pearton,R.Caruso,F.Ren,J.Kolvachik: *Appl.Phys.Lett.55*(1989)p.1750.

[202] T.F.Kuech,M.A.Tischler,P.J.Wang,G.Scila,R.Potemstzi and F.Cardone:*Appl.Phys.Lett.53*(1988)p.1317.

[203] H.Ito,T.Kobayashi and T.Ishibashi: *Electron.Lett.25*(1989)p.1302.

[204] N.Kobayashi,T.Makimoto and Y.Horikoshi: *Appl.Phys.Lett.50*(1987)p.1435,

[205] L.J.Guido,G.S.Jackson,D.C.Hall,W.E.Plano and N.Holonyak,Jr.:*Appl.Phys.Lett.52*(1988)p.522.

[206] G.E.Coates,M.L.H.Green and K.Wade: *Organometallic Compounds*(Methuen,London,1967).

[207] A.R.Calawa:*Appl.Phys.Lett.33*(1978)p.1020.

[208] T.J.de Lyon,J.Woodwall,M.S.Goorsky and P.D.Kirchuev: *Appl.Phys.Lett.56*(1990)p.1040.

[209] M.M.G.de Carvalho,C.L.Barreto,M.A.Cotta and K.M.Ito: *Appl.Phys.Lett.57*(1990)p.680.

[210] M.A.Cotta,*Tese de Doutorado*,em preparação (UNICAMP/IFGW,Campinas,1991)

[211] L.M.Fraas,E.Malocsay,V.Sundaram,R.W.Baird,B.Y.Mao and G.Y.Lee:*J.Cryst.Growth 105*(1990)p.35.