

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Orientadora: Inês Joékes

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Izaque Alves Maia e Aprovado pela comissão Julgadora

Campinas, 30 de março de 1988.


Inês Joékes

CRESCIMENTO EPITAXIAL DE GaAs PELA
TÉCNICA MOVPE.

TESE DE MESTRADO

POR

Izaque Alves Maia

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos pesquisadores (CPqD-Telebrás):

Marco Antônio Sacilotti

por aceitar que eu acompanhasse a construção do sistema MOVPE e pelas discussões acerca desta técnica;

a Wilson de Carvalho Júnior
 Antônio de Campos Sachs
 Edna Aparecida Sabadini Sato
 Egle Conforto
 Prof. Dr. Ireno Denicoló
 Hiram de Campos Carvalho
 Ênio Luiz Carpi
 Pei Jen Shieh
 Ângelo Luiz Gobbi

que sempre se prontificaram em atender-me, caracterizando as minhas amostras, discutindo resultados e fazendo sugestões.

e

Antônio Carlos Bordeaux Rego

pelo encorajamento para que eu chegasse ao final desse trabalho

Agradeço aos pesquisadores (IFGW - UNICAMP)

Airton A. Bernucci
Fernando Iukawa
Prof. Dr. Paulo Motisuke

pela caracterização ótica das camadas e discussão dos resultados;

e

Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho

pelas discussões acerca da técnica MOVPE e propriedades elétricas das camadas crescidas.

Agradeço a

Miriam Sanches de Souza

pela digitação;

a Henrique Bertan

pelos desenhos;

a José Pedro Júnior
Mauro Freitas
Lúcia Sanches

pelo apoio técnico na montagem desta tese.

Agradeço ao

CPqD - Telebrás

pelo suporte financeiro deste trabalho.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Agradeço a

Inês Joékes

pela maneira competente e amiga com que me orientou. A pessoa de Inês foi um constante estímulo para que eu chegasse ao final desse trabalho.

Agradeço a

Aldionso Marques Machado

por me ter ensinado as técnicas aplicadas ao manuseio, tratamento e crescimento de cristais, na caracterização elétrica das camadas crescidas e em farta discussão da física de semicondutores e resultados obtidos.

Na pessoa de Aldionso pude encontrar não apenas um competente auxílio científico mas também um excelente companheiro de laboratório que, reunidos, tornaram indispensável a sua contribuição neste trabalho.

Dedico esta tese aos meus pais

Adolfo e Alaíde

e

às minhas sobrinhas

Mariela e Arícia

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos os primeiros resultados relativos ao crescimento epitaxial de camadas semicondutoras de GaAs, sobre substratos de GaAs orientados na direção (100), a partir de trimetilgálio e arsina, num sistema MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy), construído com tecnologia nacional e instalado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da Telebrás.

Inicialmente, fazemos uma revisão das principais técnicas de crescimento epitaxial, com especial atenção ao MOVPE, e apresentamos a teoria da cinética de crescimento em fase de vapor. Aspectos da dinâmica de fluido são destacados por se constituírem a etapa lenta da velocidade do processo. Os principais conceitos sobre semicondutores e as formas de caracterizá-los são revistos, também.

A parte experimental inclui considerações sobre a construção do sistema, relacionando características técnicas com as características desejadas da camada. São mostrados os resultados referentes a calibração do sistema mediante alterações no fluxo de gás e geometria do reator.

Camadas epitaxiais de GaAs foram crescidas em diferentes temperaturas e pressões parciais de trimetilgálio e arsina e caracterizadas por Efeito Hall (300K e 77K), fotoluminescências à baixa temperatura (2K), raios X (difração e WDS-Wavelength Dispersion Spectroscopy), microscopia ótica e eletrônica. Modelos de crescimento e de incorporação de impurezas residuais, baseados no equilíbrio termodinâmico na interface sólido gás, são propostos.

SUMMARY

We describe in this work the first results obtained with a Metalorganic Vapor Phase Epitaxial (MOVPE) Growth System, entirely developed in Brazil, concerning to GaAs epitaxial growth on (100) GaAs substrates.

Firstly, we review the main techniques of epitaxial growth, with special attention to MOVPE, and kinetic of vapour phase growth. Fluid dynamic aspects are stressed since they are the slowest step in the process. The main concepts of semiconductors and their characterization are reviewed.

We show the characterization of the system with respect to hydrodynamic and geometrical factors to optimize the quality of the GaAs grown layers.

We study the influence of pressure, temperature and composition on growth velocity. Grown crystals were characterized by low temperature photoluminescence, Hall Effect, X rays (diffraction and Wavelength Dispersion Spectroscopy - WDS), optical and electron microscopy techniques.

We discuss the overall performance of the system and analyze the origin of the impurities and their effect on the quality of the GaAs grown layers

ÍNDICE

Pag.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - O LASER SEMICONDUTOR	1
I.2 - HISTÓRICO DA TÉCNICA MOVPE NO BRASIL	4
I.3 - OBJETIVOS	7
I.4 - A ESTRUTURA DESTA TESE	9

CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 - EPITAXIA E AS TÉCNICAS DE CRESCIMENTO EPITAXIAL	
II.1.1 - Definição de Epitaxia	10
II.1.2 - As Técnicas de Crescimento Epitaxial	11
II.1.2.1 - LPE	11
II.1.2.2 - MBE	14
II.1.2.3 - VPE	17
II.2 - A TÉCNICA MOVPE	21
II.2.1 - O Sistema MOVPE	
II.2.1.1 - Sistema de Distribuição de Gases	22
II.2.1.2 - Posição de Operação de Reatores	23
II.2.1.3 - Pressão de Operação de Reatores	25
II.2.1.4 - Aquecimento do susceptor	26
II.2.2 - Reações Envolvidas no Crescimento de GaAs a Partir de Arsina e Trimetilgálio	27

II.3 - TEORIA DO CRESCIMENTO EPITAXIAL EM FASE DE VAPOR	
II.3.1 - Cinética de Crescimento	29
II.3.2 - Parâmetros Experimentais Que Influenciam o Crescimento	
II.3.2.1 - Temperatura de crescimento	31
II.3.2.2 - Velocidade do Gás Vetor	39
II.3.2.3 - Orientação Cristalográfica do Substrato	42
II.3.2.4 - Localização do Substrato no Reator	43
II.3.2.5 - Área Superficial do Substrato	44
II.4 - O CRESCIMENTO EPITAXIAL SOB CONTROLE DO TRANSPORTE DE MASSA POR DIFUSÃO	45
II.4.1 - Aspectos Térmicos e Hidrodinâmicos do Crescimento em Fase de Vapor	47
II.4.1.1 - A Dinâmica do Gás Dentro do Reator	48
II.4.1.2 - Aquecimento do Susceptor Sem Fluxo Gasoso	51
II.4.1.3 - Aquecimento do Susceptor Com Fluxo Gasoso	52
II.4.2 - Modelos do Crescimento Epitaxial em Fase de Vapor	58
II.4.2.1 - Modelo da Camada Estagnada	58
II.4.2.2 - Modelo da Camada Limite	63
II.4.2.3 - Modelo Fenomenológico	67

II.5 - PROPRIEDADES FÍSICAS E CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUCTORES

II.5.1 - O Modelo de Bandas e as Propriedades dos Semicondutores	70
II.5.2 - Caracterização Elétrica dos Semicondutores	77
II.5.3 - Caracterização Ótica dos Semicondutores	83
II.5.4 - Caracterização Morfológica e do Perfil de Espessura da Camada Epitaxial	90
II.5.5 - Caracterização da Rede Cristalina	91
II.5.6 - Análise Química da Superfície	91

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - CONSTRUÇÃO DO SISTEMA MOVPE

III.1.1 - Projeto do Sistema MOVPE	94
III.1.1.1 - Características Gerais do Sistema MOVPE	94
III.1.1.2 - Especificação Técnica dos Materiais e Equipamentos do Sistema MOVPE	99
III.1.2 - Montagem do Sistema MOVPE	105

III.2 - CRESCIMENTO DAS CAMADAS EPITAXIAIS DE GaAs

III.2.1 - Reagentes e Solventes de Limpeza	107
III.2.2 - Preparação do Substrato	108
III.2.3 - Controle do Fluxo de Gases	110
III.2.4 - Controle de Temperatura	111

III.2.5 - Otimização das Condições de Crescimento	111
III.3 - ESTUDO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO	113
III.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS CRESCIDAS	114

CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

V .1 - OTIMIZAÇÃO DO REATOR

IV.1.1 - Perfil de Espessura ao Longo das Camadas de GaAs crescidas	117
IV.1.2 - Controle dos Depósitos nas Paredes do Reator	119

IV.2 - CINÉTICA DE CRESCIMENTO

IV.2.1 - Influência da Temperatura Sobre a Velocidade de Crescimento	119
IV.2.2 - Influência da Pressão Parcial de TMG Sobre a Velocidade de Crescimento	121
IV.2.3 - Influência da Pressão Parcial de Arsina Sobre a Velocidade de Crescimento	121

IV.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS EPITAXIAIS de GaAs

IV.3.1 - Morfologia	125
IV.3.2 - Cristalinidade	125
IV.3.3 - Impurezas Superficiais	128
IV.3.4 - Caracterização Elétrica	128
IV.3.5 - Caracterização Ótica	133

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO

V.1 - CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO REATOR	140
V.2 - CINÉTICA DE CRESCIMENTO	141
V.2.1 - Influência da Temperatura de Crescimento	141
V.2.2 - Influência das Pressões Parciais dos Reagentes	144
V.3 NATUREZA QUÍMICA DAS ESPÉCIES REAGENTES	150
V.4 - MORFOLOGIA DAS CAMADAS CRESCIDAS	155
V.5 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ÓTICA	157
V.6 - FONTES DE CONTAMINAÇÃO	163

CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO	168
-------------------------	-----

CAPÍTULO VII - BIBLIOGRAFIA	171
-----------------------------	-----

Esta tese foi impressa no CPqD da Telebrás

CONSIDERAÇÕES PESSOAIS

Ao finalizar um estágio de 6 meses no grupo de processamento de lasers, no CPqD-Telebrás, no final de 1983, preparava-me para ingressar no programa de mestrado do IQ/UNICAMP quando me foi oferecida pelo pesquisador Antônio Carlos R. Bordeaux (coordenador das Áreas de Dispositivos Optoeletrônicos) a oportunidade de desenvolvê-lo no primeiro sistema MOVPE projetado no país e cuja construção estava sendo iniciada. Aceitei a oferta. O trabalho foi realizado em três fases:

1 - Construção do Sistema

Foi um trabalho basicamente de acompanhamento. Através dele pude familiarizar-me com os detalhes de construção, das especificações dos materiais e das implicações físicos-químicas destes sobre as camadas epitaxiais que iriam ser crescidas. Nesta fase, contei com a contribuição de Marco Antônio Sacilotti.

2 - Otimização do Sistema

Contei, nesta fase, com a contribuição de Aldionso Marques Machado que acabava de retornar de um estágio no exterior. Trabalhamos na otimização do sistema, no sentido de assegurar uma alimentação contínua de hidrogênio de alta pureza, e no aperfeiçoamento do sistema de segurança contra queda de energia elétrica, explosões e vazamento de gases tóxicos. O sistema foi, também, otimizado tendo em vista a obtenção de camadas com espessura uniforme e qualidade elétrica homogênea. Paralelamente, aprendi, com a ajuda de Machado, as técnicas usuais para lidar com os substratos a serem crescidos e importantes conceitos sobre a física de semicondutores e caracterização elétrica, ótica e morfológica de semicondutores

3 - Estudos da Cinética de Crescimento e Incorporação de Impurezas

Nesta fase, crescemos camadas epitaxiais de GaAs com vistas ao estudo da cinética de crescimento. Após constatar que as variações da velocidade de crescimento com a temperatura e pressões parciais dos reagentes não eram devidas à cinética

de reação química, o trabalho foi redirecionado para buscar informações sobre o mecanismo de reação a partir de impurezas residuais das camadas, medidas através das suas propriedades elétricas e óticas, e dos depósitos deixados nas paredes do reator. A contribuição da profa.Dra. Inês Joékes foi decisivo na organização das informações obtidas e na proposição de modelos de crescimento e incorporação de impurezas residuais.

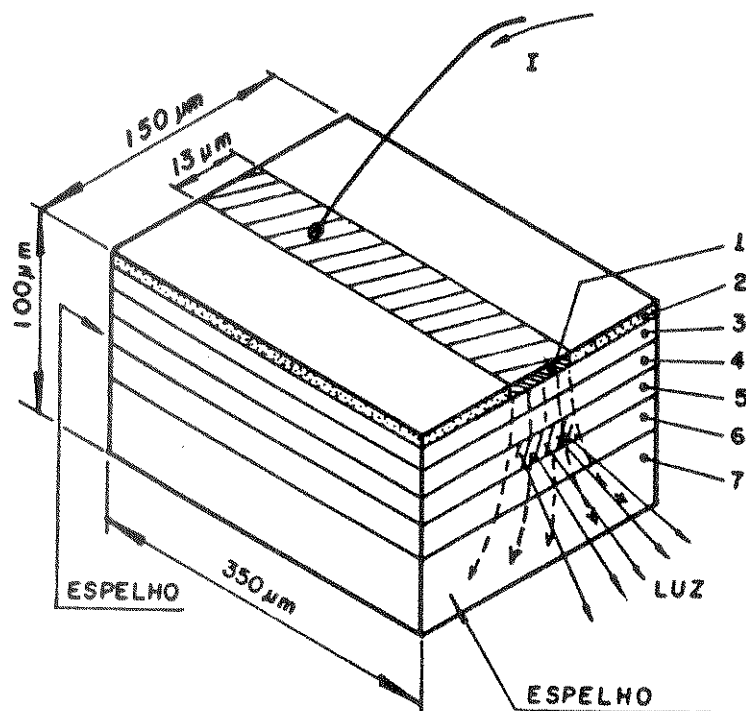
Para mim, o balanço referente a uma tese, fisicamente fora da universidade mas integrada pedagógica e cientificamente aos seus propósitos foi positivo. Constatei que a aproximação entre a universidade e os centros de pesquisa e desenvolvimento de empresas pode se dar sem prejuízo dos seus objetivos específicos.

CAPÍTULO I

- INTRODUÇÃO -

I.1 - O LASER SEMICONDUTOR

O laser semicondutor convencional consiste, basicamente, de uma estrutura intercalada de camadas de GaAs e $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, crescidas e dopadas sobre a superfície de orientação (100) de um substrato de GaAs (fig.I.1). Sobre a última camada epitaxial, é depositada uma camada de óxido isolante na qual é aberto um canal (faixa). Por este canal, é difundido zinco para se obter um bom contato elétrico (tipo p). Finalmente, faz-se a deposição de um filme metálico sobre o óxido e sobre a última camada de semicondutor (dentro do canal). No lado do substrato, é depositado um filme metálico sobre toda a superfície (não tem óxido) para se obter o outro contato elétrico (tipo n). A corrente elétrica aplicada no canal chega, através do zinco difundido, até a camada 5 (camada ativa) onde ocorre a geração de luz-laser. As faces perpendiculares à face crescida funcionam como espelhos para amplificação da luz gerada e as camadas de $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ como confinadores de elétrons e fótons (guia óptico).



1 - CONTATO METÁLICO DE FAIXA

2 - ÓXIDO ISOLANTE

3 - p - GaAs

4 - p - GaAlAs

5 - p - GaAs

6 - n - GaAlAs

7 - n - GaAs

figura I.1 - Representação esquemática da operação de um laser de heteroestrutura GaAs/ $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$

Embora os lasers de GaAs estejam dando lugar aos lasers de InP, o GaAs continua a ser um material muito estudado devido às suas aplicações em circuitos integrados. Bierman (1985) aponta o GaAs como o provável substituto do silício na fabricação de circuitos integrados pelas seguintes razões:

- 1 - alta densidade de integração
- 2 - capacidade de suportar altas doses de radiação
- 3 - alta velocidade de transporte de informações (9 vezes maior que o silício a 273 K)
- 4 - operação em baixas voltagens
- 5 - menores correntes de fuga
- 6 - chips de GaAs podem operar na faixa de -200°C a $+200^{\circ}\text{C}$

O GaAs é um material semicondutor pertencente à família de ligas IIIA-VA da tabela periódica ou, simplesmente, família III-V. Tem uma estrutura cristalina zinc-blende, semelhante ao diamante e cristais de silício e germânio. É formado de duas sub-redes cúbicas de face centrada deslocadas uma em relação a outra de $1/4$ da diagonal do cubo. (fig.I.2).

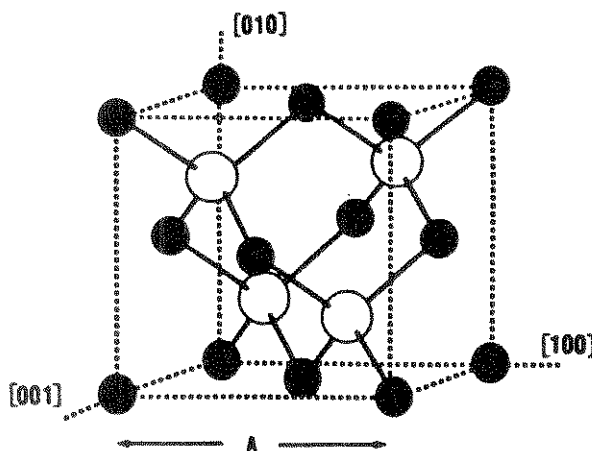


figura I.2 - Unidade cúbica de um retículo cristalino de GaAs (Williams 1984)

Outras características desse material são:

simetria da rede cristalina: $F\bar{4}3m$
parâmetro de rede (273K) : $5,65325 \text{ \AA}$
largura da banda proibida (273K): $1,424 \text{ eV}$

Densa massa de informações sobre este material pode ser encontrado nas revisões de Blakemore (1982), Adachi (1985) e Williams (1984).

Camadas epitaxiais de GaAs podem ser crescidas por várias técnicas entre as quais se encontra o MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy). Kirkby (1986), aponta o MOVPE como a técnica que viabilizará economicamente os circuitos integrados de GaAs. Além disso, esta mesma técnica vem sendo usada com sucesso na fabricação de dispositivos optoeletrônicos à base de GaAs, InP, e ligas IV-VI.

I.2 - HISTÓRICO DA TÉCNICA MOVPE NO BRASIL

No Brasil, a implantação da técnica de crescimento de camadas semicondutoras III-V a partir de organometálicos (MOVPE) teve seu planejamento em 1980. Neste ano, o coordenador das Áreas de Dispositivos Optoeletrônicos, pesquisador Antonio Carlos Bordeaux Rego e o coordenador do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) do Instituto de Física da UNICAMP, prof. Navin Patel, iniciaram conversações sobre o início das pesquisas com MOVPE.

A principal razão para o início desta atividade residia no potencial desta técnica de crescimento, comparada com o tradicional crescimento em fase líquida (LPE). Já se tornava evidente na época que, do ponto de vista industrial, o MOVPE poderia crescer sobre grandes áreas de substrato de maneira homogênea e reprodutiva. No aspecto de pesquisa, o MOVPE possibilitava o crescimento controlado de camadas hiperfinas (menores que 100 Å), o que abria condições para estudos experimentais de super-redes e de novas propriedades de semicondutores tais como a quantização com poços de potencial, gás de elétrons de duas dimensões, etc. Estes estudos acarretavam o surgimento de novos dispositivos, tais como laser de poço quântico, transistores de alta velocidade (HEMT), etc. Foi, então, acordado entre Patel e Bordeaux que as atividades do CPqD se desenvolveriam na direção do domínio da técnica convencional de pressão atmosférica e que as atividades do LPD se desenvolveriam no sentido da pesquisa e inovação da técnica através, por exemplo, de um sistema que operasse a baixa pressão.

Em 1981/82, no CPqD, partiu-se para a formação de capacitação nesta tecnologia. Foi contratado o pesquisador Marco Antonio Sacilotti, que foi enviado ao CNET-Paris (Centre National d'Etudes des Telecommunications) a fim de realizar um estágio na área.

Este estágio consistiu no projeto, construção e operação de um sistema MOVPE-Pressão Atmosférica. Ao retornar ao Brasil, Sacilotti propôs e implementou no CPqD o projeto de um sistema MOVPE, até então inédito, que consistia em reunir, dentro de um mesmo sistema, dois reatores - um para crescimento de GaAs e $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ e outro para crescimento de InP, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ - podendo usar, conjuntamente, N_2 ou H_2 como gás vetor. Em 1984, este sistema foi construído no CPqD da Telebrás

com tecnologia nacional e é o primeiro reator MOVPE brasileiro. A construção contou com a minha participação e do pesquisador Aldionso Marques Machado, contratado pelo CPqD da Telebrás em substituição a Sacilotti que saía para o exterior para trabalhar no NRC-Canadá (National Research Center), após serem crescidas as primeiras camadas de GaAs, no final de 1984.

Após estágio de Machado no NRC-Canadá, trabalhamos na otimização do sistema. Estudos detalhados sobre o crescimento de GaAs foram feitos entre fevereiro de 1986 a julho de 1987 e consistem do material dessa tese. Com base nestes estudos, Machado, a partir de julho/86, inicia os primeiros crescimentos de $Ga_xAl_{1-x}As$ e obtem as primeiras estruturas de super-redes para estudo de interfaces. Com o regresso de Sacilotti, foi dada continuidade aos trabalhos já iniciados e esforços foram concentrados na fabricação de estruturas lasers. A mais recente conquista do grupo (final de 1987), foi a obtenção de camadas de GaAs de ótima qualidade - mobilidade = $72.000 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ e densidade de portadores eletricamente ativos = $2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Estes resultados são comparáveis aos melhores sistemas do exterior.

No LPD, foi negociado com o Dr. Lewis Fraas (na época pesquisador da Chevron - USA) uma cooperação técnica-científica para a construção de um sistema MOVPE-vácuo. Esta técnica era muito nova e apresentava grande potencial para crescimentos de camadas com interfaces abruptas e crescimentos de ligas de InP que eram problemáticas nos sistemas a pressão atmosférica.

O projeto do reator, cedido pelo Dr. Fraas, teve início de construção em 1984. Nesta fase preliminar de construção colaboraram os professores R.S. Korde e V.S. Sundaram. Em 1985, com a saída do prof. Korde, o prof. Mauro Monteiro de Carvalho assumiu a responsabilidade do MOVPE a vácuo. Este reator foi construído com a colaboração de Ciclâmio Leite Barreto (que prepara sua tese de doutorado na área) e Kimie Mishima Ito (técnica do LPD) e trata-se do primeiro reator de crescimento MOVPE brasileiro a vácuo. Com este sistema já foram crescidas, até o momento, camadas de GaAs e $Ga_xAl_{1-x}As$, de boa qualidade, sobre substratos de GaAs e silício. Estão previstos crescimentos de ligas de InP e estudos relativos ao mecanismo de crescimento com equipamentos de análise como o espectrômetro de massa já acoplado na câmara de crescimento. O baixo consumo de reagentes, o não uso de gás vetor e a segurança oferecida por este sistema torna-o bastante promissor para aplicações indus -

trials.

I.3 - OBJETIVOS

O crescimento epitaxial de GaAs por MOVPE se baseia na pirólise de trimetilgálio (TMG) e arsina segundo a reação:



Na prática, o TMG é arrastado por um fluxo de hidrogênio para dentro de um reator onde se encontra um cristal (substrato) de GaAs aquecido, sobre o qual será crescida a camada epitaxial de GaAs. O hidrogênio (chamado de gás vetor) funciona, também, como atmosfera inerte; a arsina é injetada diretamente no reator.

Apesar da aparente simplicidade da reação química envolvida, o processo é complicado porque a camada crescida precisa possuir interface abrupta, boa morfologia, espessura uniforme e ser, homogeneamente, de elevada pureza, com pequeno número de deslocamentos para ter utilidade.

Ainda, para crescer camadas úteis de GaAs por MOVPE (ou por qualquer outra técnica) não basta conhecer os aspectos químicos das reações que ocorrem ao nível da superfície sólida. O transporte de espécies de gálio e arsênio para a superfície é a etapa lenta de todo o processo e, desta forma, fatores geométricos e hidrodinâmicos afetam sensivelmente as características das camadas crescidas.

Com a implantação do Projeto Laser no CPqD da Telebrás, a síntese de cristais de GaAs com propriedades úteis, tornou-se uma necessidade e um objetivo "per se", tendo em vista o esforço nacional no sentido da diminuição da dependência tecnológica na área.

Considerando a extrema sofisticação das técnicas envolvidas e a altíssima qualidade requerida dos produtos, a síntese de GaAs a custos aceitáveis requer um conhecimento e controle muito rigorosos das variáveis do processo.

Neste sentido, são objetivos deste trabalho:

1 - A caracterização e otimização do sistema de crescimento de GaAs por MOVPE, montado no CPqD-Telebrás, no que se



refere à influência de fatores geométricos e hidrodinâmicos na qualidade dos cristais crescidos.

2 - O estudo sistemático da influência das variáveis termodinâmicas - temperatura e composição - nas características dos cristais crescidos, visando a otimização do processo.

3 - A identificação de fatores limitantes da qualidade final dos cristais crescidos nas condições otimizadas.

I.4 - A ESTRUTURA DESTA TESE

A estrutura desta tese foi planejada levando em conta que: a) trata-se de uma área bastante inexplorada pelos químicos, embora familiar aos físicos; b) trata-se da primeira tese em química sobre o assunto no país; e c) a área deverá ampliar-se com o aporte de futuros trabalhos, dada sua relevância tecnológica.

Assim, uma exaustiva revisão bibliográfica foi realizada e análises críticas dos trabalhos mais relevantes introduzidas em cada capítulo.

O capítulo II reúne volume considerável de informações teóricas e experimentais sobre crescimento epitaxial, necessárias para o primeiro contato com o crescimento de semicondutores em fase vapor. Inicialmente, apresentamos as técnicas de crescimento mais usuais e as que estão em desenvolvimento, destacando na seção II.2 o crescimento por MOVPE. A seguir (seção II.3), fazemos considerações sobre a cinética de crescimento com especial atenção aos aspectos hidrodinâmicos (seção II.4) que constituem a etapa lenta do processo. Finalmente, apresentamos (seção II.5), as técnicas de caracterização das camadas crescidas.

No capítulo III encontra-se a Parte Experimental que foi redigida com detalhamento face o item b acima. No capítulo V discute-se os resultados obtidos e faz-se algumas considerações sobre o mecanismo de crescimento. No capítulo VI estão as conclusões obtidas.

CAPÍTULO II

-FUNDAMENTOS TEÓRICOS-

II.1. EPITAXIA E AS TÉCNICAS DE CRESCIMENTO EPITAXIAL

II.1.1 DEFINIÇÃO DE EPITAXIA

A palavra epitaxia tem sua origem na combinação das palavras gregas "epi" + "taxis". Epi significa "parte de fora", "em cima de" ou "ligado a". Taxis significa "arranjo" ou "ordem" (Stringfellow 1982). Epitaxia pode, assim, ser entendida como a organização de alguma coisa em cima de outra. Na área de crescimento de cristais a expressão epitaxia é utilizada para definir o crescimento de uma camada fina monocristalina sobre um substrato, igualmente monocristalino, de forma que os átomos da camada crescida imitam o arranjo do substrato.

Epitaxia, como qualquer outra forma de crescimento de cristal, é uma transição de fase bem controlada e, desta forma, está sujeita a limitações termodinâmicas. Assim, a camada crescida é o produto termodinamicamente mais estável da reação epitaxial. Aspectos cinéticos e fenomenológicos (transporte de calor e massa) influenciam a homogeneidade do material crescido quanto às suas propriedades elétricas, óticas, morfológicas e seu perfil de espessura ao longo do substrato.

O requisito básico para que ocorra o crescimento epitaxial é que o valor do potencial químico dos reagentes seja maior que o potencial químico dos produtos, isto é $\Delta\mu$ ($\mu_{\text{prod}} - \mu_{\text{reag}}$) < 0 . A medida que a camada epitaxial vai se formando, $\Delta\mu$ vai tendendo a zero (o sistema vai se aproximando do equilíbrio) e a velocidade de crescimento vai, também, tendendo a zero. Um novo incremento na concentração de reagentes torna $\Delta\mu < 0$ e reinicia o crescimento. Por expressar a possibilidade de ocorrer o crescimento, $\Delta\mu$ é o primeiro parâmetro observado ao se iniciar o estudo de um processo epitaxial. $\Delta\mu$ é conhecido também como força motriz do crescimento epitaxial (Stringfellow 1982, Rosenberger 1981).

A eficiência máxima de um crescimento epitaxial ou o máximo aproveitamento das espécies reagentes, em termos da quantidade de produto epitaxial formado, é obtida quando o crescimento é feito nas condições de equilíbrio. Assim, todos os incrementos de concentração de reagentes, introduzidos dentro do sistema, deslocam o equilíbrio no sentido da formação do produto epitaxial até que um novo estado de equilíbrio seja estabelecido (Princípio de Le Chatelier).

II.1.2 - As TÉCNICAS DE CRESCIMENTO EPITAXIAL

São basicamente três, as técnicas de crescimento epitaxial utilizadas no crescimento de ligas semicondutoras III-V: LPE (Liquid Phase Epitaxy), MBE (Molecular Beam Epitaxy) e VPE (Vapour Phase Epitaxy). Esta última pode ser desdobrada em novas técnicas, de duas formas: 1) alterando a natureza química dos reagentes, tem-se o VPE - Clorado e o MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy); 2) alterando a pressão de operação do sistema tem-se o VPE de pressão atmosférica, baixa pressão ou vácuo. A mistura de algumas características do MBE e MOVPE resultou no surgimento do MOMBE (Metal Organic Molecular Beam Epitaxy) (Putz et al. 1986) que é, também, conhecido como CBE (Chemical Beam Epitaxy). Técnicas recentemente desenvolvidas tais como ALE-Atomic Layer Epitaxy (Bedair et al. 1985, Suntola et al. 1985) e MLE - Molecular Layer Epitaxy (Nishizawa et al. 1985) são variações do MBE e MOVPE para o crescimento de camadas muito finas e com interface abrupta.

Nesta seção, discutiremos as principais características do LPE, MBE e VPE, aplicadas ao crescimento epitaxial de GaAs. Seguiremos as descrições de Casey (1978), Ploog (1980) e Strin-fellow (1982), respectivamente. Comentários que não se encontram nestes textos serão acrescidos das respectivas referências.

II.1.2.1. LPE

Em linhas gerais, LPE é o crescimento de camadas epitaxiais a partir de soluções líquidas supersaturadas, colocadas em contato direto com o substrato. No caso do crescimento de GaAs, a solução líquida consiste de gálio fundido (melt), supersaturado com arsênio.

A versão mais moderna de um sistema LPE permite o crescimento de diferentes camadas, alternadamente e sem interrupções. Esta versão (fig.II.1) consiste, basicamente, de um determinado número de cadinhos de grafite, dispostos em série e correspondentes ao número de camadas que vão ser crescidas. Estes cadinhos são esculpidos numa única barra de grafite, chamada bote e que tem como fundo outra barra de grafite, chamada régua, que é uma peça móvel. Na régua está esculpida, em baixo relevo, o formato do substrato. A profundidade do baixo re-

levo é igual à altura do substrato, permitindo assim que o fundo do cadinho de grafite seja trocado pelo substrato no momento do crescimento. O substrato é, então, deixado em contato com a solução por um determinado período de tempo durante o qual haverá uma gradativa diminuição de temperatura no forno de crescimento. Essa variação da temperatura com o tempo é rigorosamente controlada e é conhecida como programa de crescimento (fig.II.1). Um cristal de GaAs é colocado a frente do substrato para receber o excesso de arsênio e de outros elementos da liga, acumulados na interface fundido/grafite durante o resfriamento. Este cristal é chamado de sacrifício porque ele atrai para si todos aqueles defeitos ocasionados por um crescimento extremamente rápido que ocorre ao se colocar a superfície do substrato em contato com um fundido supersaturado. O conjunto cadinhos/régua deslizante está dentro de um tubo de quartzo, numa atmosfera de H_2 . Este tubo de quartzo, por sua vez, se encontra dentro de um forno que gera o calor necessário ao crescimento, conforme a reação abaixo:

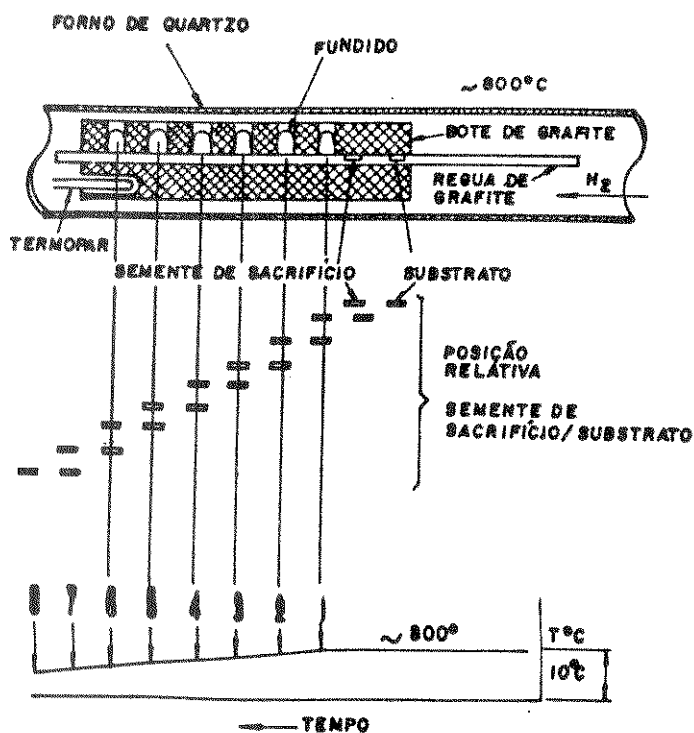
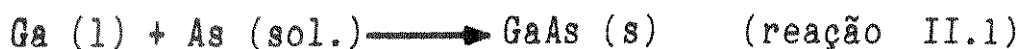


figura II.1 - Sistema LPE para o crescimento sucessivo de várias camadas. Estão mostradas as posições relativas do sacrifício, substrato e fundidos durante o crescimento. Abaixo está o programa de crescimento (Casey 1978)

O mecanismo de crescimento de GaAs, geralmente aceito, estabelece que a velocidade da reação entre Ga (l) e As (sol.) na superfície do substrato é bem maior que a velocidade de difusão de arsênio no fundido de gálio. Isto significa que a difusão de arsênio no fundido de gálio (etapa mais lenta) controla a velocidade de crescimento de GaAs. A grande velocidade com que o excesso de arsênio é consumido na superfície do substrato, aliado à lentidão com que ele difunde no fundido, dá tempo suficiente para o estabelecimento do equilíbrio na interface sólido/líquido. À medida que o arsênio difunde até a interface, o equilíbrio é deslocado para a direita, formando monocamadas de GaAs. Estas sucessivas quebras e restaurações de equilíbrio ocorrem num curto espaço de tempo. Isto, dentro de uma visão macroscópica, confere um caráter contínuo ao crescimento. No capítulo V, este assunto está discutido em detalhes. O decréscimo gradativo da temperatura visa diminuir a solubilidade do arsênio no gálio fundido, criando assim uma solução supersaturada. A supersaturação desta solução é a condição necessária para o aparecimento de uma fase sólida.

O crescimento por LPE pode ser feito utilizando quatro métodos diferentes (fig.II.2), correspondentes ao momento, dentro do programa de crescimento, em que o substrato entra em contato com o fundido. Estas quatro métodos são:

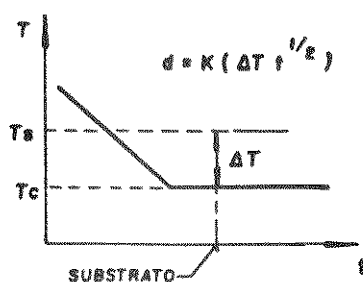
a) Resfriamento por degrau - O substrato entra em contato com o fundido à temperatura T_c , abaixo da temperatura de saturação - T_s . A quantidade de material que deixa de ser solúvel mediante este ΔT (step) passa para o substrato sob a forma de camada crescida.

b) Resfriamento Uniforme - O substrato é colocado em contato com o fundido quando este se encontra à temperatura de saturação. A temperatura do fundido é, então, diminuída uniformemente.

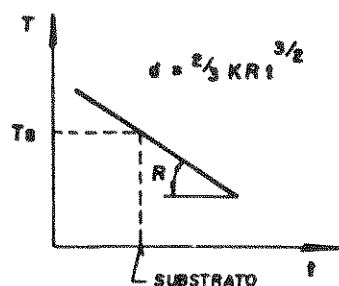
b) Super Resfriamento - Este é um misto das outras duas técnicas anteriores. O substrato entra em contato com o fundido à temperatura T_c abaixo da temperatura de saturação - T_s (resfriamento por degrau) e, a partir de T_c , a temperatura decresce uniformemente (resfriamento uniforme).

c) Duas Fases - O substrato é colocado em contato com o fundido a uma temperatura T_r abaixo da temperatura de saturação T_s .

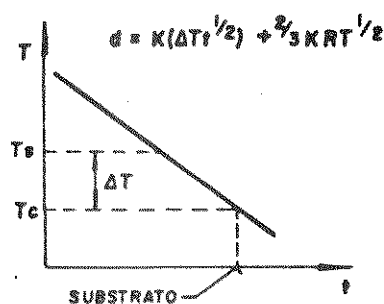
T_r é denominada temperatura crítica por apresentar uma separação de fase sólido/líquido.



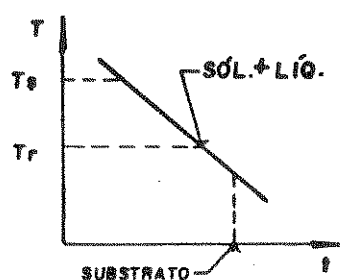
RESFRIAMENTO POR DEGRAU



RESFRIAMENTO UNIFORME



SUPER-RESFRIAMENTO



DUAS FASES

figura II.2 - Métodos de crescimento epitaxial por LPE. As expressões ao lado de cada curva expressam a dependência da velocidade de crescimento (d) com o tempo (t) e T . T_s , T_r , e T_c são, respectivamente, temperatura de saturação, temperatura crítica e temperatura do primeiro contato fundido/substrato. K é constante (Casey 1978).

II.1.2.2. MBE

MBE é uma técnica de crescimento epitaxial que consiste da reação entre o substrato, aquecido dentro de uma câmara de alto vácuo, e elementos químicos que chegam à sua superfície na forma de feixes moleculares.

Cada feixe molecular é produzido em duas etapas: 1) aquecendo-se o elemento sólido correspondente até a evaporação ou sublimação e 2) controlando-se o número de átomos ou moléculas gasosas que entram na câmara de crescimento (fig.II.3a). Estas duas etapas de obtenção do feixe molecular são realizadas

dentro das chamadas células de efusão, mostradas, em detalhe, na figura II.3b. Elas consistem, basicamente, de um tubo de material inerte, enrolado com resistência elétrica e lacrado de ambos os lados, sendo que em um deles existe um obturador. Os elementos sólidos são introduzidos dentro desses tubos e vaporizados via forte aquecimento causado pela resistência elétrica. Um sistema de resfriamento que utiliza N_2 como gás refrigerante evita que o calor da célula chegue a outras partes do sistema.

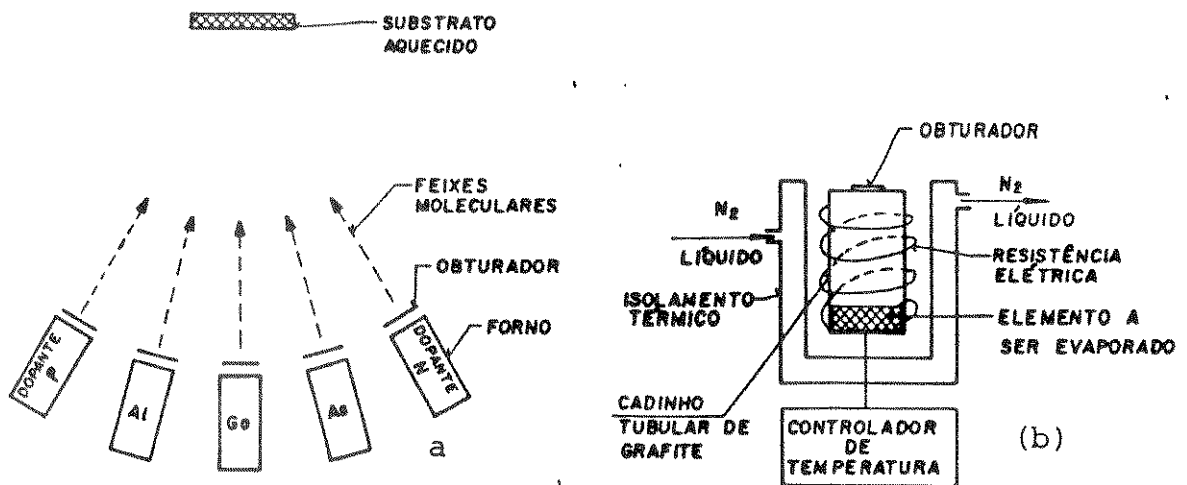


figura II.3 - a) sistema MBE (Luscher 1977, Ploog 1980) b) células de efusão com resfriamento lateral (Ploog 1980)

A velocidade de crescimento é controlada pelo fluxo de moléculas (F_i) que chega à superfície do substrato aquecido ($450-620^\circ\text{C}$) e este fluxo, por sua vez, é controlado pela temperatura da célula de efusão. Considerando que o diâmetro do obturador seja menor que o caminho livre médio das moléculas de vapor dentro da cela, F_i é dado por:

$$F_i = \frac{a P_i^{\text{vap}}}{\pi d^2 \sqrt{2\pi m k T}} \cdot \cos \theta \quad (\text{Equação II.1})$$

onde:

- F_i - fluxo de moléculas da espécie i por unidade de área do substrato
- a - área da abertura do obturador
- P_i^{vap} - pressão de vapor da espécie i dentro da cela a temperatura T
- d - distância entre o orifício e o substrato
- m - massa molecular da espécie i que sofre efusão
- θ - ângulo entre o feixe gasoso e uma linha imaginária normal à superfície do substrato
- k - constante de Boltzmann

A figura II.4 mostra, em maiores detalhes, um equipamento MBE. Para introduzir o substrato dentro da câmara de crescimento é necessário que ele passe antes por uma câmara de vácuo auxiliar. Este procedimento deve-se ao fato da câmara de crescimento ser uma câmara de alto vácuo não podendo, desta forma, ser colocada em contato com a atmosfera. O fato da câmara de crescimento ser, também, uma câmara de alto vácuo permite a instalação de um conjunto de equipamentos analíticos que sómente operam nesta condição. Análises in situ do substrato, da camada em crescimento e de espécies gasosas presentes na câmara de crescimento podem, assim, serem feitas. As técnicas de análises utilizadas são:

a) RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) de ângulo rasante - usado para monitorar a estrutura da superfície.

b) SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) e AES (Auger Electron Spectroscopy) - para determinar a natureza química dos contaminantes da superfície do substrato e da camada em crescimento

c) Espectrômetro de Massa - para análise dos gases que chegam e deixam a superfície do substrato.

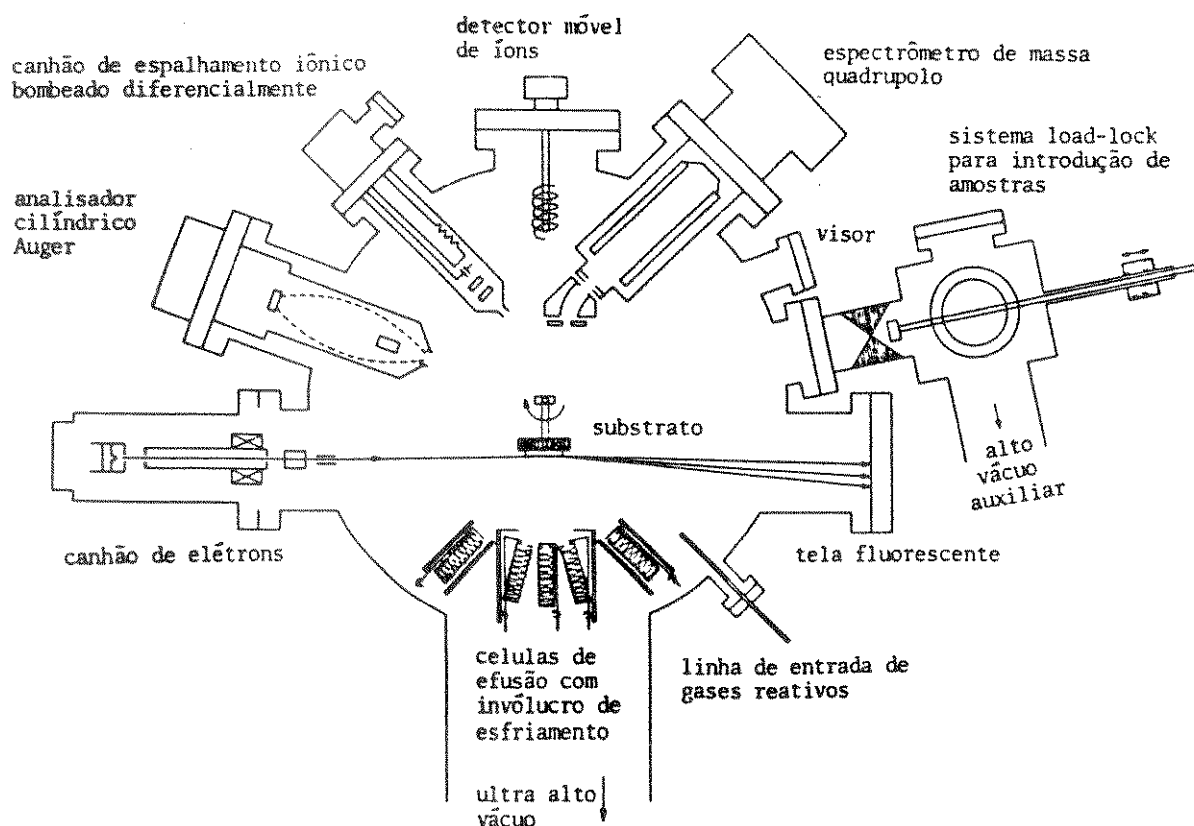


figura II.4 - Equipamentos de um sistema MBE (Ploog 1980)

O esquema da figura II.4 é uma representação bidimensional da disposição de todos os componentes de um sistema MBE. Comentários mais detalhados, que destacam a importância do aspecto geométrico, podem ser obtidos no texto de Ploog (1980). As análises *in situ* contribuíram significativamente para a elucidação do mecanismo de crescimento de GaAs por MBE. Por meio delas pôde-se chegar às seguintes conclusões:

a) Se a fonte de arsênio for GaAs a espécie majoritária no feixe molecular é As_2 . Se, no entanto, a fonte for arsênio elementar, a espécie principal é As_4 .

b) A força de aderência de As_2 , As_4 e Ga na superfície do GaAs é um importante parâmetro para o estudo do mecanismo de crescimento. Para tanto é feita larga utilização do conceito de coeficiente de aderência (S_i). Este coeficiente engloba as contribuições dos processos de adsorção, difusão superficial e crescimento. Para cada espécie, S_i é definido como a fração de átomos i, do total que atinge a superfície, que adere e, posteriormente, se incorpora ao filme. O valor de S_i está compreendido no intervalo $0 < S_i < 1$. Quando $S_i = 0$ nenhum átomo ou molécula da espécie i consegue se fixar na superfície. Se $S_i = 1$ significa que à superfície aderem todos os átomos i que a atingem.

c) Os coeficientes de aderência das espécies As_2 , As_4 e Ga sobre a superfície de GaAs são: $S_{As_2} = 0$; $S_{As_4} = 0$ e $S_{Ga} > 0$. Isto significa que entre estas três espécies apenas o Ga adere ao GaAs. Por outro lado a aderência de As_2 e As_4 sobre um filme de gálio é parcial: $0 < S_{As_2} < 1$, $0 < S_{As_4} < 0.5$. Deduz-se, então, que átomos de gálio precisam estar previamente aderidos na superfície de GaAs para que as espécies de arsênio, ligando-se a eles, possam ser incorporados na camada que está sendo crescida. De uma maneira mais ilustrativa, poderíamos dizer que, num primeiro momento do crescimento, os átomos de gálio funcionam como um adesivo entre as espécies de arsênio e a superfície de GaAs.

II.1.2.3. VPE

Nesta técnica os elementos constituintes da camada são provenientes da pirólise de compostos que se encontram, inicialmente, na forma de vapores, gases ou aerossol. O crescimen-

to por VPE pode ser ilustrado pela reação.



Esta reação ocorre dentro de um tubo (reator) de paredes inertes, aberto nas duas extremidades. Por um dos lados do tubo entram os gases reagentes que, ao passarem sobre um substrato aquecido, pirolizam-se e liberam os elementos da camada que está sendo crescida. Os produtos indesejáveis da reação são expelidos para fora do sistema.

A técnica VPE pode ser dividida em duas outras conforme a natureza dos reagentes empregados (fig.II.5). São elas: VPE clorado ou simplesmente VPE - quando pelo menos um dos reagentes é um cloreto - e MOVPE quando pelo menos um dos reagentes é organometálico.

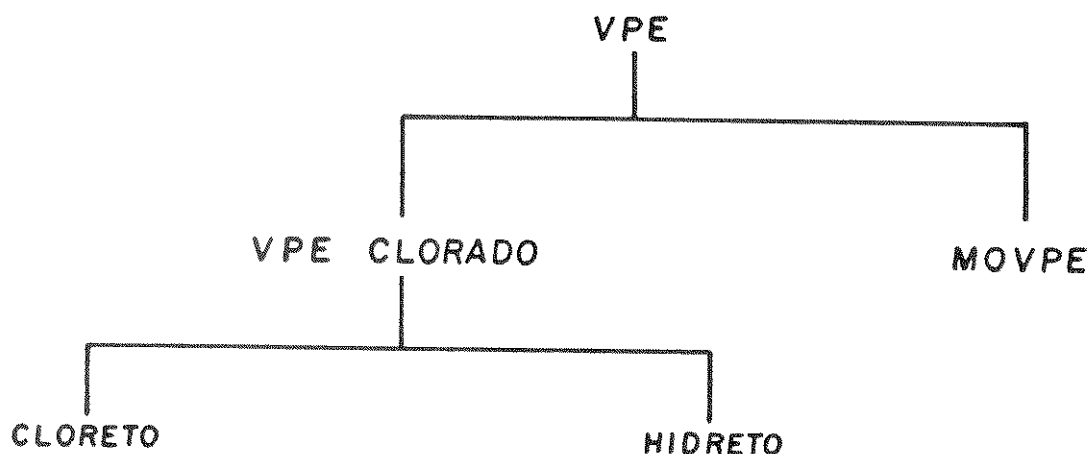
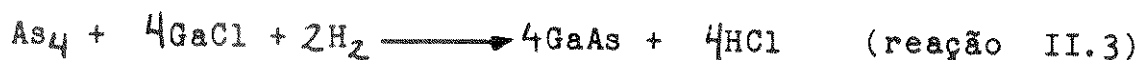


figura II.5 - Métodos de crescimento epitaxial por VPE segundo os reagentes empregados

O VPE clorado pode utilizar uma mistura em que todos os reagentes sejam cloretos - método cloreto ou uma mistura de cloretos e hidretos - método hidreto. A reação representativa do crescimento de GaAs, a partir de ambas as misturas é:



A diferença fundamental entre os dois métodos reside na maneira como são gerados o As_4 e o $GaCl$. Esquemas dos equipamentos correspondentes a cada um deles são mostrados na figura II.6 e apresentam as seguintes características:

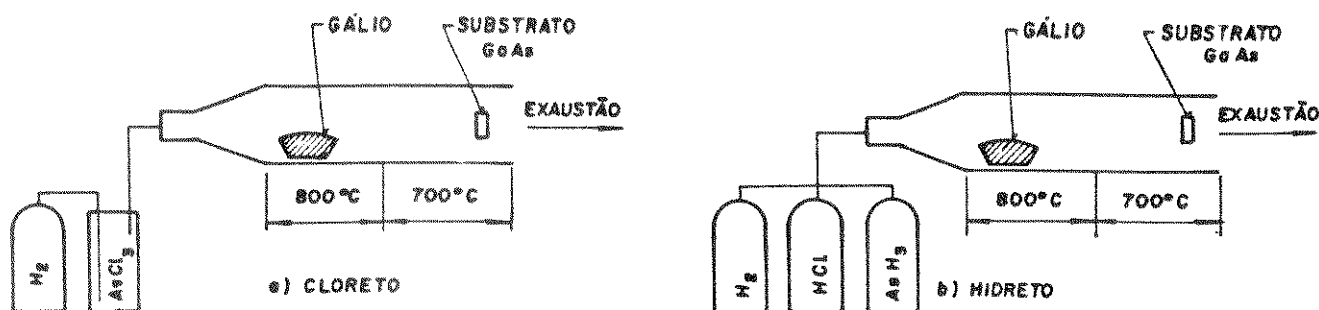
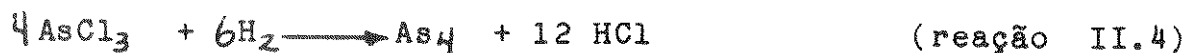


figura II.6 - métodos de crescimento por VPE - Clorado

a) Método Cloreto: O crescimento de GaAs por este método envolve inicialmente a reação entre $AsCl_3$ e Ga na entrada do reator (fig.II.6a), gerando o $GaCl$. $AsCl_3$ e $GaCl$ são os cloretos reagentes. O $AsCl_3$ é arrastado por um fluxo de hidrogênio para dentro do reator aquecido e logo na entrada é pirolizado ($T \sim 800^\circ C$) liberando As_4 e HCl , conforme mostra a reação II.4.



HCl , ao entrar em contato com gálio líquido ($T = 800 \pm 50^\circ C$), produz $GaCl$, segundo a reação:



A mistura $AsCl_3$, As_4 , HCl , $GaCl$ é transportada pelo hidrogênio até a superfície do substrato aquecido ($T = 750^\circ C$) onde ocorre o crescimento. Outras espécies tais como As_2 , As , Cl_2 e $GaCl_3$ estão presentes em concentrações muito pequenas e, desta forma, não afetam muito a velocidade de crescimento.

As diferentes temperaturas, em diferentes partes do reator, favorecem o surgimento e manutenção das espécies gasosas As_4 e $GaCl$ até que elas cheguem à superfície do substrato (região mais fria). A menor temperatura do substrato favorece a deposição do GaAs. Isto é explicado pela alteração da constante de equilíbrio que torna mais favorável a formação de GaAs a baixas temperaturas. A presença de um equilíbrio gás/sólido neste sistema tem sido comprovada experimentalmente

(Stringfellow 1982, Koukitu et al. 1980) conforme mostra a boa correlação entre dados experimentais e teóricos baseados em cálculos de equilíbrio (fig.II.7).

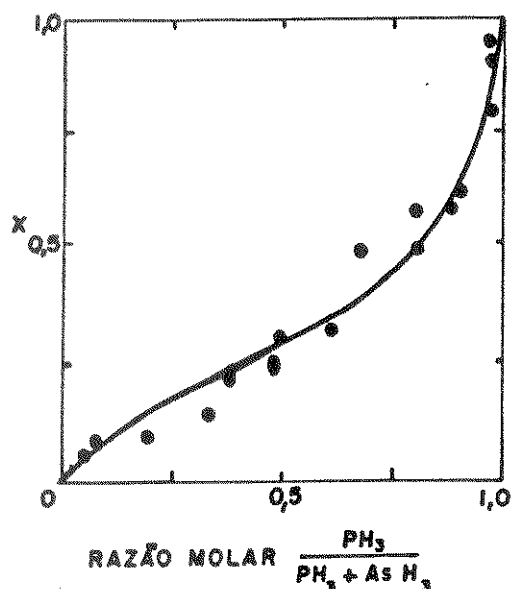


figura II.7 - Curva composição do sólido $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ vs. composição da fase gasosa obtida de um sistema VPE-Clorado (Stringfellow 1980)

b) Método Hidreto: Este método utiliza o hidreto AsH_3 (arsina) como fonte de arsênio. O GaCl é produzido de maneira semelhante ao método cloreto (reação II.5) com a diferença de que o HCl é injetado diretamente no reator (fig.II.6b). A arsina piroliza segundo a reação:



formando o As_4 em maior quantidade

Como pode ser observado, as pressões parciais do As_4 e GaCl podem ser variadas independentemente. Isto, no entanto, não é possível para o método cloreto visto que o fluxo de AsCl_3 fixa, automaticamente, o fluxo de GaCl .

II.2. A TÉCNICA MOVPE

A técnica de crescimento epitaxial MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy) pode ser representada pelo crescimento de GaAs (fig. II.8) conforme a reação:

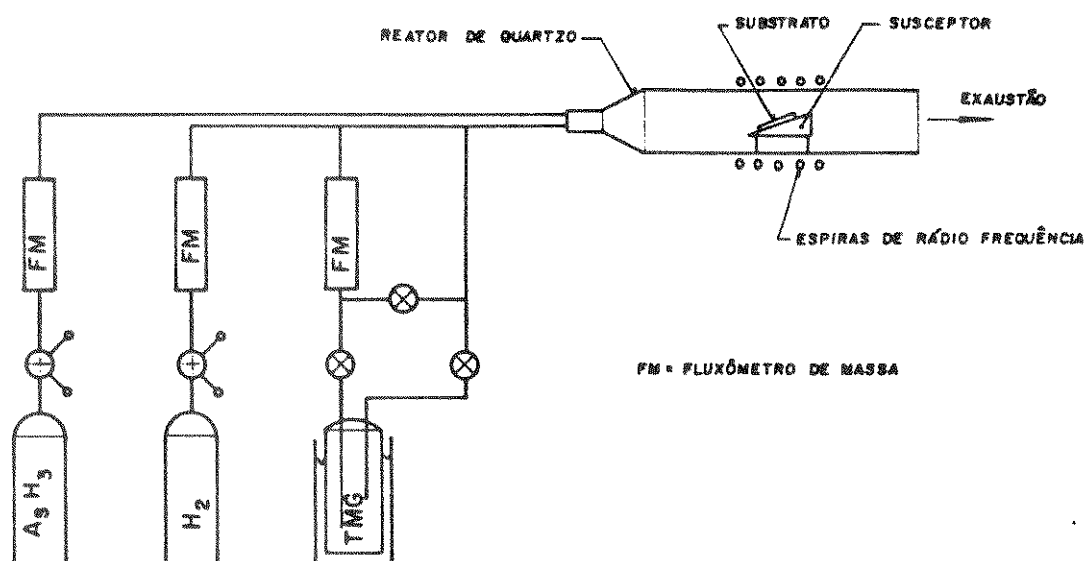
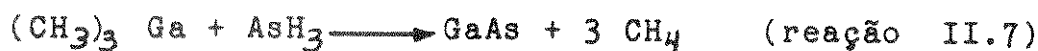


figura II.8 - Esquema do equipamento utilizado no crescimento de GaAs a partir de arsina e trimetilgálio (TMG) pelo método MOVPE pressão atmosférica

O trimetilgálio (líquido à temperatura do banho térmico - 0 °C) é arrastado para dentro do reator por um fluxo de gás vetor (que neste caso é chamado gás de arraste) que passa por dentro do seu cilindro. A arsina, que é gás à temperatura e pressão de uso, se encontra pressurizada dentro de um cilindro de aço e, assim, dispensa gás de arraste para ser introduzida no reator. Na região de crescimento (região aquecida do reator onde se encontra o substrato) TMG e arsina sofrem pirólise, liberando espécies de gálio e arsênio, respectivamente, que farão parte da camada epitaxial. O metano produzido é arrastado para fora do sistema pelo gás vetor.

O crescimento de ligas semicondutoras utilizando orgânicos foi concebido, primeiramente, por Ruhrwein (1968) mas foi Manasevit et al. (1968, 1969, 1971a, 1971b, 1973, 1975) que a partir de 1968, mostraram o grande potencial da técnica no crescimento (ou deposição) de ligas III-V, II-VI e IV-VI.

Esta técnica é, também, conhecida por MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition). Este nome foi dado, originalmente, por Manasevit para enfatizar que os metais da liga são transportados até o reator de crescimento usando compostos orgânicos. Assim ele usou a expressão "metalorganic" em lugar da forma mais correta "organometalic". A expressão "deposição" foi utilizada tendo em vista o caráter não epitaxial dos filmes de GaAs crescidos sobre substratos de vidro e Al_2O_3 . Outras nomenclaturas tem aparecido na literatura para designar esta técnica tais como: OMVPE (organometalic vapour phase epitaxy), OMCVD (organometalic chemical vapour deposition), OMP (organometalic pyrolysis). Adotamos neste trabalho o nome MOVPE por ser este o adotado nas três conferências internacionais já realizadas sobre a técnica: Ajaccio - Córsega (1981), Sheffield - Inglaterra (1984) e Universal City - Estados Unidos (1986). Apesar do nome, o aspecto principal que caracteriza a técnica é o transporte, para dentro do reator, de, ao menos, um constituinte da liga a ser crescida na forma de composto organometálico. As principais variações da técnica, geralmente ressaltadas pelos pesquisadores, são comentadas a seguir. Maiores detalhes podem ser encontrados nas revisões de Dapkus (1982) e Ludowise (1985).

II.2.1. O SISTEMA MOVPE

II.2.1.1. Sistema de Distribuição de Gases (SDG)

O lay-out e as características técnicas do sistema de distribuição de gases (ou vapores) são, na maioria das vezes, definidas pelo tipo de precursores a serem utilizados no crescimento. É importante que este sistema garanta o perfeito escoamento dos fluidos, sem variações nas pressões parciais de reagentes e dopantes. A termostatização do TMG mantém constante a pressão de vapor desse reagente, fazendo com que a sua pressão parcial dentro do reator, também, se mantenha constante para um valor fixo do fluxo de hidrogênio que passa por dentro do cilindro de TMG (equações III.1 e III.2).

A troca de um reagente por outro pode não exigir qualquer alteração no SDG. É o caso, por exemplo, da substituição de trimetilgálio por trietilgálio (Seki 1975). No entanto, se a fonte convencional de arsênio - a arsina - for substituída por outras fontes tais como trimetilarsênio (Cooper 1980, Speckman 1987) ou mesmo arsênio elementar (Bhat 1985), significativas mu-

danças precisam ser feitas no SDG. A maior alteração no SDG é feita quando ambas as fontes de gálio e arsênio são substituídas por uma única fonte - um aduto de fórmula $R-As-Ga-R'$ onde $R, R' = H, CH_3, C_2H_5, t-Bu, Et, iPr, etc.$ (Zaouk 1981, Maury 1984). Além das mudanças no SDG seria necessário mantê-lo aquecido visto que os adutos, em geral, tem pressão de vapor menor que os organometálicos e hidretos quando separados. Muitos adutos e alguns organometálicos são sólidos à temperatura e pressão ambiente.

II.2.1.2. Posição de Operação dos Reatores

Os reatores MOVPE podem operar na posição vertical ou horizontal. O reator vertical, utilizado nos trabalhos pioneiros de Manasevit, continua a ser muito utilizado, hoje, nos Estados Unidos. O horizontal, proposto originalmente por Bass (1978), é mais difundido na Europa.

Nos reatores verticais (fig.II.9a) os reagentes são introduzidos pelo topo e o substrato é apoiado sobre um susceptor de grafite que gira com velocidade na faixa de 2-10 rpm. Algumas vezes uma peça de grafite chamada "defletor" é colocada próxima à entrada de gases para distribuir melhor os reagentes na superfície do substrato e produzir camadas com espessura uniforme ao longo do substrato. Os reatores horizontais (fig.II.9b) utilizam um susceptor de grafite na forma de um plano inclinado. Uma rampa de quartzo pode ser colocada a sua frente para minimizar a turbulência na massa gasosa acima do substrato.

A escolha de um ou de outro reator baseia-se, principalmente, em considerações sobre capacidade de produção e uniformidade das camadas crescidas em termos de espessura e dopagem ao longo do substrato. Sob o ponto de vista de reatores voltados para pesquisa, o horizontal apresenta maior capacidade de produção, pois permite crescer e dopar 160 cm^2 de substrato, em uma única partida (Ikeda 1986).

Para produção em alta escala utiliza-se o reator "barril" (barrel reactor) (fig.II.10) que reúne características comuns aos reatores vertical e horizontal. Ele funciona na posição vertical mas o seu susceptor tem a forma de um tronco hexagonal cujas faces são inclinadas para o centro (característica do reator horizontal). Ikeda (1986), utilizando este reator, cresceu

e dopou 80 cm^2 de substrato (6 substratos de 5 cm de diâmetro) de uma só vez. A variação média de espessura em cada partida foi menor que 2% e entre os crescimentos menor que 5%.

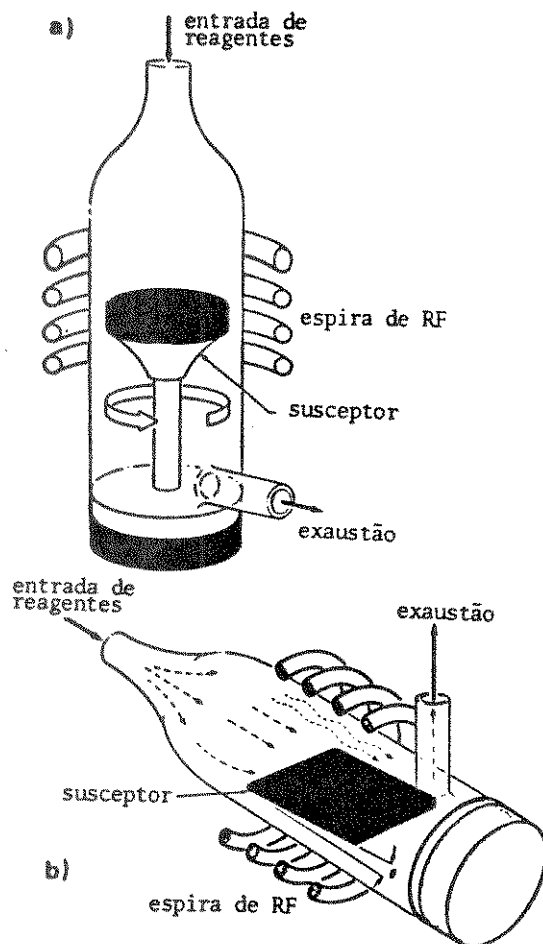


figura II.9 - Posição de operação dos reatores: (a) vertical, (b) horizontal (Ludowise 1985).

Leys et al. (1984) construíram um outro modelo do reator vertical que, até o momento, não tem despertado grande interesse. É um modelo de seção transversal quadrada cuja principal característica é a entrada de gases por baixo e a saída por cima e que, por este motivo, foi chamado reator "Chaminé". Este reator (fig.II.11) tem potencial para crescer grandes áreas de substrato pois vários substratos podem ser fixados na sua parede interna, formando um canal por onde passam os gases reagentes. Este reator se mostrou bastante eficiente no crescimento de camadas atômicas de GaAs (7 Å) com interfaces da ordem de 1 camada atômica.

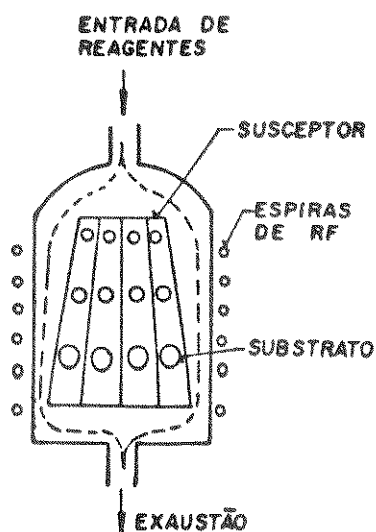


figura II.10 - reator barril
(Ikeda 1986)

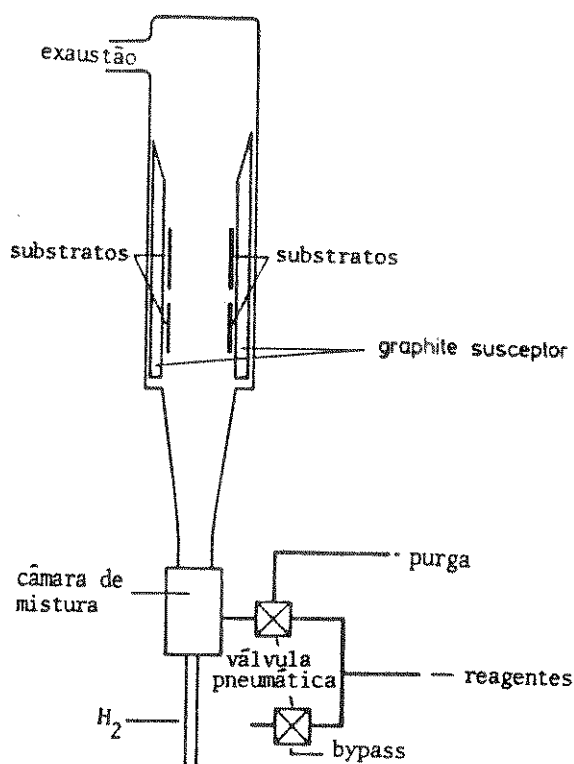


figura II.11 - reator Chaminé
(Leys 1984)

II.2.1.3. Pressão de Operação do Reator

Os sistemas MOVPE que operam dentro de uma faixa de pressão de 0,1 atm a 1 atm são chamados sistemas de baixa pressão e aqueles que operam exclusivamente a pressão atmosférica são chamados sistemas a pressão atmosférica.

Baixas pressões aumentam a velocidade com que os gases atravessam o reator, minimizando o tempo de contato gás/substrato e levando, conseqüentemente, a um menor aproveitamento dos reagentes, principalmente hidretos. Dapkus (1981), constatou que baixas pressões permitem o crescimento de GaAs a baixas temperaturas (600°C) sem prejuízo da morfologia, o que não é possível para sistemas que operam a pressão atmosférica. Constatou também que, com baixas pressões, é possível minimizar a incorporação de carbono na camada de GaAs.

O crescimento com organometálicos pode ser feito também sob vácuo (10^{-2} torr) dentro de uma câmara de aço inoxidável (fig.II.12). O substrato é fixado na parede superior dessa câmara e aquecido com uma resistência elétrica, colocada do outro lado da parede. A arsina e o TMG são introduzidos diretamente dentro da câmara, sem auxílio de gás vetor, fazendo

com que este sistema não apresente os problemas hidrodinâmicos dos reatores que operam a pressões maiores. Este fator faz com ele se assemelhe mais à técnica MBE. No entanto, segundo Ludowise (1985), o mecanismo de crescimento permanece similar aos outros sistemas MOVPE. Fraas (1981, 1984), criador do MOVPE-vácuo, afirma que este sistema apresenta as seguintes vantagens sobre o MOVPE - Pressão atmosférica:

- a) melhor aproveitamento dos reagentes e do calor
- b) eliminação de gastos com gás vetor
- c) introdução direta dos organometálicos
- d) maior segurança pois dispensa o tubo de quartzo que pode quebrar durante uma operação e usa pequenas quantidades de arsina

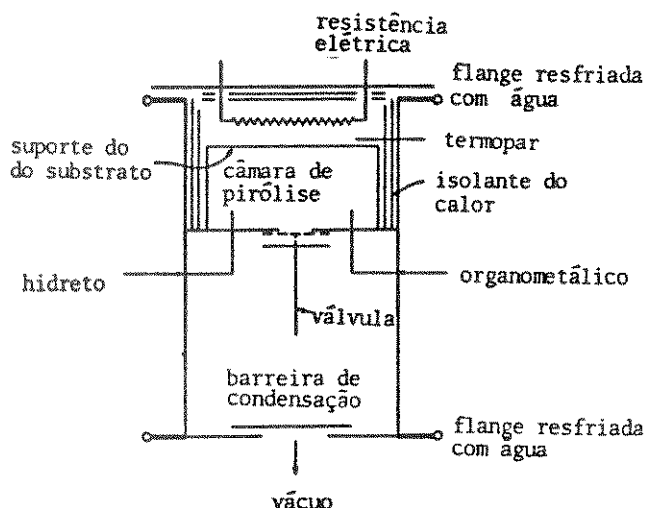


figura II.12 - Reator para crescimento em vácuo (Fraas 1981)

II.2.1.4 - Aquecimento do Susceptor

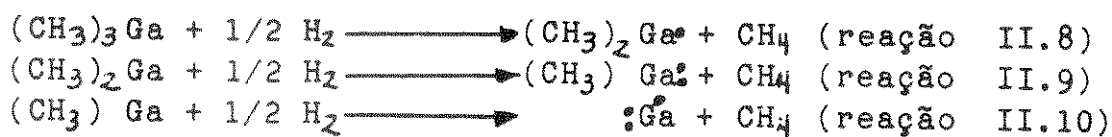
Para um bom controle da composição da massa gasosa que alimenta a superfície do substrato com espécies reagentes é necessário evitar o aquecimento excessivo das paredes do reator. As paredes aquecidas concorrem com o substrato na pirólise e deposição dos reagentes. As reações que deveriam ocorrer no substrato mas ocorrem em um ponto qualquer do reator são conhecidas como reações parasitas.

O aquecimento do suscepter por indução de rádio frequência tem sido largamente utilizado na maioria dos sistemas

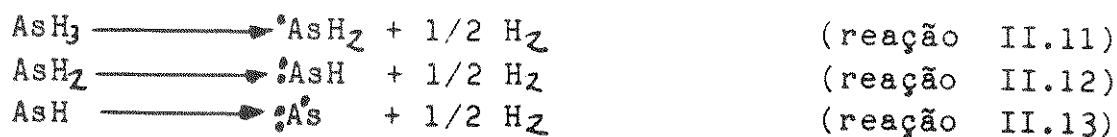
de crescimento epitaxial em fase vapor. Outra alternativa são lâmpadas de Infra-Vermelho (Roth 1983). O suscepter pode, ainda, ser aquecido mediante a introdução de uma resistência no seu interior (Boldish 1985). No entanto, essa alternativa é pouco usada devido às complicações tal como formação de densos depósitos de arsênio sobre os terminais elétricos.

II.2.2.- REAÇÕES ENVOLVIDAS NO CRESCIMENTO DE GaAs A PARTIR DE ARSINA E TRIMETILGÁLIO

Várias espécies químicas tem sido propostas para explicar a reação responsável pelo crescimento epitaxial de GaAs a partir da arsina e TMG. A primeira e mais evidente delas é o aduto $H_3As-Ga(CH_3)_3$ pois o TMG é um ácido de Lewis e a arsina uma base de Lewis. Uma segunda possibilidade surge da grande instabilidade que a arsina e TMG apresentam à temperatura de crescimento ($700^\circ C$), gerando produtos de pirólise que, também, são espécies reagentes. Estudos sobre a pirólise do TMG, feitas por Jacko et al. (1963), Field et al. (1984) e Deenbaars et al. (1986), revelaram que os grupos metila são dissociados em etapas formando gálio elementar e metano. Yoshida (1985), estudando a pirólise do TMG, observou a formação de metano em atmosfera de hidrogênio e de etano em atmosfera de nitrogênio. A pirólise do TMG em atmosfera de H_2 pode, assim, ser equacionada da seguinte forma:



A pirólise da arsina, segundo os estudos de Tamaru (1955), Calawa (1981) e Vodjdaní (1982) ocorre segundo as reações abaixo:



Uma terceira possibilidade provém da recombinação dos produtos da pirólise, gerando uma nova gama de produtos. Entre estes estão:

1) aqueles não identificados experimentalmente nas

condições de crescimento. É o caso de adutos de fórmula $(\text{CH}_3)_{3-x}\text{Ga-AsH}_{3-x}$ ($x = 1,2$), agregados de $(\text{GaAs})_n$ ($n=1,2,\dots$) e agregados de gálio elementar (Ga_n).

2) aqueles já identificados experimentalmente tais como As_2 e As_4 (Calawa 1981, Vodjdani 1982). Todas estas possibilidades estão mostradas na figura II.13. No entanto, elas não se esgotam aí. Butler (1986), fazendo análise in situ e em tempo real da pirólise do TMG e arsina com espectroscopia infravermelha constatou a presença de radicais $\bullet CH_3$ ($\nu = 607,03 \text{ cm}^{-1}$) que devido à grande reatividade poderiam gerar outras espécies além daquelas mostradas na figura II.13, tais como C_2H_6 , C_2H_4 e radicais $\bullet H$ e $\bullet CH_2$.

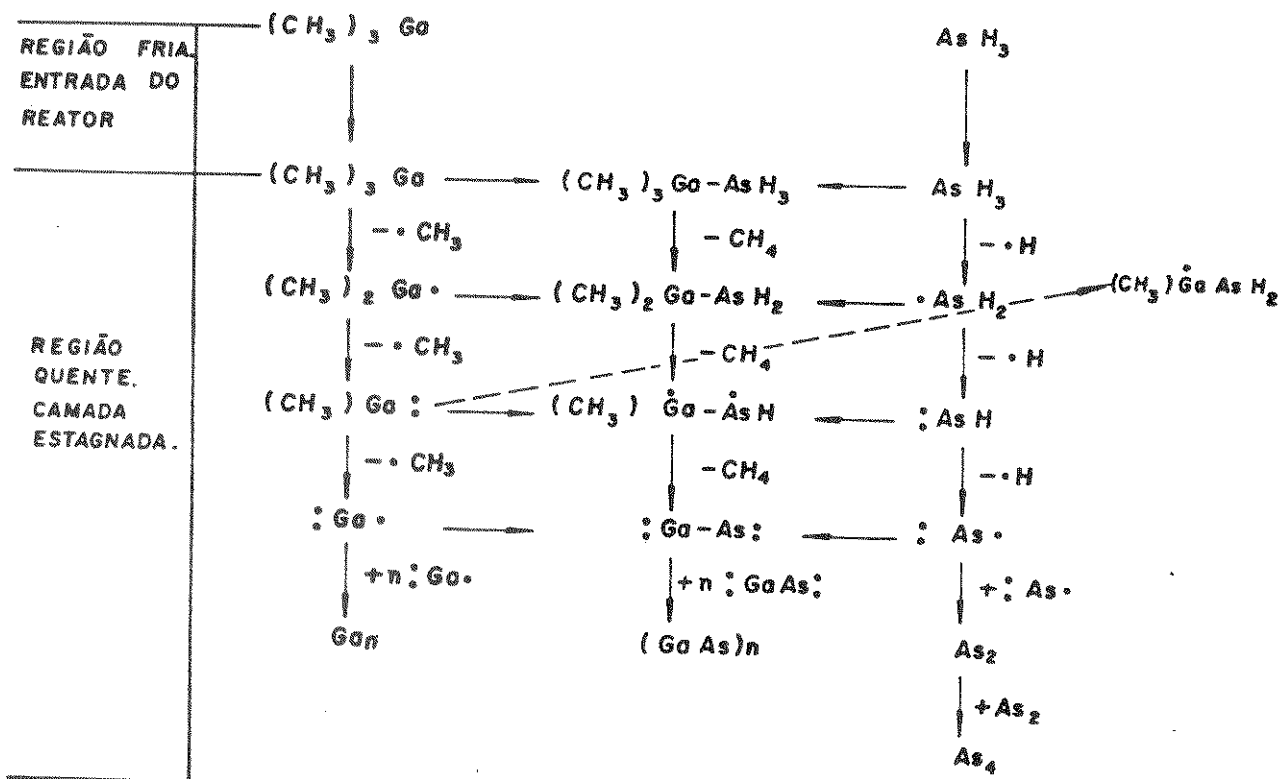


figura II.13 - Espécies prováveis resultantes da pirólise conjunta de TMG e arsina. Outras espécies com ligação Ga-As podem ser formadas, além daquelas mostradas na coluna central, pela combinação dos radicais das colunas direita e esquerda, conforme exemplificado pela linha tracejada.

II.3 - TEORIA DO CRESCIMENTO EPITAXIAL EM FASE DE VAPOR

II.3.1. CINÉTICA DE CRESCIMENTO

Tanto o crescimento epitaxial como a catálise heterogênea envolvem a reação de espécies químicas sobre uma superfície sólida. A diferença básica entre estes dois processos está no destino final que é dados aos produtos da reação. Na catálise heterogênea, os produtos da reação são completamente desorvidos da superfície sólida. Na epitaxia, parte desses produtos são retidos pela superfície para a formação da camada epitaxial.

É importante notar que, no caso da catálise, é imprescindível que todos os produtos deixem a superfície para permitir a continuidade do processo. Na epitaxia, isto não é um problema visto que o crescimento reproduz a superfície do sólido, renovando-a indefinidamente e, conseqüentemente, mantendo as suas propriedades físico-químicas.

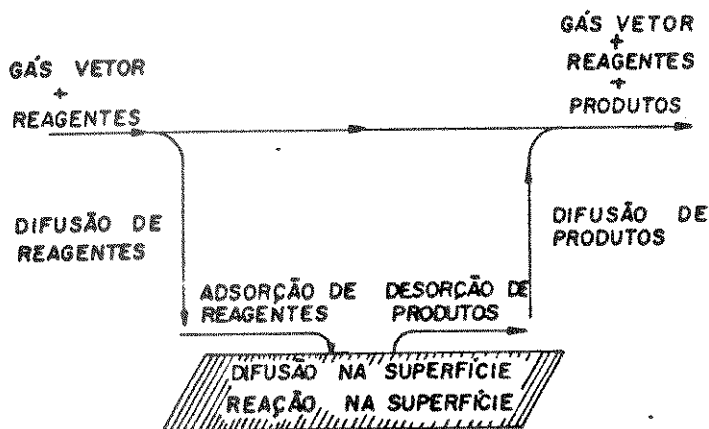


figura II.14 - Sequência de etapas envolvidas no crescimento epitaxial (Shaw 1974).

O fato de ambos os processos ocorrerem numa interface sólido/gás (ou sólido/líquido) inspirou Shaw (1974) a utilizar as etapas envolvidas no mecanismo de catálise heterogênea para explicar o mecanismo de crescimento de ligas semicondutoras pela técnica VPE. Desta forma, Shaw considerou as seguintes etapas de crescimento epitaxial (fig.II.14) para um sistema de fluxo aberto, como é o caso do VPE:

1) Transporte de reagentes para a região de crescimento epitaxial por meio de um gás quimicamente inerte chamado gás vetor.

2) Transferência de reagentes para a superfície cristalina através de uma camada de gás praticamente estacionada sobre o substrato, chamada camada estagnada.

3) Adsorção de reagentes.

4) Processos superficiais que incluem reação, difusão superficial e incorporação de átomos nos sítios cristalinos.

5) Dessorção de produtos.

6) Transferência de produtos para o fluxo gasoso principal.

7) Transporte de produtos para fora da região de crescimento.

Estas etapas ocorrem em série de forma que a etapa mais lenta controla a velocidade de crescimento. Para facilitar o estudo da cinética de crescimento, Shaw dividiu-as em dois grupos, conforme a função que desempenham (tabela II.1).

TIPOS DE CONTROLE			ETAPAS LIMITANTES DA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO
TRANSDISSA	TMA	Limitado por transferência de massa. Processo de equilíbrio	Velocidade de entrada de reagentes na região de crescimento epitaxial (etapa 1)
	TMD	Limitado por transferência de massa	Transferência de reagentes e produtos entre o jato principal de gás e a superfície do substrato por processos físicos tais como difusão ou convecção
QUÍMICO		Ocorre na superfície. É, também, conhecido como controle cinético ou superficial	Adsorção de reagentes Desorção de produtos Nucleação Incorporação dos núcleos nos sítios Difusão Superficial

Tabela II.1 - Tipos de controle da velocidade de crescimento e as etapas correspondentes do mecanismo de catálise (Shaw 1974).

Um desses grupos engloba todas as etapas relacionadas unicamente ao transporte de massa, ou seja, as etapas 1, 2, 6 e 7. Elas são responsáveis pelo suprimento de reagentes e remoção de produtos indesejáveis da região de crescimento. É importante observar que a forma com que as etapas 2 e 6 transportam os reagentes é diferente das etapas 1 e 7. O transporte de espécies nas etapas 2 e 6 é feito por difusão numa camada estagnada de gás vetor enquanto que nas etapas 1 e 7 os reagentes são arrastados, mecanicamente, pelo gás vetor. As etapas 2 e 6 são chamadas de transporte de massa por difusão (TMD) e a etapa 1 de transporte de massa por arraste (TMA). TMA só é importante, sob o ponto de vista cinético, quando a velocidade do gás vetor for suficientemente lenta para permitir o estabelecimento de um equilíbrio termodinâmico entre espécies presentes em todo volume do reator. Esta etapa não foi considerada importante por Shaw tendo em vista a velocidade, geralmente alta, com que o gás vetor atravessa o reator, impedindo, desta forma, o estabelecimento de equilíbrio.

O segundo grupo compreende as etapas 3, 4 e 5 que envolvem algum tipo de interação química entre reagentes e substratos. Quando qualquer uma dessas etapas for a etapa lenta diz-se que o crescimento está sob controle químico.

De acordo com Shaw, a velocidade de crescimento deve ser estudada em função de vários parâmetros experimentais para saber sob que tipo de controle o crescimento está submetido (Tabela II.2). Este procedimento evitaria uma série de equívocos decorrentes do estudo da velocidade de crescimento em função de um único parâmetro experimental. Conhecido o tipo de controle poder-se-ia, então, passar à identificação da etapa lenta de todo processo.

II.3.2. PARÂMETROS EXPERIMENTAIS QUE INFLUENCIAM O CRESCIMENTO

II.3.2.1. Temperatura de Crescimento

Dentre os parâmetros experimentais que podem ser variados num sistema VPE, a temperatura é quem permite identificar melhor a natureza do processo de controle da velocidade de crescimento pois, a cada processo, é associado um comportamento frente a variações de temperatura.

PARÂMETROS DE CRESCIMENTO	TIPOS DE CONTROLE				QUÍMICO (CINÉTICO OU SUPERFICIAL)
	TRANSPORTE DE MASSA		TMD		
	TMA				
TEMPERATURA DE CRESCIMENTO	Dependência predita termodinamicamente	Dependência devido a mudanças no gradiente de concentração			Aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura
FLUXO TOTAL (constantes as pressões parciais dos reagentes e diâmetro do tubo)	Aumenta com o fluxo total devido ao aumento da quantidade de reagentes	Aumenta com o fluxo devido ao aumento de velocidade e consequente diminuição da camada estagnada			independente
VELOCIDADE DO GÁS (constantes os fluxos e pressões parciais dos reagentes)	independente	Aumento devido à diminuição de espessura da camada estagnada			independente
ORIENTAÇÃO CRISTALOGRAFICA	Independente	Independente			Dependente
ORIENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO SUBSTRATO DENTRO DO REATOR (temperatura constante)	Independente	dependente			independente
ÁREA SUPERFICIAL	Quantidade total depositada independente da área superficial	Dependente da área superficial ou geométrica			Depende da área total da superfície

tabela II.2 - Sumário da influência dos parâmetros experimentais sobre a velocidade de crescimento para cada tipo de controle.

As reações químicas e processos de difusão, envolvidos no crescimento epitaxial são, de maneira geral, processos energeticamente ativados e, portanto, dependentes da temperatura, como mostram as expressões clássicas:

$$K = a e^{\frac{-\Delta E_r}{RT}} \quad (\text{equação II.2})$$

onde:

- K - constante de velocidade de reação
- R - constante universal dos gases
- T - Temperatura
- Q - fator de frequência (fornece a frequência de colisões entre os reagentes)
- ΔE_r - Energia de ativação da reação

$$D = D_0 e^{\frac{-\Delta E_D}{RT}} \quad (\text{equação II.3})$$

onde:

- D - Coeficiente de difusão ou difusividade
- D_0 - Constante de difusão
- ΔE_D - Energia de ativação difusiva
- T - Temperatura absoluta
- R - Constante universal dos gases

Enquanto as reações químicas, sem exceção, são tratadas como processos ativados, o mesmo não ocorre com todos os tipos de difusão. É o caso de difusão de gás em gás que, por possuir ΔE_D próximo a zero, reduz a equação II.3 a um valor constante D_0 . Gilliland (1930), a partir da teoria cinética dos gases, deduziu a seguinte expressão para difusão gás/gás de espécies moleculares.

$$D = D_0 T^m \quad (\text{equação II.4})$$

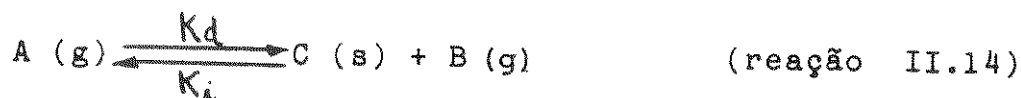
onde m varia de 3/2 a 2.

Através das equações II.2 e II.4 é possível distinguir o controle químico do controle TMD, estudando as relações entre a velocidade de crescimento (que depende de K e D) e a temperatura. No entanto, é preciso levar em conta que além do controle químico e TMD, o processo de crescimento pode ser controlado por TMA caso a velocidade de entrada do gás vetor se-

ja lenta (a mais lenta do processo) a ponto de permitir o estabelecimento de um equilíbrio termodinâmico entre as espécies químicas presentes no reator. Sob equilíbrio, as grandezas termodinâmicas, tal como a entalpia, passam a desempenhar importante papel no crescimento.

O sinal da entalpia de reação ajuda a distinguir o controle químico do controle TMA. Por exemplo, se a velocidade de crescimento aumenta com o aumento da temperatura, sendo a entalpia da reação negativa, é bastante provável que o crescimento seja cineticamente controlado. Isto porque o rendimento das reações com entalpia negativa (exotérmica) diminuem com aumento da temperatura levando, conseqüentemente, à diminuição da velocidade de crescimento. Se a mesma situação se mantiver (aumento da velocidade de crescimento com o aumento da temperatura) tendo-se um calor de reação positivo, o crescimento pode ser controlado tanto por controle químico como por TMA. O controle TMD pode ser identificado quando a variação da velocidade de crescimento com a temperatura for muito pequena ou mesmo zero. Para ilustrar o efeito da temperatura sobre a velocidade de crescimento, Shaw (1974) desenvolveu um modelo teórico bastante simples que mostramos a seguir:

Considera-se inicialmente que a reação:



é responsável pelo crescimento do material C e que ela ocorre dentro de um sistema de fluxo aberto. O reagente A, com uma pressão parcial P_A , é transportado para dentro da região de crescimento por um gás de arraste inerte, e a pressão total dos gases é 1 atm. Assume-se que a pressão parcial de B na entrada do reator é zero, isto é, o gás inerte que é injetado no reator está saturado apenas com A. Assume-se, também que o crescimento é feito apenas em 3 etapas sucessivas:

- 1) Difusão de A para a superfície através da camada estagnada
- 2) Reação de A na superfície, resultando na deposição de C e formação de produto B.
- 3) Difusão de B para fora da superfície através da camada limite

Em se tratando de um fluxo difusivo, as etapas 1 e 3



só podem existir mediante o estabelecimento de um gradiente de concentração das espécies correspondentes conforme a 1ª Lei de Fick (Moore 1976a). As velocidades de difusão das espécies A e B na camada estagnada de gás vetor são dadas por:

$$N_{DA} = K_{DA} (P_A^0 - P_A^*) \quad (\text{equação II.5})$$

$$N_{DB} = K_{DB} (P_B^* - P_B^0) \quad (\text{equação II.6})$$

N_{DA}, N_{DB} - Velocidade de difusão de A e B na camada estagnada, respectivamente

K_{DA}, K_{DB} - Coeficiente de transferência de massa de A e B respectivamente

P_A^0, P_B^0 - Pressão parcial de A e B na entrada do reator, respectivamente

P_A^*, P_B^* - Pressão parcial de A e B na superfície do substrato, respectivamente

Se o gás vetor que entra no reator não contém a espécie B conforme assumido pelo modelo, então $P_B^0 = 0$ e a equação II.6 reduz-se a:

$$N_{DB} = K_{DB} P_B^* \quad (\text{equação II.7})$$

Considerando que a reação da etapa 2 seja um processo reversível e que as reações direta e inversa sejam de primeira ordem, a velocidade da reação epitaxial pode ser expressa como:

$$N_s = K_d P_A^* - K_i P_B^* \quad (\text{equação II.8})$$

onde K_d e K_i são as constantes de velocidade de primeira ordem das reações direta e inversa, respectivamente.

Considerando que o crescimento epitaxial de C ocorra em estado estacionário e que as etapas 1, 2, 3 estejam em série tem-se que:

$$N_{DA} = N_{DB} = N_s = V \quad (\text{equação II.9})$$

onde V é a velocidade de crescimento

Fazendo algumas manipulações algébricas entre as equações II.5 a II.9 obtém-se a expressão de velocidade de

crescimento.

$$V = \frac{P_A^0}{\frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_{DA}} + \frac{K_i}{K_{DB} K_d}} \quad (\text{equação II.10})$$

Para um processo de primeira ordem tem-se que:

$$K = \frac{K_d}{K_i} \quad (\text{equação II.11})$$

onde K é a constante de equilíbrio da reação. Se assumirmos que os coeficientes de difusão de A e B sejam muito próximos podemos escrever:

$$K_{DA} = K_{DB} = K_g \quad (\text{equação II.12})$$

onde K_g é um coeficiente genérico de transferência de massa. Substituindo II.11 e II.12 em II.10 obtém-se a velocidade de crescimento em termos da pressão parcial de A e três constantes

$$v = \frac{P_A^0}{1/K_d + 1/K_g (1 + 1/K)} \quad (\text{equação II.13})$$

Antes de mostrar a influência da temperatura sobre a velocidade de crescimento, convém examinar os casos limites da equação II.13 tendo em vista a identificação dos tipos de controle do crescimento.

Considera-se, inicialmente, que $K \gg 1$, isto é, o equilíbrio da reação na interface é grandemente deslocado para os produtos. Considera-se, também, que a reação superficial é a etapa mais lenta, isto é $K_d \ll K_g$. Logo a equação II.13 reduz-se para:

$$v = K_d P_A^0 \quad (\text{equação II.14})$$

Esta é uma reação de primeira ordem e representa controle químico (processo superficial lento). Se o processo lento é a difusão de A para a superfície tal que $K_d \gg 1$ e $K \gg 1$ a equação II.13 torna-se:

$$v = K_g P_A^0 \quad (\text{equação II.15})$$

Esta expressão corresponde ao controle TMD. É evidente, como

mostram as equações II.14 e II.15, que não seria possível distinguir o controle químico do controle TMD utilizando a pressão parcial de A visto que ambos os processos são de primeira ordem em A.

A dependência de K_d com a temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius (equação II.2) e expressa da seguinte forma:

$$K_d = a e^{\frac{-\Delta E_r}{RT}} \quad (\text{equação II.16})$$

e a dependência de K_g com a temperatura é expressa pela equação de Gilliland.

$$K_g = b T^{3/2} \quad (\text{equação II.17})$$

onde b inclui o coeficiente de difusão e parâmetros hidrodinâmicos. A influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio é dada pela seguinte expressão integrada de Vant'Hoff:

$$K = c e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (\text{equação II.18})$$

onde

ΔH - calor de reação a pressão constante

C - constante

Substituindo as equações II.16, II.17 e II.18 na equação II.13 obtêm-se finalmente a equação II.19 que mostra a dependência da velocidade de crescimento com a temperatura de crescimento.

$$V = \frac{P_A^0}{a e^{\frac{-\Delta E_r}{RT}} + \frac{1}{b T^{3/2}} \left(1 + \frac{1}{c e^{\frac{-\Delta H}{RT}}} \right)} \quad (\text{equação II.19})$$

A figura II.15, referente à equação II.19, mostra a curva $V \times 1/T$, assumindo valores de a, b, c tais que K_d, K_g e K sejam iguais a 1, a 750 °C, $\Delta E_r = 50$ kcal/mol e $P_A^0 =$ constante. Duas curvas foram obtidas para diferentes valores da entalpia de reação: curva A com $\Delta H = -38$ kcal/mole e curva B com $\Delta H = 0$. A baixa temperatura, o valor de K_g determina a velocidade de crescimento e o processo hipotético opera sob controle químico.

mico. Nesta região, a curva apresenta uma inclinação que corresponde a energia de ativação de 50 kcal/mol. Entretanto, a medida que a temperatura se aproxima de 750°C, a inclinação desta curva (e, conseqüentemente, a energia de ativação) vai diminuindo. Este comportamento mostra que a velocidade das reações químicas na superfície vai aumentando em relação às velocidades dos processos de transporte de massa, tornando estes últimos fatores limitantes no controle do crescimento. A diminuição da velocidade de crescimento com o aumento de temperatura, acima de 750°C, (curva A) pode ser atribuído ao valor negativo da entalpia de reação (processo exotérmico) e, portanto, ao controle TMA. A medida que ΔH tende a zero menor será o caráter exotérmico da reação, isto é, a temperatura retardará em menor grau a velocidade de crescimento.

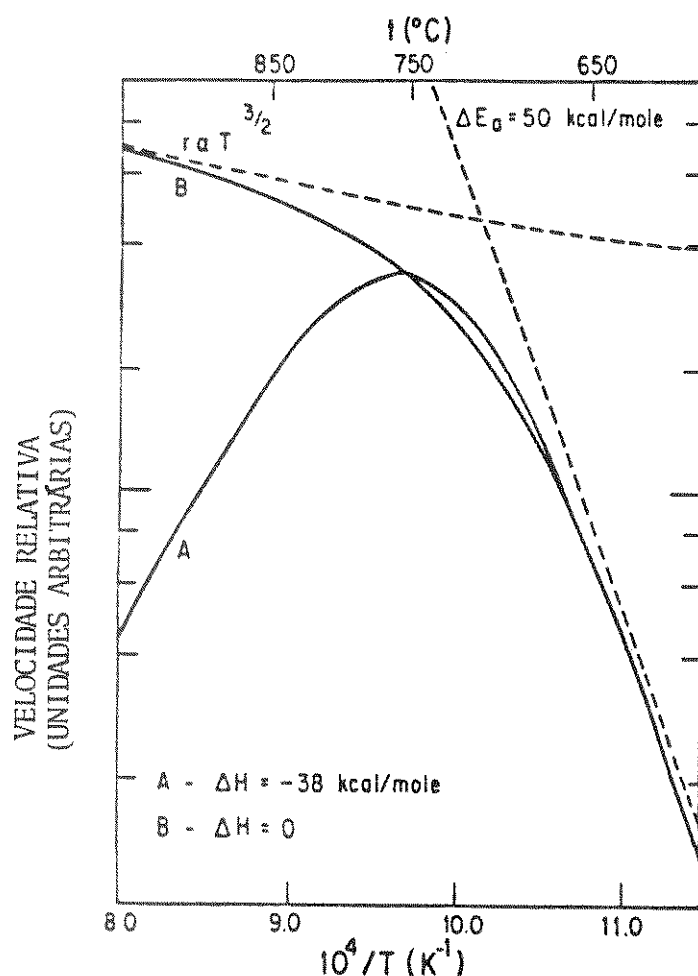


figura II.15 - Curva teórica obtida a partir da equação II.19 (Shaw 1974)

Para $\Delta H = 0$ e acima de 750°C a temperatura afeta pouco a

velocidade de crescimento, o que significa a predominância do controle TMD. Esta afirmação é bastante razoável visto que a linha tracejada, obtida da lei de difusão e a curva B convergem para um mesmo ponto a altas temperaturas. O exame da faixa de temperatura 600 a 1000°C, na figura II.15, revela que os três processos de crescimento - químico, TMA e TMD - participam simultaneamente do crescimento. No entanto, dependendo da faixa de temperatura em que se trabalha e do calor de reação, um dos processos será o mais lento e, portanto, aquele que controlará a velocidade de crescimento. Curvas experimentais obtidas no crescimento de GaAs por MOVPE (Reep 1983), VPE Clorado (Shaw 1974), Hong et al. (1985) e mesmo no crescimento de silício com SiCl_4 (Duchemin 1977) apresentaram o mesmo perfil da curva teórica da fig.II.15.

II.3.2.2 Velocidade do Gás Vetor

Sob o ponto de vista da identificação do tipo de controle que opera num determinado crescimento, curvas da velocidade de crescimento versus velocidade ou fluxo total do gás não fornecem informações muito conclusivas. Convém salientar que velocidade e fluxo de gás são grandezas relacionadas. Por exemplo, tomando-se um elemento de volume com seção transversal A e comprimento dx do tubo circular representado na figII.16 temos:

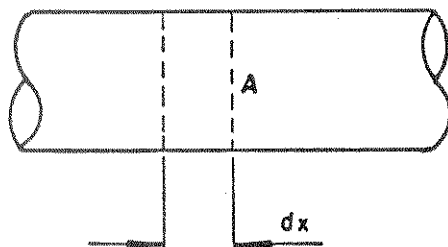


figura II.16 - Tubo de seção transversal A e elemento de comprimento dx

$$F = dV/dt \quad (\text{equação II.20})$$

$$v = dx/dt \quad (\text{equação II.21})$$

onde:

F - fluxo do gás

V - volume de gás que passa por dentro do tubo

t - tempo que o gás utiliza para atravessar dx

v - velocidade do gás

Como $dV = A \cdot dx$ temos:

$$F = A \cdot dx/dt \quad (\text{equação II.22})$$

substituindo II.21 em II.22 temos que

$$F = Av \quad (\text{equação II.23})$$

Quando a velocidade com que a mistura gasosa entra no reator for menor que as velocidades de difusão e reações na superfície do substrato, é possível o estabelecimento de um equilíbrio termodinâmico em todo o sistema. Desta forma cada reagente i exerce uma pressão parcial de equilíbrio (P_i^{eq}) que é igual a pressão parcial de i na mistura gasosa na entrada do reator (P_i^o). Se o crescimento for feito de tal forma que a cada incremento de reagente for permitido o estabelecimento do equilíbrio, o rendimento da reação epitaxial será máximo e a velocidade de crescimento será linear com o fluxo gasoso total (fig.II.17).

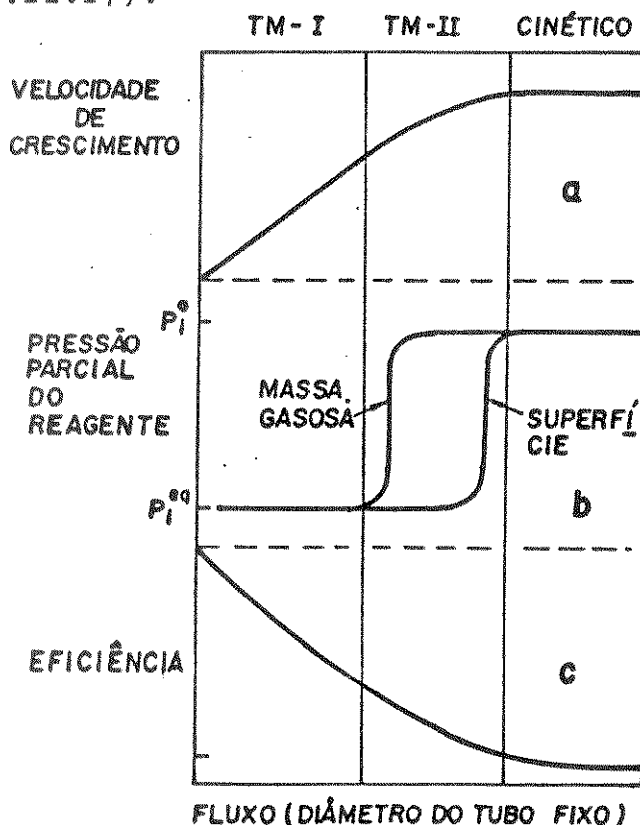


figura II.17 - Influência do fluxo (ou velocidade do gás) sobre a velocidade de crescimento, pressão parcial dos reagentes e eficiência do processo (Shaw 1974).

O equilíbrio sólido/gás e, portanto, o controle TMA dá lugar ao TMD no momento em que a velocidade da mistura gasosa supera a velocidade de difusão dos reagentes na camada estagnada evitando, assim, que os reagentes tenham grande tempo de residência no reator. Consequentemente, uma certa quantidade de reagentes que entra no reator passa pela região de crescimento sem reagir, fazendo com que a eficiência do crescimento diminua em relação ao caso anterior. Nesta região da curva, a velocidade de crescimento cresce com o aumento do fluxo total, mas não linearmente (o perfil da curva pode ser mais complexo). A pressão P_a assume um valor próximo de zero tendo em vista o fato de que os reagentes são rapidamente consumidos pelo substrato na interface sólido/gás enquanto que em pontos mais distantes eles permanecem exercendo pressão na mistura gasosa.

O aumento progressivo da velocidade da mistura gasosa causa um afinamento progressivo na espessura da camada estagnada (Leys et al. 1981) e, consequentemente, o tempo de difusão dos reagentes dentro dela diminui. Cria-se então uma nova situação na qual a velocidade das reações que ocorrem na superfície são mais lentas que a velocidade de entrada dos reagentes no reator e que a velocidade de difusão dos reagentes na camada estagnada. O controle do crescimento, neste caso, é químico. Nesta região da curva, a velocidade atinge um máximo e daí em diante permanece invariável com o aumento do fluxo gasoso. A pressão de equilíbrio torna-se praticamente zero pois não há suficiente tempo de residência dos reagentes e produtos na interface. O rendimento do processo é mínimo pois uma boa quantidade dos reagentes passa pelo reator sem atingir o substrato.

Leys et al. (1981) construíram uma curva experimental da velocidade de crescimento de GaAs versus o fluxo e velocidade do gás vetor (seção transversal do reator mantida constante) num reator MOVPE (fig. II.18). Como pode ser visto o perfil desta curva se assemelha bastante à curva de Shaw (fig. II.17a).

A passagem de uma velocidade de crescimento crescente para uma constante, à medida que aumenta o fluxo (fig. II.17a), distingue o controle por transporte de massa do controle químico. No entanto, este não é um critério muito confiável visto que convecções podem diminuir sensivelmente a concentração de reagentes na camada estagnada, fazendo com que variações na velocidade de crescimento sejam pequenas em relação ao aumento do fluxo gasoso. Isto poderia gerar um equívoco, isto é, conside-

rar que o crescimento esteja sob controle químico quando na verdade está sob controle TMD.

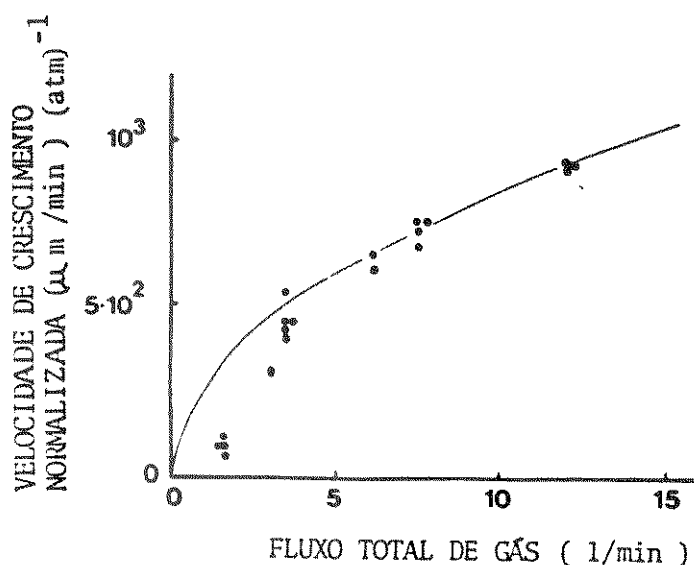


figura II.18 - Curva experimental da velocidade de crescimento, normalizada pela pressão parcial de TMG, vs. fluxo total de gás obtida por Leys et al. (1981)

Um artifício, ainda que trabalhoso, poderia ser utilizado para distinguir o controle TMA do controle TMD. A equação II.23 mostra que é possível aumentar a velocidade do gás mantendo constante o fluxo gasoso e diminuindo a área A . Se a diminuição de A não alterar a velocidade de crescimento pode ser que o crescimento esteja sob o controle TMA. Se, por outro lado, ocorrer o aumento da velocidade de crescimento com a diminuição de A , o controle TMD é o mais provável.

II.3.2.3. Orientação Cristalográfica do Substrato

Os planos cristalinos se diferenciam entre si de acordo com a disposição geométrica, densidade superficial e natureza química dos seus átomos, bastando, entretanto, apenas uma dessas características para diferenciar um plano cristalino dos demais (Kittel 1978).

Cada plano cristalino possui uma reatividade química particular que pode ser demonstrada quando o sistema de crescimento opera sob controle químico. Substratos cuja superfície estão orientados diferentemente apresentam velocidade de crescimento diferentes (fig.II.19). Deve ser notado que este comporta-



mento jamais seria esperado para sistemas que operam sob controle de transporte de massa uma vez que ele não distingue a constituição química da superfície.

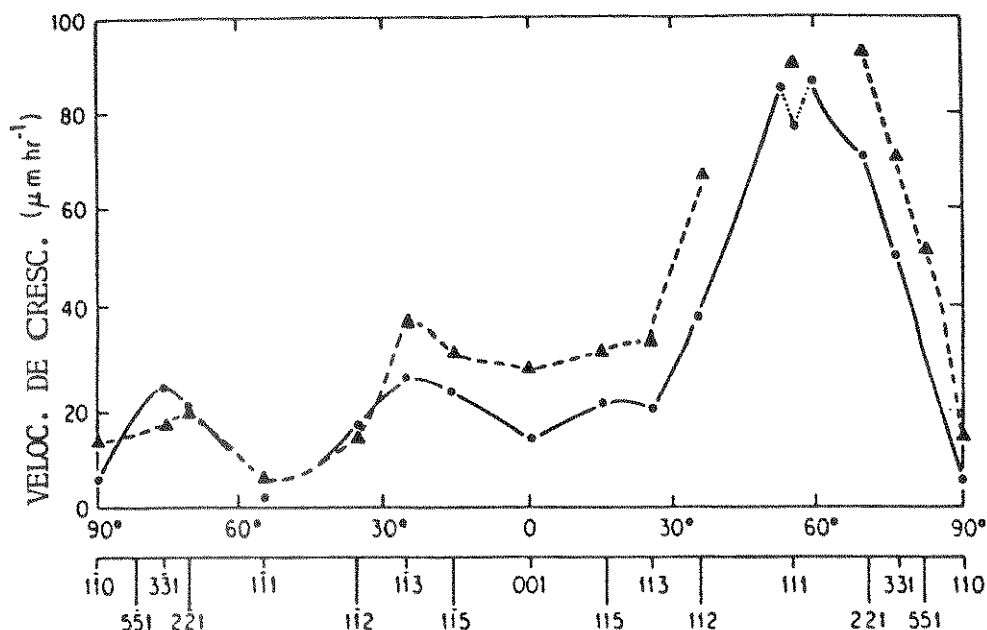


figura II.19 - Influência da orientação cristalográfica sobre a velocidade de crescimento de GaAs crescido por VPE a 750 °C (▲) e 755 °C (●).

Orientação cristalográfica é, assim, um parâmetro muito conveniente do ponto de vista experimental para testar se um sistema está operando sob controle químico. Para tanto, basta crescer, de uma só vez, vários substratos cujas superfícies estão orientadas diferentemente e, em seguida, medir a espessura das camadas. Deve-se, no entanto, tomar cuidado para que as posições dos substratos dentro do reator sejam geometricamente equivalentes devido às razões apresentadas no próximo item.

II.3.2.4. Localização do Substrato no Reator

A influência desse parâmetro sobre o crescimento pode ser observada pela variação de espessura da camada ao longo de um mesmo substrato ou, por substratos que, embora tenham a mesma orientação cristalográfica e sejam crescidos juntos, apresentam camadas epitaxiais de espessuras diferentes. A razão disto deve-se ao fato da camada estagnada sofrer variações de espessura ao longo do substrato. Isto faz com que o tempo de difusão de rea-

gentes na fase gasosa varie, também, ao longo do substrato, fazendo com que a espessura da camada crescida não seja uniforme. Este é um comportamento típico de controle TMD.

No teste experimental do tipo de controle, utilizando este parâmetro, deve ser assegurado um aquecimento uniforme do substrato, evitando, assim, que variações de temperatura no substrato influenciem o perfil de espessura da camada.

II.3.2.5. Área Superficial do Substrato

A constante de velocidade de um crescimento ou catálise sob controle químico é função da área real da superfície sólida. Para um processo limitado por difusão, o coeficiente de transferência de massa é função da área superficial aparente ou geométrica. Isto poderia se constituir num teste do tipo de controle visto que apenas o processo controlado quimicamente é afetado pela rugosidade da superfície. A ação de um "etch" gasoso ou de vapor que torne a superfície do substrato mais rugosa e, portanto, com uma área real maior, poderá fazer com que aumente a velocidade de crescimento no caso deste estar sob controle químico.



II.4 - O CRESCIMENTO EPITAXIAL SOB CONTROLE DO TRANSPORTE DE MASSA POR DIFUSÃO

Camadas epitaxiais, crescidas sob controle TMD, apresentam as melhores características elétricas, óticas e morfológicas. A difusão de espécies reagentes através da camada estagnada de gás é a etapa mais lenta desse processo. Este fato faz com que considerações acerca de difusão molecular sejam fundamentais para a previsão da veloc. de crescimento. Consideremos o caso de um crescimento cuja velocidade é controlada pela difusão de uma única espécie reagente. Por exemplo, crescimento epitaxial de silício a partir de silana (SiH_4).

Quando a difusão molecular é o principal processo para a transferência unidimensional de uma determinada espécie i o fluxo de i é dado pela Primeira Lei de Difusão de Fick (Moore 1976 a).

$$J = K'_g (X_i^o - X_i^*) \quad (\text{equação II.24})$$

onde:

- J - fluxo de espécies
- X_i^o, X_i^* - frações molares de i nos pontos inicial e final de difusão, respectivamente.
- K'_g - coeficiente de transferência de massa

Se a velocidade de crescimento, v , é determinada pelo fluxo de i e todos os gases envolvidos são considerados ideais, a equação II.24, pode ser reescrita como:

$$v = \frac{K'_g}{P} (P_i^o - P_i^*) \quad (\text{Equação II.25})$$

Se a pressão total P for constante, a equação II.25 pode ser simplificada a:

$$v = K_g (P_i^o - P_i^*) \quad (\text{Equação II.26})$$

Para a aplicação da equação II.26 ao crescimento epitaxial em fase de vapor, consideraremos P_i^o como a pressão parcial de i na massa gasosa não afetada pela presença do substrato ou, simplesmente, a pressão parcial de i no momento em que este entra no reator (P_i^o é ajustada experimentalmente via flu-

xômetros de massa). P_i^* é a pressão parcial de 1 na superfície do substrato. Se as reações que ocorrem na superfície forem mais rápidas que a transferência de massa, podemos considerar que um equilíbrio entre as espécies 1 e os produtos da pirólise é rapidamente atingido na interface sólido/gás. Consequentemente, o valor de P_i^* é, de maneira geral, tomado como a pressão parcial de equilíbrio na interface. Desta forma a equação II.26 pode ser escrita da seguinte forma:

$$v = K_g (P_i^o - P_i^{eq}) \quad (\text{equação II.27})$$

Se a constante de equilíbrio da reação epitaxial for suficientemente grande de modo a tornar desprezível a quantidade de 1 na interface, comparada com a quantidade de 1 nos pontos mais distantes da superfície, P_i^{eq} pode ser considerado nulo. Neste caso a velocidade de crescimento torna-se diretamente proporcional a pressão parcial de entrada de 1 e a equação II.27 se reduz a

$$v = K_g P_i^o \quad (\text{equação II.28})$$

Uma dependência linear da velocidade de crescimento com a pressão parcial de um reagente, como mostra a equação II.28, foi encontrada para o crescimento epitaxial de Si com SiH_4 (Eversteyn 1970) e GaAs pela técnica MOVPE (tabela V.1).

O coeficiente de transferência de massa, K_g , é fortemente dependente da dinâmica do fluxo gasoso. Para um sistema simples de dois componentes envolvendo transferência por simples difusão molecular, K_g pode ser dado por (Groove 1967, Treybal 1955):

$$K_g = \frac{D_i}{\delta} \quad (\text{equação II.29})$$

onde:

D_i - coeficiente de difusão de 1 no meio sob consideração
 δ - espessura da camada estagnada de gás

D_i é o coeficiente de difusão de gás em gás e pode ser obtido através da equação de Gilliland (1934), deduzida da teoria cinética dos gases. Para a difusão binária dos gases A e B tem-se que:

$$D_{AB} = 0,043 \frac{T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (\text{Equação II.30})$$

onde:

- D_{AB} - coeficiente de difusão de A em B ou vice-versa
 T - temperatura
 P - pressão total
 M_A, M_B - peso molecular de A e B, respectivamente
 V_A, V_B - volume molecular de A e B, respectivamente.

Logo, conhecido D_{AB} , a determinação da velocidade de crescimento epitaxial em função da difusão de espécies reagentes fica reduzida à determinação da espessura da camada estagnada. No entanto, esta não é uma tarefa fácil tendo em vista as inúmeras perturbações térmicas e hidrodinâmicas a que está sujeito um reator epitaxial. Estas perturbações variam a espessura da camada de gás estagnada ao longo do substrato, comprometendo a uniformidade da camada epitaxial em termos da sua espessura e propriedades elétricas e óticas. A discussão que segue será dedicada à identificação dessas perturbações e apresentação de modelos teóricos que relacionam a velocidade do crescimento epitaxial com a espessura da camada estagnada e perturbações hidrodinâmicas.

II.4.1. ASPECTOS TÉRMICOS E HIDRODINÂMICOS DO CRESCIMENTO EM FASE VAPOR

Os crescimentos realizados sob controle TMD são bastante sensíveis aos aspectos geométricos do reator e susceptor, à velocidade e fluxo de gás vetor e ao perfil de temperatura na região de crescimento. Para uma boa compreensão da cinética de crescimento em relação a estas características experimentais, dividimos o assunto em 4 partes:

a) estudo do fluxo forçado de um gás dentro de um reator em três situações:

- a.1) sem o susceptor.
- a.2) com o susceptor não inclinado.
- a.3) com o susceptor inclinado.

b) estudo da influência que o aquecimento do susceptor exerce dentro de um reator pelo qual não passa um fluxo forçado de gás.

- c) estudo do efeito combinado de um fluxo forçado de gás com o aquecimento do suscepter não inclinado.
- d) reunião dos conceitos e informações dos três itens anteriores para explicar três modelos de crescimento epitaxial

II.4.1.1. - A Dinâmica do Gás Dentro do Reator

Quando um fluido qualquer escoar por dentro de um tubo, a camada de fluido adjacente às suas paredes se mantém imóvel e as camadas mais distantes apresentam velocidades cada vez maiores (Moore 1976a). À medida que o fluido vai percorrendo maiores distâncias dentro do tubo esta situação vai se acentuando. Chega-se a um ponto em que a velocidade do fluido nas paredes do tubo mantém-se zero, mas a velocidade no centro do tubo é máxima (fig.II.20). A partir desse ponto, diz-se que o escoamento é laminar e está plenamente desenvolvido (Stringfellow 1982). O escoamento laminar se diferencia do escoamento efusivo por ser um escoamento maciço de fluido, onde sobre as velocidades moleculares distribuídas ao acaso se superpõe um componente vetorial de velocidade (x) na direção do escoamento.

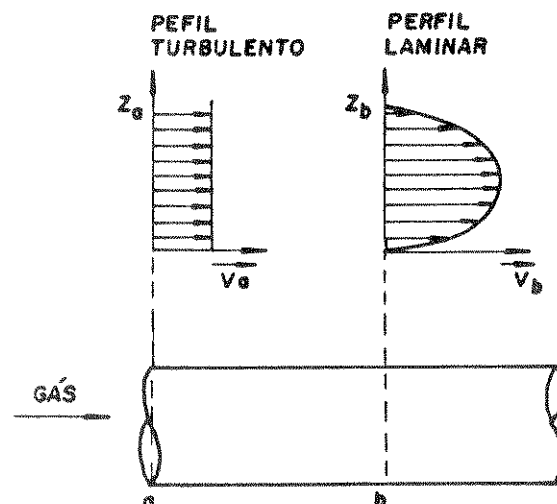


figura II.20 - Distribuição de velocidade de um gás, forçado a escoar dentro de um tubo circular. A parábola descreve o perfil de velocidade de um fluxo laminar.

Enquanto o fluido não atinge o escoamento laminar, a parte central do tubo fica sujeita a um escoamento turbulento que é caracterizado por um perfil reto de velocidade do fluido (fig. II.20 e fig. II.21).

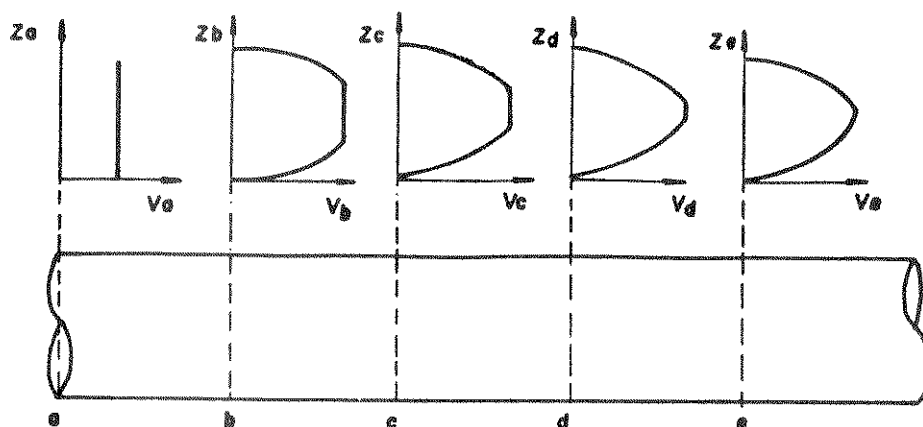


figura II.21 - Evolução do escoamento de um fluido até atingir o perfil laminar

Em escoamentos turbulentos, as partículas não permanecem em camadas, mas se movem caoticamente na massa gasosa gerando redemoinhos e outras perturbações. Em caso de escoamento turbulento é possível fixar apenas a velocidade média do gás e não existe o gradiente de velocidade que caracteriza o escoamento laminar. Para avaliar o quanto um escoamento é laminar ou turbulento utiliza-se o número (adimensional) de Reynolds (Re) que é definido como:

$$Re = \frac{v h \rho}{\eta} \quad (\text{equação II.31})$$

onde: v - velocidade média dos gás (m/seg)

h - diâmetro do tubo (m)

ρ - densidade do gás (Kg/m^3)

η - viscosidade do gás ($\text{Kg/m} \cdot \text{seg}$)

O escoamento de fluido apresenta as seguintes características dependendo do valor do número de Reynolds (Re):

$Re < 2700$ - inteiramente laminar

$Re > 4000$ - inteiramente turbulento

$2700 < Re < 4000$ - semi-turbulento

Os valores de Re dependem de vários fatores entre os quais estão: a) calma inicial do fluido; b) geometria da entrada do tubo e c) rugosidade do tubo.

Gilling (1982a) estudou o escoamento de H_2 , He, Ar e N_2 dentro de um reator de crescimento epitaxial a diferentes temperaturas e velocidades de escoamento, usando o número de Reynolds. Os seus resultados levaram-no à conclusão de que nenhuma turbulência deve ser esperada para os escoamentos de H_2 e He mesmo em reatores de grandes dimensões. Apenas N_2 e Ar escoando a altas velocidades e baixas temperaturas tenderiam a apresentar turbulência.

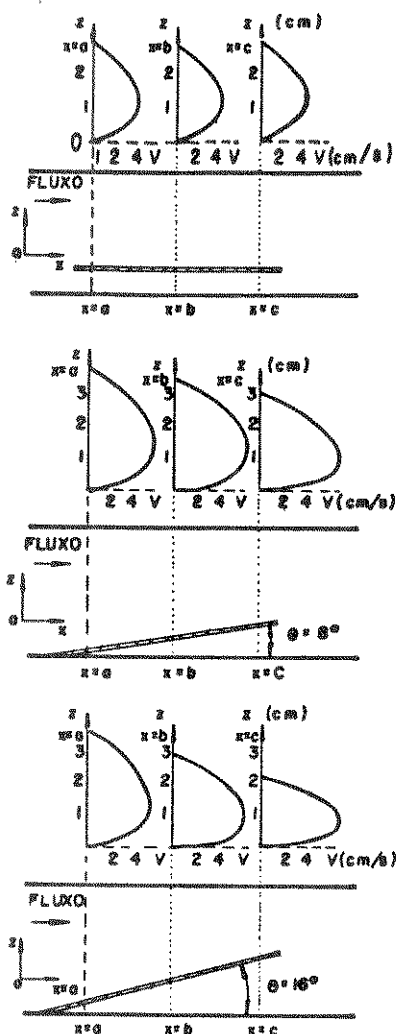


figura II.22 - Efeito da inclinação do suscepter sobre a laminaridade do escoamento gasoso. O escoamento apresenta-se mais parabólico (ou laminar) à medida que aumenta a inclinação do suscepter (Chané 1980)

Nos crescimentos por VPE e MOVPE utiliza-se, geralmente, como suscepter uma peça de grafite na forma de um plano inclinado que é aquecida mediante indução por rádio frequência e que garante um escoamento laminar na superfície do substrato.

A dependência entre a inclinação do susceptor e o tipo de escoamento foi estudada por Chané (1980) que mediu o perfil de velocidade do gás, perpendicularmente a um susceptor não inclinado e a um inclinado, com auxílio de um onenômetro. O perfil apresentou-se mais parabólico à medida que o ângulo de inclinação da placa foi aumentando (fig.II.22).

II.4.1.2. Aquecimento do Susceptor sem Fluxo Gasoso

Ao se aquecer o susceptor de um reator por dentro do qual não passa um fluxo forçado de gás, cria-se um gradiente de temperatura entre o substrato e parede interna do reator, gerando um fluxo convectivo de gás na direção normal à superfície do substrato (fig.II.23).

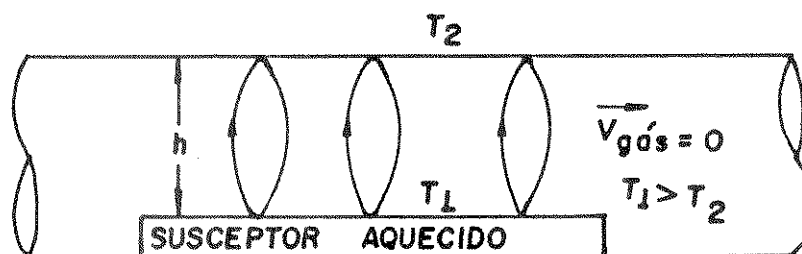


figura II.23 - Convecção no gás vetor gerada pela diferença de temperatura entre o susceptor e a parede superior do reator

A diferença de temperatura em que a convecção se inicia pode ser prevista através do número de Rayleigh que é dado por:

$$Ra = \frac{\alpha g c_p \rho^2 h^3 \Delta T}{\eta k} \quad (\text{equação II.32})$$

onde:

- α - coeficiente de expansão térmica do gás (K^{-1})
- g - constante gravitacional ($9.81 \text{ m} \cdot \text{seg}^{-2}$)
- c_p - calor específico do gás ($J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
- ρ - densidade do gás ($Kg \cdot m^{-3}$)
- h - distância da placa ao topo do reator (m)
- ΔT - diferença de temperatura entre o substrato e a parede superior do reator (K)
- η - viscosidade dinâmica do gás ($Kg \cdot m^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$)
- k - condutividade térmica do gás ($J \cdot m^{-1} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot K^{-1}$)

Quando Ra excede o valor 1700, o fluxo torna-se convectivo (Gilling 1982a).

Gilling (1982a) calculou o no. de Rayleigh para H_2 , N_2 , He e Ar dentro de um reator epitaxial, estando o suscepter a diferentes temperaturas. Chegou a conclusão de que à medida em que a temperatura cresce o fluxo de H_2 e He tornar-se menos convectivo. N_2 e Ar são gases que possuem maior tendência à convecção e o número de Rayleigh apresenta um comportamento mais complexo com a temperatura. Para reatores de grande seção transversal a convecção tende a aumentar devido ao termo h^3 da expressão II.32.

II.4.1.3 - Aquecimento do Susceptor com Fluxo Gasoso

A distribuição de velocidade, calor e massa dentro de um reator epitaxial com suscepter aquecido (não inclinado) foi estudado por Ban (1975,1978) que utilizou um equipamento como esquematizado na figura II.24.

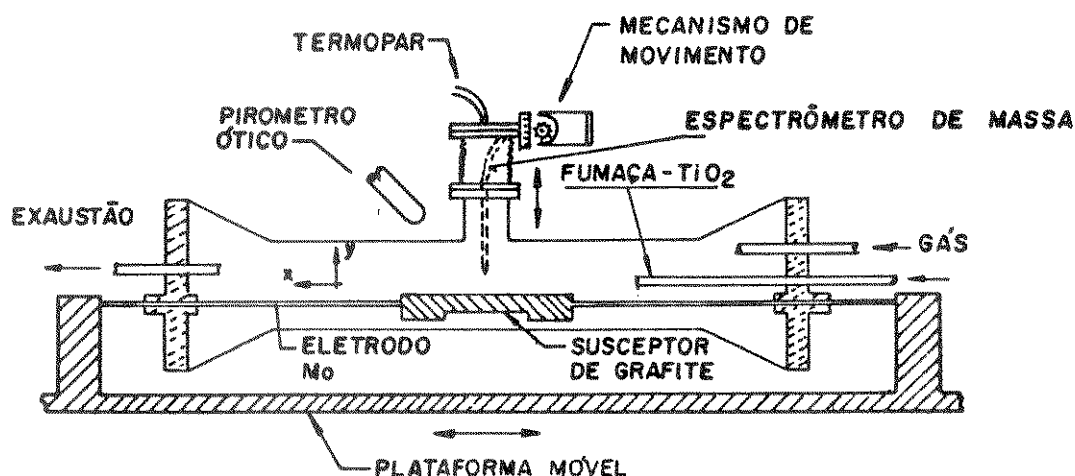


figura II.24 - Equipamento utilizado por Ban (1978) para visualizar o escoamento gasoso com TiO_2 e levantar o perfil de temperatura e concentração de $SiCl_4$ num reator para crescimento epitaxial de silício.

Este equipamento consiste, basicamente, de um reator para crescimento epitaxial de silício acoplado com um termopar, especialmente desenhado, e um espectrômetro de massa para medidas simultâneas de temperatura e concentração de espécies presentes, respectivamente. Estas adaptações permitiram a coleta de dados em diferentes pontos do reator, acima da superfície do

substrato. Com respeito à influência da temperatura, os principais resultados obtidos são (fig.II.25):

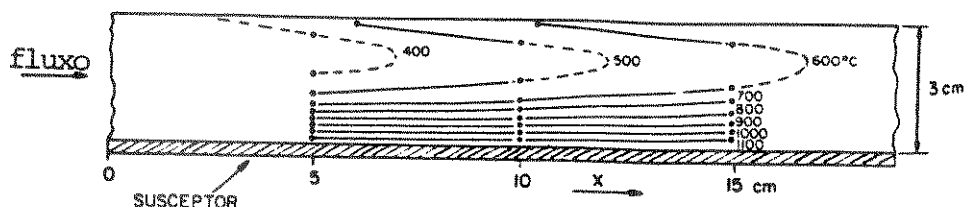


figura II.25 - Isotermas acima do susceptor ($T_s=1200$ °C) dentro do qual passa um fluxo forçado de He com velocidade de entrada no reator (V_0) de 50 cm/seg. (Ban 1978)

- Constatação da existência de um gradiente de temperatura bem definido nos primeiros 1,5 cm acima do susceptor.
- Constatação da existência de uma isoterma parabólica de baixa temperatura, localizada na região superior do reator, conhecida como dedo frio.
- Para a mesma velocidade do gás e temperatura do susceptor, o gradiente é mais acentuado em N_2 do que em He e H_2 .
- A temperatura média do gás aumenta ao longo do susceptor.

A distribuição de concentração de reagentes no reator foi obtida medindo a variação da pressão parcial através de amostragem com uma ponta de coleta de amostras, especialmente desenhada e acoplada ao espectrômetro de massa. A partir dessas medidas foram construídas isóbaras de $SiCl_4$ (fig.II.26) por meio das quais pode ser observado que o gradiente de concentração é melhor estabelecido na região superior do reator do que na parte inferior (onde as isóbaras estão muito juntas) e a concentração de $SiCl_4$ é menor nas regiões mais próximas do substrato.

Reunindo os seus resultados referentes à distribuição de temperatura e massa à conhecida distribuição de velocidade do gás num tubo, Ban (1978) construiu um modelo que mostra o desenvolvimento dos perfis de concentração de reagentes, velocidade do gás e temperatura num reator de crescimento epitaxial (fig.II.27). Neste modelo foram incluídos os perfis das camadas limites hidrodinâmicas (linha tracejada). Tais camadas surgem da perturbação de um escoamento forçado de gás, provocada por um

corpo sólido. No caso da fig.II.27, o corpo sólido perturbador são as paredes do reator. A região entre as camadas limites superior e inferior (núcleo central) funcionam como uma fonte de reagentes. O conceito de camada limite será retomado na próxima seção.

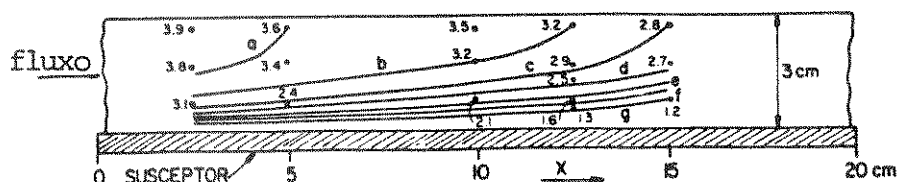


figura II.26 - Isóbaras de SiCl_4 no reator horizontal obtidas, por espectrometria de massa. $T_s = 1200^\circ\text{C}$, $V_o = 25\text{cm/seg}$. $P_{\text{SiCl}_4}^\circ = 6,1 \times 10^{-3}$ em 1 atm de H_2 (Ban 1978)

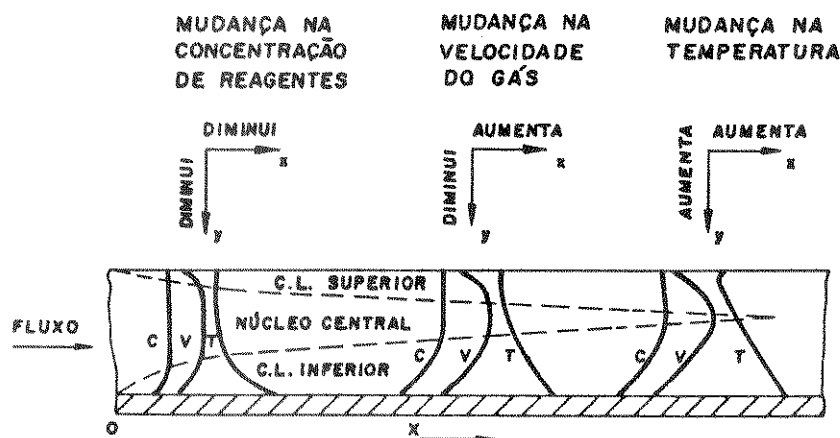


figura II.27 - Perfis de fluxo (C.L. = camada limite), concentração de reagentes (C), velocidade do gás (v) e temperatura (T) dentro de um reator de crescimento epitaxial (Ban 1978).

Ban injetou partículas de TiO_2 , junto com o gás vetor, para visualizar e fotografar o fluxo gasoso. As partículas de TiO_2 , que se apresentam na forma de uma fumaça branca, foram obtidas pela passagem de hidrogênio úmido dentro de um recipiente contendo TiCl_4 (fig.II.28). Uma máquina fotográfica foi usada para registrar o comportamento do fluxo nas condições impostas ao sistema. Observou-se que o gás vetor entrava no reator com o fluxo em forma de espira (fig. II.29). Este efeito foi mensurado através da razão Gr/Re^2 , sugerida por Sparrow (1959). Re é o número de Reynolds e Gr é o número de Grashof (adimensional) que é um parâmetro que mede a convecção livre resultante da diferença de temperatura entre o susceptor e as paredes do

reator (Takahashi 1972)

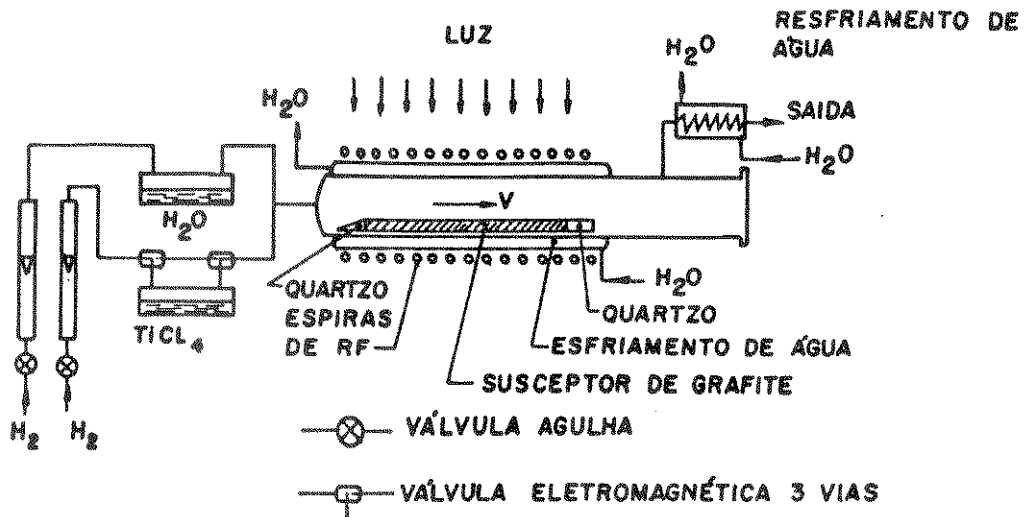


figura II.28 - Equipamento usado por Ban (1978) e Eversteyn (1970) para visualização do comportamento do gás vetor através da fumaça de TlO_2 .

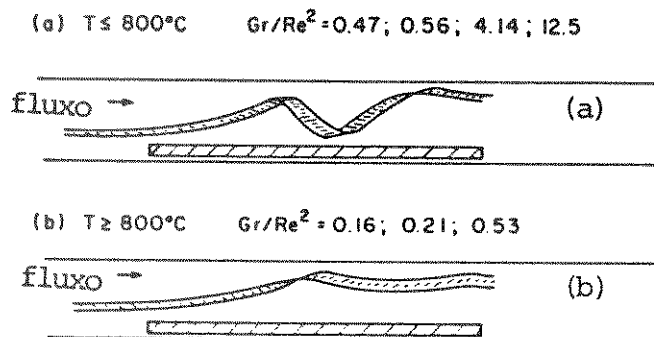


figura II.29 - "Espiras" de gás, vizualizada através de fumaça de TlO_2 . A razão Gr/Re^2 dimensiona a intensidade do efeito espira (Ban 1978)

Ban (1978), trabalhando com o susceptor na faixa de temperatura compreendida entre 500 e $1200^\circ C$, observou que o efeito espira era bastante acentuada para $Gr/Re^2 > 0,47$ (fig. II.29a) e para valores menores de que $0,53$ este efeito era amenizado (fig.II.29b). Takahashi (1972) esclarece que o efeito espira surge como a resultante da soma de forças devido ao fluxo forçado com as forças devido à convecção livre, que se encontram perpendiculares entre si e possuem aproximadamente a mesma intensidade (fig.II.30).

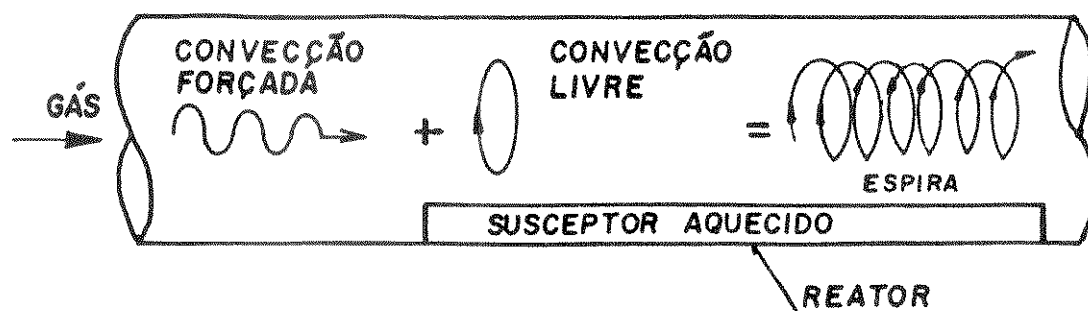


figura II.30 - O efeito "espira" surge da combinação da convecção forçada e convecção livre (Takahashi 1972)

Outra importante contribuição para o estudo dos fenômenos térmicos e hidrodinâmicos dos reatores epitaxiais foi dada por Giling (1982 a, b) através de hologramas de fluxo obtidos com o equipamento esquematizado na fig.II.31.

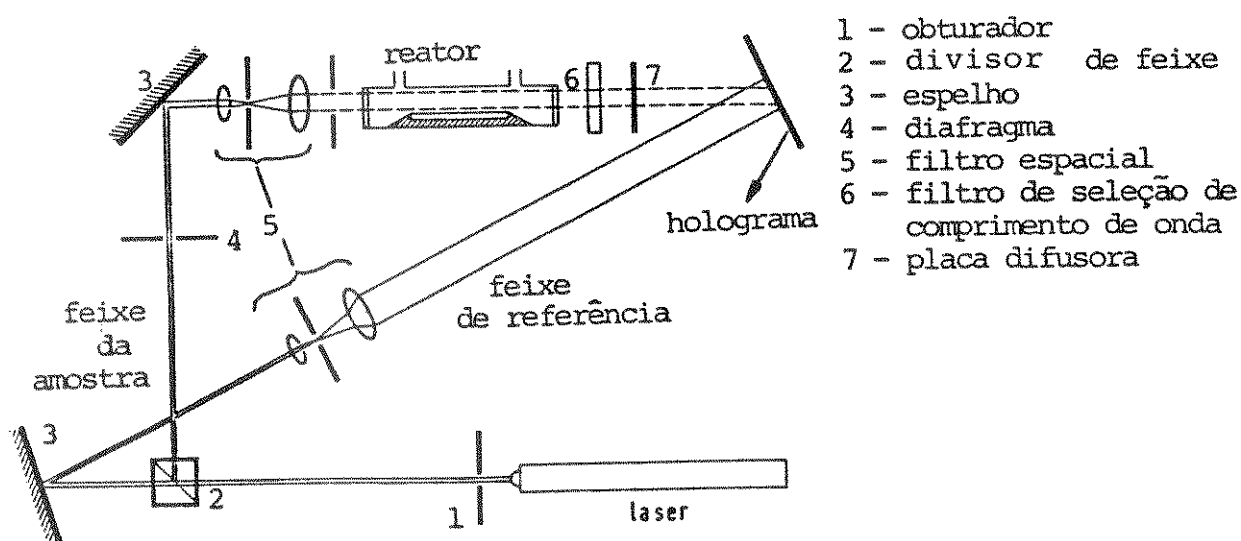


figura II.31 - Equipamento usado para visualização do comportamento do gás vetor através de holografia (Giling 1982b)

A distribuição espacial de temperatura, no interior da massa gasosa, gera uma distribuição espacial do índice de refração. Assim, a luz refrata diferentemente em regiões com diferentes temperaturas, gerando hologramas que mostram a distribuição de temperatura no reator. Giling, além de registrar a presença do dedo frio e do efeito espira, estudou a turbulência do fluxo em função da natureza química do gás. Concluiu que hidrogênio e hélio são menos suscetíveis à turbulências do



que nitrogênio e argônio.

Um perfil de velocidade é dito estar plenamente desenvolvido quando assume forma parabólica (perfil laminar). O perfil de temperatura plenamente desenvolvido consiste de um gradiente linear de temperatura que se estende da superfície do susceptor até a parede superior do reator (fig. II.32). Segundo Giling, é necessário que tanto o perfil de velocidade como o perfil de temperatura estejam plenamente desenvolvidos para evitar que os chamados efeitos de entrada - dedo frio, efeito espira, vórtices - criem turbulência na região de crescimento. As distâncias que o gás precisa percorrer X_V, X_T , depois que entra em contato com o susceptor (não inclinado), para atingir o pleno desenvolvimento dos perfis de velocidade e temperatura são respectivamente.

$$X_V = 0,04 h Re \quad (\text{equação II.33})$$

$$X_T = 0,28 h Re \quad (\text{equação II.34})$$

onde:

- X_V, X_T - distância que o gás precisa percorrer para atingir o pleno desenvolvimento do perfil de velocidade e temperatura, respectivamente
- h - altura determinada pela superfície do susceptor e parede superior do reator.

Como pode ser visto, a distância que o gás precisa percorrer para atingir o pleno desenvolvimento do perfil de temperatura é sete vezes maior do que o necessário para atingir o pleno desenvolvimento do perfil de velocidade.

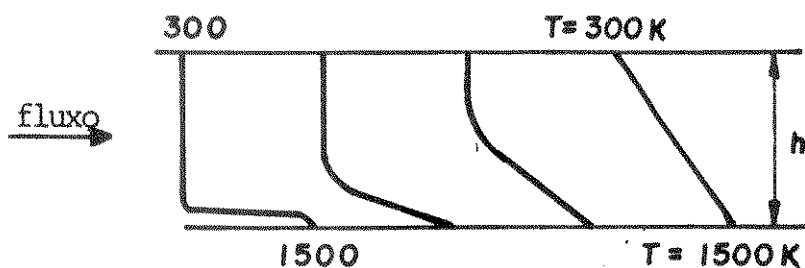


figura II.32 - Evolução do perfil de temperatura num reator dentro do qual passa um fluxo forçado de gás (Giling 1982b)

II.4.2 - MODELOS DO CRESCIMENTO EPITAXIAL EM FASE VAPOR

Apresentamos nesta seção, três modelos utilizados para explicar o crescimento epitaxial. Nossas considerações são baseadas em trabalhos de pesquisadores que obtiveram uma confirmação satisfatória dos modelos através de resultados experimentais.

II.4.2.1 - MODELO DA CAMADA ESTAGNADA

Em seções anteriores, nos referimos à expressão "camada estagnada" para designar uma camada de gás imóvel logo acima da superfície do substrato, por meio da qual as espécies reagentes difundem para o substrato. Este mesmo conceito é utilizado como base do modelo da camada estagnada.

Este modelo foi baseado nas observações de Everesteyn (1970) do comportamento do fluxo do gás vetor num reator de crescimento epitaxial de silício, a partir de SiH_4 . O fluxo gasoso foi visualizado através de fumaça de TiO_2 , utilizando um dispositivo experimental semelhante ao mostrado na figura II.28. Uma camada gasosa límpida, livre das partículas de TiO_2 , situada logo acima do substrato (fig.II.33) foi identificada como sendo a camada estagnada. Verificou-se, também, que a espessura dessa camada diminuía com o aumento da velocidade de entrada do gás vetor (fig.II.34).

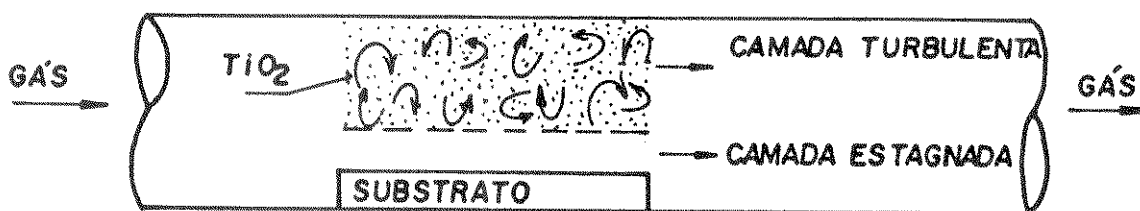


figura II.33 - Representação das camadas estagnada e turbulenta, observadas através da introdução de TiO_2 junto com o gás vetor (Everesteyn 1970).

Everesteyn propôs as seguintes hipóteses para o seu modelo da camada estagnada, baseado nos valores definidos na figura II.35:

- 1) Devido a convecção térmica, a velocidade (V_m) e a temperatura (T_m) da camada turbulenta ($b - \delta$) são constantes.
- 2) A temperatura T_m é considerada constante na direção longitudinal do susceptor.
- 3) Na camada estagnada, a velocidade do gás é nula e a temperatura aumenta linearmente na direção y , de T_m até a temperatura do susceptor T_s , segundo a expressão:

$$T(y) = T_s - (T_s - T_m)(b - y)/\delta \quad (\text{equação II.35})$$

Isto significa que o perfil de temperatura está plenamente desenvolvido na região de crescimento.

- 4) SiH_4 difunde através da camada estagnada até atingir a superfície do susceptor onde a concentração é nula pois ao atingir a superfície do susceptor ($T=1050^\circ\text{C}$), SiH_4 se decompõe imediatamente.

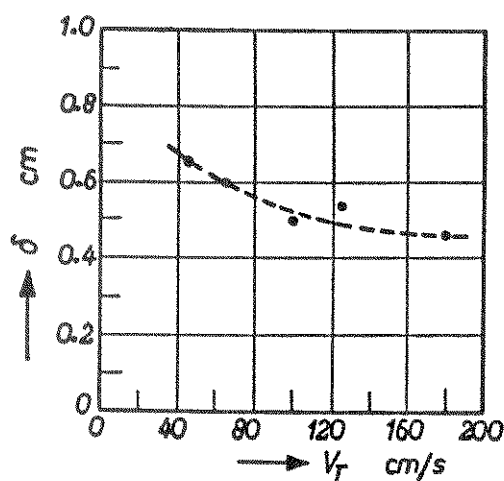


figura II.34 - Influência da velocidade média do gás (V_T) sobre a espessura da camada estagnada (δ) $T_s = 1050^\circ\text{C}$ (Eversteyn 1970).

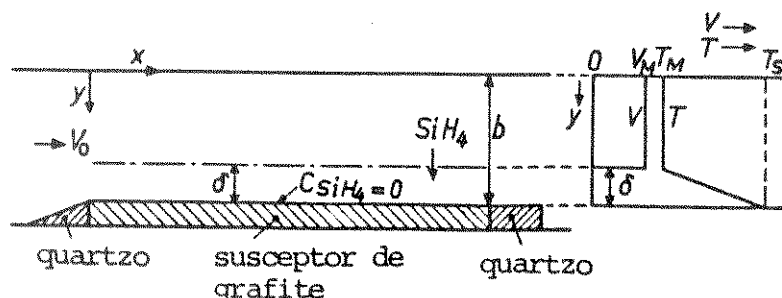


figura II.35 - Modelo da camada estagnada para um reator horizontal com susceptor não inclinado (Eversteyn 1970)

Com estas considerações, a expressão da velocidade de crescimento foi calculada como:

$$G(x) = 7,23 \times 10^6 \frac{D_0 T_s P_0}{R T_0^2 \delta} \exp \frac{D_0 T_s x}{T_0 V_0 b \delta} \quad (\text{equação II.36})$$

onde:

- $G(x)$ - velocidade de crescimento do silício
- D_0 - coeficiente de difusão de silana em hidrogênio
- T_s - Temperatura do susceptor
- T_0 - 300K
- P_0 - pressão parcial de silana na entrada do reator
- V_0 - velocidade média do gás
- R - constante universal dos gases
- b - altura livre acima do susceptor
- δ - espessura da camada estagnada

Teórica e experimentalmente foi verificado que a velocidade de crescimento decresceu ao longo do substrato (fig.II.36). Este gradiente de espessura, segundo Everesteyn, deve-se à diminuição da concentração de silana pela deposição de silício no susceptor e paredes do reator. Como a velocidade de crescimento de silício é diretamente proporcional à pressão parcial de silana (fig.II.37) a velocidade de crescimento diminuiu ao longo do substrato.

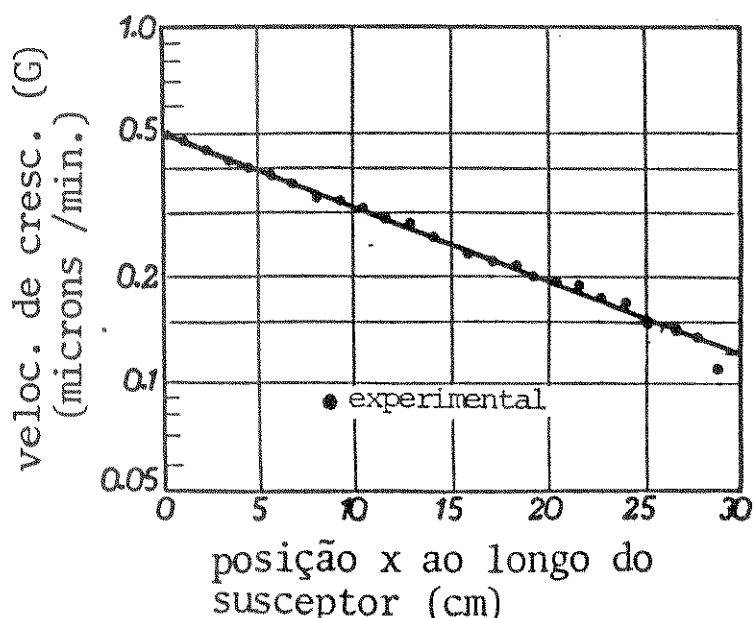


figura II.36 - velocidade de crescimento vs. posição ao longo do susceptor para $V_0 = 17,5$ cm/s. $T_s = 1050$ °C (Eversteyn 1970)

A uniformização da espessura da camada epitaxial de silício foi conseguida por Everesteyn, inclinando o susceptor em relação a direção de entrada do gás vetor no reator (direção x) como mostrado na figura II.38. Este recurso criou um progressivo estrangulamento da região de escoamento do gás vetor, situada acima do substrato. Este estrangulamento, por sua vez, gerou um progressivo aumento na velocidade do gás (o fluxo total mantido constante) com a consequente diminuição da espessura da camada estagnada ao longo do substrato, conforme a equação:

$$\delta(x) = \frac{7}{\sqrt{V_T(x)}} - 0,2 \quad (\text{equação II.37})$$

onde:

$\delta(x)$ - espessura da camada estagnada ao longo do substrato

$V_T(x)$ - velocidade do gás vetor ao longo do substrato.

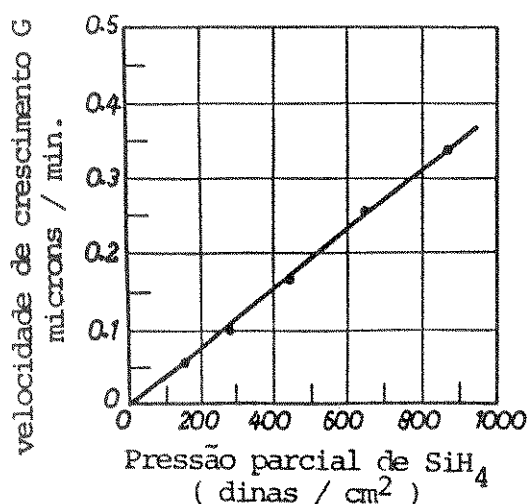


figura II.37 - Influência da pressão parcial de silana sobre a velocidade de crescimento (Eversteyn 1970)

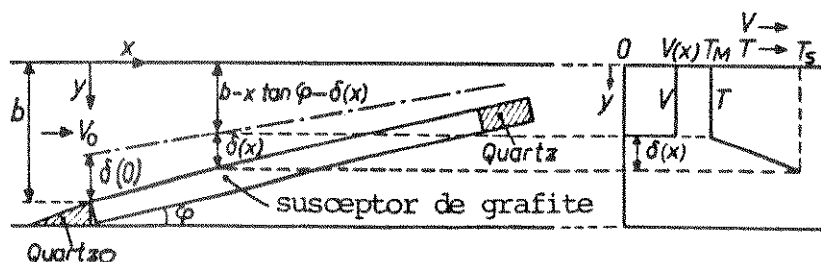


figura II.38 - Modelo da camada estagnada para um reator horizontal com o susceptor inclinado (Eversteyn 1970).

A compensação entre a concentração de reagentes e a espessura da camada estagnada permitiu a uniformização da espes-

sura da camada crescida. Isto é, à medida que diminuiu a concentração de SiH_4 ao longo do substrato, diminuiu também a espessura da camada estagnada de modo que a oferta de SiH_4 manteve-se a mesma em toda a área compreendida pela superfície do substrato. Os cálculos da taxa de crescimento foram refeitos, a partir da equação II.36,, levando em conta o ângulo de inclinação do susceptor (ψ). Chegou-se, então, à uma nova expressão:

$$G(x) = 7,23 \times 10^6 \frac{D_0 T_s P_0}{R T_0^2 \delta(x)} \exp \left\{ - \frac{2 D_0 T_s T_m}{4 g T_0^2 t_g \psi} \left(\delta(0) - \delta(x) + 0,2 \ln \frac{\delta(0)}{\delta(x)} \right) \right\} \quad (\text{equação II.38})$$

onde:

- ψ - ângulo de inclinação do susceptor.
- $\delta(0)$ - espessura da camada estagnada no canto do substrato próximo à entrada dos gases.
- $\delta(x)$ - espessura da camada estagnada num ponto qualquer do substrato.

A simples inclinação do susceptor, embora necessária, não é suficiente para eliminar a variação da espessura na camada epitaxial pois $V_T(x)$ depende também de V_0 como mostra a equação:

$$V_T(x) = \frac{V_0 b T_m}{(b - x t_g \psi) T_0} \quad (\text{equação II.39})$$

Substituindo a equação II.39 na equação II.37 chega-se à seguinte expressão:

$$\delta(x) = 7 \cdot \sqrt{\frac{(b - x t_g \psi) T_0}{V_0 b T_m}} - 0,2 \quad (\text{equação II.40})$$

que dá a dependência da espessura da camada estagnada de gás com a velocidade de entrada do gás vetor e inclinação do susceptor.

Finalmente, rearranjando as equações II.35 a II.40, chega-se a expressão abaixo que mostra o comportamento de $G(x)$ em função de V_0 , e outros importantes parâmetros experimentais

$$G(x) = 7,23 \times 10^6 \frac{D_0 T_s P_0}{R T_0^2 \delta(x)} \exp \left\{ - \frac{2 D_0 T_s T_m}{4 g T_0^2 t_g \psi} \left(\delta(0) - \delta(x) + 0,2 \ln \frac{\delta(0)}{\delta(x)} \right) \right\} \quad (\text{equação II.41})$$



Variando G com x e V_0 e mantendo-se os demais parâmetros constantes, chega-se à curva mostrada na fig.II.39 onde observa-se que a velocidade de crescimento aumenta com a velocidade do gás em todos os pontos do substrato. A excelente correlação entre os dados teóricos e experimentais, referentes ao crescimento epitaxial de Si com SiH_4 (fig. II.40) mostra que o modelo da camada estagnada é bem apropriado neste tipo de epitaxia.

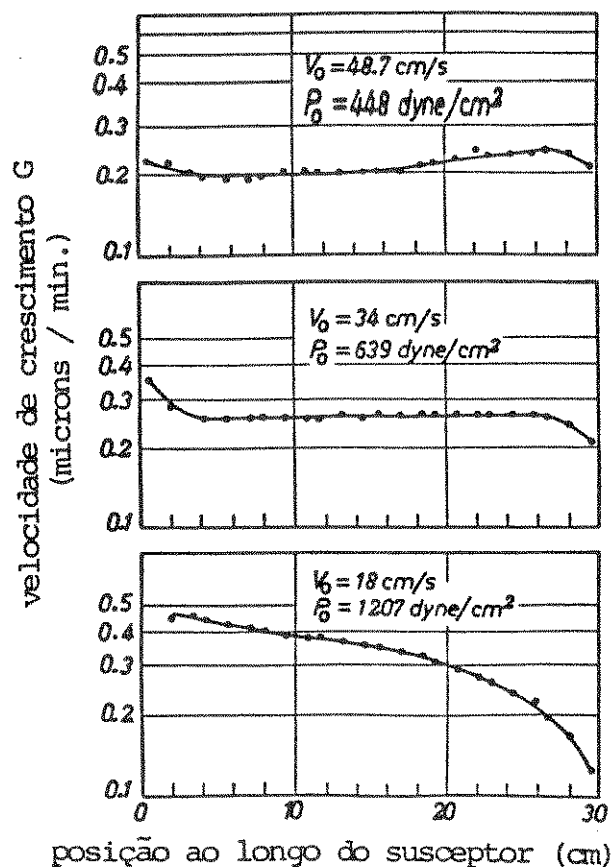
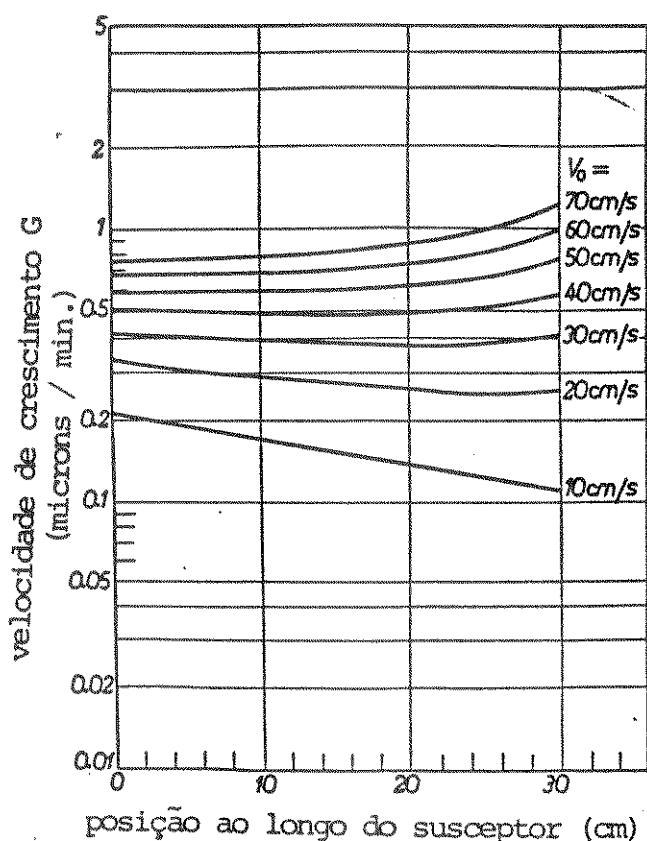


figura II.39 (esquerda) - Valores calculados da velocidade de crescimento vs. posição ao longo do susceptor para diferentes velocidades de gás. $\psi = 2.9^\circ$, $T_m = 700 \text{ K}$, $T_s = 1350 \text{ K}$, $b = 2,05 \text{ cm}$, $P_0 = 10^3 \text{ dinas/cm}^2$, $D_0 = 0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ (Everesteyn 1970)

figura II.40 (direita) - velocidade de crescimento vs. posição ao longo do susceptor a diferentes velocidades V_0 e pressões P_0 do gás vetor. $\psi = 2,9^\circ$, $b = 2,05 \text{ cm}$, $T_s = 1350 \text{ K}$ (Everesteyn 1970)

II.4.2.2 Modelo da Camada Limite

A teoria da camada limite hidrodinâmica foi desenvol-

vida pelo cientista alemão Prandtl, em 1904, para explicar fenômenos relacionados a perturbação da dinâmica de fluidos, ocasionados por corpos sólidos. O conceito mais simples de camada limite pode ser visualizado pelo perfil que um fluxo forçado de fluido assume ao se encontrar com uma placa sólida (fig.II.41). O impacto do fluido com a borda da placa, associado às forças de atrito entre a superfície sólida e o fluido, perturbam o escoamento, gerando um perfil parabólico de velocidade com origem na borda e que estende-se sobre a placa. Assim, a camada limite divide o campo de escoamento de um fluido em torno de um corpo, em dois domínios: 1) uma camada fina, cobrindo a superfície do corpo, onde o gradiente de velocidade e as forças viscosas são grandes (ou seja, a própria camada limite) e 2) uma região externa a essa camada, onde a velocidade original do fluido não é alterada. Kreith (1977) define camada limite hidrodinâmica como a região compreendida entre a superfície sólida e os pontos nos quais a velocidade do fluido atinge 99% da sua velocidade original. Stock (1986) e Ikeda (1986), semelhante a Everesteyn (1970) e Ban (1978), obtiveram fotos do escoamento do gás vetor sobre o susceptor usando fumaça de TiO_2 . Em ambos os casos o perfil do escoamento assemelhou-se bastante ao da figura II.41. De acordo com Schlichting (1960), a espessura da camada limite ao longo de uma placa plana fina é dada por:

$$\delta(x) = 5,0 (\nu x \rho v)^{1/2} \quad (\text{Equação II.42})$$

onde:

- x - distância entre o canto da placa que perturba o fluxo gasoso e uma posição qualquer da placa.
- ν - viscosidade do gás.
- ρ - densidade do gás
- v - velocidade do gás sem perturbação da placa (velocidade com que o gás vetor entra no reator).

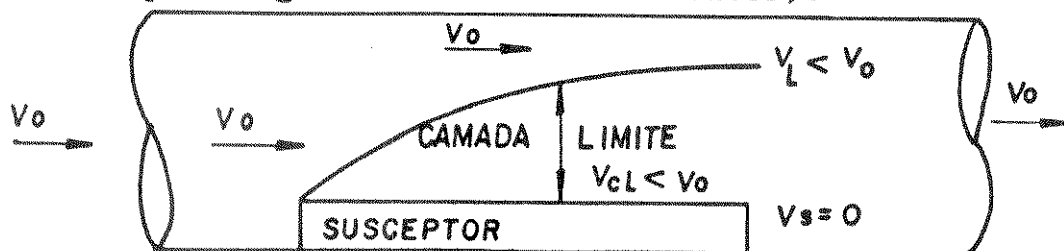


figura II.41 - Perfil da camada limite hidrodinâmica. V_o - velocidade com que o gás vetor entra no reator; V_L - velocidade limite; V_{cL} - velocidade do gás no interior da camada limite.

O conceito de camada limite foi utilizada com bastante sucesso na elucidação dos resultados obtidos por Komeno (1977) no crescimento epitaxial de GaAs pelo método clorado. A expressão que ele utilizou para o cálculo da velocidade de crescimento foi a seguinte:

$$R = (K_s K_g / (K_s + K_g)) (C_t / N_1) n M_f \quad (\text{equação II.43})$$

onde:

- R - velocidade de crescimento
- K_s - constante de velocidade da reação na superfície
- K_g - coeficiente de transferência de massa
- n - número de átomos presentes na molécula com menor coeficiente de difusão
- M_f - fração molar da espécie cuja concentração controla a velocidade de crescimento.
- C_t - número total de moléculas por centímetro cúbico de gás
- N₁ - número total de átomos de gálio ou arsênio na unidade de volume do cristal.

Notar que para K_s ≫ K_g, isto é, para crescimento controlado por transporte de massa difusivo, como é o caso do crescimento de GaAs por VPE - clorado, o termo K_s desaparece da expressão II.43.

Substituindo as equações II.29 (D é substituído por D_s) e II.42 em II.43 chega-se a uma expressão que dá a velocidade de crescimento em função da posição no substrato.

$$R(x) = K_s D_s C_t n M_f / [5,0 K_s N_1 (vx/v)^{1/2} + N_1 D_s]$$

(equação II.44)

sendo que:

$$D_s = D_0 (T_s / T_0)^2 \quad (\text{equação II.45})$$

e

$$K_s = \alpha \exp(\Delta E_r / k T_s) \quad (\text{equação II.46})$$

onde: ΔE_r - Energia de ativação da reação
 T_s e T_o - temperatura do substrato e temperatura ambiente, respectivamente
 D_s , D_o - coeficientes de difusão das espécies reagentes no gás vetor a T_s e T_o , respectivamente.
 Ω - fator de frequência
 k - constante de Boltzmann

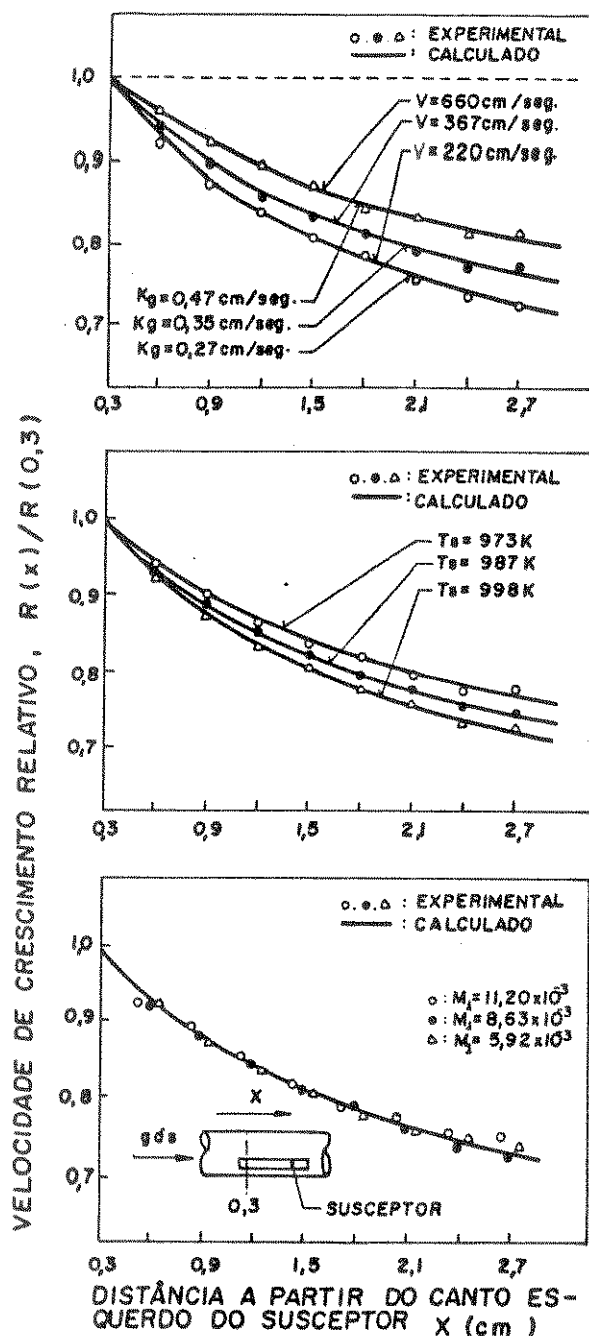


figura II.42 - Resultados teóricos e experimentais da aplicação do modelo da camada limite no crescimento de GaAs pela técnica VPE - Colorado (Komeno 1977).

A figura II.42 mostra uma excelente correlação entre o dados obtidos pela equação II.44 e os dados experimentais para crescimento de GaAs pela técnica VPE clorado. A taxa de crescimento é expressa na forma de $R(x)/R(0,3)$ em que $R(0,3)$ é um fator de normalização dado pela taxa de crescimento na posição $x=0,3$ cm. Berkman et al. (1978) obtiveram, também, boa correlação entre os dados teóricos e experimentais para o crescimento de silício a partir de silana, usando o modelo da camada limite.

Segundo observações de Ghandhi (1984) e Field (1984), o modelo da camada limite tem sido usado com sucesso para prever a variação da velocidade de crescimento com as pressões parciais dos reagentes, temperatura, velocidade do gás e pressão em que opera o reator.

A inclinação do susceptor, segundo o modelo da camada limite, torna-a mais uniforme e, conseqüentemente, mais uniforme a espessura da camada epitaxial crescida. Ao contrário do modelo da camada estagnada, considera-se que a concentração de reagentes na massa gasosa é invariável ao longo do substrato.

II.4.2.3 - Modelo Fenomenológico

Este modelo baseia-se, fundamentalmente, em princípios físico-químicos. As reações químicas superficiais são consideradas juntamente com os fenômenos de transporte que ocorrem na fase gasosa acima do susceptor. O conjunto de equações obtido dessas considerações é resolvido numericamente através de métodos computacionais. Este modelo é especialmente útil para reatores de crescimento em grande escala visto que considera até mesmo a quantidade de depósitos formados nas paredes do reator (Jüza 1982).

Ghandhi (1984) e Field (1984) compararam os três modelos visto aqui com os dados experimentais obtidos para o crescimento de GaAs por MOVPE e concluíram que os dados calculados a partir do modelo fenomenológico apresentaram a melhor correlação com os dados experimentais (fig.II.43). Segundo Ghandhi isto pode ser atribuído a efeitos considerados no modelo fenomenológico e desprezados nos outros modelos, tais como difusão na direção paralela a superfície do substrato e a variações na temperatura do substrato.

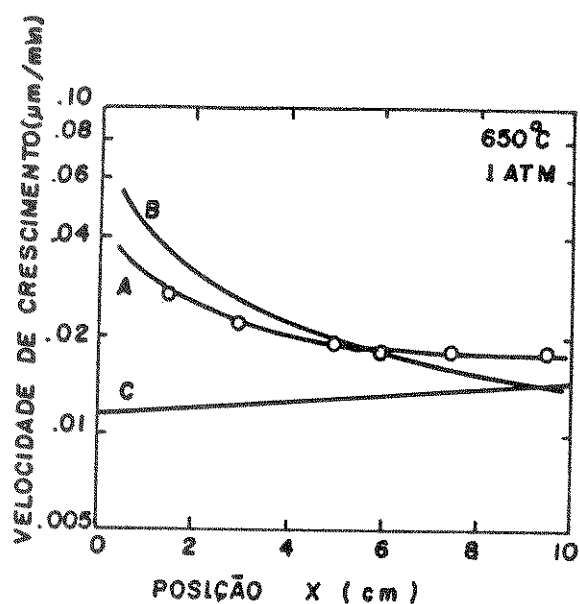


figura II.43 - Velocidade de crescimento vs. posição (x) no substrato. Os dados experimentais estão marcados com círculos. A curva A foi obtida através de simulação computacional; a curva B a partir do modelo da camada limite e a curva C do modelo da camada estagnada (Ghandhi 1984, Field 1984)

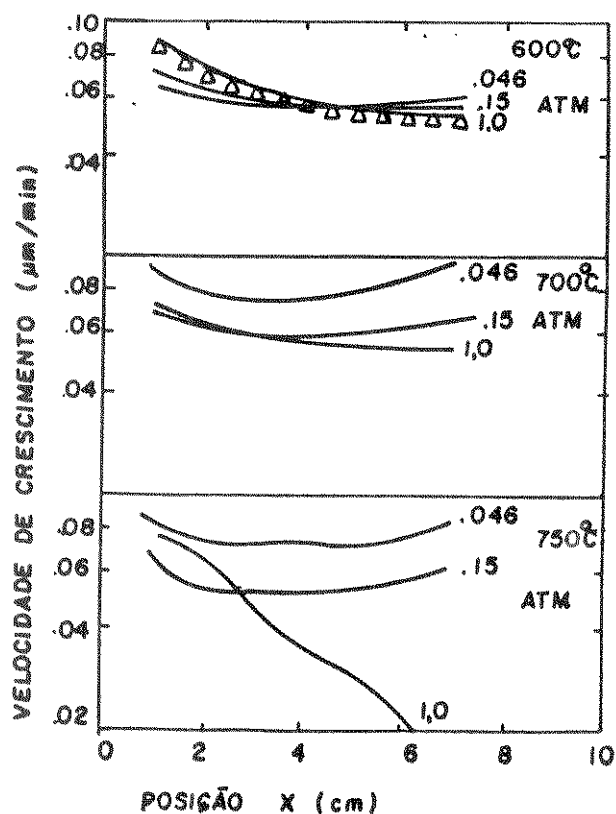


figura II.44 - velocidade de crescimento vs. posição (x) no suscepter em diferentes temperaturas e pressões. Os pontos marcados com triângulos foram obtidos com simulação computacional e mantiveram-se inalterados entre 600°C e 750°C . As curvas foram obtidas de dados experimentais (Ghandhi 1984, Field 1984)

Vale destacar, no entanto, que o modelo fenomenológico, embora considere inúmeras variáveis, tem suas limitações como mostra a fig.II.44 em que a elevação da temperatura de crescimento compromete a correlação dos dados teóricos e experimentais, em diferentes pressões em que opera o reator epitaxial.

II.5 - PROPRIEDADES FÍSICAS E CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES

II.5.1- O MODELO DE BANDAS E PROPRIEDADES DOS SEMICONDUTORES

A importância dos semicondutores na fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos é devida, principalmente, às propriedades elétricas e óticas desses materiais. Para compreender a origem dessas propriedades, é necessário conhecer, primeiramente, a influência que a grande proximidade entre os átomos (fato este que diferencia sólidos de líquidos e gases) exerce na distribuição dos elétrons nos níveis de energia. Estudos introdutórios dessa influência e formas de caracterizá-la (assunto que veremos posteriormente) podem ser encontrados nos textos de Bemsky (1970), Falicov (1967), Moore (1976b), Kittel (1978), Shalíмова (1975) e Sze (1981).

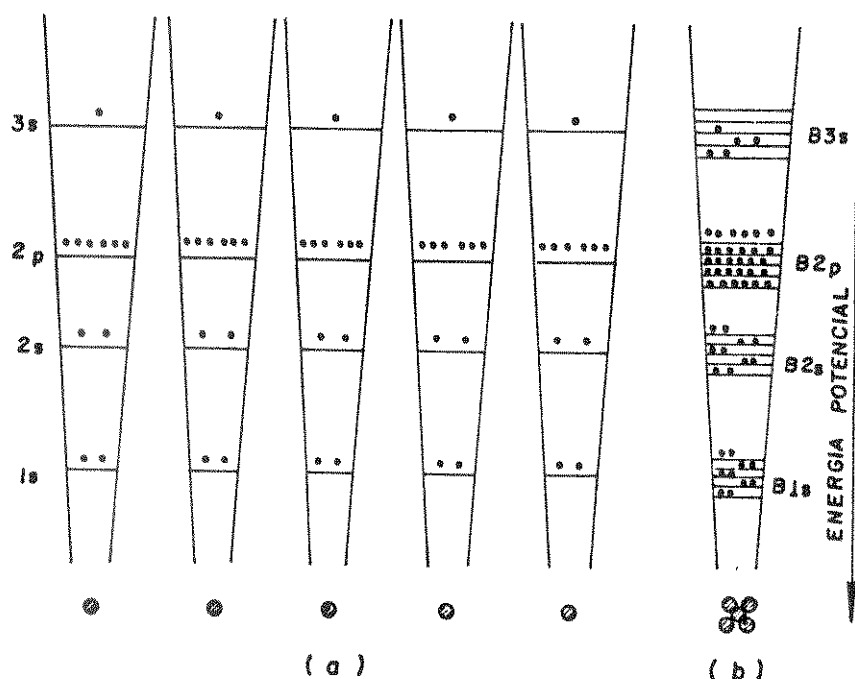


figura II.45 - Ocupação dos níveis de energia (a) no átomo de sódio (b) no cristal de sódio

Quando átomos são colocados muito próximos ocorre interação entre suas nuvens eletrônicas, gerando bandas eletrônicas. Isto é ilustrado na figura II.45, que compara a disposição dos níveis de energia de átomos de sódio isolados e dentro de uma estrutura cristalina. A posição de cada núcleo de sódio representa um poço de energia potencial profundo para os

elétrons. Se estes poços estivessem bem afastados, os 11 elétrons ($N_{\text{Na}}=11$) estariam todos em posições (energéticas) fixas em torno do núcleo de sódio, isto é, apresentariam a configuração $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$, típica de átomos de sódio isolados (fig.II.45a). Na estrutura cristalina, todavia, os poços de potencial não estão distantes uns dos outros, levando a uma nova situação (fig.II.45b) em que não é mais possível distinguir a que núcleo pertencem os elétrons visto que estes últimos passam a ser compartilhados ou deslocalizados por todos os núcleos. Assim não se está mais tratando com níveis de energia de átomos de sódio isolados mas sim com níveis de energia do cristal como um todo. Os níveis $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, etc. dos átomos de sódio isolados são reunidos no sódio cristalino formando bandas, com níveis atômicos de energia muito próximos, algo que se assemelha a vários "continuum" de energia. A reunião dos níveis $1s$ gera a banda $B1s$, a reunião dos níveis $2p$ a banda $B2p$ e assim por diante.

Da mesma forma que em átomos isolados, são os elétrons mais externos (das bandas de mais alta energia) os que participam, efetivamente, dos fenômenos físico-químicos dos sólidos. No caso do sódio, por exemplo, as bandas de menor energia $B1s$ e $B2s$ estão completamente preenchidas. Se um campo elétrico externo for aplicado, não haverá níveis desocupados de maior energia para ocupação pelos elétrons, impedindo a participação dessas bandas nos fenômenos de condução elétrica. A situação é diferente para a banda superior $B3s$ que, por ser semipreenchida, possibilita que os elétrons mais externos ocupem níveis desocupados, permitindo a condução da corrente elétrica.

O magnésio (configuração atômica: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$), ao contrário do sódio, apresenta todos os níveis atômicos e, conseqüentemente, todas as bandas $B1s$, $B2s$, $B2p$, $B3s$ completamente preenchidas. Assim, não se deveria esperar que o magnésio conduzisse corrente elétrica. A condução elétrica no magnésio pode, no entanto, ser explicada pela superposição das bandas $B3s$ e $B3p$ (esta última vazia) criando duas bandas híbridas: uma ligante e outra antiligante. Os níveis energéticos da banda ligante não são completamente preenchidos pelos elétrons, permitindo, assim, a movimentação destes últimos. No sódio, a sobreposição (overlap) das bandas $B3s$ e $B3p$, também, ocorre à medida que os átomos se aproximam (fig.II.46a). A distância interatômica no sódio (r) sob 1 atm de pressão e a 298K é $r = 0,38\text{nm}$. Nesta distância, não existe qualquer separação en-

tre as bandas B3s e B3p.

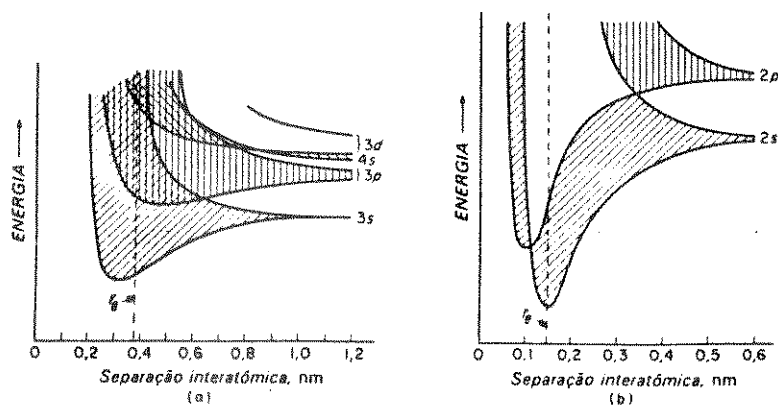


figura II.46 - Cálculo mecânico-quântico da distribuição de energia das bandas eletrônicas à medida que os átomos são aproximados num cristal: (a) sódio (b) diamante (Moore 1976b)

O cristal de diamante, composto de N átomos de carbono (estrutura eletrônica $1s^2, 2s^2, 2p^6$) apresenta situação exatamente inversa ao do magnésio. Embora o nível $2p$ e, consequentemente, a banda B2p não seja completamente preenchida o diamante é isolante. Este comportamento é atribuído à superposição das bandas B2s e B2p (figura II.46b) que geram uma banda ligante completamente preenchida (com $4N$ elétrons) e uma banda antiligante completamente vazia que estão separadas por uma grande barreira de energia.

Em geral, apenas as duas bandas de maior energia acessíveis aos elétrons são as responsáveis pelas propriedades elétricas e óticas dos sólidos. Dá-se o nome de banda de valência à de mais baixa energia e que geralmente se encontra preenchida ou quase preenchida. A banda de maior energia é chamada banda de condução e, geralmente, está completamente vazia ou quase vazia. A faixa de energia que separa estas duas bandas não oferece níveis de energia para a ocupação por elétrons e por isso ela é chamada banda proibida, ou, simplesmente, "gap".

A origem das bandas pode ser entendida de um outro ponto de vista (Falicov 1967, Kittel 1978) no qual leva-se em conta a dualidade onda-partícula do elétron e considera-se a estrutura periódica cristalina como sendo uma rede de difração tridi-

dimensional.

Devido ao caráter ondulatório, os elétrons podem sofrer efeitos de difração de Bragg no interior do cristal. As zonas proibidas aparecem em comprimentos de onda para os quais elétrons incidentes na linha dos átomos satisfaçam a condição de Bragg para o espalhamento. Assim, os elétrons desses comprimentos de onda não podem passar através da estrutura, cristalina e são "refletidos" (no sentido de Bragg). As regiões de energia permitidas para a ocupação de elétrons, isto é, em que não é obedecida a lei de Bragg, são chamadas zonas de Brillouin.

Uma forma de determinar a magnitude da zona proibida consiste em medir o comprimento de onda no qual se inicia a absorção óptica pelo cristal, o assim chamado limiar de absorção. A energia correspondente a este comprimento de onda é a energia necessária para transferir um elétron do topo da banda de valência preenchida ao fundo da banda de condução.

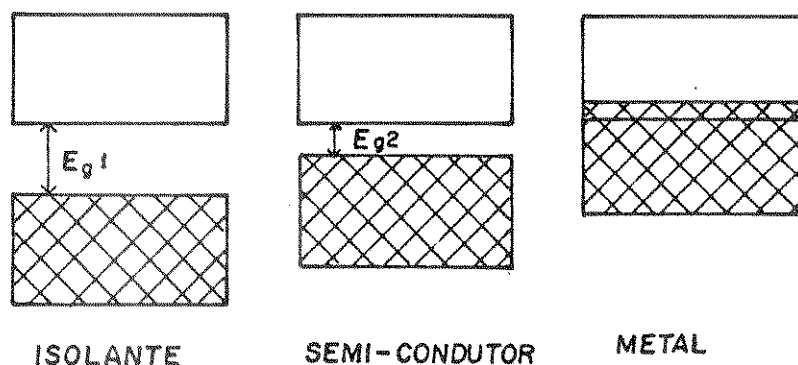


figura II.47 - Definição dos materiais quanto às suas propriedades elétricas, conforme a energia E_g da banda proibida.

O valor do intervalo de energia da banda proibida permite classificar os materiais em metais, isolantes e semicondutores (fig.II.47). Como exemplo poderíamos citar os cristais formados por elementos do grupo IVA, à temperatura ambiente: o carbono (diamante) é isolante ($E_g = 5,2$ eV), o Si ($E_g = 1,09$ eV) e Ge ($E_g = 0,60$ eV) são semicondutores e o estanho (cinza, $E_g = 0,08$ eV) é metal. A razão entre o número de elétrons termicamente excitados para a banda de condução e o número de elétrons presentes na banda de valência é dada pelo fator de Boltzmann $e^{-E_g/2kT}$. Para o diamante, E_g é tão grande que raramen-

te os elétrons alcançam a banda de condução através de excitação térmica, de modo que o cristal é um bom isolante. No caso dos semicondutores Si e Ge, há um número apreciável de elétrons de condução gerados pela excitação térmica dos elétrons da banda de valência. Esses cristais são chamados semicondutores intrínsecos

Quando um elétron, em um semicondutor intrínseco, é promovido à banda de condução, deixa um buraco na banda de valência. Os elétrons em uma banda de valência completamente preenchida não produzem qualquer contribuição para a condutividade. Tão logo aparecem os buracos, os elétrons restantes encontram alguns estados desocupados disponíveis e assim passam a contribuir para a condutividade. Neste caso a condutividade elétrica pode ser vista, também, como o deslocamento de buracos. Assim, elétrons e buracos são chamados portadores de carga e, em se tratando de semicondutores intrínsecos, estão presentes em mesmo número na estrutura cristalina.

Isto, no entanto, não é verdade para os chamados semicondutores extrínsecos, ou seja, aqueles que tem o número de portadores totais aumentado em relação aos semicondutores intrínsecos pela dopagem do material puro com um átomo estranho. Assim, ao substituir um átomo de silício no cristal de silício (grupo IVA) por um átomo de arsênio (grupo VA) introduz-se um elétron a mais na rede cristalina. O nível de energia deste elétron situa-se na banda proibida, bem próximo à banda de condução, de forma que este elétron pode ser promovido à banda de condução (fig.II.48). Impurezas com este comportamento são conhecidas como impurezas doadoras ou impurezas tipo n (n de negativo).

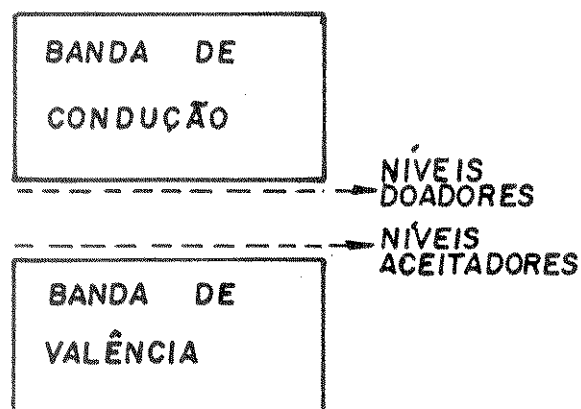


figura II.48 - Níveis doadores e aceitadores em semicondutores

Suponhamos, agora, a substituição de um átomo de silício por um de índio (grupo IIIA) dentro de um cristal de silício. Neste caso, o cristal apresenta um sítio capaz de capturar um elétron. O nível energético desse sítio está localizado muito próximo a banda de valência (fig.II.48) e por isto pode aceitar elétrons desta banda. Impurezas que agem desta forma são chamados, impurezas aceitadoras ou impurezas tipo p (p de positivas). Moore (1976b) fez uma interessante analogia entre o comportamento de impurezas tipo p e n com o comportamento de ácidos e bases fracas.

Se os níveis doadores estão próximos a banda de condução ou os níveis aceitadores próximos a banda de valência, diz-se que as impurezas relativas a esses níveis são impurezas rasas. Se, por outro lado, estas impurezas criam níveis mais distantes dessas bandas, portanto, mais próximos ao centro da banda proibida, elas são chamadas impurezas profundas. As impurezas só contribuem para a condução de corrente elétrica se estiverem ionizadas. Um doador é dito ionizado quando, mediante algum tipo de excitação, ele transfere um elétron para a banda de condução. O aceitador é ionizado quando ele recebe um elétron da banda de valência.

A concentração de impurezas na rede cristalina é geralmente expressa em número de doadores por cm^3 (N_D/cm^3) e número de aceitadores por cm^3 (N_A/cm^3). Esta unidade pode ser expressa em ppb (partes por bilhão) através da expressão:

$$\text{ppb} = N \times \frac{M \times 10^9}{A \times d} \quad (\text{equação II.47})$$

onde:

- M - massa atômica da impureza (g/mol)
- A - número de Avogrado (átomos/mol)
- d - densidade do material (g/cm^3)

Por exemplo, para saber o equivalente em ppb de $N = 10^{15}$ átomos de Zn em GaAs temos que:

$$\begin{aligned} M &= 65,37 \text{ g/mol} \\ A &= 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol} \\ d &= 5,3174 \text{ g}/\text{cm}^3 \end{aligned}$$

Substituindo estes valores na equação II.47, verificaremos que $N = 10^{15}$ átomos de Zn/ cm^3 equivalem a 20 ppb.

Semicondutores podem ser caracterizados através do estudo do comportamento de buracos e elétrons na estrutura de bandas, submetendo o material a campos elétrico e magnético e à ação de um feixe luminoso, respectivamente.

II.5.2 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE SEMICONDUTORES

A condutividade elétrica de um semicondutor depende de dois fatores: o número de portadores de carga e suas respectivas mobilidades. Esta situação é análoga a do transporte de eletricidade através de solução aquosa. A condutividade elétrica é expressa da seguinte forma:

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (\text{equação II.48})$$

onde:

n, p - concentração de elétrons e buracos, respectivamente
 e - carga do elétron
 μ_n, μ_p - mobilidade de deriva (drift) de elétrons e lacunas, respectivamente

A mobilidade de deriva é dada por:

$$\mu_d = \frac{V_p}{E} \quad (\text{equação II.49})$$

onde:

V_p - velocidade média de portadores
 E - campo elétrico aplicado

A mobilidade é afetada, intrinsecamente, pela quantidade de deslocamentos da rede cristalina, pela intensidade de vibração das ligações e pela quantidade de impurezas, neutras e ionizadas, presentes na rede. Todos estes fatores funcionam como seções de colisão para os portadores, impedindo-os de se movimentarem livremente dentro do cristal e, por este motivo, são conhecidos como centros de espalhamento. As ligações polares, também, funcionam como centros de espalhamento. Assim, espera-se que o cristal de GaAs (polar) apresente centros espalhadores adicionais em relação aos cristais de Si (apolar). Além dos fatores intrínsecos é importante destacar que campos elétricos e magnéticos aplicados externamente, também, afetam a mobilidade.

A concentração líquida de portadores eletricamente ativos, originados de impurezas, depende da taxa de compensação (Θ) dada por:

$$\Theta = \frac{N_A}{N_D} \quad (\text{equação II.50})$$

O termo compensação refere-se à combinação de um elétron do nível doador com uma lacuna do nível aceitador. Se o número de doadores e aceptadores fossem iguais, resultaria um material intrínscico mas, na prática, é difícil conseguir um igual número desses portadores. Um espécie predominará, resultando num material tipo p ou n, isto é $\phi \neq 1$. Pode-se, assim fazer referência à portadores majoritários e portadores minoritários de forma que a equação II.48 reduz-se a:

$$\sigma = p e \mu_p \quad \text{para tipo p} \quad (\text{equação II.51})$$

e

$$\sigma = n e \mu_n \quad \text{para tipo n} \quad (\text{equação II.52})$$

Pelas equações II.51 e II.52, pode-se verificar que o valor da condutividade (valor medido) permite calcular o produto da concentração de portadores pela sua mobilidade. Assim, é possível determinar o número de portadores majoritários se a mobilidade de deriva for determinada.

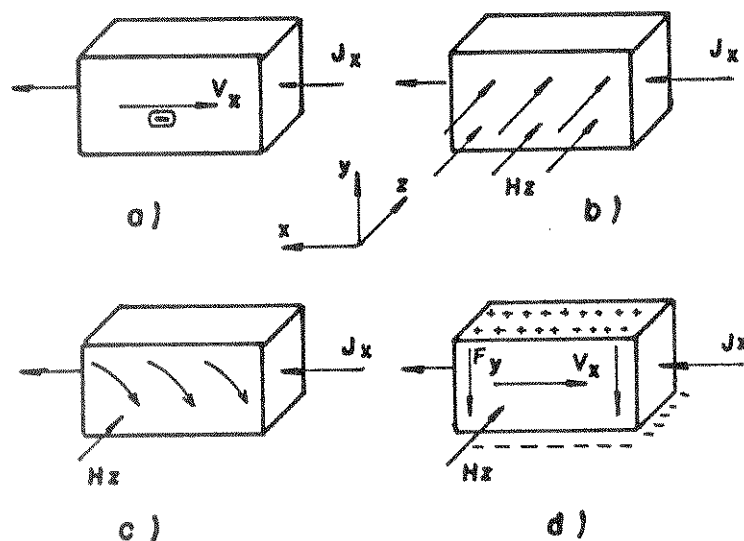


figura II.49 - Comportamento de um elétron submetido, apenas, a um campo elétrico J_x (a) e a campos elétrico J_x e magnético H_z , simultaneamente (b, c, d)

Para obter os valores de n e μ_n (ou p e μ_p), em separado, utiliza-se dados obtidos ao medir o Efeito Hall, como veremos a seguir.

O efeito Hall foi descoberto em 1879 por E.H. Hall (Hall 1879) ao estudar a natureza da força atuante num filme condutor metálico, percorrido por uma corrente elétrica e em presença de um campo magnético. Para descrevê-lo considera-se o movimento de um elétron dentro de um cristal condutor no qual circula uma corrente J_x , na direção x (fig.II.49). Os elétrons movem-se com velocidade média V_x , na mesma direção da corrente, mas no sentido oposto (fig.II.49a). Aplicando-se um campo magnético H_z , na direção z (fig.II.49b) os elétrons ficam submetidos à força de Lorentz (conhecida também como força magnética - F_m) que é perpendicular às direções dos vetores velocidade e do campo magnético. Esta força assume, no caso considerado, a direção do eixo y e sentido negativo, e seu módulo é dado por:

$$F_{my} = \frac{e}{c} \cdot V_x \cdot H_z \quad (\text{equação II.53})$$

onde:

F_{my} - força magnética
 e - carga do elétron
 c - velocidade da luz
 V_x - velocidade dos elétrons
 H_z - campo magnético

A força magnética, F_{my} , desvia as trajetórias dos elétrons, encurvando-as para baixo (fig.II.49c). Esta deflexão produz, por sua vez, acumulações de carga negativa na face inferior do cristal e escassez desta carga (excesso de carga positiva) na face superior (fig.II.49d). Esta distribuição de cargas causa uma diferença de potencial à qual corresponde uma força elétrica F_{ty} dada por:

$$F_{ty} = e \cdot F_{my} \quad (\text{equação II.54})$$

A compensação entre estas duas forças na direção y faz com que os elétrons voltem a se movimentar apenas na direção x . Da igualdade entre as forças elétrica e magnética resulta:

$$F_{my} = V_x \cdot H_z \cdot \frac{1}{c} \quad (\text{equação II.55})$$

A corrente devida aos elétrons $-J_x^e$ - tem sinal contrário à corrente convencional $-J_x$ e é dada por:

$$J_x^e = -J_x = n \cdot e \cdot V_x \quad (\text{equação II.56})$$

Combinando as equações II.55 e II.56 temos

$$F_{my} = \frac{-J_x H_z}{n.e.c} \quad (\text{equação II.57})$$

tal que:

$$\frac{1}{n.e.c} = R_H \quad (\text{equação II.58})$$

R_H é conhecido como constante de Hall e assume valor negativo para cargas negativas.

Se repetirmos o mesmo raciocínio para os buracos (cargas positivas) verificaremos que:

a) para uma corrente J_x , idêntica a anterior, a velocidade muda de sentido;

b) a força magnética F_{my} é idêntica à anterior, porque ambos os sinais - da carga ($|e|$) e de V_x - são invertidos;

c) a força elétrica F_{ty} é também idêntica à anterior, pois deve compensar a magnética;

d) a corrente J_x^b , associada ao movimento dos buracos, é de mesmo sinal de J_x ($J_x^b = J_x$) e a tensão de Hall muda de sinal para produzir a mesma força magnética.

Assim, quando a corrente é devida a portadores positivos, a tensão de Hall é de sentido oposto em relação a cargas negativas e a constante de Hall assume sinal positivo.

$$\frac{1}{n.e.c} = R_H \quad (\text{equação II.59})$$

onde $|e|$ é o valor absoluto da carga do elétron.

Conhecendo-se, para uma mesma amostra, a constante de Hall e a condutividade (valores obtidos experimentalmente) pode-se calcular a mobilidade dos portadores devido ao efeito Hall através da expressão:

$$\mu_H = R_H \sigma \quad (\text{equação II.60})$$

No estudo que fizemos até o momento do Efeito Hall, não foi considerada a distribuição estatística dos portadores

de carga segundo as suas velocidades. Considerando a influência dos centros de espalhamento, a expressão para a constante de Hall, para uma amostra tipo n, é expressa da seguinte forma:

$$R_H = \frac{r}{e \cdot n} \quad (\text{equação II.61})$$

onde r é um fator de proporcionalidade cujo valor está associado aos mecanismos de espalhamento. A expressão correspondente aos buracos é análoga à equação II.61.

De acordo com as equações II.51 e II.52, para obter a condutividade de um semiconductor é necessário determinar a mobilidade de deriva (μ_d). Por outro lado, é possível, apenas, obter, experimentalmente, a mobilidade de Hall (μ_H). Ao relacionar as equações II.52 (considerando $\mu_n = \mu_d$) II.60 e II.61 tem-se a seguinte expressão:

$$\mu_H = r \mu_d \quad (\text{Equação II.62})$$

que dá a mobilidade de deriva em função da mobilidade de Hall.

Para efeito prático, tem sido assumido em muitos casos que $\mu_H = \mu_d$. Para GaAs tipo n, à 77K, Rode (1975) calculou em 5% a diferença entre μ_d e μ_H e Walukiewicz et al. (1979, 1982) obtiveram diferenças de 10 a 20% entre mobilidades calculadas (μ_d) e mobilidades experimentais (μ_H). Nestes cálculos, foram considerados os mecanismos de espalhamento mais importantes, presentes no GaAs tipo n à 77 K.

A medida do número de portadores determinada por Efeito Hall é, na verdade, um valor líquido do número de portadores majoritários presentes, isto é, a diferença entre N_A e N_D como mostrado nas equações II.63 e II.64.

$$N_D - N_A = n \quad (\text{equação II.63})$$

$$N_A - N_D = p \quad (\text{equação II.64})$$

Conhecendo-se a taxa de compensação, θ , é possível, mediante um sistema de equações formado pelas equações II.50, II.63 e II.64, determinar os valores de N_D e N_A . Walukiewicz et al. (1979, 1982), através de cálculos que consideraram os principais mecanismos de espalhamento presentes no GaAs, tipo n, a 77K, construíram uma tabela que possibilita a obtenção de N_D e

N_A , conhecendo-se apenas n e θ .

A técnica mais usual de obter medidas de Efeito Hall e resistividade em amostras planas sem geometria definida é através do método de van der Pauw (van der Pauw 1958). Esta técnica consiste em fixar na amostra quatro contatos elétricos - dois por onde se aplica a corrente elétrica e outros dois para medir a voltagem de Hall (fig.II.50). Estes contatos devem necessariamente contornar a amostra e ser pequenos em relação ao tamanho dela. Com relação a amostra, exige-se que tenha espessura uniforme e que sua superfície não apresente descontinuidades.

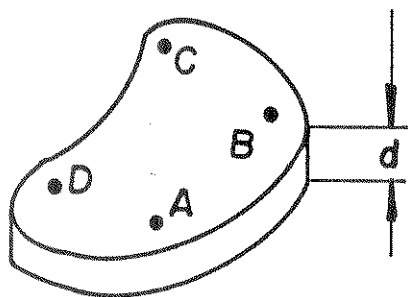


figura II.50 - Distribuição dos contatos numa amostra para medidas de Efeito Hall pelo método van der Pauw

Define-se a resistência $R_{AB,CD}$ como o quociente da diferença de potencial entre os contatos D e C ($V_D - V_C$) pela corrente que passa entre os contatos A e B. Analogamente, definiremos $R_{BC,DA}$ e $R_{AC,DB}$.

Sendo d a espessura da amostra, a resistividade ρ é dada por:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) f \left[\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right] \quad (\text{equação II.65})$$

tal que f satisfaz a relação:

$$f \operatorname{arccosh} \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f} \right) \right] = \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \quad (\text{equação II.66})$$

O valor de f pode ser obtido através da curva mostrada na figura II.51.

Aplicando um campo magnético H , perpendicular à superfície da amostra, aparece a tensão de Hall, que provoca mu-

dança na resistência $R_{AC,BD}$ de magnitude $\Delta R_{AC,BD}$. A constante de Hall é, assim, expressa por:

$$R_H = d \frac{\Delta R_{AC,BD}}{H} \quad (\text{equação II.67})$$

e a mobilidade de Hall pode ser obtida através da expressão:

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{equação II.68})$$

e a densidade de portadores através das expressões II.58, para amostras tipo n, e II.59 para amostras tipo p.

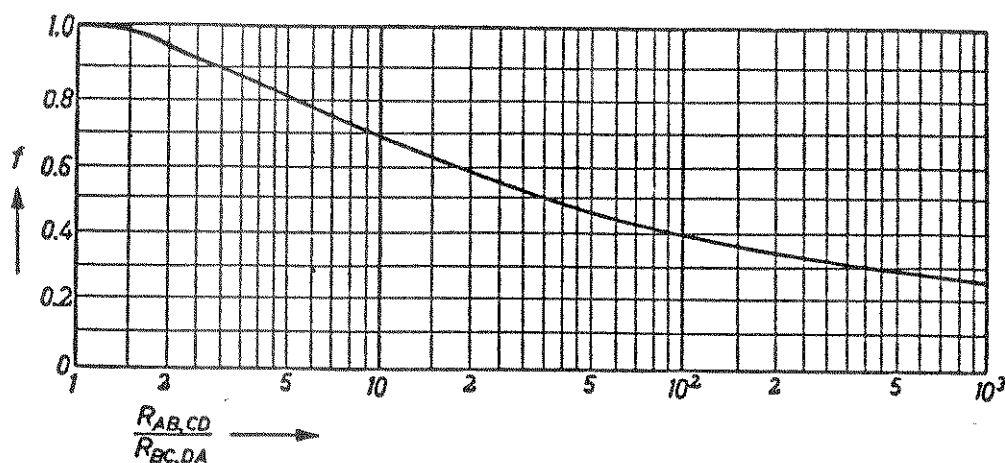


figura II.51 - Função f usada na determinação da resistividade específica da amostra, plotada em função da razão $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ (Van der Pauw 1958).

Existem fatores de correção para os erros relativos, introduzidos pelos contatos, contanto que estes satisfaçam as condições citadas anteriormente.

I.5.3. - CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DOS SEMICONDUTORES

Elementos ou compostos que se encontram num estado excitado podem emitir radiação eletromagnética, ou seja, luminescer. Tal estado de excitação pode ser produzido por diferentes meios. A luminescência originada ao bombardear a amostra com elétrons se chama catodoluminescência ou luminescência catódica. A luminescência pode ser observada, também, ao se excitar a amostra com raios X ou com raios gama, prótons, partículas. Esta é chamada radioluminescência. A excitação provocada pela ação de um campo elétrico chama-se eletroluminescência e se provocada pela ação mecânica sobre a amostra cha-

ma-se triboluminescência. Quando a luminescência provem da excitação química ou biológica temos a quími ou biolumi-
nescência .

Para o estudo das propriedades óticas dos semicondutores faz-se uso da catodoluminescência e fotoluminescência .A fotoluminescência consiste do excesso de energia (em relação ao equilíbrio térmico), emitida na forma de fótons por um material excitado por fótons com energia superior a da banda proibida do material. A radiação externa produz um excesso de pares elétron-buraco que se recombinam, resultando no espectro de emissão característico do material (fig. II.52).

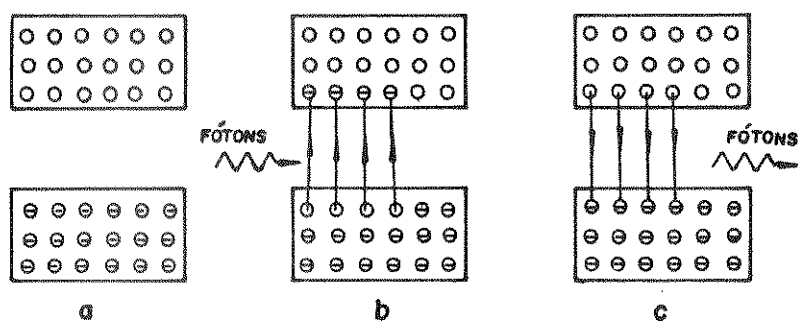


figura II.52 - Diagrama simplificado da fotoluminescência: (a) bandas não excitadas, (b) geração do par elétron/buraco pela incidência de fótons (c) recombinação elétron/buraco com emissão de fótons

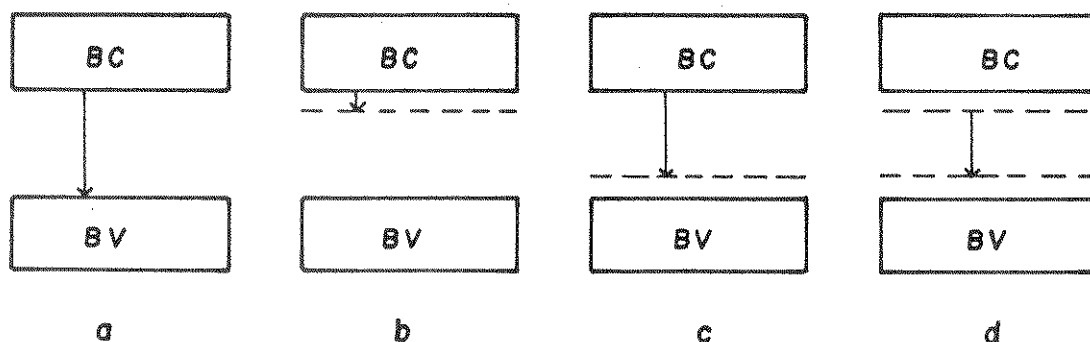


figura II.53 - Recombinações radiativas: (a) banda-banda; (b) banda - doador; (c) banda aceitador; (d) doador-aceitador

As diversas maneiras de elétrons e buracos se recombinarem radiativamente estão esquematizados na fig.II.53. Após os elétrons sofrerem excitação e se transferirem da banda de valência e dos níveis aceitadores para os níveis doadores e banda de condução, tendem a retornar aos estados de mais baixa e-

nergia de onde partiram. Estas transições são assim conhecidas: a) banda-banda; b) banda-doador; c) banda-aceitador; d) aceitador-doador. Outros processos de recombinação radiativa podem surgir tais como as recombinações excitônicas.

Excitons são pares elétron-buraco que se atraem mutuamente, via a interação coulômbica. Os éxcitons podem se associar a defeitos, doadores ionizados e neutros ou permanecer livres. Os níveis de energia dos éxcitons estão bem próximos da banda de condução (fig.II.54).

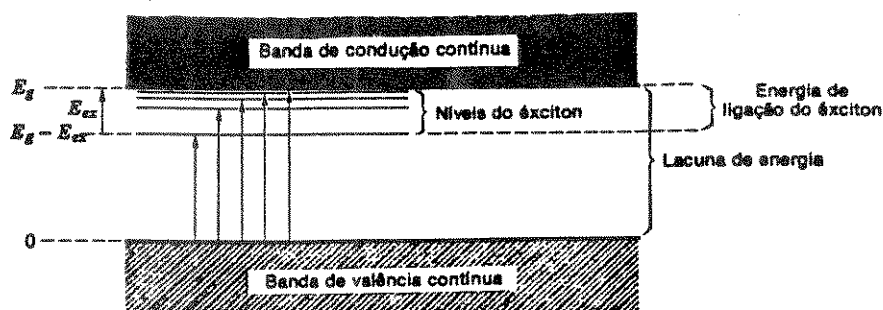


figura II.54 - Níveis de energia de um éxciton, criado num processo direto. As transições óticas da banda de valência são indicadas pelas setas; a seta maior corresponde à largura da banda proibida (E_g). A energia de ligação do éxciton é E_{ex} , tomando-se como referência a energia do elétron e do buraco

O éxciton livre é constituído de um elétron na banda de condução e de um buraco na banda de valência do material e sua energia de dissociação, E_{ex} , é determinada com o modelo do átomo de hidrogênio. Esta energia de dissociação, E_{ex} , é a energia necessária para ionizar o elétron do buraco tornando-os livres para se recombinarem. A recombinação radiativa do éxciton livre tem o pico de emissão na energia $h\nu$, dado pela expressão:

$$h\nu = E_g - E_{ex} \pm p \cdot E_p \quad p = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{equação II.69})$$

onde:

E_g - energia da banda proibida

E_p - energia de fônons (vibrações da rede cristalina) emitida ou absorvida no processo radioativo.

A figura II.55 mostra espectro típico de fotoluminescência de GaAs à temperatura de 2 K. Nela podem ser observadas

as faixas de energia referentes às transições banda aceitador ($8.260-8360 \text{ \AA}$) e às transições excitônicas ($8170-8220 \text{ \AA}$). O pico de mais alta energia na região excitônica é o correspondente ao éxciton livre. Além da baixa temperatura e de baixa potência de excitação, é necessário que as amostras tenham número total de portadores abaixo de $10^{15} / \text{cm}^3$, para amostras tipo n e abaixo de $10^{16} / \text{cm}^3$, para amostras tipo p, a fim de que haja uma boa resolução espectral associada à separação das linhas banda-aceitador neutro ($e-A^0$) e doador neutro-aceitador neutro (D^0-A^0) (Ashen et al. 1975).

É possível a identificação da natureza química das impurezas aceitadoras por fotoluminescência a baixa temperatura usando a Regra de Eagles conforme feito por Roth (1983) e van de

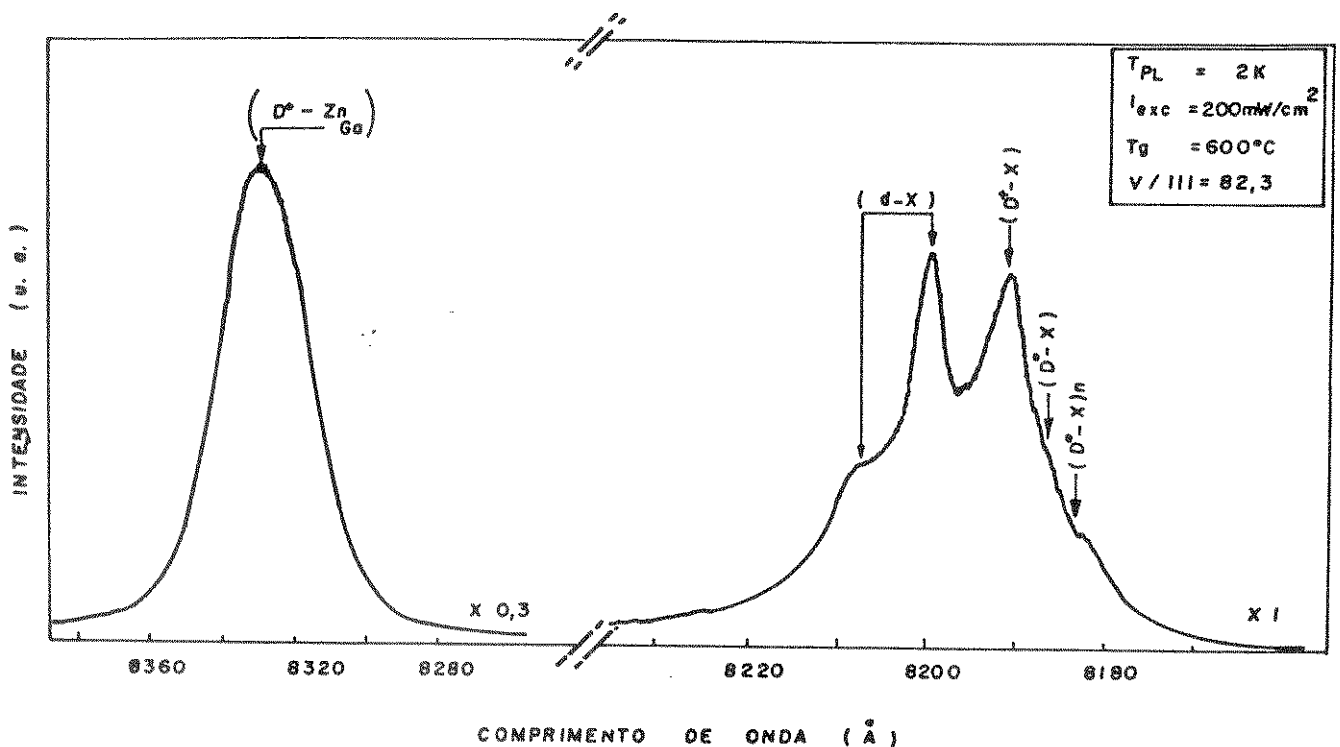


figura II.55 - Espectro de fotoluminescência de uma camada epitaxial de GaAs. A figura mostra a banda relativa à transição doador neutro-aceitador neutro sendo zinco a impureza aceitadora ($D^0\text{-Zn}_{\text{Ga}}$) e transições relativas à exciton ligado a: defeito ($d\text{-X}$), doador ionizado ($D^+\text{-X}$), doador neutro ($D^0\text{-X}$) e doador neutro excitado ($D^0\text{-X}$)_n.

Ven (1986) para o GaAs. A regra de Eagle consiste da seguinte expressão:

$$E_{em} = E_g - E_a + 1/2.k.T_{pl} \quad (\text{equação II.70})$$

onde:

- E_{em} - energia de emissão da transição banda aceitador
 E_g - energia da banda proibida à temperatura de fotoluminescência T_{pl} .
 E_a - energia de ativação da impureza aceitadora.

O valor de E_g é determinado experimentalmente através de medidas de deslocamento das transições BX (exciton ligado a impureza) provocada pela variação da T_{pl} . Tendo-se os valores experimentais E_{em} , E_g , T_{pl} é possível determinar E_a que é característica da natureza química da impureza aceitadora. As impurezas doadoras do GaAs são de difícil identificação por fotoluminescência à baixa temperatura devido à pequena diferença entre as suas respectivas energias de ionização. Eles podem ser identificados apenas quando a concentração total de impureza $N_A + N_D$ é menor que 10^{14} .

Uma técnica que poderia ser uma alternativa à fotoluminescência para a identificação de impurezas em semicondutores é o SIMS (Espectroscopia de Massa de Íons Secundários). No entanto, segundo Stringfellow (1986), esta técnica não tem a necessária sensibilidade para detectar impurezas ambíguas tais como oxigênio e carbono nas pequenas concentrações em que alteram as propriedades de muitos semicondutores. Além de identificar algumas impurezas aceitadoras, a fotoluminescência é uma técnica de caracterização bem adaptada para o estudo de camadas epitaxiais muito finas, normalmente empregadas na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, pois, em sendo usado uma apropriado comprimento de onda de excitação, espessuras de camadas menores que 1 micron são suficientes para a realização das medidas.

A fig.II.56 mostra o esquema da aparelhagem utilizada para medidas de fotoluminescência. Um laser de He-Ne emite um feixe de luz, usado na excitação da amostra. Depois da fonte de luz, é colocada uma lente focalizadora, seguida de um filtro interferencial que seleciona adequadamente o comprimento de onda da excitação, eliminando as emissões espúrias. Entre a amostra e o monocromador é colocada outra lente coletora, seguido de novo filtro, este último para eliminar contribuição da excitação na detecção. O monocromador recebe, assim, apenas o conjunto de emissões luminescentes da amostra, selecionando os seus respecti-



vos comprimentos de onda e direcionando-as para uma fotomultiplicadora que transforma o sinal luminoso em sinal elétrico e amplifica este mesmo sinal a fim de que ele possa ser registrado. Para evitar que a luz ambiente que chega na fotomultiplicadora produza ruídos no registrador, utiliza-se um sistema de seleção de frequência que garante que o sinal elétrico lido seja apenas devido à amostra. Este sistema de seleção de frequência utiliza dois dispositivos que trabalham sincronizados: o "chopper" ou modulador mecânico e o "lock-in". Com o "chopper" modula-se em frequência o feixe de laser incidente numa frequência não múltipla da luz ambiente (60Hz). Ao mesmo tempo esta mesma frequência, fixada pelo "chopper", é transmitida para o "lock-in" que despreza qualquer outra frequência diferente desta proveniente da fotomultiplicadora.

Para serem feitas medidas à baixa temperatura, por exemplo, à 2K, usa-se um criostato de imersão em hélio líquido. A obtenção de hélio superfluido (2K) é feita através de um bombeamento da câmara onde de encontram as amostras. Uma janela de quartzo óptico permite a entrada do feixe de luz incidente e a saída do feixe luminescente (fig.II.57).

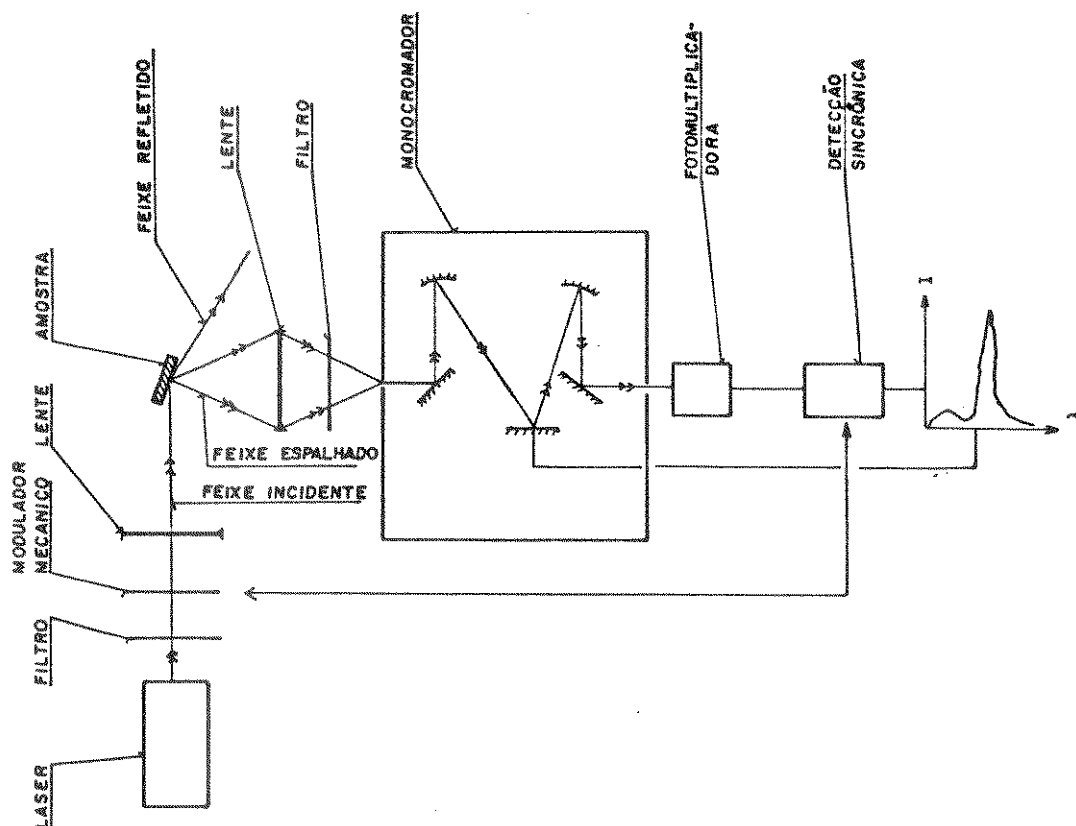


figura II.56 - Esquema dos equipamentos usados para medidas de fotoluminescência

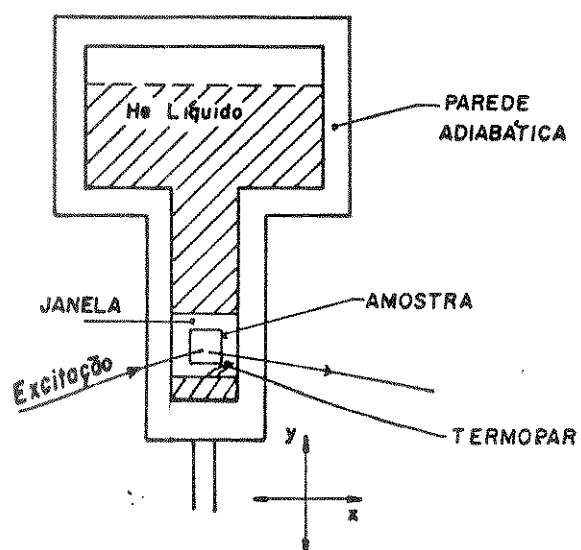


figura II.57 - Criostato para medidas de fotoluminescência a baixa temperatura

II.5.4.- CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E DO PERFIL DE ESPESSURA DA CAMADA EPITAXIAL

Duas técnicas - a microscopia ótica de interferência Normansky e a microscopia eletrônica de varredura (SEM) - tem sido largamente utilizadas para a caracterização morfológica e do perfil de espessura da camada epitaxial.

O esquema do microscópio de interferência Normansky está mostrado na figura II.58 (Komatsu 1975). Um feixe de luz polarizada passa por um prisma de polarização (prisma Normansky) que desempenha duas funções: a) divide o feixe de luz polarizada em dois outros feixes de luz polarizada (feixe ordinário e extraordinário), b) cria uma defasagem no caminho ótico (ou na fase) desses dois feixes. Estes feixes, após serem refletidos pela superfície, criam uma distribuição de fase. No analisador os feixes polarizados e fora de fase interferirão gerando uma figura colorida correspondente à superfície sob análise.

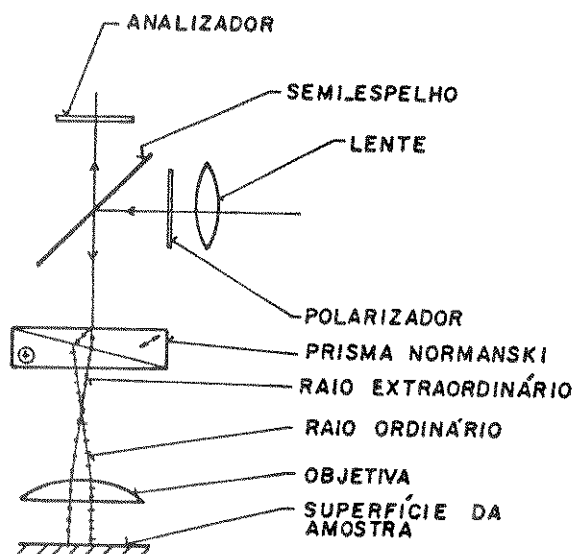


figura II.58 - Microscópio de interferência Normansky (Komatsu 1975)

No SEM (Laudise 1975, Adamson 1976), um feixe de elétrons é submetido a um sistema de deflexão eletrostática que varre a superfície da amostra sob análise. Os elétrons secundários emitidos são detectados por um cintilador que transforma o sinal elétrico em luminoso. Uma fotomultiplicadora amplifica o sinal luminoso e o transforma em sinal elétrico que faz a varredura de um tubo de raios catódicos de maneira sincronizado à

varredura da amostra pelo feixe de elétrons primários. Cada ponto no tubo de raios catódicos corresponde a um ponto da superfície da amostra, e o contraste da imagem de cada ponto varia de acordo com a quantidade de elétrons produzido no ponto correspondente da superfície. As imagens do SEM têm uma larga faixa de contraste, isto é, pequenos detalhes podem ser bem vistos. As imagens tem também grande profundidade de foco, isto é, pontos alto e baixos da superfície são vistos com nitidez.

II.5.5. - CARACTERIZAÇÃO DA REDE CRISTALINA

A difração de raios X é uma técnica para o estudo das características cristalinas de um material. Um feixe de raios X, com comprimento de onda bem definido, incide sobre o cristal sob análise. O ângulo formado entre o feixe incidente e a superfície da amostra é variado, conforme mostrado na figura II.59. Quando a condição de Bragg é atingida, os planos cristalográficos "refletem" o feixe incidente. A intensidade deste feixe será medida por um detector de raios X. Através de um registrador, obtém-se um espectro da intensidade do feixe detectado que é proporcional ao número de átomos do plano cristalográfico. Esse espectro é uma espécie de "impressão digital" da rede cristalina de um determinado material.

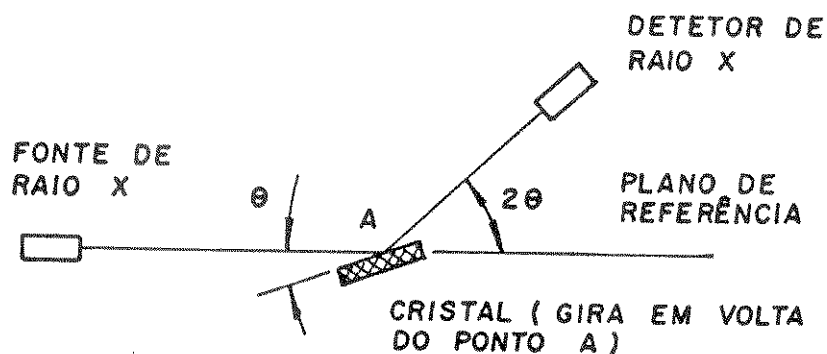


figura II.59 - Esquema dos equipamentos usados na obtenção de difratogramas de raios X

II.5.6 - ANÁLISE QUÍMICA DA SUPERFÍCIE

O WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) é uma técnica usada para identificar e medir a quantidade de elementos químicos numa superfície sólida.

A geração de raios X, quando uma amostra é submetida a ação de elétrons de alta energia, e a sua detecção formam a base para a compreensão do WDS. Usualmente, esta análise é realizada num microscópio eletrônico de varredura. O sistema WDS (fig.II.60) separa os raios X por comprimento de onda, antes que eles atinjam o detector, utilizando a difração através de um cristal. A cada comprimento de onda corresponde um elemento químico particular. Os raios X são selecionados e direcionados para o detector pelo preciso posicionamento do cristal e detector com relação a amostra. A intensidade de radiação detectada para um comprimento de onda particular fornece a quantidade correspondente do elemento na amostra. A resolução espectral e o limite de detecção dependem de muitos fatores entre os quais estão os números atômicos das impurezas. Maiores detalhes sobre a técnica pode ser obtida no texto de Kazmerski (1986)

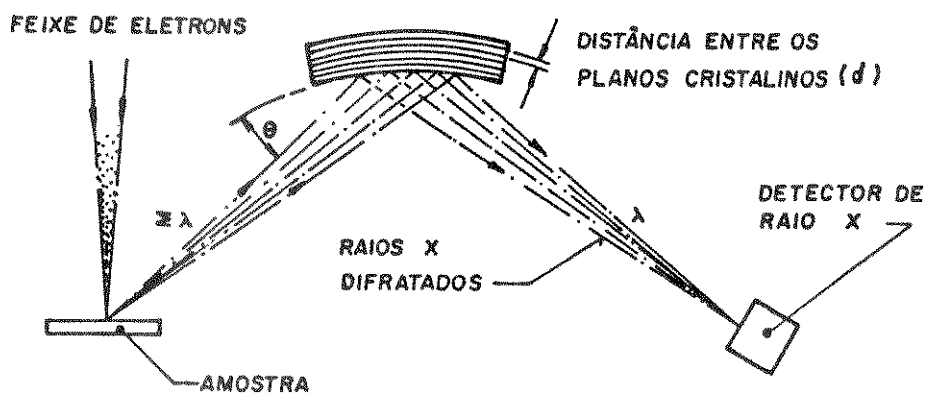


figura II.60 - Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS). Raios X, gerados pela ação de um feixe eletrônico de alta energia sobre a amostra, têm uma larga faixa de comprimentos de onda, $\Sigma \lambda$. Apenas um comprimento de onda, correspondente ao ângulo θ é difratado seletivamente no cristal de difração e atinge o detector. A distância entre os planos do cristal é dada por d



TELEBRÁS

CPqD

CAPÍTULO III

- PARTE EXPERIMENTAL -



III.1 - CONSTRUÇÃO DO SISTEMA MOVPE

O sistema MOVPE, utilizado no trabalho descrito nesta tese, foi construído no CPqD/Telebrás. Participamos da construção, operação e otimização do sistema. Basicamente, o sistema destina-se ao crescimento e dopagem de camadas epitaxiais de ligas binárias, ternárias e quaternárias de elementos dos grupos IIIA e VA da tabela periódica. As camadas crescidas tem por objetivo final a fabricação de dispositivos optoeletrônicos para comunicações ópticas

Além de crescer camadas epitaxiais de GaAs, o sistema MOVPE que utilizamos possui recursos para:

- a) Crescer outra ligas semicondutoras III-V. Para tanto ele dispõe de dois reatores (fig.III.1): um para crescimento de GaAs e $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ e outro para crescimento de InP, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ e $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Py}$. Os reagentes necessários ao crescimento dessas ligas são, essencialmente, organometálicos do grupo IIIA (trimetilgálio, trimetilalumínio, trimetilíndio) e hidretos do grupo VA (arsina e fosfina).
- b) dopar essas ligas com dopantes tipo p (dietilzinco) ou dopantes tipo n (SiH_4 , H_2Se).
- c) polir in situ os substratos de GaAs ou InP utilizando fluxos de AsCl_3 e PCl_3 respectivamente.
- d) usar hidrogênio e/ou nitrogênio como gás vetor.
- e) limpar o reator sem removê-lo do sistema, passando apenas um fluxo de HCl gasoso dentro dele com o suscepter à temperatura de 900°C .

A figura III.2 mostra o esquema do equipamento necessário ao crescimento do GaAs. A diferença fundamental desse "subsistema" com o sistema completo é que este último possui maior número de linhas, necessárias ao transporte dos compostos relacionados acima. Desta forma o funcionamento de todo o sistema pode ser, em linhas gerais, representado pelo funcionamento do "subsistema de crescimento do GaAs" (fig.III.2).

O sistema MOVPE, foi construído em duas etapas - a) a etapa de projeto e b) a etapa de montagem - mostradas a seguir:

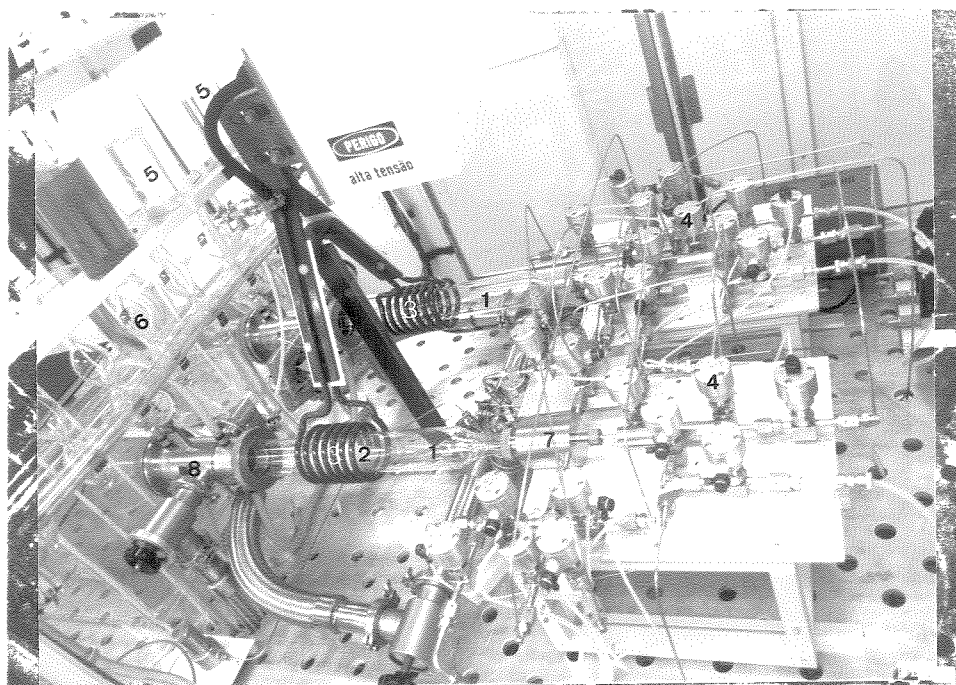


figura III.1 - Esta foto mostra os reatores de quartzo (1), o susceptor aquecido (2), as espiras de RF (3), o conjunto de válvulas sanfona pneumática (4), os tubos lavadores de gases contendo ácido nítrico e água (5), os borbulhadores auxiliares (6); a câmara de entrada de gases (7), a câmara de saída de gases (8).

III.1.1 - PROJETO DO SISTEMA MOVPE

Esta etapa envolveu duas fases: a) a definição das características gerais de funcionamento do sistema e b) as especificações técnicas dos materiais e equipamentos necessários a sua construção.

III.1.1.1 - Características Gerais do Sistema MOVPE

O bom funcionamento do sistema MOVPE envolve a eficiência do sistema de segurança dos operadores e a obtenção reprodutiva de camadas epitaxiais puras, de espessura uniforme e com interface abrupta. Para que isto seja obtido é necessário,

- 1 - removedor de oxigênio
- 2 - removedor de água
- 3 - removedor de poeira
- 4 - purificador de hidrogênio
- 5 - trap para remoção de água
- 6 - higrômetro
- 7 - banho térmico para o TMG
- 8 - borbulhador auxiliar para estabilização do fluxo de TMG
- 9 - câmara de entrada de gases
- 10 - filtro de zeólita
- 11 - borbulhador auxiliar para estabilização do fluxo de arsina.
- 12 - reator de quartzo
- 13 - canisa de quartzo
- 14 - espira de RF
- 15 - rampa de quartzo
- 16 - suporte de quartzo
- 17 - susceptor
- 18 - câmara de saída de gases
- 19 - tubo de saída de gases
- 20 - removedor de pó de arsênio (lá de vidro)
- 21 - óleo (baixa pressão de vapor)
- 22 - ácido nítrico
- 23 - água
- 24 - caixa de luvas
- 25 - termopar
- 26 - antecâmara
- 27 - termômetro
- 28 - controle do gerador de RF

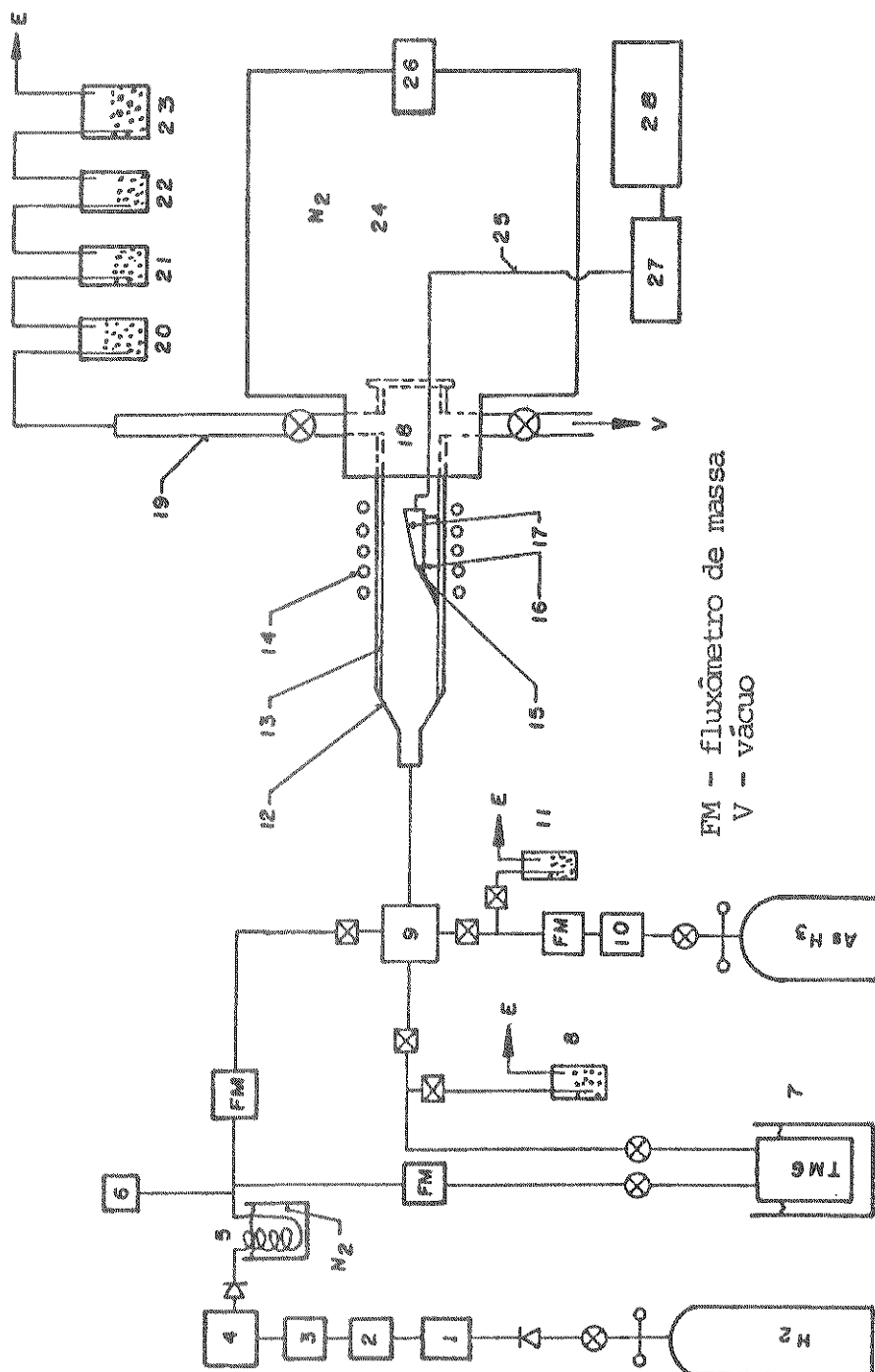


figura III.2 - Esquema do subsistema de crescimento de GaAs pela técnica MOVPE (CPqD-Telebrás)

didos na construção do nosso sistema MOVPE da seguinte forma:

a) Segurança dos operadores: Procurou-se minimizar os riscos decorrentes da toxidez da arsina e da explosão do hidrogênio em presença de oxigênio e de faísca elétrica.

Para prevenir que um eventual vazamento de arsina intoxique os operadores, todo o sistema foi construído dentro de uma capela fechada, com exaustão suficientemente alta para renovar 5 vezes o seu volume de ar no intervalo de um minuto (fig.III.3). Sensores de gases, instalados dentro e fora da capela, alertam os operadores do sistema para tomar medidas de segurança, ensaiadas em prévio treinamento, caso haja vazamento de hidrogênio, arsina ou outro gás que apresente perigo.

Para evitar que uma grande quantidade de arsina seja jogada na atmosfera, os gases expelidos pelo sistema são borbulhados em tubos lavadores de gases contendo HNO_3 e H_2O (fig.III.2) antes de serem lançados fora do sistema. Este procedimento está ainda em observação, de modo que não existe, até o momento, qualquer resultado que comprove a sua eficiência.

Para evitar explosões com H_2 , isolou-se todo o comando elétrico do painel de controle (fig.III.4) dentro de um compartimento fechado e vedado e utilizou-se válvulas pneumáticas para controlar a admissão desse gás no reator. Uma válvula manual fora da capela permite cortar a alimentação de H_2 no momento em que for verificado qualquer problema.

b) Limpeza do sistema

Os cuidados com a limpeza do sistema visam, essencialmente, manter o reator livre de contaminação. O dispositivo de limpeza do reator envolve a limpeza ao nível do próprio reator, antes e depois do reator e tem as seguintes características:

b1) limpeza no reator: É fundamental evitar a contaminação das camadas epitaxiais com impurezas provenientes das paredes do reator ou do susceptor. Para tanto, os reatores são de quartzo e o susceptor de grafite - materiais considerados os mais inertes nas condições de crescimento. Um segundo recurso para manter a limpeza do ambiente da reação é trocar uma camisa interna, tam-

bém de quartzo, a cada crescimento. Isto evita que os depósitos de crescimento venham a contaminar os substratos de crescimentos posteriores.

b2) Limpeza antes do reator: A região do sistema designada "antes do reator" compreende o conjunto de tubos, válvulas, conexões e filtros localizados entre as fontes de gases e a câmara de entrada de gases (fig.III.1). Todas as peças metálicas (tubos, válvulas e conexões) são de aço inoxidável 316L - material recomendado para sistemas que não admitem contaminação proveniente de corrosão e largamente utilizado em equipamentos das indústrias de microeletrônica (Kunar et al.1987, Jensen 1987).

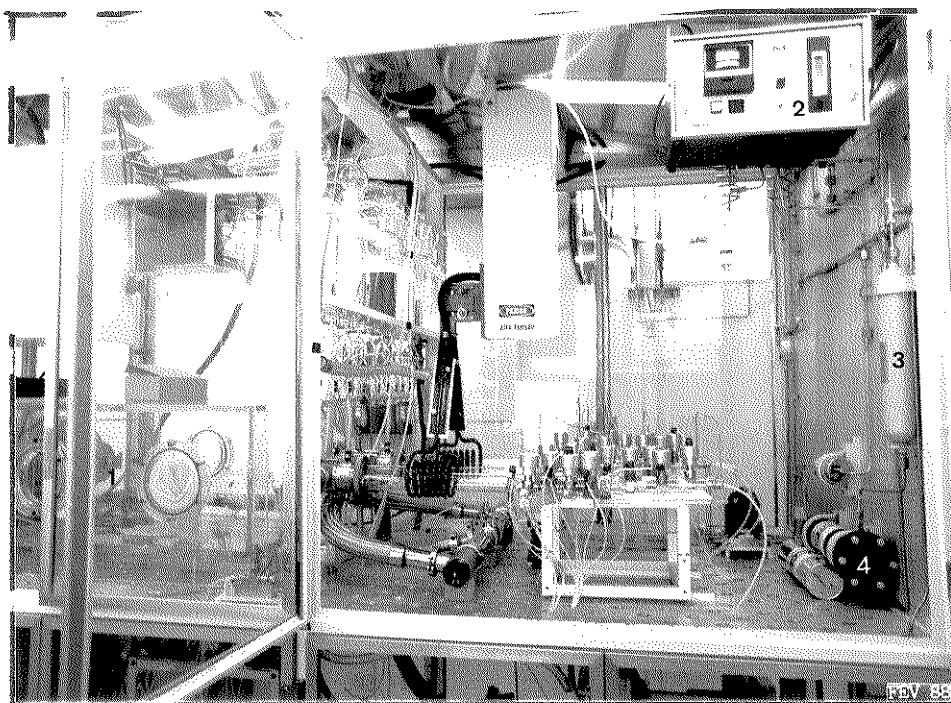


figura III.3 - A foto mostra, em primeiro plano, a estrutura e as portas da capela. Mais ao fundo, estão: caixa de luvas (1), purificador de H_2 (2), removedor de O_2 (3), removedor de água (4), filtro de poeira (5).

O H_2 , encomendado com especificações de alta pureza, é, por cautela, repurificado com cela de paládio instalada no sistema. Para garantir a integridade da cela de paládio, o H_2 passa, antes de atingi-la, por um removedor de O_2 , seguido por um removedor de H_2O e um filtro de poeira (fig.III.3). Um trapping

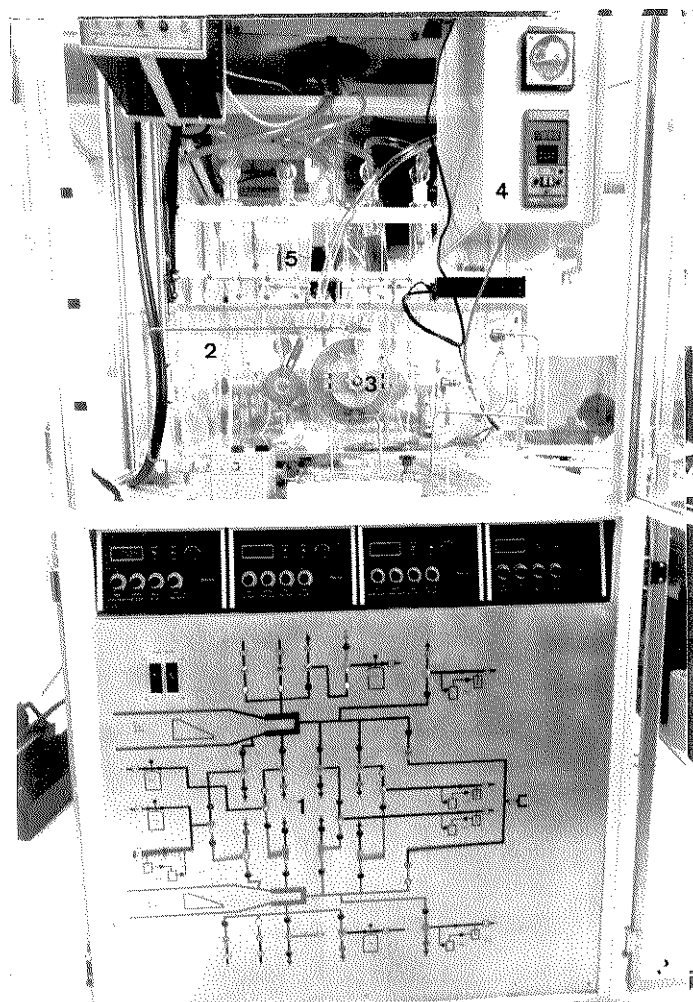


figura III.4 - No primeiro plano vê-se o painel de controle (1), a caixa de luvas (2) com a sua antecâmara (3) e o controle do gerador de RF (4). No plano mais ao fundo, vê-se os tubos lavadores de gás (5) onde são borbulhados os gases succionados do reator.

com nitrogênio líquido, seguido por um sensor de umidade, é colocado após a cela de paládio para evitar e monitorar, respectivamente, a umidade após o purificador de H_2 . A linha da arsina possui apenas um filtro de zeólita para reter umidade proveniente do seu próprio cilindro. Quanto ao TMG, não é disponível qualquer dispositivo de purificação em linha.

O sistema foi planejado para possuir uma alimentação ininterrupta de H_2 a fim de purgar H_2O , O_2 ou qualquer outro tipo de contaminação, sólida, líquida ou gasosa que entre no sistema. Alternativamente ao fluxo permanente de H_2 , pode-se utilizar a bomba de vácuo, situada após o reator, em conjunto com o aquecimento das linhas com fitas térmicas, para remover contaminações do reator e das linhas conectadas na câmara de entrada

de gases.

b3) Limpeza depois do reator: A região do sistema designada "depois do reator" é aquela que inicia na câmara de saída de gases e se estende a pontos do sistema que entram em contacto com a atmosfera, permanentemente (exaustão da capela) ou parcialmente (antecâmara da câmara de luvas e bomba de vácuo). Esta é a região que maior contaminação pode introduzir no reator

O fluxo permanente de hidrogênio minimiza a entrada de contaminantes. Quando este fluxo precisa ser cortado ou minimizado para a introdução do substrato, o conjunto caixa de luvas/antecâmara garante o contato do reator com um ambiente de gás inerte. Neste sistema foi utilizado N_2 como gás inerte.

c) Tempo de resposta das válvulas: As válvulas, acionadas por sistema elétrico, apresentam resposta rápida. Estas válvulas não podem, no entanto, ser usadas para controle de fluxo de H_2 devido ao risco de explosão. Neste caso, faz-se o acoplamento da válvula elétrica com válvula pneumática. A válvula elétrica regula a entrada de um gás não inflamável na cabeça da válvula pneumática que, por sua vez, faz a admissão de H_2 no sistema. O conjunto válvula elétrica/válvula pneumática oferece, também, rápido tempo de resposta.

III.1.1.2. Especificação Técnica dos Materiais e Equipamentos do MOVPE.

Esta etapa do projeto consistiu, essencialmente, na especificação técnica dos materiais e equipamentos que melhor se adequam às condições de segurança, limpeza e tempo de resposta do sistema. Abaixo, relacionamos as principais características dos materiais e equipamentos que utilizamos na construção do nosso sistema MOVPE e as especificações técnicas dos fabricantes.

a) Materiais

Aço 316L (TubesSales) - A presença de molibdênio neste tipo de aço torna-o altamente resistente à corrosão alveolar, altas temperaturas e a cloretos em baixas concentrações. Devido ao menor conteúdo de carbono, é mais resistente à cor-



rosão intergranular após soldagem ou alvo de tensões. Este aço é geralmente utilizado quando se deseja que a precipitação de carbeto seja evitada.

Monel 400 (Weber) - Utilizado nas linhas de HCl , PCl_3 e AsCl_3 . É uma liga níquel/cobre, com boa resistência em meios redutores, água salgada, base forte e soluções de ácido fluorídrico.

Grafite (Carbone Lorraine) - O grafite do susceptor foi especificado como "Pureza Total". A quantidade máxima de impurezas é 10ppm (0,001%) compreendendo, majoritariamente, os seguintes elementos: boro (0,5ppm), enxofre (1 a 2ppm), magnésio, vanádio e silício (quantidades não especificadas).

Embora considerado como um dos materiais mais inativos à temperatura ambiente, o grafite pode se tornar ativo quimicamente quando se encontra a alta temperatura ou quando é impuro ou poroso. O grafite adsorve O_2 à temperatura ambiente mas a oxidação do carbono na presença do ar só ocorre acima de 450°C .

Quartzo (Heraeus) - O quartzo do reator tem a especificação "Heralux" que, segundo o fabricante, é um material da mais alta qualidade sendo usado, inclusive, na fabricação de fibra ótica. É um quartzo livre de bolhas e estrias.

Viton (Orion, Parker) - É um elastômero largamente utilizado na vedação de pistões, hastes, válvulas e juntas estáticas na forma de anéis O-ring. O viton comporta-se em serviço como se fosse um fluido de viscosidade extremamente alta e transmite, por si próprio, a pressão de trabalho aos pontos onde tem contacto com o cilindro e o canal de alojamento. Os O-rings de viton são utilizados para conectar o reator às câmaras de entrada e saída dos gases, tendo em vista sua resistência a altas temperaturas de trabalho (acima de 200°C).

b) APARELHOS

Purificador de hidrogênio - (Matheson 8374) - Tem capacidade para purificar até 24 litros/min. Este equipamento consiste, basicamente, de uma cela de paládio, que ao ser aquecida à 400°C , funciona como um filtro para as impurezas contidas no hidrogênio (fig.III.5).

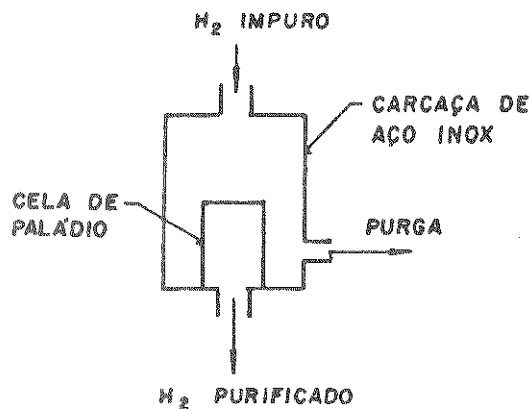


figura III.5 - Esquema do funcionamento de uma cela de paládio

A cela de paládio precisa estar protegida contra altas concentrações de O_2 (acima de 1000 ppm) que, na presença de hidrogênio, produz vapor de água e calor. O calor eleva a temperatura da cela, danificando-a. Por este motivo um removedor de O_2 seguido por um removedor de H_2O foram instalados no ramo da linha de H_2 que alimenta o purificador. A água não contamina a cela mas diminui a sua eficiência, quando presente em altas concentrações.

Compostos de enxofre, mercúrio, chumbo, zinco e sais de ferro envenenam a cela de paládio e, desta forma, devem ser inteiramente eliminados da fonte de gás. Óleos, solventes, graxa, compostos de fixação de tubos e lubrificantes, embora não envenenem a cela, reduzem sua capacidade de purificação pela formação de depósitos na sua superfície. Neste caso existe a possibilidade de recuperação.

Higrômetro (Shaw SH4) - O sensor de umidade age como um capacitor variável. Ele consiste de um fio de alumínio, de alta pureza, coberto com uma fina camada de dielétrico higroscópico, seguida por um filme de ouro poroso (fig.III.6). O filme de ouro e o núcleo de alumínio formam as placas do capacitor. O valor da capacitância e a mudança da capacitância, dentro da faixa de medida do sensor, são suficientemente grandes para permitir o seu funcionamento a frequências de 50 ou 60Hz, com um longo cabo (acima de 1000 metros), sem qualquer risco de interferência ou "pick up" de cabos externos ou outras fontes.

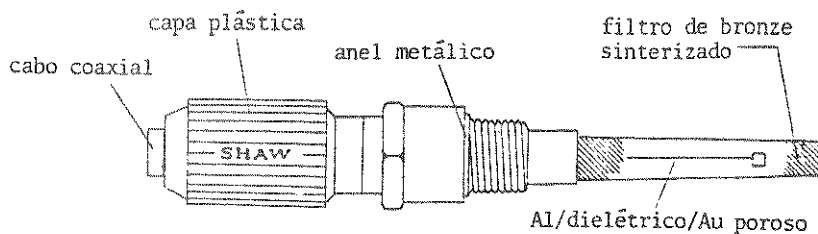


figura III.6 - Sensor de umidade

O vapor d'água, após penetrar nos poros do dielétrico, se condensa devido ao efeito capilar, causando uma mudança significativa no valor dielétrico do sensor, que é medida por um analisador. A alta constante dielétrica da água (80) em relação a de muitos outros possíveis contaminantes do gás sob análise, garante que esta significativa mudança no valor dielétrico do sensor seja realmente devido à presença de água.

Existe um equilíbrio dinâmico entre o vapor de água fora do sensor e a água condensada dentro dos poros do dielétrico. Em geral, o tempo de resposta deste sensor às variações de umidade dentro do sistema é o mesmo tempo necessário ao restabelecimento do equilíbrio após uma perturbação.

O tempo de resposta do sensor seco para o molhado é de aproximadamente 30 segundos. Este tempo pode, no entanto, variar muito dependendo das condições de trabalho tais como: temperatura do sensor e do gás, pressão e fluxo de gás. Os sensores foram projetados para trabalhar a temperatura ambiente e pressão de 1 atmosfera.

Fluxômetro de Massa (Tylan FC 260) - O controle do fluxo de gás que passa por um fluxômetro de massa é feito por um tubo sensor (fig.III.7) que funciona do seguinte modo:

Duas resistências aquecem as paredes do tubo sensor por dentro do qual passa o gás. A dissipação térmica do calor, contido neste tubo, depende do fluxo de gás. Um circuito ponte de Wheaststone mede a temperatura diferencial e fornece um sinal linear de 0 a 5 Vdc., proporcional ao fluxo de gás. Este sinal é comparado com um comando de voltagem de um potenciômetro ou fonte de voltagem. Esta comparação gera um sinal erro que altera a abertura da válvula até que ela permita passar o fluxo de gás ajustado. Um circuito "feedback" proporciona compensação

dinâmica para estabilidade ótima e resposta.

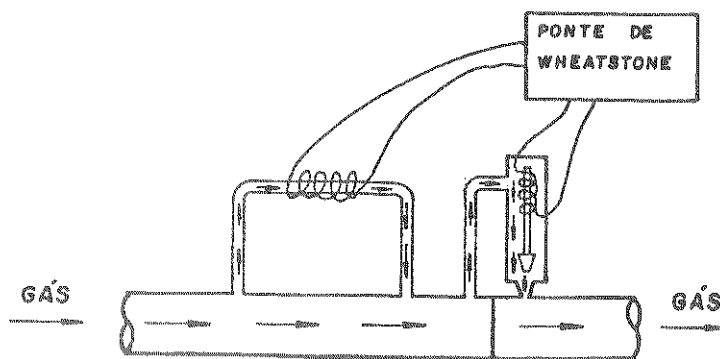


figura III.7 - Esquema de funcionamento de um fluxômetro de massa

Os tubos do fluxômetro são de aço inoxidável e não existe contato do H_2 com o circuito elétrico evitando, assim, risco de explosão. O tempo de resposta do fluxômetro, em relação ao valor ajustado no controlador, é de 5 segundos.

Eletroválvula (Burket) - A eletroválvula (fig.III.8a) consiste de uma válvula solenóide que ao ser "energizada" retira um pino que bloqueia a passagem de um gás não inflamável (N_2 ou ar comprimido) que passa por dentro de um tubo.

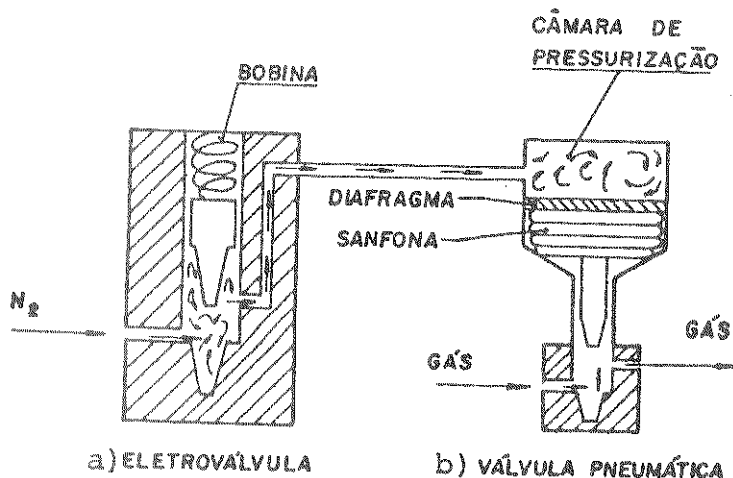


figura III.8 - Conjunto eletroválvula / válvula de sanfona pneumática

Válvula de Sanfona Pneumática (Nupro) - Estas válvulas



funcionam em conjunto com as eletroválvulas. O N_2 ou gás comprimido, liberado ao se "energizar" as eletroválvulas, pressuriza a cabeça das válvulas de sanfona pneumática, abrindo-a ou fechando-a, dependendo da sua construção (fig.III.8b). Estas válvulas são chamadas "normalmente fechadas" ou "normalmente abertas" se permanecem fechadas ou abertas, respectivamente, quando despressurizadas. Elas constituem um importante dispositivo de segurança pois funcionam como uma interface entre a válvula elétrica e o hidrogênio, que não podem entrar em contato sob o risco de explosão.

O conjunto eletroválvula/válvula pneumática é também bastante eficiente em termos de tempo de resposta aos comandos que o operador do sistema executa no painel de controle. Este fator é importante no crescimento de camadas epitaxiais finas (menores que 100 Å) e na obtenção de interfaces abruptas.

Gerador de Rádio Frequência (Ipecheston) - O gerador de rádio frequência produz uma corrente elétrica de alta frequência que, ao circular através da bobina de trabalho, desenvolve um intenso campo eletromagnético. Este campo eletromagnético gera uma corrente elétrica que circula no susceptor de grafite (condutor de eletricidade). Esta corrente elétrica e a resistência que o material oferece à sua passagem aquecem o susceptor

A potência do gerador de RF, o dimensionamento adequado da bobina de trabalho, a resistividade elétrica, massa e geometria do material a ser aquecido e o tempo de aplicação da energia são fatores importantes para determinar a extensão e profundidade do aquecimento na massa do material, bem como a temperatura que este pode atingir.

Removedor de O_2 (Johnson Matthey OR-50) - Funciona baseado na reação catalítica entre oxigênio e hidrogênio para formação de vapor de água. O vapor de água, formado na superfície do catalizador, é retirado para fora do removedor pelo próprio fluxo de hidrogênio desoxigenado.

O aumento de temperatura resultante da reação é aproximadamente $1^\circ C$ para 0,1% de oxigênio removido de gases tais como, hidrogênio e nitrogênio. Para manter os níveis de segurança abaixo do limite explosivo, estes removedores não podem

ser usados em misturas onde o nível de oxigênio ultrapassa 1%. O catalisador pode ser envenenado pelos seguintes compostos: compostos de enxofre e fósforo, haletos, mercúrio, chumbo, ferro e outros metais, carbono livre, óleo e graxa. Estes elementos tem efeito acumulativo de modo que o catalizador tende a torna-se mais envenenado à medida que os gases contaminados passam pelo removedor. O catalisador, uma vez envenenado, não pode ser regenerado e precisa ser trocado.

Monóxido de carbono inibe a reação oxigênio/hidrogênio. No entanto, isto pode ser contornado aumentando a temperatura do fluxo gasoso. O catalisador não funciona caso esteja molhado. Neste sentido, cuidado precisa ser tomado para prevenir a condensação de vapor de água por resfriamento. A formação de água líquida evita a reação na superfície mas não torna o catalizador permanentemente inativo.

Detector de Arsina e Fosfina (MDA Scientific 7100) - O princípio de funcionamento é o seguinte: um feixe de luz atravessa uma fita de papel impregnada com brometo de mercúrio e atinge uma fotocélula. Esta fita, ao entrar em contato com a arsina succionada do sistema para dentro do detector, escurece pela formação de mercúrio elementar e interrompe a passagem da luz. A fotocélula, sem a incidência da luz, dispara um alarme sonoro e registra a quantidade de arsina presente na mistura gasosa succionada.

Removedor de H₂O (Matheson) - Consiste basicamente de um tubo empacotado com zeólita. As zeólitas são aluminosilicatos com estrutura e tamanho de poros bem definidos. As moléculas de água entram nos poros das zeólitas e ficam retidas. Pela capacidade de reter moléculas maiores e deixar passar menores são chamados de peneiras moleculares.

III.1.2 - MONTAGEM DO SISTEMA MOVPE

A montagem do sistema foi rigorosa no sentido de evitar a introdução de impurezas e garantir a estabilidade da canalização contra a corrosão. Assim, utilizou-se solda de argônio para soldar as peças de aço. Esta solda apenas funde as partes dispensando materiais auxiliares que poderiam contaminar o sistema

ou formar focos de corrosão. O fluxo de argônio que passa por dentro da peça evita a formação de óxidos nas paredes internas.

As peças, após soldadas, foram submetidas a testes de fuga com hélio. Quando detectada alguma fuga, foram soldadas novamente até que, em posterior teste, nenhuma fuga fosse detectada. A seguir, elas foram desengraxadas com álcool etílico, tricloroetileno e acetona e passivadas com um banho ácido à base de HNO_3 e HF na razão 1: 3 durante quinze minutos. Após este tempo elas foram abundantemente enxaguadas com água deionizada ($18\text{M}\Omega\text{cm}$), secas com jatos de nitrogênio e aquecidas em estufa. A mistura HNO_3 e HF , agindo sobre o aço, formam uma camada de óxido de cromo (CrO_3) que é inerte à corrosão (Adams 1983).

III.2 - CRESCIMENTO DAS CAMADAS EPITAXIAIS DE GaAs

III.2.1. - REAGENTES E SOLVENTES DE LIMPEZA

Todos os crescimentos epitaxiais de GaAs foram feitos usando produtos com as seguintes especificações:

Substratos de GaAs

fornecedor : Laser Diode
orientação: $100 \pm 0,5^\circ$
dopagem: Cr (semi-isolante)
resistividade: $10^7 \Omega \text{cm}$
número de deslocações (EPD): $10.000/\text{cm}^2$
unidade : "bolachas" de 7 cm^2 de área e $600 \mu\text{m}$ de espessura

Trimetilgálio (TMG)

Fabricante: Alfa Ventron
Impurezas máximas: Si-2%
Zn-2%
Unidade: cilindro contendo 150g do produto. Estes cilindros são de aço inox e revestidos internamente com teflon. Possuem conexões VCR.

Arsina

Fabricante: Matheson
Concentração: 20% em hidrogênio
Impurezas máximas: não conhecidas
Unidade: A mistura é pressurizada em cilindros de ferro de volume 18 dm^3 com pressão de 900-1000psi.

Hidrogênio

Produzido na Unicamp
Impurezas máximas - não conhecidas
Unidade - Pressurizado em cilindros de 6 m^3 com pressão de 140 Kg/cm^2 .

Solventes para limpeza do substrato
Tricloroetileno, acetona:

Fabricante: Grupo Química
Pureza: Grau Mos

Etch de Polimento/Limpeza
H₂SO₄, H₂O₂

Fabricante: Merck
Pureza: Grau Eletrônico

Água

Produção interna do CPqD - Telebrás
Pureza: 18 megohms.cm

II.2.2. - PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

As "bolachas" de GaAs foram, inicialmente, submetidas a um polimento químico/mecânico com uma solução de bromo (2%) em metanol e, a seguir, clivadas em pedaços com área variando de 1,5 a 2 cm² sendo que cada um desses pedaços foi usado como substrato.

Cada substrato foi preparado da seguinte forma:

a) Limpeza química/mecânica Esfregou-se a superfície com hastes contendo ponta de algodão ("cotonete"), intumescidas com tricloroetileno.

b) Limpeza orgânica - Introduziu-se o substrato através de um suporte de quartzo, na forma de cestinha, dentro de um bequer contendo tricloroetileno aquecido (fig.III.9). Após 10 minutos de fervura, o conjunto foi transferido para um novo banho de tricloroetileno aquecido por mais 10 minutos. Retirou-se o conjunto do banho e removeu-se o tricloroetileno com jatos de acetona de uma pisceta. Repetiu-se a limpeza a quente usando acetona.

c) Remoção da acetona - Após a limpeza orgânica, lavou-se, fartamente, o conjunto substrato/suporte com água deionizada deixando-o, em seguida, em repouso dentro de um bequer

sob fluxo contínuo de água deionizada.

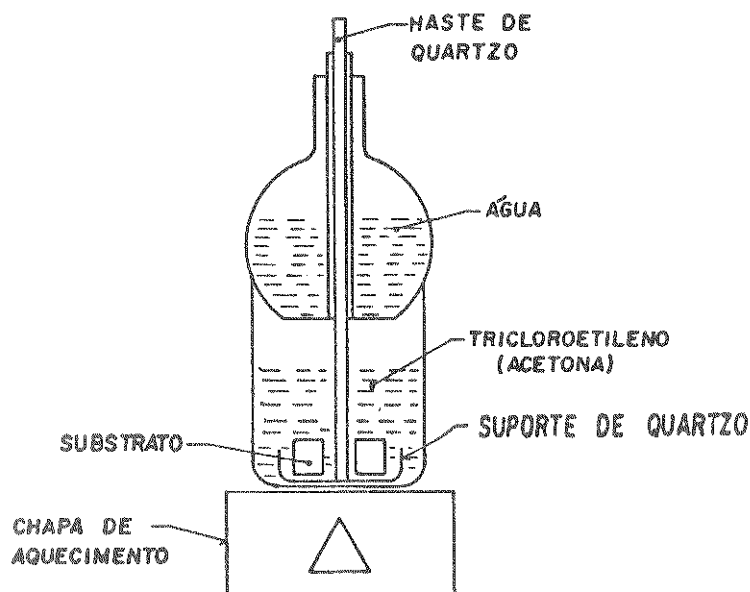


figura III.9 - Esquema do conjunto utilizado para limpeza orgânica do substrato

d) Remoção da camada superficial de óxido - Durante o tempo de repouso, preparou-se uma mistura de H_2SO_4 : H_2O : H_2O_2 na proporção 6: 1: 1, conhecida como A-Etch, para remoção de óxidos superficiais. Colocou-se o substrato em A-etch por 2 minutos sob lenta agitação. A seguir, descartou-se o "etch" e introduziu-se água deionizada corrente dentro do bequer por 5 minutos.

e) Secagem do substrato - Procurou-se, na medida do possível, retirar o substrato, lentamente, de dentro da água com uma pinça, de forma a permitir o completo escoamento da água e, conseqüentemente, a obtenção de uma superfície seca. Quando isto não era possível, removia-se a água com jatos de nitrogênio seco.

f) Introdução do substrato no reator - Após secagem, o substrato foi colocado dentro de uma cápsula de vidro e imediatamente levado para a antecâmara. Após troca do ar atmosférico por nitrogênio, o substrato passou para a caixa de luvas. Dentro da caixa de luvas, apoiou-se o substrato no suscepter que, por sua vez, foi acoplado no suporte de quartzo. Este conjunto foi, então, introduzido dentro do reator.

III.2.3 CONTROLE DO FLUXO DE GASES

Colocado o substrato no reator ajustou-se os fluxos de TMG e arsina, conforme os seguintes cálculos:

a) Cálculo do fluxo de TMG

$$\phi_{TMG} = A \phi_{H_2}^{TMG} \frac{P_{TMG}^{\circ}}{P_{total}} \quad (\text{equação III.1})$$

onde :

ϕ_{TMG} - fluxo de TMG (cm^3 / min)

$\phi_{H_2}^{TMG}$ - fluxo de hidrogênio que atravessa o cilindro de TMG (cm^3 / min).

P_{TMG}° - pressão de vapor do TMG (atm) à temperatura do banho termostatzado.

P_{total} pressão total na saída do reator (1 atm).

A - número de moléculas de hidrogênio necessárias para carregar uma molécula de TMG. Geralmente se considera $A=1$.

Para o cálculo da pressão parcial de TMG no reator usou-se a expressão:

$$P_{TMG} = \frac{\phi_{TMG}}{\phi_{total}} P_{H_2} \quad (\text{equação III.2})$$

onde:

ϕ_{total} = fluxo total de gás que atravessa o reator. ϕ_{total} = fluxo de hidrogênio que passa por dentro do cilindro de TMG ($\phi_{H_2}^{TMG}$) + fluxo de hidrogênio que entra direto no reator ($\phi_{H_2}^{rt}$) + fluxo da mistura $H_2 + AsH_3$ (ϕ_M).

O fluxo de TMG é desprezível no cálculo de ϕ_{total}

b - Cálculo do fluxo de arsina

A arsina, por ser gás à temperatura e pressão de uso, dispensa gás de arraste, e desta forma, é medida diretamente no fluxômetro de massa. Por estar diluída a 20% em hidrogênio

fez-se o seguinte cálculo de fluxo:

$$\phi_{AsH_3} = \phi_M \times 0,20 \quad (\text{equação III.3})$$

onde:

ϕ_M - fluxo da mistura $H_2 + AsH_3$ (cm^3 / min).

A pressão parcial de arsina foi calculada pela expressão:

$$P_{AsH_3} = \frac{\phi_{AsH_3}}{\phi_{total}} \quad (\text{equação III.4})$$

Os fluxos de TMG e arsina foram estabilizados durante 15 minutos nos borbulhadores auxiliares (fig.III.1 e III.2). O fluxo de H_2 foi estabilizado dentro do próprio reator funcionando, assim, como atmosfera inerte.

III.2.4. - CONTROLE DE TEMPERATURA

Após 15 minutos de estabilização dos fluxos de gases, acionou-se o gerador de rádio frequência para aquecer o conjunto suscepter/substrato. A temperatura foi elevada gradativamente até atingir a temperatura de crescimento, dentro da faixa de 600 a 850 °C. Arsina foi introduzida no reator a 300°C para minimizar a degradação do substrato pela dessorção de arsênio. Após estabilização da temperatura de crescimento, iniciou-se o crescimento introduzindo TMG no reator.

Terminado o tempo de crescimento, interrompeu-se o fluxo do TMG e o funcionamento do gerador de RF. Esperou-se que a temperatura diminuísse a 300°C para interromper o fluxo de arsina. Ao ser atingida a temperatura ambiente, retirou-se o cristal para posterior caracterização.

III.2.5 - OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO

Usando, para todos os crescimentos, o procedimento acima descrito, procurou-se encontrar, empiricamente, uma condição que evitasse variação de espessura da camada crescida ao longo do substrato e a geração de defeitos, provocados por partículas sólidas que aderem na superfície. Estas partículas sólidas



são provenientes de depósitos formados nas paredes do reator durante os crescimentos.

Variaram-se o fluxo total de gás e a altura do suporte do susceptor e se mantiveram constantes P_{TM6} , P_{AsH_3} e T. Procurou-se, assim, manter constante a velocidade de crescimento. Após uma série de tentativas, obteve-se um resultado bastante satisfatório (tabela IV.1). A espessura da camada epitaxial ao longo do substrato manteve-se constante para um fluxo total de gás de 5,0 litros/min, altura do suporte do susceptor de 8 mm e introduzindo uma rampa de quartzo na frente do susceptor.

Usou-se uma camisa de quartzo para evitar que as partículas depositadas nas paredes do reator caíssem sobre a superfície do substrato. Esta camisa, após cada crescimento, foi lavada com ácido nítrico, água e acetona e seca em estufa.

A camisa, a rampa de quartzo e o suporte do susceptor (também de quartzo) com 8mm de altura (fig.III.2) foram usados em todos os crescimentos subsequentes. O fluxo total dos gases foi mantido em 5 litros/min.

III.3 - ESTUDO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO

O aspecto experimental deste estudo envolveu a obtenção de curvas de velocidade de crescimento (v) versus temperatura de crescimento (T), pressão parcial de trimetilgálio (P_{TMG}) e pressão de arsina (P_{AsH_3}). Para tanto, variou-se um desses parâmetros de cada vez. Na medida do possível, procurou-se reproduzir fielmente todas as etapas de preparação do substrato.

Obteve-se, primeiramente, a curva $v \times T$ fixando-se P_{AsH_3} em $1,4 \times 10^{-2}$ atm e P_{TMG} em $1,7 \times 10^{-4}$ atm e variando-se a temperatura de 600°C até 850°C em intervalos mínimos de 25°C e máximos de 50°C .

A 725°C se obtiveram os cristais de melhor morfologia (mais parecida à morfologia do substrato) com alta mobilidade de Hall. Esta foi a temperatura fixada para a obtenção das curvas $V \times P_{AsH_3}$ e $V \times P_{TMG}$.

Para a curva $V \times P_{TMG}$, P_{AsH_3} foi fixada em $5,8 \times 10^{-2}$ atm e P_{TMG} variou de $0,3$ a $1,7 \times 10^{-4}$ atm em intervalos de $0,3 \times 10^{-4}$ atm.

Para a curva $V \times P_{AsH_3}$, P_{TMG} foi fixada em $1,6 \times 10^{-3}$ atm e P_{AsH_3} variou de 1 a 12×10^{-3} atm em intervalos máximos de 3×10^{-3} atm.



III.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS CRESCIDAS

a) Cristalinidade

Para saber se as camadas crescidas eram epitaxiais foram obtidos espectros de raios X do substrato e dos cristais crescidos a 650 e 725°C. Foi usado o difratômetro de pó (detec-
tor de NaI: Tl) pertencente a Universidade Federal de São Car-
los.

b) Impurezas Superficiais

Espectros de WDS (Wavelength Dispersion Spectroscopy) foram feitos nos "defeitos bote" (fig. IV.7a) para correlacio-
nar seu surgimento com a presença de impurezas na superfície. U-
tilizou-se o equipamento do Instituto de Pesquisas Tecnológicas
de São Paulo (IPT).

c) Morfologia

Para análise de morfologia utilizou-se um microscópio
ótico de Interferência Normansky (Zeiss) adaptado com câmera
fotográfica. As fotos foram reunidas em arquivos juntamente com
as condições de crescimento para estudos posteriores.

d) Espessura

Barrinhas de aproximadamente 2 mm de largura foram cli-
vadas dos cristais crescidos. Uma solução de HF: H₂O₂: H₂O na
proporção 1: 1: 8, em presença de luz, foi usada para revelar a
camada epitaxial na superfície clivada. Fez-se uma avaliação in-
icial da espessura da camada com microscópio ótico de interfe-
rência Normansky. Microscópio eletrônico de varredura (Jeol 35
CF) foi utilizado para medidas mais precisas.

c) Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica (Efeito Hall - método Van
der Pauw) foi feita nas mesmas amostras usadas para o estudo da



cinética de crescimento. Índio foi usado para fazer o contato elétrico nas camadas tipo n e InZn (Zn=2%) para camadas tipo p.

Construíram-se curvas da densidade de portadores e mobilidade (77K e 300K), versus temperatura e razão As/Ga. Tomando-se os valores de n e os correspondentes valores de μ_H , obteve-se a taxa de compensação (Θ) usando a tabela de Walukiewicz (1982). Através do sistema de equações:

$$\frac{N_A}{N_D} = \Theta \quad (\text{equação III.4})$$

$$N_D - N_A = \eta \quad (\text{equação III.5})$$

calculou-se a densidade de aceitadores (N_A) e de doadores (N_D). Com estes dados construíram-se curvas $N_A \times T$, $N_D \times T$, $N_A \times \text{As/Ga}$ e $N_D \times \text{As/Ga}$.

Para obter as curvas das propriedades elétricas como função da razão As/Ga foi necessário somar dados obtidos de amostras crescidas fixando-se P_{TM6} e variando P_{AsH_3} e vice versa.

d) Caracterização Ótica

A caracterização ótica das nossas amostras foi feita por fotoluminescência, usando o equipamento instalado no Laboratório de Espectroscopia II do Instituto de Física da Unicamp.

Estas medidas foram feitas à temperatura do hélio superfluido, 2K, tendo-se como fonte de excitação um laser de He-Ne de 2 mW. A radiação de luminescência foi analisada utilizando um monocromador de grade 0,5m, com grade de difração de 1200 linhas/mm e detectada com uma fotomultiplicadora de Si, refrigerada com N_2 líquido. A resolução espectral desse sistema foi menor do que 0,2 meV.

Foram feitos espectros de todas as amostras referentes a curvas $v \times T$, $v \times P_{AsH_3}$ e $v \times P_{TM6}$ e estudados a natureza química e grau de incorporação de impurezas em função de T e As/Ga. Obtiveram-se, assim, curvas de intensidade de luminescência de bandas correspondentes a um determinado elemento como fun-

ção de T e razão As/Ga.

Para construir curvas de intensidade de luminescência (I) vs. razão As/Ga, reuniram-se resultados referentes à amostras crescidas a P_{AsH_3} variável e P_{TM6} constante e vice-versa.

Espectros de fotoluminescência, na região de níveis profundos, foram feitos sobre camadas de GaAs, crescidas sobre substratos dopados com cromo e silício, para verificar o efeito do substrato sobre as características óticas.



TELEBRÁS

CPqD

CAPÍTULO IV

- RESULTADOS EXPERIMENTAIS -

IV.1 - OTIMIZAÇÃO DO REATOR

IV.1.1. - PERFIL DE ESPESSURA AO LONGO DAS CAMADAS DE GaAs CRES- CIDAS

As figuras IV.1 e IV.2 mostram as camadas epitaxiais como vistas no microscópio ótico de interferência e no microscópio eletrônico de varredura (SEM), após revelação com "etch" foto químico.

As variações do perfil de espessura com o fluxo de gás vetor, altura do suporte e introdução da rampa estão mostrados na tabela IV.1. As taxas de variação de espessura diminuíram com o decréscimo da altura do susceptor e aumento do fluxo total de gás. Camadas com taxa de variação de espessura praticamente zero (aumento 10.000 vezes) foram obtidas ajustando o fluxo total de gases para 5 litros/min, altura do susceptor para 8mm e introduzindo a rampa de quartzo na frente do susceptor (item 15-figIII.2)

Nº do crescimento	Fluxo do gás vetor (l/min.)	Altura do susceptor (mm)	Variação de espessura (um /mm)
1	3,0	14,0	0,1
2	4,5	14,0	0,3
3	4,0	12,0	0,2
4	5,0	12,0	0,1
5	5,0	8,0	0,03
6	5,0	8,0	0,03
7	5,0 + rampa de quartzo	8,0	zero

tabela IV.1 - Influência do fluxo de gás vetor e altura do suporte de quartzo sobre a variação de espessura da camada ao longo do susceptor. $T = 700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{TMG}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ atm}$, $P_{\text{AsH}_3} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ atm}$

IV.1.2 - CONTROLE DOS DEPÓSITOS NAS PAREDES DO REATOR

Durante cada crescimento, observou-se a deposição de material opaco nas paredes do reator, segundo a distribuição indicada na fig.IV.3. As três regiões de deposição classificadas como 1a. região fria, 2a. região fria e região quente tem as seguintes características:

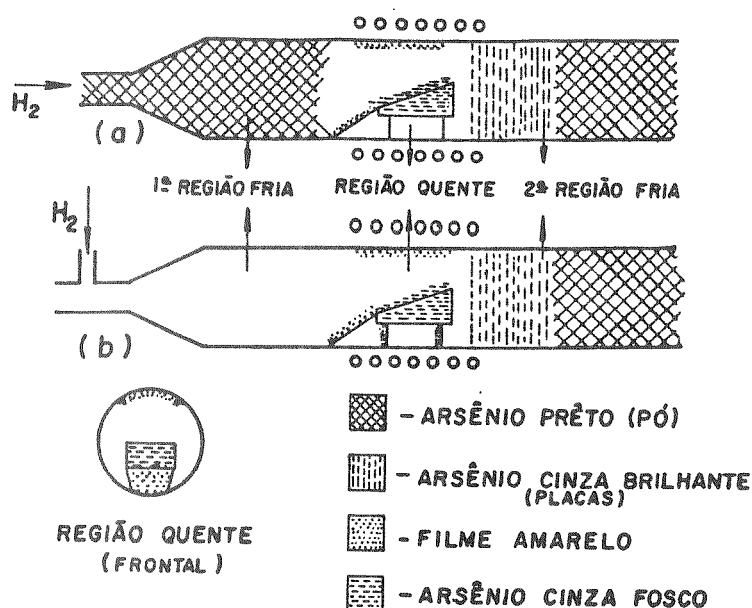


figura IV.3 - Distribuição de depósitos nas paredes do reator, formados durante o crescimento com injeção frontal (a) e lateral (b) de hidrogênio que entra diretamente no reator.

1a. região fria: Esta região do reator faz contato com a câmara de entrada de gases e é a mais fria do reator podendo, até mesmo, ser tocada com a mão. Arsênio elementar, na forma de pó preto, pode depositar nesta região se o gás vetor for introduzido frontalmente. Caso ele seja introduzido lateralmente este depósito não ocorre. Provavelmente a introdução frontal do gás vetor causa mais turbulência que a introdução lateral, espalhando depósitos de arsênio nas duas regiões frias.

2a. região fria: Esta região do reator faz contato com a câmara de saída de gases. Nela se deposita apenas arsênio elementar que pode se apresentar na forma de placa cinza metálica nas partes mais quentes (mais próximas às espiras de RF) ou na forma de pó preto nas partes mais frias. As espécies



de arsênio (As_2 ou As) são voláteis à temperatura de crescimento e por este motivo depositam-se em regiões frias.

Região quente: Esta é a região central do reator e compreende os limites das espiras de RF dentro dos quais se encontram o suscepter, o suporte e rampa de quartzo. Caracteriza-se pelo gradiente de temperatura que se estende da superfície do suscepter até a parede superior do tubo de quartzo. Observou-se durante o crescimento a deposição de um composto amarelo nas partes de quartzo e a deposição de um composto cinza na superfície do suscepter.



IV.2. - CINÉTICA DE CRESCIMENTO

Estudou-se a velocidade de crescimento do GaAs em relação à temperatura e às pressões parciais dos reagentes (Maia, 1987b):

IV.2.1. - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A VELOCIDADE DE CRESCIMENTO

Foram feitos crescimentos variando a temperatura e mantendo constante P_{TMG} e P_{AsH_3} . Utilizou-se as equações mostradas na seção III.2.3 para os cálculos de P_{TMG} e P_{AsH_3} . A espessura de cada camada crescida foi medida no SEM, com aumento na faixa de 8.000 a 10.000 vezes, em três pontos equidistantes de uma barrinha de 1 cm de comprimento. A média entre os três pontos foi considerada como a espessura da camada. No caso em que uma medida variava de um valor superior a 10% (valor escolhido arbitrariamente) escolhia-se um outro ponto de medida. Persistindo a diferença de 10%, repetia-se o crescimento. Dividindo a espessura da amostra pelo tempo de fluxo do TMG obteve-se a velocidade de crescimento (v) em $\mu m/minuto$

A curva v ($\mu m/minuto$) x T ($^{\circ}C$) (figura IV.4) apresentou dois ramos: a) na faixa $600-750^{\circ}C$, v não varia com T b) acima de $750^{\circ}C$, v decresce com T .

IV.2.2. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DO TMG SOBRE A VELOCIDADE DE CRESCIMENTO

Fixando a temperatura de crescimento e a pressão parcial de arsina e usando o procedimento descrito na seção anterior, para o cálculo das pressões parciais de reagentes e da velocidade de crescimento, obteve-se a curva v x P_{TMG} (fig. IV.5). Esta curva mostra que a velocidade de crescimento cresce linearmente com a pressão parcial do TMG.

IV.2.3 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DA ARSINA SOBRE A VELOCIDADE DE CRESCIMENTO

Fixando a temperatura de crescimento e a pressão parcial do TMG e usando o mesmo procedimento descrito na seção an-



terior para cálculo das pressões parciais de reagentes e da velocidade de crescimento obteve-se a curva $v \times P_{AsH_3}$. Esta curva mostra que a velocidade de crescimento não é influenciada pela pressão parcial da arsina (fig.IV.6).

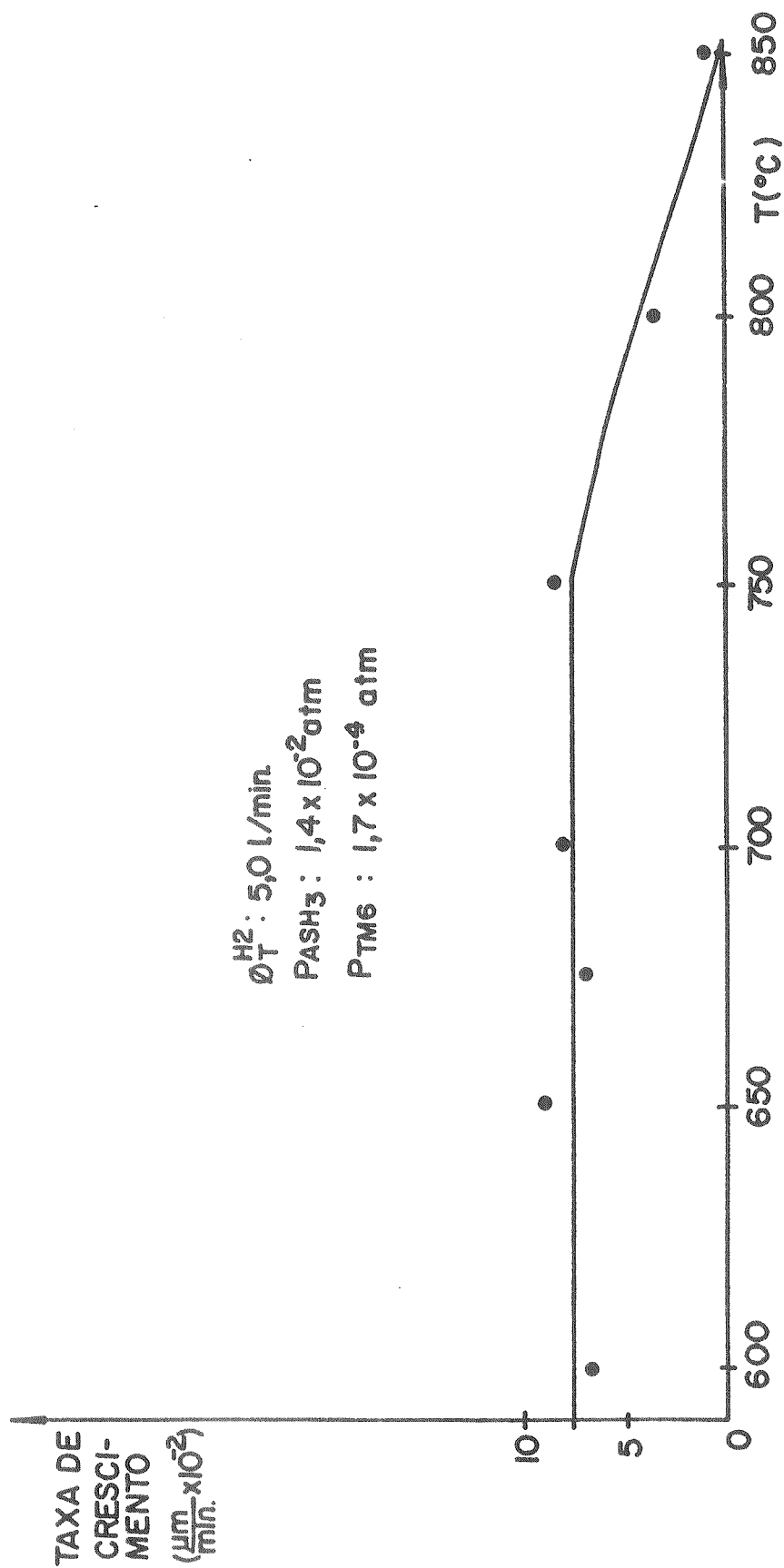


figura IV.4 - Efeito da temperatura de crescimento sobre a velocidade de crescimento

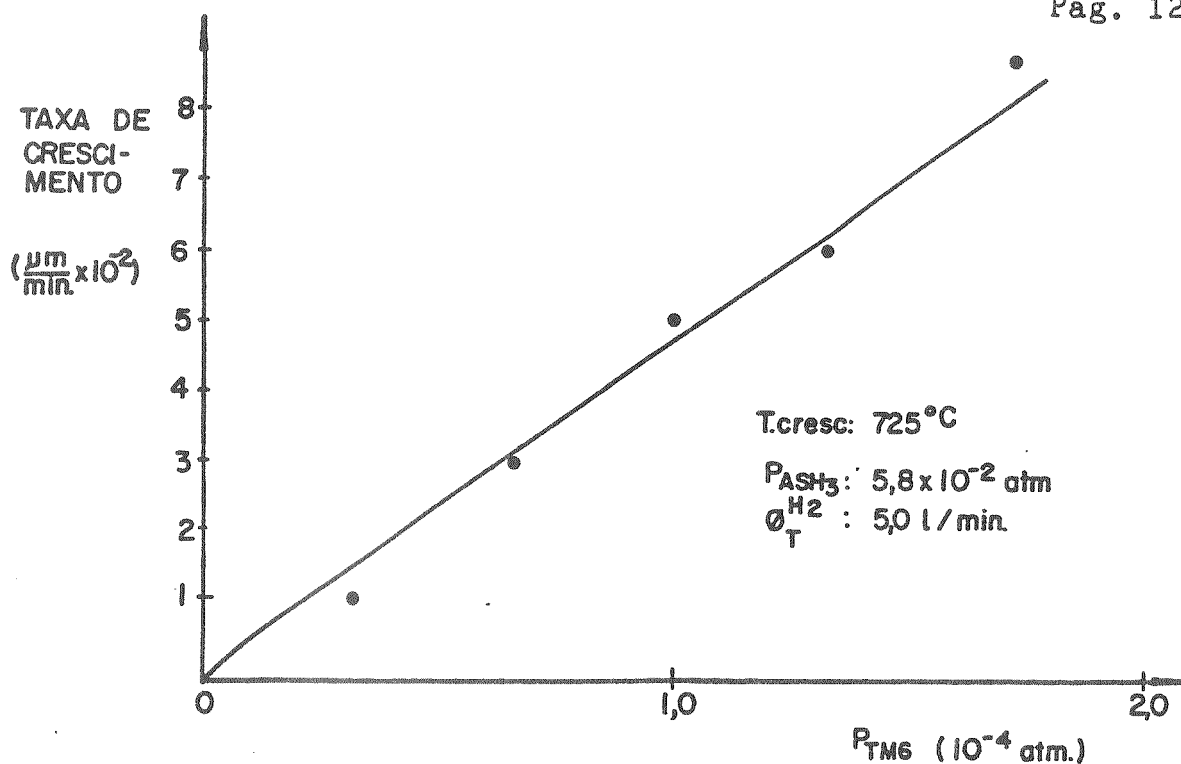


figura IV.5 - Efeito de pressão parcial de trimetilgálio sobre a velocidade de crescimento

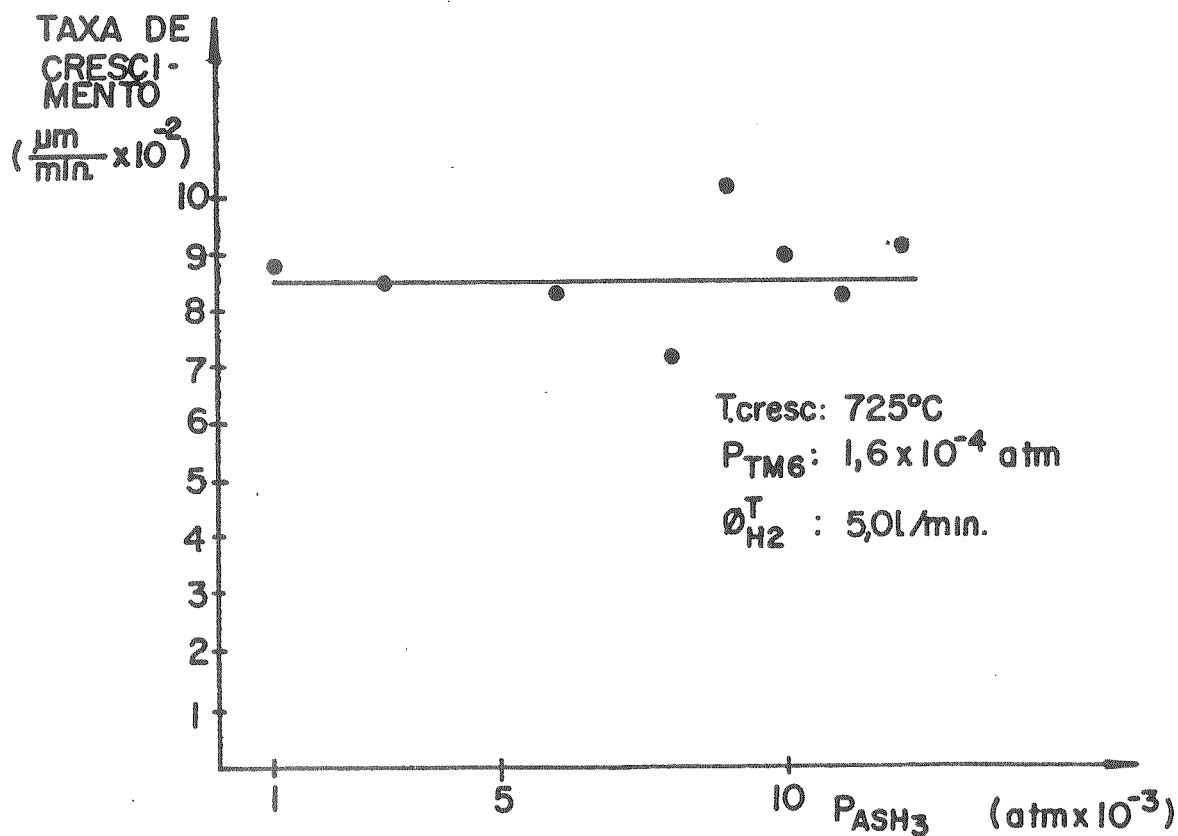


figura IV.6 - Efeito da pressão parcial de arsina sobre a velocidade de crescimento



IV.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS EPITAXIAIS DE GaAs

IV.3.1 - MORFOLOGIA

A temperatura de crescimento alterou significativamente a morfologia da camada (fig.IV.7). Na faixa 725-800 °C, as superfícies das camadas crescidas se assemelharam bastante à do substrato, ou seja, apresentaram morfologias "casca de laranja" (fig. IV.7e) com defeitos tipo "cratera" (fig.IV.7 f, g) que são característicos de substratos tratados com A Etch (Maia 1983).

Grande densidade de defeitos orientados, conhecidos como "defeitos bote" ("boat defects") (mostrados em detalhes na fig. IV.7.a1) foi observada em camadas crescidas à 600°C (fig.IV.7.a2). À medida que a temperatura aumenta, diminui a quantidade desses defeitos até completo desaparecimento a 700°C. Outros defeitos foram encontrados à 675 e 700°C. Em cristais crescidos à 850°C (fig.IV.7h), a superfície apresentou defeitos "bolinhas" (mostrados em detalhes na fig.IV.7h1). O conjunto desses defeitos forma figuras onduladas (fig. IV.7h2).

A melhor morfologia (mais parecida à do substrato e sem defeitos pontuais) foi observada em cristais crescidos a 725°C (fig.IV.7.e). Alterações nas pressões parciais dos reagentes, em crescimentos realizados à 725°C, não afetaram a boa morfologia obtida.

IV.3.2 - CRISTALINIDADE

Para avaliar a natureza epitaxial das camadas de GaAs crescidas, foram selecionadas duas amostras: uma com alta densidade de "defeitos bote" (fig.IV.7a) e outra com morfologia especular, semelhante à do substrato (fig.IV.7e). Obteve-se espectros de raios-X das duas amostras selecionadas e do substrato.

A amostra com alta densidade de "defeitos bote" apresentou espectro de raios X idêntico ao substrato (fig.IV.8b) enquanto que a amostra de melhor morfologia apresentou bandas de difração adicionais em $2\theta = 88^\circ$ e $2\theta = 91,3^\circ$ (fig.IV.8c).

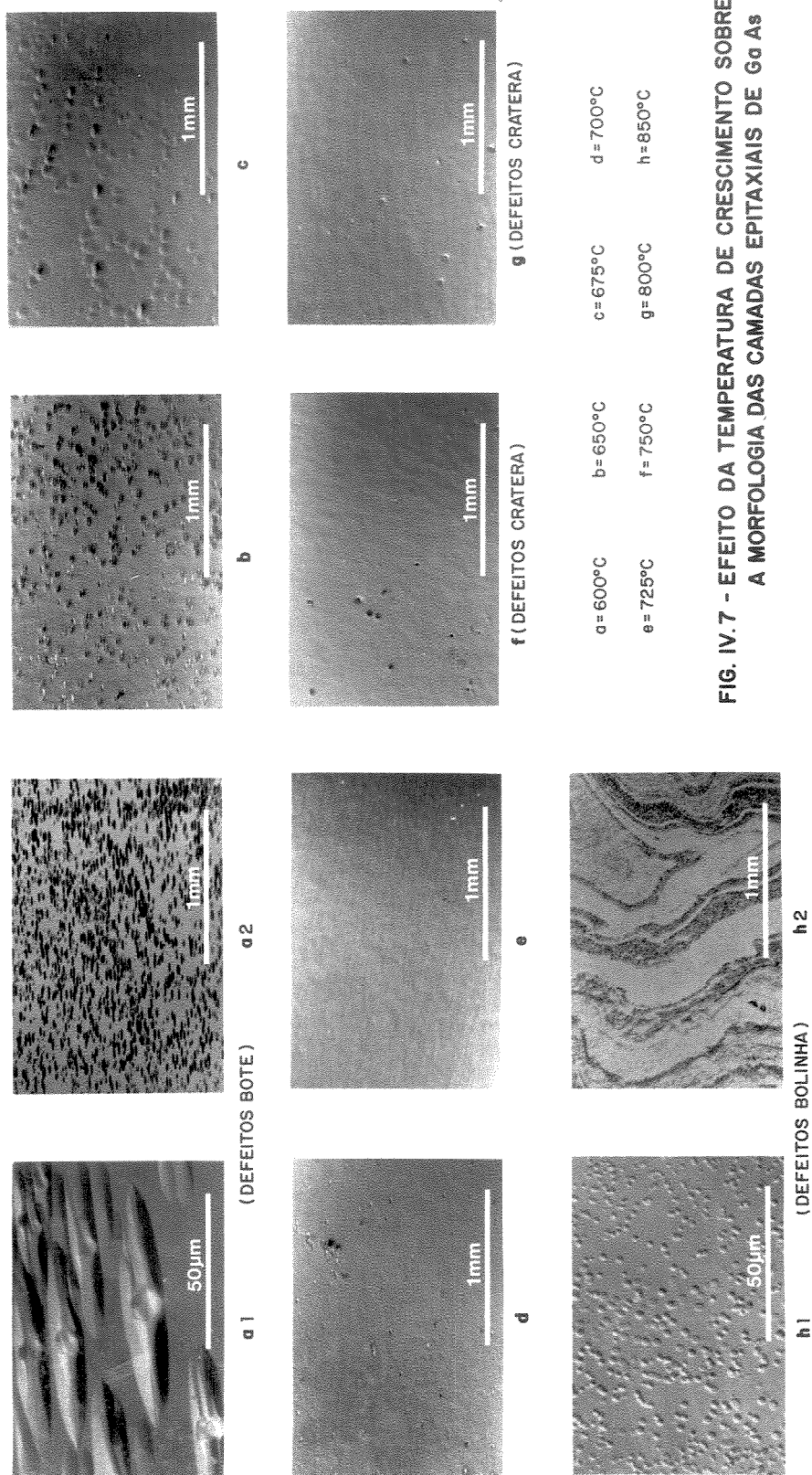


FIG. IV.7 - EFEITO DA TEMPERATURA DE CRESCIMENTO SOBRE A MORFOLOGIA DAS CAMADAS EPITAXIAIS DE GaAs

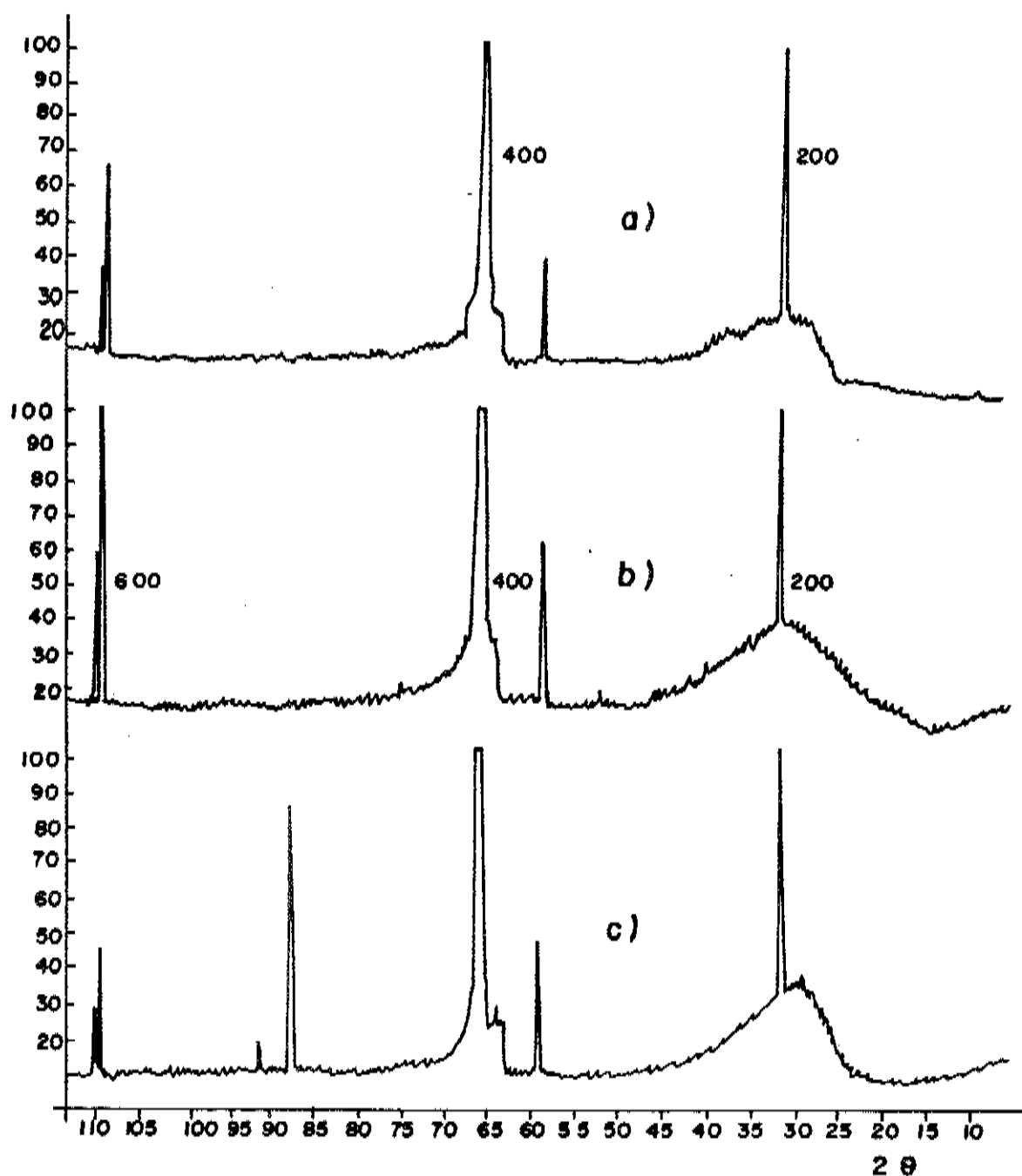


figura IV.8 - Espectros de raios X: a) do substrato, b) de uma camada de GaAs ($5\ \mu\text{m}$) com alta densidade de defeitos bote e c) de uma camada especular de GaAs ($5\ \mu\text{m}$).

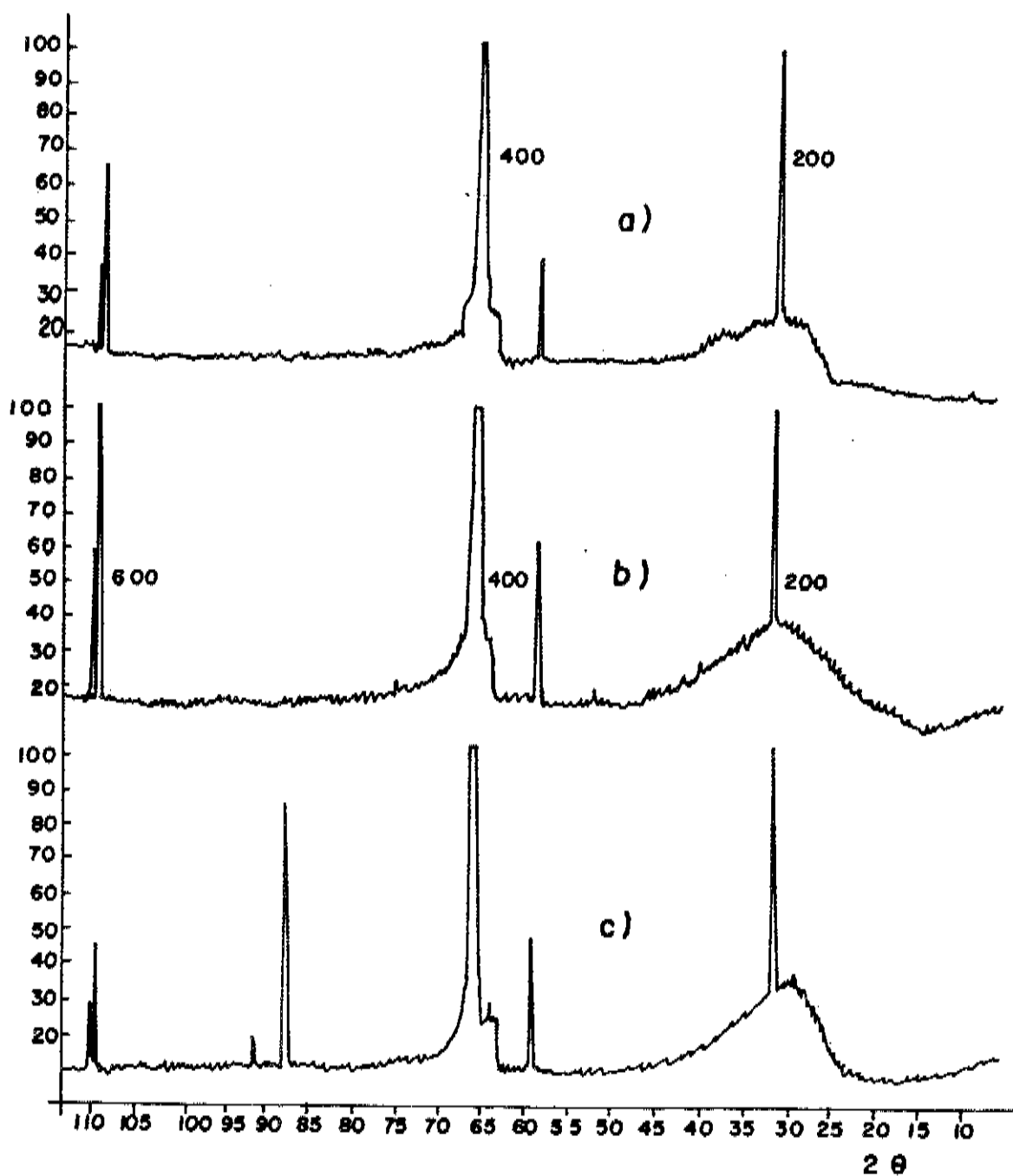


figura IV.8 - Espectros de raios X: a) do substrato, b) de uma camada de GaAs ($5\text{ }\mu\text{m}$) com alta densidade de defeitos bote e c) de uma camada especular de GaAs ($5\text{ }\mu\text{m}$).

IV.3.3 - IMPUREZAS SUPERFICIAIS

A análise do centro e das bordas dos "defeitos bote" e dos defeitos "bolinha" com WDS mostrou a ausência de elementos diferentes de gálio e arsênio, em concentrações acima de 1% (fig.IV.9).

IV.3.4 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

As características elétricas das camadas crescidas, medidas com Efeito Hall - método van der Pauw, a 77 e 300K, mostraram dependência com a temperatura de crescimento e razão As/Ga (Maia et al.1987, Bernucci et al 1987).

As propriedades elétricas foram afetadas da seguinte forma pela temperatura de crescimento:

- a) Um máximo de mobilidade foi obtido a 675°C (fig.IV.10a).
- b) A concentração de portadores ($N_D - N_A$) aumenta rapidamente no intervalo 600-675°C. Acima de 675°C, o aumento continua de maneira mais suave (fig.IV.10b).
- c) A mudança do cilindro de arsina não alterou o comportamento descrito nos itens acima, mas aumentou os valores de mobilidade e diminuiu os valores de densidade de portadores em intervalos menores que uma ordem de grandeza (fig.IV.10 a, b).
- d) Os valores de $N_D - N_A$, medidos a 77K, diferem muito pouco daqueles medidos a 300 K em praticamente toda a faixa de temperatura estudada (600 - 850 °C) (fig. IV.10b).
- e) Os valores de N_D e N_A (77K) aumentaram com a temperatura de crescimento, na faixa 650-800°C (fig.IV.11a)

A razão As/Ga influenciou da seguinte forma as propriedades elétricas:

- a) Para razão As/Ga < 50 as camadas são tipo p. À medida que a razão As/Ga aumenta, o caráter p diminui, fazendo com que a taxa de compensação se aproxime de 1, próximo a razão As/Ga=50. À medida que a razão As/Ga vai aumentando além de 50, as camadas vão adquirindo maior caráter n (fig.IV.12).

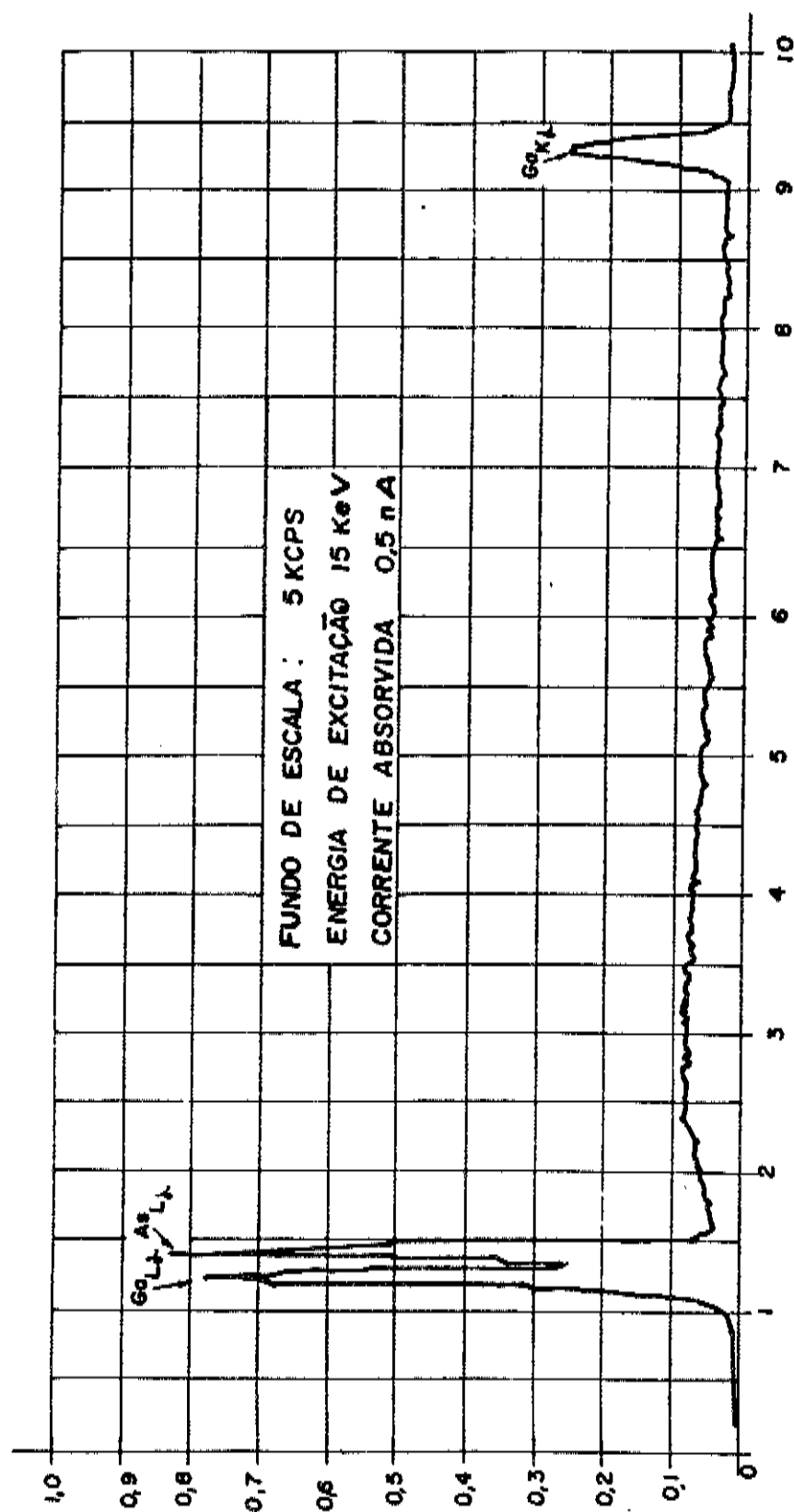


figura IV.9 - Espectro de WDS obtido tanto pelos defeitos "bote" (centro e bordas) como pelos defeitos "bolinha".

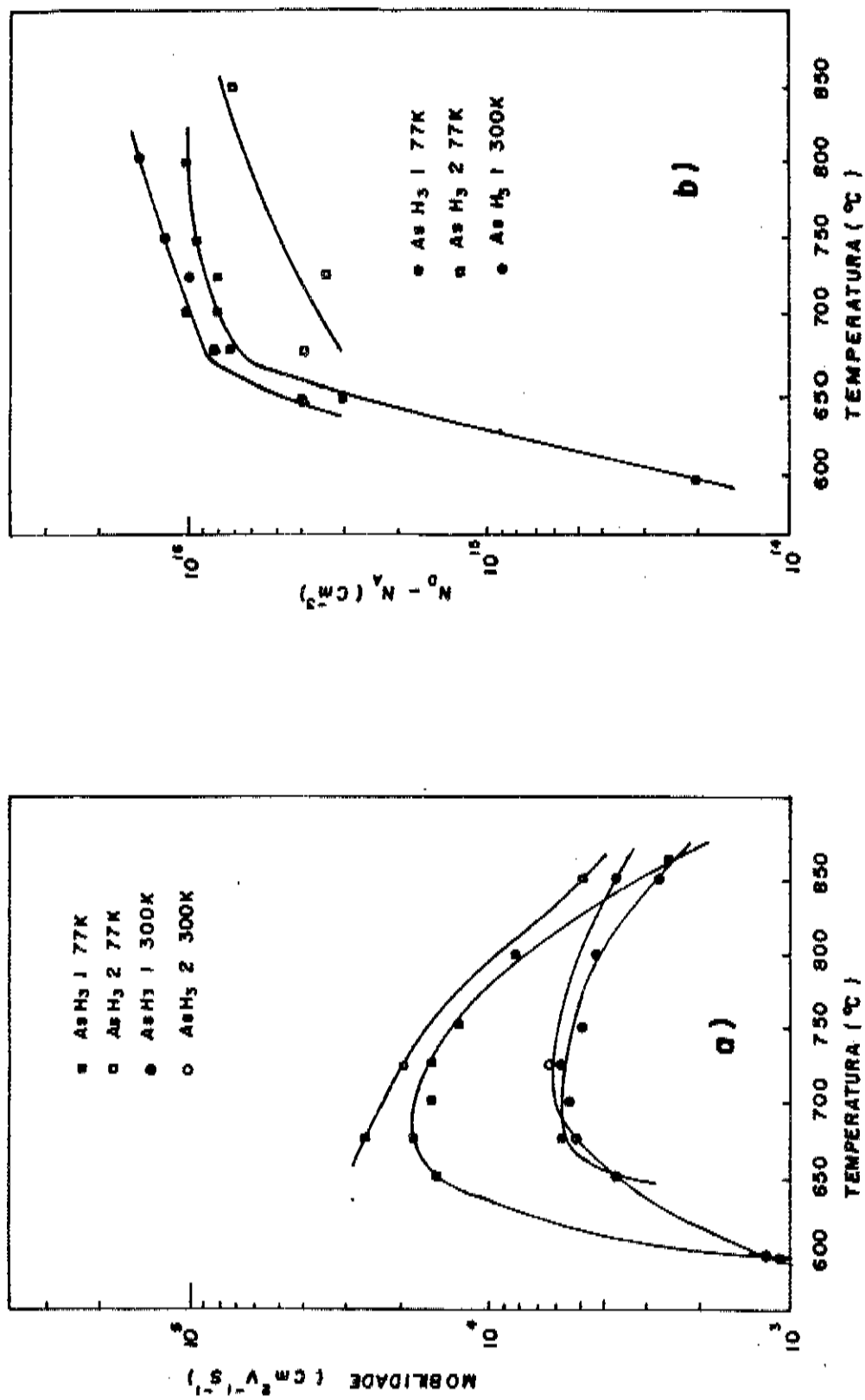


figura IV.10 - Mobilidade (a) e densidade (b) de portadores eletricamente ativos, medidos a 77K e 300K, versus temperatura de crescimento, para diferentes fontes de arsina. Razão As/Ga = 82,3, fluxo total de gás = 5,0 l/min.

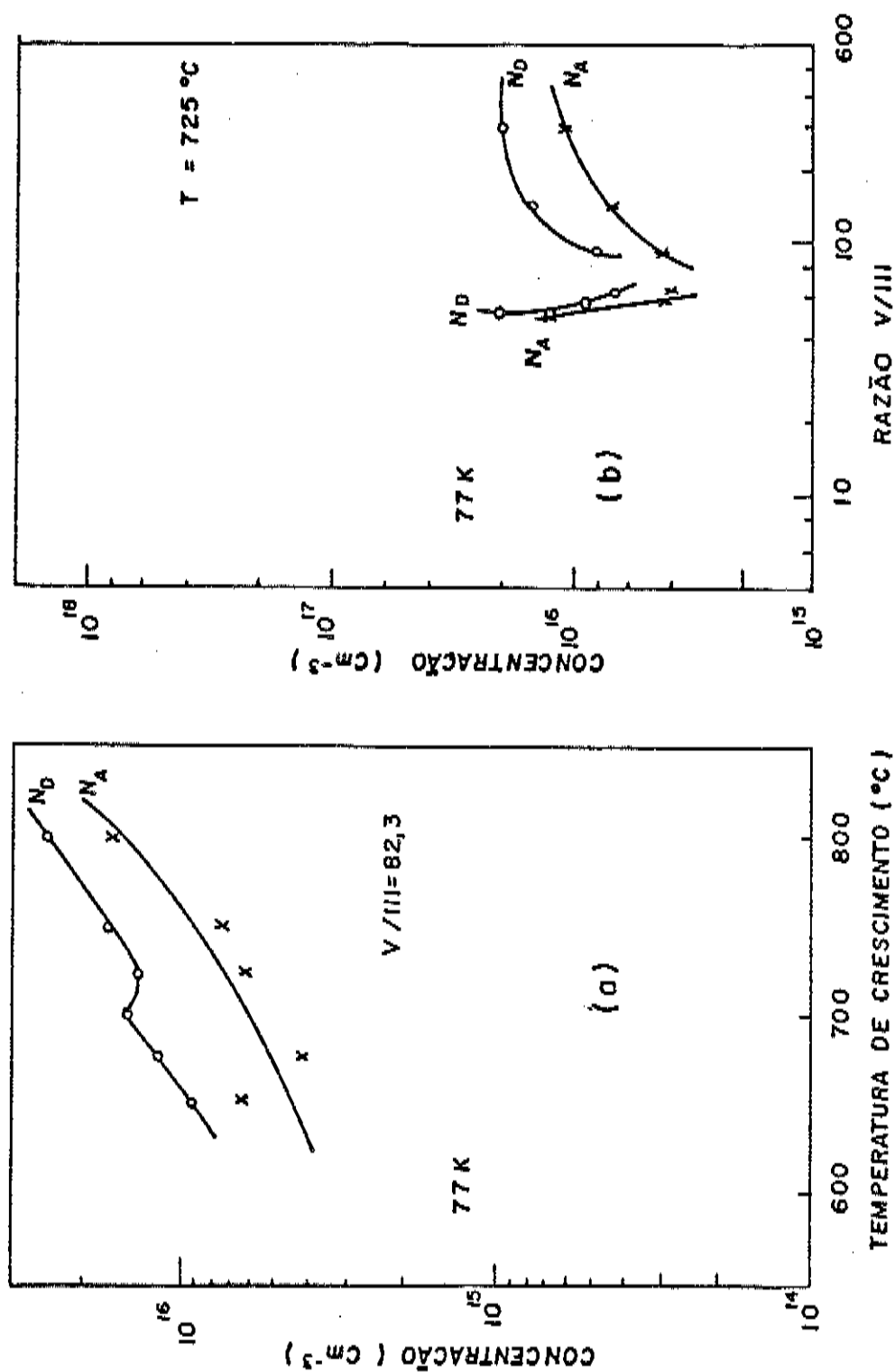


figura IV.11 - Incorporação de impurezas doadoras (N_D) e aceitadoras (N_A) em função da temperatura de crescimento e razão As/Ga. Os valores de N_D e N_A foram obtidos, para GaAs tipo n, a partir dos valores experimentais $N_D - N_A$ e μ_H , medidos a 77K e tabela de Walukiewicz (1982)

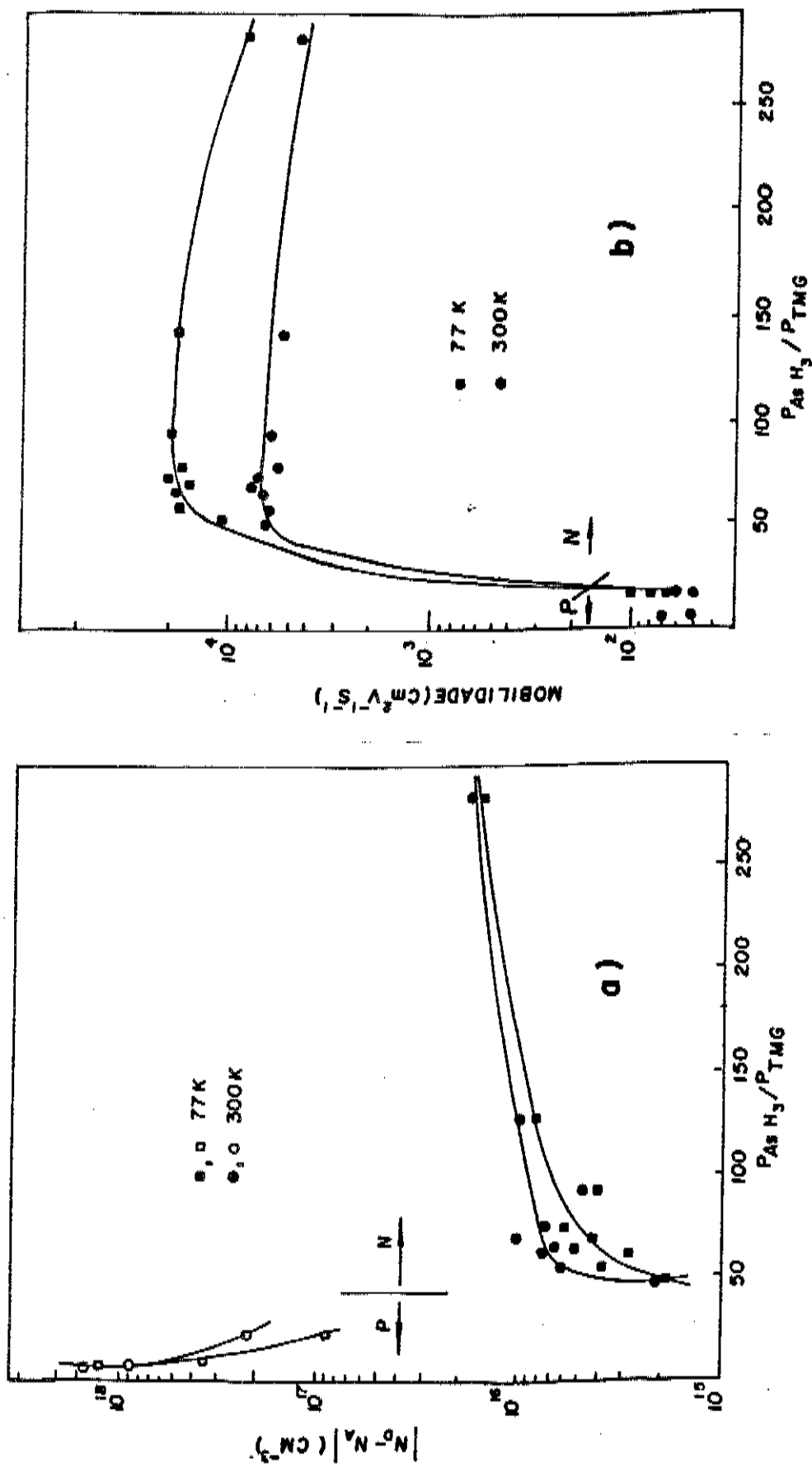


figura IV.12 - Densidade (a) e mobilidade (b) de portadores eletricamente ativos, medidos a 77K e 300K, versus razão As/Ga. $T = 725 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\phi_{\text{total}} = 5,0 \text{ l/min}$.

b) A mobilidade cresce rapidamente até razão $As/Ga=45$. Este crescimento é mais suave no intervalo $45 < As/Ga < 80$. Para razão $As/Ga > 80$, a mobilidade decresce suavemente com relação à razão As/Ga (fig.IV.12b).

c) Na estreita faixa $50 < As/Ga < 70$, N_A e N_D diminuem com o aumento da razão As/Ga . Acima da razão $As/Ga=70$ ambos, N_A e N_D , crescem com o aumento de razão As/Ga com os valores de N_D mantendo-se maiores do que os de N_A (fig.IV.11b).

IV.3.5 CARACTERIZAÇÃO ÓTICA

Devido à elevada quantidade de impurezas presentes nas camadas epitaxiais crescidas, a região excitônica não ficou bem resolvida (fig.IV.13). Assim, não foi possível estudar o comportamento de doadores e aceitadores ligados a éxcitons. Estudou-se as regiões banda-aceitador neutro, doador neutro-aceitador neutro.

A interpretação dos espectros nas regiões banda-aceitador neutro e doador neutro-aceitador neutro, referentes às amostras por nós crescidas, foi feita por Bernussi e Motisuke (Bernussi et al. 1987), que chegaram as seguintes conclusões:

a) Influência da Temperatura de Crescimento

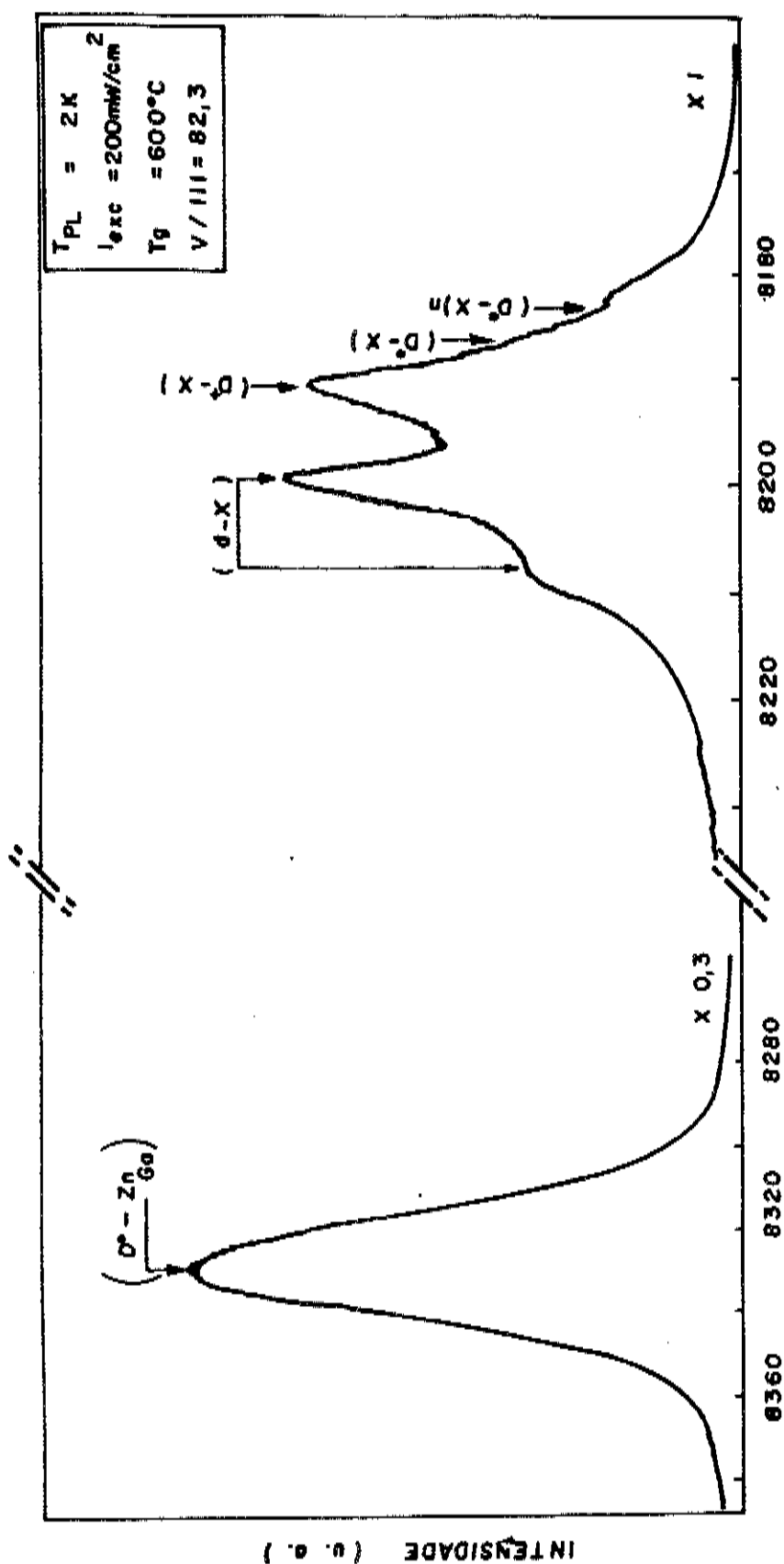
A intensidade da banda C (figura IV.14) diminui em relação à banda B à medida que T aumenta. A banda C é devida à transição (D^0-Zn^0Ga) e a banda B à superposição das transições $(e-Zn^0Ga)$ e (D^0-C^0As) . Tem-se, então, conforme mostra a figura IV.15 que à medida que T aumenta, as camadas crescidas incorporam menos zinco e mais carbono.

b) Influência da razão As/Ga

A incorporação de carbono em níveis aceitadores (C_{As}) tende a diminuir à medida que a razão As/Ga cresce. Isto ocorre em amostras tipo p e n, independentemente de qual reagente é variado (fig.IV.16).

Camadas de GaAs foram crescidas, simultaneamente, sobre

substratos dopados com cromo e silício (marca Laser Diode) à $T = 725^{\circ}\text{C}$ e razão $\text{As/Ga} = 5,6$. As camadas, ambas com 7 μm , foram analisadas na região de níveis profundos. Cromo (14802 Å) incorporou-se na camada crescida sobre substrato de cromo mas não na camada crescida sobre substrato de silício (fig.IV.17).



COMPRIMENTO DE ONDA (Å)

figura IV.13 - Espectro típico de fotoluminescência de uma camada epitaxial de GaAs, crescida por MOVPE a partir de arsina e TMG. A figura mostra a banda relativa à transição doador-aceitador sendo zinco a impureza aceitadora ($D^0 - Zn_{Ga}$) e transições relativas a éxciton ligado a: defeito (d-X), doador ionizado ($D^+ - X$), doador neutro ($D^0 - X$) e doador neutro excitado ($D^0 - X$)_n.

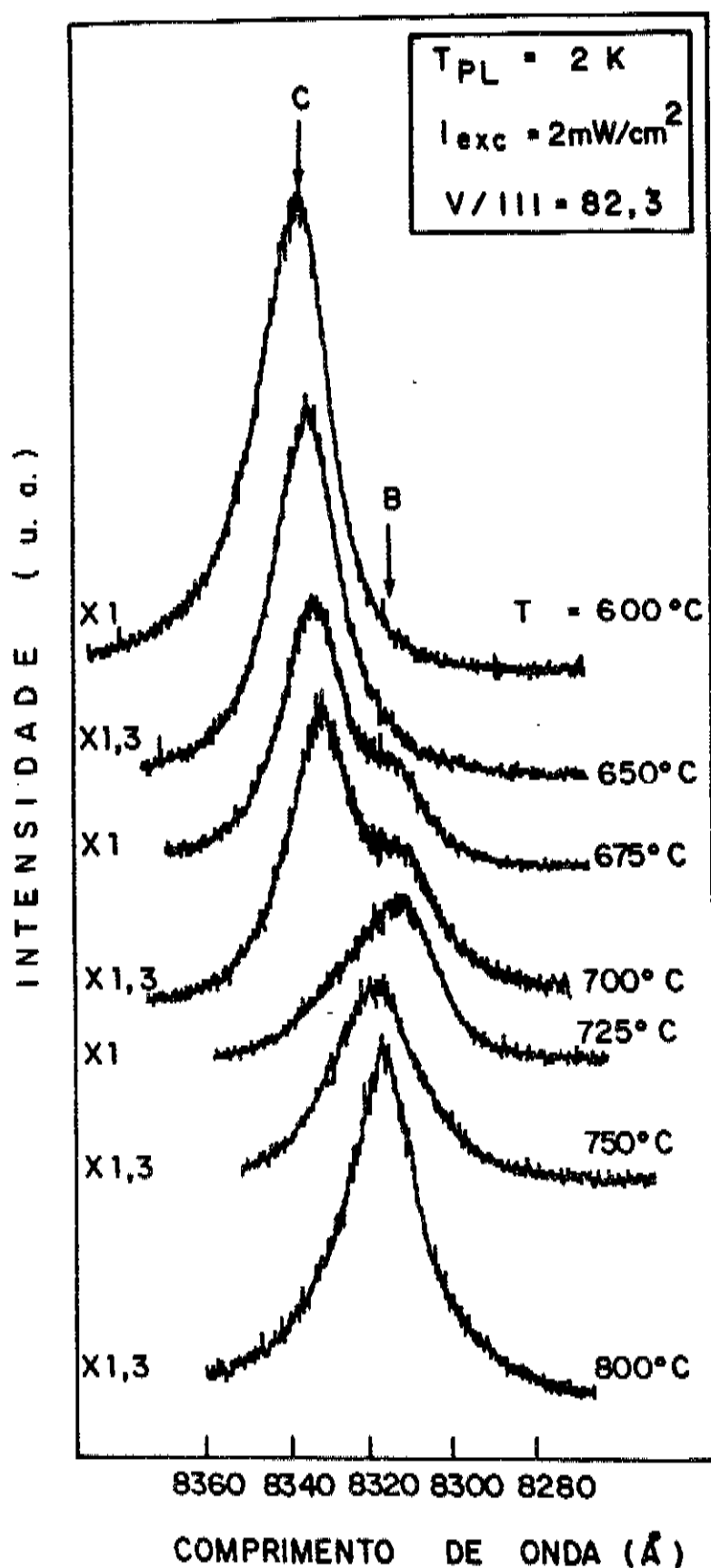


figura IV.14 - Espectros de fotoluminescência a 2K, com $I_{exc.} = 2\text{ mW/cm}^2$, para camadas de GaAs, crescidas com razão As/Ga = 82,3, a diferentes temperaturas de crescimento T

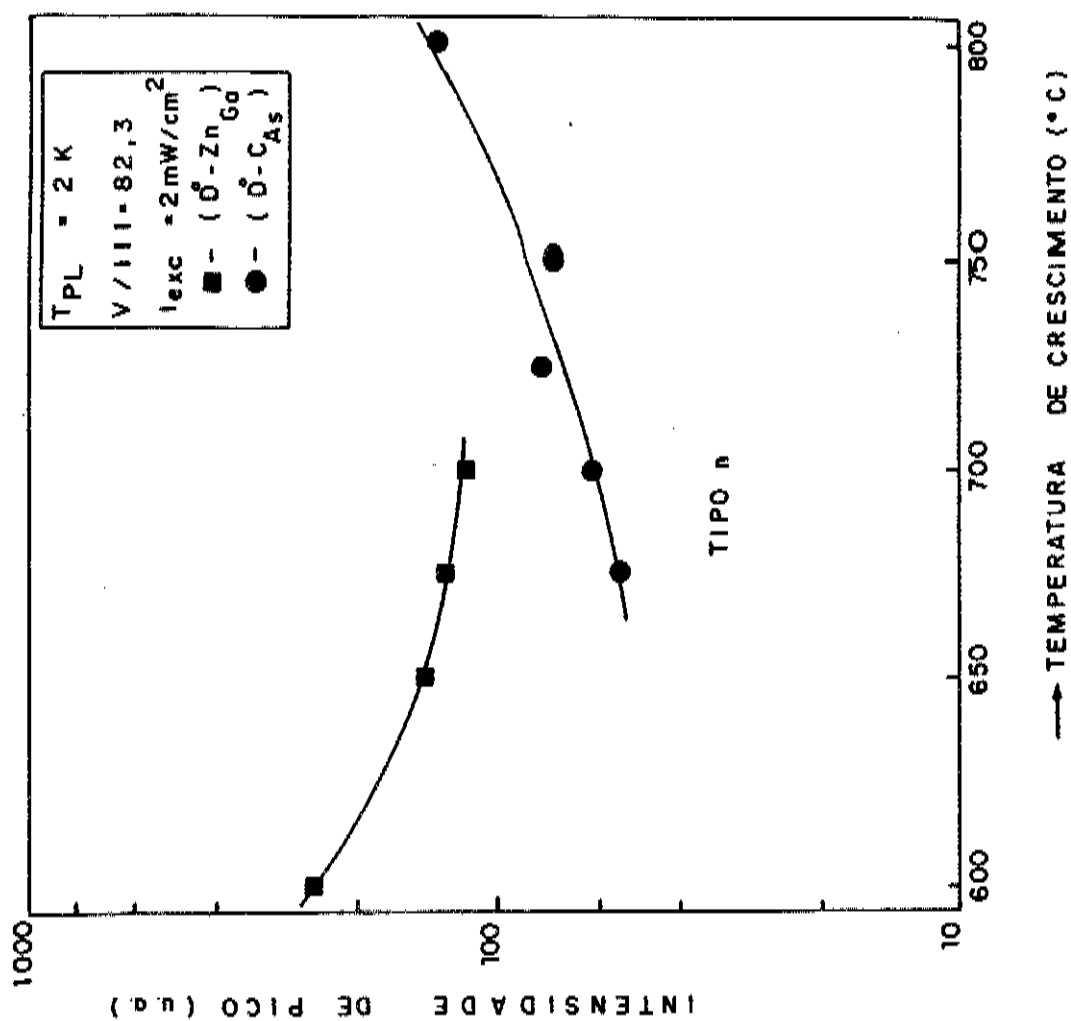


figura IV.15 - Incorporação de zinco (■) e carbono aceitador (●) em camadas de GaAs crescidas à diferentes temperaturas.

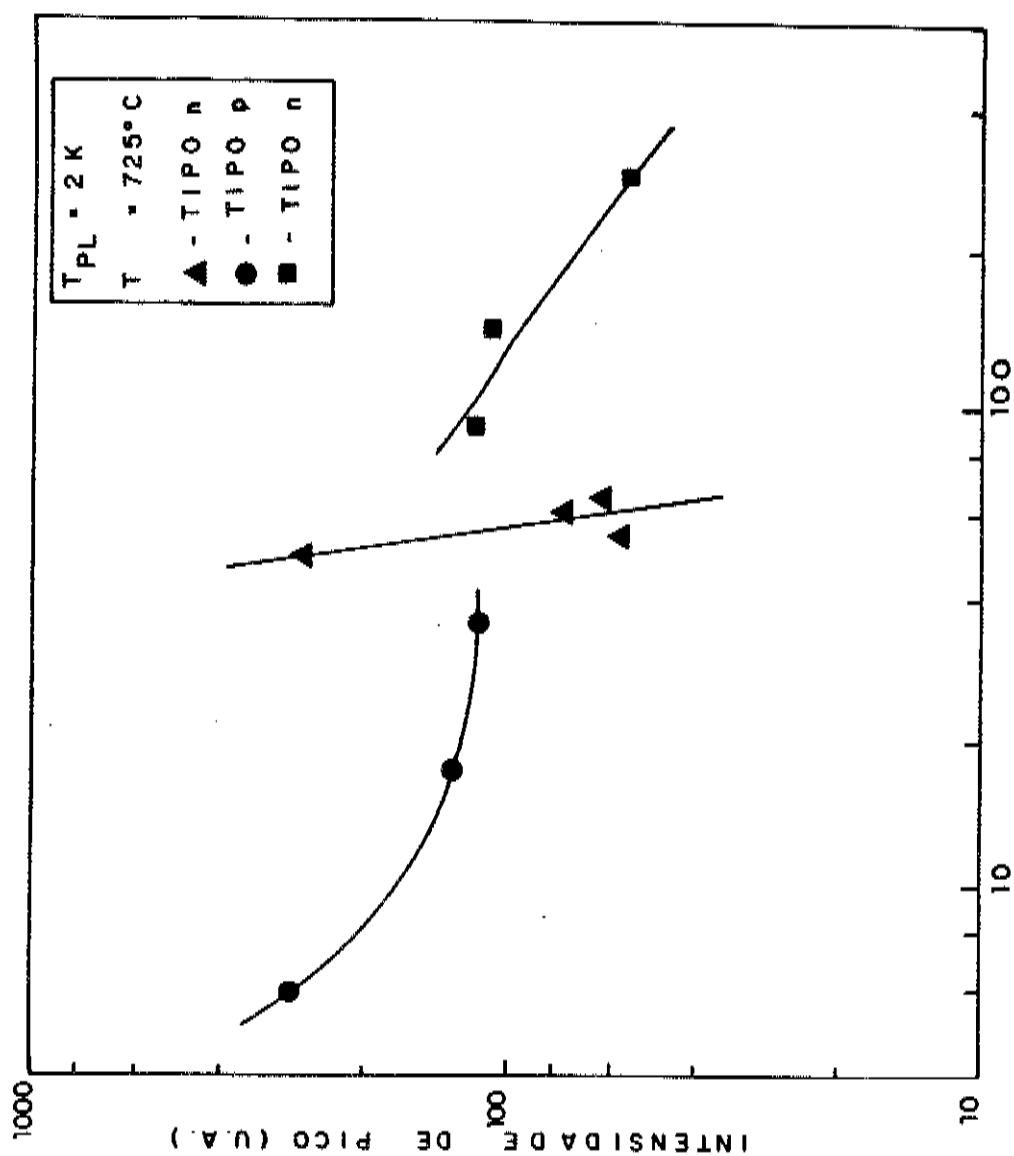


figura IV.16 - Intensidade de fotoluminescência do pico de carbono em camadas de GaAs crescidas a diferentes razões As/Ga. As variações da razão As/Ga foram obtidas pela variação da P_{AsH_3} , mantendo P_{TMG} constante (●, ■) e vice-versa. (▲)

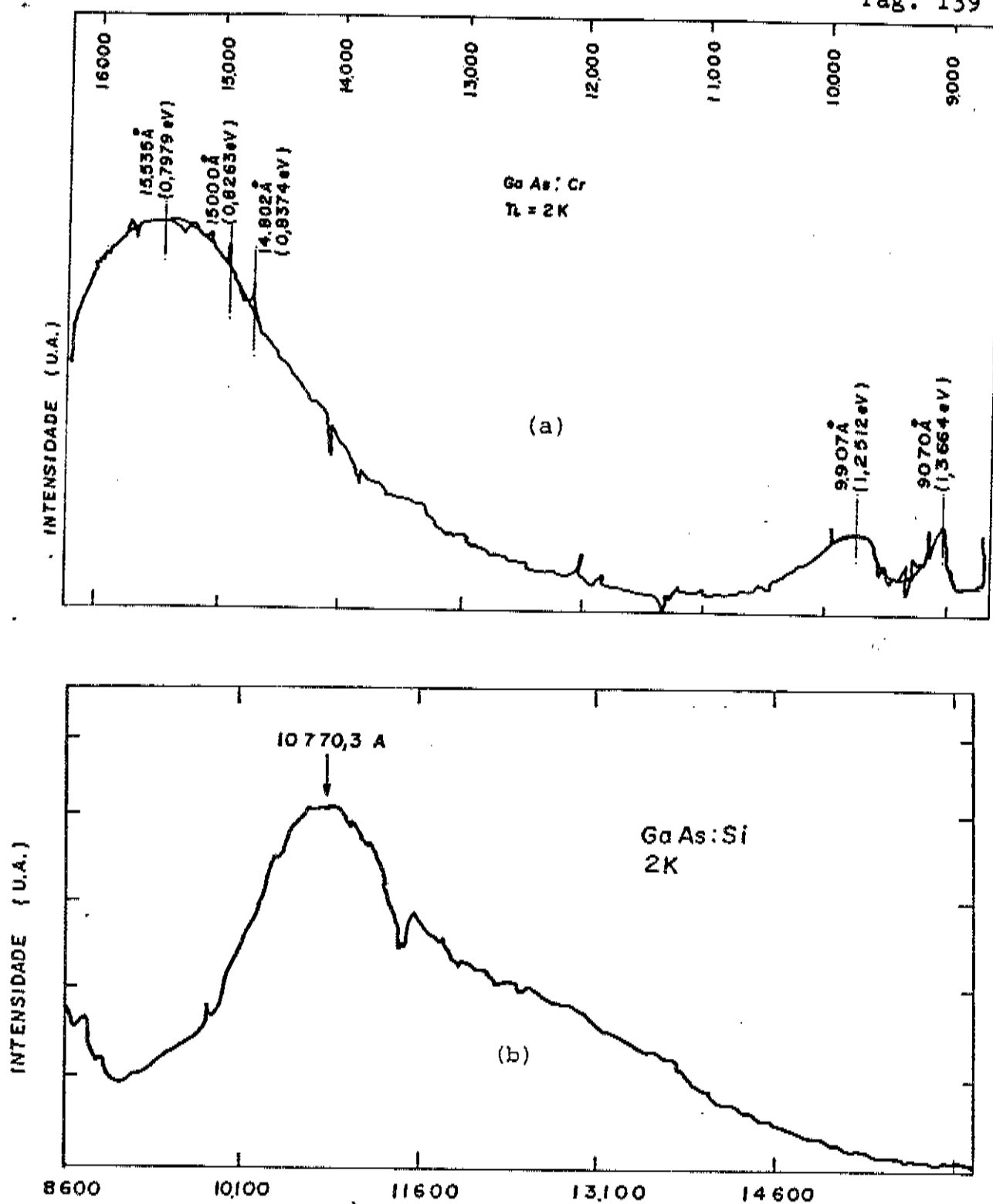


figura IV.17 - Espectros de fotoluminescência de uma camada de GaAs ($7 \mu\text{m}$) crescida sobre substrato de GaAs dopado com cromo (a) e silício (b). $T = 725 \text{ }^\circ\text{C}$, razão As/Ga = 5,6. O pico referente ao cromo ($14.802 \text{ \AA}$) aparece apenas na camada crescida sobre substrato de cromo.

CAPÍTULO V

- DISCUSSÃO -

V.1. - CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO REATOR

Descrevemos na seção III.1 a montagem do primeiro sistema de crescimento de monocristais por MOVPE - Pressão Atmosférica no Brasil. Uma questão relevante surgida ao serem crescidas as primeiras camadas de GaAs no reator foi se elas eram realmente camadas epitaxiais. Os espectros de raios-X de duas camadas de diferentes morfologias (fig.IV.8) mostraram que os crescimentos feitos neste sistema são epitaxiais, visto que as estruturas cristalinas das camadas crescidas reproduzem a estrutura cristalina do substrato. Os picos de difração mostrados na figura IV.8c para valores de 2θ iguais a 87° e 91° podem se originar de defeitos estruturais do substrato que alcançam a superfície e se propagam nas camadas crescidas.

Confirmada a natureza epitaxial do crescimento, passou-se à otimização do sistema quanto a obtenção de camadas de espessura uniforme. Conforme mostrado na tabela IV.I, esta uniformização foi conseguida, de maneira totalmente empírica, mediante o aumento do fluxo total de gás, diminuição da altura do suscepter e colocação de uma rampa de quartzo na frente do suscepter.

O comportamento do perfil de espessura da camada, com respeito ao fluxo de gases e geometria do sistema, revela que o crescimento a 700°C (temperatura de crescimento usada nos experimentos de otimização do reator) está submetido ao controle TMD. Logo, a uniformização da espessura da camada epitaxial pode ser decorrente da uniformização da espessura da camada limite, conforme previsto pelo modelo da camada limite, ou da uniformização na distribuição de reagentes na camada estagnada, conforme previsto pelo modelo da camada estagnada. Uma análise hidrodinâmica do sistema como as que foram feitas por Field (1984) e Gave (1979) poderia auxiliar numa melhor compreensão do fenômeno e no controle da distribuição de reagentes e impurezas na fase gasosa. Esta é, no entanto, uma tarefa demasiadamente específica para os propósitos deste trabalho.

Qualitativamente, é razoável dizer que ao diminuir a altura do suscepter e aumentar a velocidade do gás, através do aumento do fluxo, mantendo constante a seção transversal do reator, permite-se que as espécies reagentes atinjam uniformemente todas as regiões do substrato. O papel da rampa de quartzo parece ser o de evitar turbulências que podem levar à distribuição

diferenciada de reagentes na fase gasosa acima do susceptor. A rampa minimiza, também, a perda de reagentes por debaixo do susceptor.

V.2. - CINÉTICA DE CRESCIMENTO

O comportamento de um processo de crescimento que melhor identifica o mecanismo limitante da velocidade de crescimento é a dependência desta com a temperatura (Shaw, 1974).

A curva velocidade de crescimento de GaAs versus temperatura de crescimento ($v \times T$), obtida em nosso sistema (fig.IV.4), é semelhante à calculada teoricamente por Shaw (fig.II.15). Tal semelhança refere-se à pequena variação da velocidade de crescimento com o aumento da temperatura (curva B) e à acentuada queda da velocidade de crescimento com o aumento da temperatura (curva A). Isto permite explicar o comportamento da curva experimental $v \times T$ com base nas considerações teóricas de Shaw. Por outro lado, a nossa curva $v \times T$ apresentou-se, também, semelhante a uma variedade de outras curvas $v \times T$, obtidas em crescimentos de GaAs, em sistemas MOVPE similares ao nosso. Mesmo em sistemas com características diferentes ao nosso, isto é, com reatores operando na posição vertical, à baixa pressão e não aquecidos por rádio frequência, apresenta-se o mesmo perfil mostrado na figura II.15. A tabela V.1 relaciona as referências bibliográficas onde podem ser encontradas curvas $v \times T$, as características do sistema em que foram obtidas, e a faixa de temperatura na qual a velocidade de crescimento manteve-se inalterada com a variação da temperatura de crescimento.

A tabela V.1 apresenta, também, as referências bibliográficas de sistemas MOVPE nos quais foram obtidas curvas de velocidade de crescimento versus pressão parcial de TMG ($v \times P_{TMG}$) e de velocidade de crescimento versus pressão parcial de arsina ($v \times P_{AsH_3}$) que, da mesma forma, se apresentaram semelhantes às obtidas neste trabalho (fig.IV.5 e IV.6). As curvas $v \times T$, $v \times P_{TMG}$ e $v \times P_{AsH_3}$ descrevem a cinética de crescimento do GaAs. O fato dessa cinética ser a mesma para sistemas de diferentes características operacionais, permite o aproveitamento do conjunto de dados cinéticos, fornecidos por estes sistemas, na construção de um único mecanismo de crescimento que satisfaça a todos eles. É feita, a seguir, uma análise de cada uma dessas curvas.

V.2.1. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO

Na faixa de temperatura estudada (600-850°C), encontrou-se o comportamento característico de crescimentos sob controle TMD (600 à 750°C) e TMA (750-850°C) (seção II.3.1). Abaixo de 600°C, cristais crescidos apresentaram pobres características elétricas e óticas, pobre estequiometria (excesso de gálio), morfologia com alta densidade de defeitos e um perfil de espessura bastante irregular. Por apresentar estas deficiências, esta região, identificada teoricamente por Shaw e experimentalmente por Reep et al. (1983) como sendo a região onde predomina o controle químico, tem pouco interesse prático e, a exemplo da maioria dos trabalhos relacionados na tabela V.I, não foi estudada neste trabalho.

Segundo o modelo de Shaw, crescimentos a altas temperaturas poderiam levar a uma rápida degradação do substrato a ponto de criar um equilíbrio entre as espécies que chegam e saem do substrato (Controle TMA). Desta forma, a diminuição da velocidade de crescimento com o aumento da temperatura, na faixa de 750-850°C, poderia ser explicada pelo fato da reação entre as espécies reagentes ser exotérmica (entalpia de formação do GaAs a partir de TMG e arsina a 298K é $\Delta H_f^\circ = -19,5$ Kcal/mol). No entanto, o equilíbrio entre o substrato e a massa gasosa, em altas temperaturas, parece improvável, pelas seguintes razões:

a) A velocidade com que os gases passam pelo substrato é alta o suficiente para impedir que reagentes e produtos tenham tempo de residência apropriado para equilibrarem. Isto é constatado pelo grande volume de depósitos formados dentro e fora do reator (no sistema de descarga de gases). Estes depósitos sugerem baixa eficiência da reação contrariando, assim, uma das características do controle TMA que é a alta eficiência de reação, resultado da presença de um equilíbrio termodinâmico em todo o sistema.

b) A degradação da superfície do substrato, verificada no crescimento à 850°C (fig.IV.7h), mostra a dessorção irreversível de arsênio da superfície, deixando apenas o gálio que se agregaria formando bolinhas diminutas (defeitos "bolinha").

Reep et al. (1983) propuseram que a diminuição da velocidade de crescimento deve-se, exclusivamente, à dessorção de gálio da superfície do substrato. Esta proposta surgiu após a

REFERÊNCIA	v x T (°C)	v x P _{TMG}	v x P _{AsH₃}	CARACTERÍSTICAS DO REATOR		
				POSICÃO	PRESSÃO	AQUECIM.
Manasevit 1969	600 - 675	✓		vert.	atm.	RF
Frolov et al. 1977	600 - 700	✓		vert.	atm.	RF
Kim 1983	550 - 700	✓		vert.	atm.	RF
Duchemin et al. 1978	520 - 680	✓	✓	hor.	76 torr	RF
Jani 1982	630 - 730	✓	✓	hor.	atm.	RF
Reep et al. 1983	600 - 850	✓	✓	hor.	atm.	RF
Gottschalch et al. 1974		✓	✓	vert.		
Leys et al. 1981	675 - 750	✓		hor.	atm.	RF
Hallais 1978	550 - 800	✓	✓	hor.	atm.	RF
Heinecke et al. 1984	570 - 750	✓		hor.	atm.	IV
Roth et al.	600 - 650			hor.	20 torr	IV

tabela V.1 - Referências de pesquisadores que obtiveram, experimentalmente, curvas v x T onde v se manteve constante dentro de um intervalo de temperatura. A tabela mostra, também, a faixa de invariança de v com T e referências correspondentes às curvas experimentais v x P_{AsH₃} e v x P_{TMG} em que v permanece constante com a variação de P_{AsH₃} e aumenta linearmente com P_{TMG}. São mostradas, as características dos reatores onde estes resultados foram obtidos.

verificação de que, em altas temperaturas, a velocidade de crescimento depende, apenas, da pressão parcial de TMG e de considerações teóricas baseadas no modelo de adsorção competitiva de Langmuir Hinshelwood.

Leys (1981), por outro lado, sugere que o decréscimo da velocidade de crescimento é devido apenas à dessorção de arsênio (não foi apresentada nenhuma comprovação experimental). A grande quantidade de depósitos formados no reator durante nossos crescimentos sugere que a diminuição da velocidade de crescimento é, também, resultado da grande quantidade de reagentes que, pela alta temperatura do reator, deixaram de se depositar no substrato para se depositar nas paredes do reator.

A fração da curva $v \times T$ em que a velocidade de crescimento não varia com a temperatura de crescimento (600-750°C) é, como veremos ao longo da discussão que segue, a de maior interesse prático pois as camadas crescidas nesta faixa de temperatura apresentam morfologia especular, baixa densidade de defeitos superficiais e as melhores propriedades elétricas e óticas. O comportamento verificado pela curva $v \times T$ entre 600 e 750°C não é decorrente de reação química, pois a velocidade de crescimento é constante com a temperatura (seção II.3.2.1)

Segundo o modelo de Shaw e a opinião unânime dos pesquisadores listados na tabela V.1, este comportamento é devido ao controle TMD. O controle TMD subtende a ocorrência de difusão de gás (ou vapor) em gás, cuja energia de ativação é praticamente nula. Assim, o coeficiente de difusão da expressão de Arrhenius D reduz-se a uma constante D_0 , o que explica a independência da velocidade de crescimento com a temperatura (equação II.3)

V.2.2 - INFLUÊNCIA DAS PRESSÕES PARCIAIS DOS REAGENTES

As curvas $v \times P_{TMG}$ e $v \times P_{AsH_3}$, apresentadas respectivamente nas figuras IV.5 e IV.6, foram obtidas à temperatura constante de 725°C e, portanto, dentro da faixa de temperatura onde domina o controle TMD. Desta forma elas refletem o comportamento difusivo de espécies de gálio e arsênio num meio gasoso. Observa-se que a velocidade de crescimento de GaAs é diretamente proporcional a P_{TMG} e independente da P_{AsH_3} . O fato da pressão parcial de arsina não alterar a velocidade de crescimento pode

ser atribuído à saturação do meio com arsina. Escobosa et al. (1982) mostraram, experimentalmente, a saturação com arsina, construindo uma curva de velocidade de crescimento, normalizada com respeito à pressão parcial de TMG, contra a razão As/Ga (fig.V.1). Encontrou-se que a velocidade de crescimento é constante apenas a razões As/Ga maiores que 40 a $T=500^{\circ}\text{C}$. No nosso caso, a velocidade de crescimento manteve-se constante variando a razão As/Ga entre 6 e 75 à temperatura de crescimento de 725°C . As diferenças entre as faixas de razão As/Ga em que o ambiente torna-se saturado com arsênio podem ser atribuídas à eficiência com que os reatores pirolizam a arsina e o TMG e à temperatura de crescimento ou pirólise. O objetivo de colocar uma grande quantidade de arsina, em relação a do TMG, é garantir uma pressão parcial de arsênio suficientemente alta para evitar a degradação do substrato pela dessorção de arsênio.

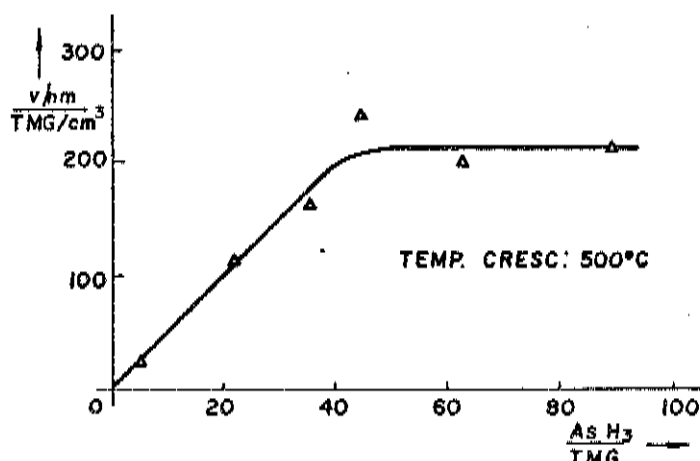


figura V.1 - Velocidade de crescimento, normalizada com a P_{TMG} vs. razão As/Ga (Escobosa et al. 1982)

Apesar dos modelos de Ghandhi (1984) e Gave (1979) preverem, com bastante precisão, a variação da espessura da camada ao longo do substrato, considerando, apenas, a difusão de uma espécie de gálio na camada estagnada, eles não investigaram a origem desta difusão. Conforme a 1ª Lei de Fick (Moore 1976a), a existência de um gradiente de potencial químico é a condição necessária para ocorrer a difusão. Se as espécies de gálio migram de um ponto qualquer da camada estagnada até a superfície do substrato é porque a atividade da espécie de gálio na interface é menor do que em qualquer outro ponto da camada estagnada. Isto é resultado direto da incorporação de gálio na rede cristalina às custas de espécies de gálio retiradas da

interface. No entanto, esta incorporação ocorre até que seja atingido um equilíbrio entre as velocidades de chegada e saída de gálio da superfície. O valor elevado da constante de equilíbrio (10^{12} a 700°C) da reação:



$$K_{eq} = \frac{a_{\text{GaAs}}}{P_{\text{Ga}} P_{\text{As}_4}^{1/4}} = 10^{12} \quad (\text{equação V.1})$$

considerada por Seki (1986) como a reação de equilíbrio na interface, mostra que a formação de GaAs, a 700°C , é bastante favorável. Além do mais, o excesso de arsênio existente no meio colabora para deslocar o equilíbrio para a direita, segundo o princípio de Le Chatelier. A elevada velocidade com que gálio e arsênio são incorporados no retículo cristalino, comparado à velocidade com que difundem na camada estagnada, cria intervalos de tempo relativamente grandes entre a formação de monocamadas, ou conjunto de monocamadas. O tempo de duração do equilíbrio seria o mesmo tempo necessário para a espécie de gálio chegar a superfície, depois de difundir através da camada estagnada. Devido ao fato de que, na maior parte do tempo, a interface está em equilíbrio, as pressões parciais de gálio e arsênio são referidas como pressões parciais de equilíbrio do gálio (P_{Ga}^{eq}) e pressões de equilíbrio do arsênio (P_{As}^{eq}).

O equilíbrio na interface para crescimentos em MOVPE apresenta fortes evidências experimentais como demonstra o trabalho de Seki (1986). Este trabalho reúne uma série de diagramas de composição sólido-gás, obtidos por diversos pesquisadores, que mostram uma boa correlação entre os resultados teóricos e experimentais. Dois exemplos destes diagramas - um para liga III-V-V e outro para liga V-III-III estão mostrados na figura V.2. Um diagrama de composição do GaAs não é possível porque o GaAs só se forma, praticamente, com estequiometria 1:1 (Ploog 1980).

Stringfellow (1983, 1984, 1986), propôs um modelo unificando os fenômenos de difusão e equilíbrio termodinâmico na interface. Ambos modelos, como vimos anteriormente, foram comprovados experimentalmente no crescimento de ligas por MOVPE. Este modelo (fig.V.3a) se baseia no comportamento do potencial químico do sistema que é dado pela soma dos potenciais químicos das

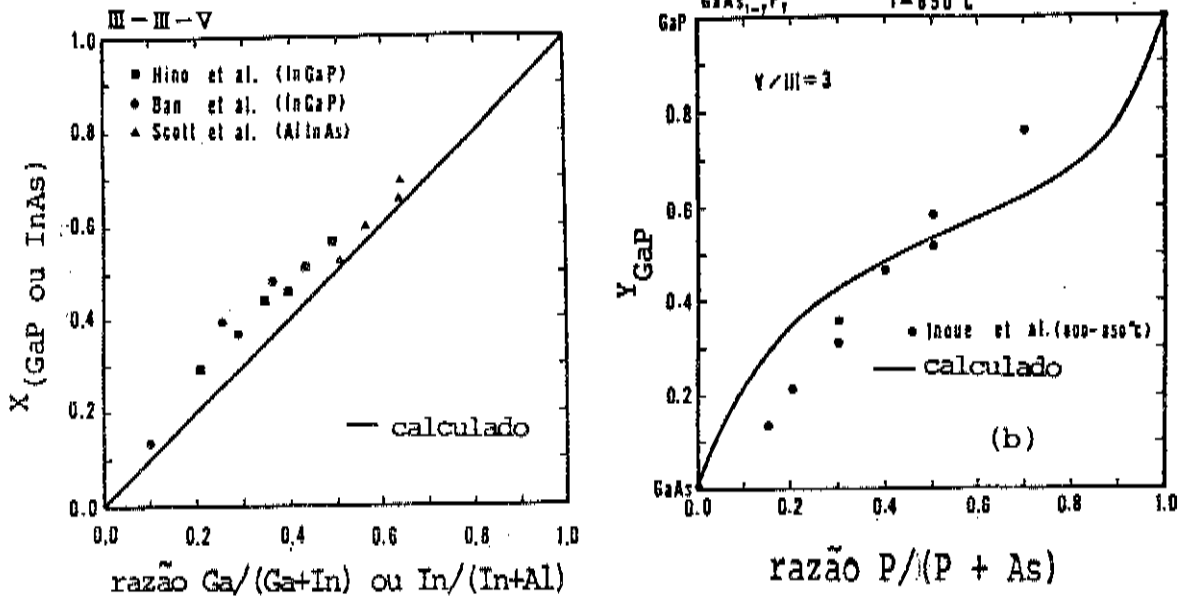


figura V.2 - Variação da fração molar de ligas binárias X_{GaP} , X_{InAs} , Y_{GaP} na composição de ligas ternárias em função da mistura gasosa que entra no reator. Dados experimentais e teóricos são mostrados para sistemas III-III-V (a) e para a liga $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ - sistema III-V-V (b) (Seki et al 1986).

espécies químicas individuais ($\sum \mu_i$) na região quente do reator. Devido à grande diferença de estabilidade entre produtos e reagentes na temperatura de crescimento, $\sum \mu_i$ assume o valor máximo (em módulo) no momento em que os reagentes são colocados em contato na região quente e este valor é chamado força motriz termodinâmica do crescimento ($\Delta \mu_i^{\text{máx}}$). A medida que as espécies reagentes difundem na camada estagnada, $\sum \mu_i$ tende a diminuir gradualmente até a interface. Na interface, $\sum \mu_i$ começa a sentir a influência da superfície do substrato e passa a decrescer a uma taxa diferente daquela da camada estagnada. Devido ao fato de $\sum \mu_i$ estar próximo de zero, diz-se que a interface se encontra num estado de semi equilíbrio. Quando $\sum \mu_i$ atinge o valor zero chega-se finalmente ao equilíbrio. Neste ponto o crescimento deixa de ocorrer.

Stringfellow (1984) considerou que os fluxos de gálio e arsênio através da camada estagnada são dados por:

$$J_{\text{Ga}} = (D_{\text{Ga}} / RT\delta) (P_{\text{Ga}}^0 - P_{\text{Ga}}^{\text{eq}}) \quad (\text{equação V.2})$$

$$J_{\text{As}} = (D_{\text{As}} / RT\delta) (P_{\text{As}}^0 - P_{\text{As}}^{\text{eq}}) \quad (\text{equação V.3})$$

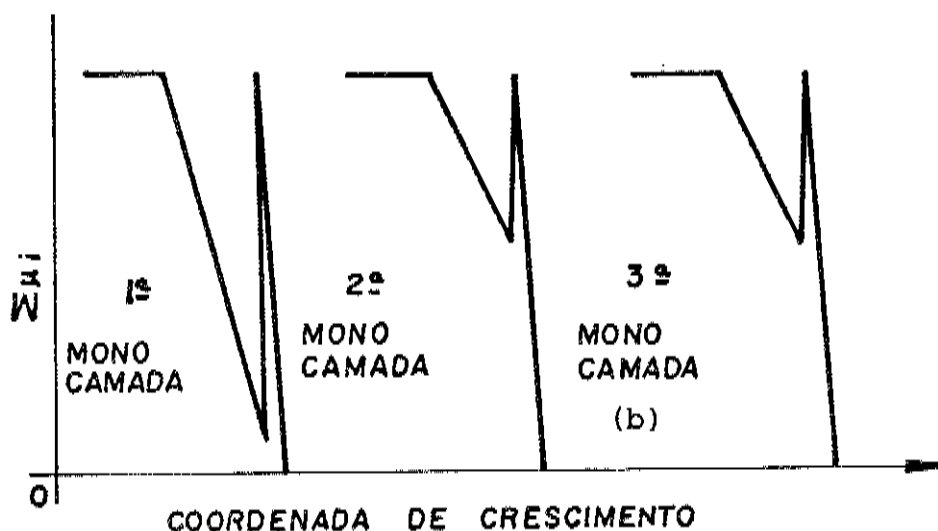
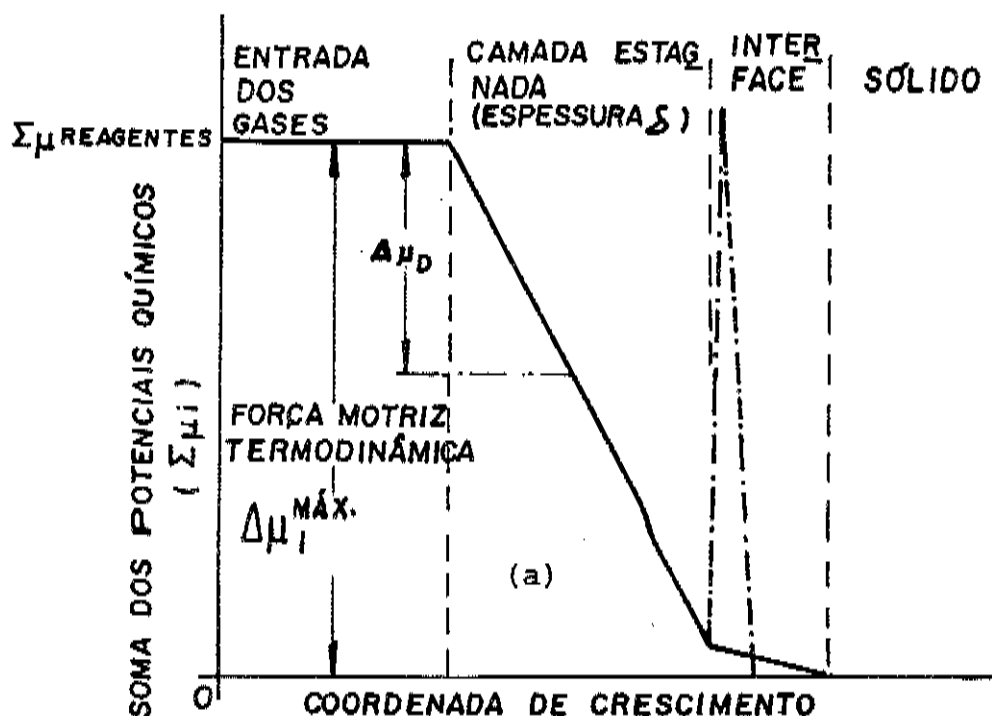


figura V.3 - (a) Diagrama esquemático do comportamento relativo à soma dos potenciais químicos das espécies que participam do crescimento ($\Sigma\mu_i$) vs. coordenada da reação (Stringfellow 1983, 1984, 1986), mostrando a queda de $\Sigma\mu_i$ em cada etapa de um crescimento estacionário. A linha-----, na interface, mostra o pulso de potencial criado no momento que a espécie reagente encontra a superfície do substrato aquecido. (b) Crescimento pulsado (reprodução do diagrama mostrado na fig.V3a na escala de tempo).

onde:

- J_{Ga}, J_{As} - fluxos de gálio e arsênio, respectivamente, através da camada estagnada
 D_{Ga}, D_{As} - coeficientes de difusão de gálio e arsênio no gás vetor, respectivamente.
 T - temperatura do gás vetor (ou de crescimento)
 δ - espessura da camada estagnada
 P_{Ga}^o, P_{As}^o - pressões parciais de gálio e arsênio, respectivamente, na entrada do reator
 P_{Ga}^{eq}, P_{As}^{eq} - pressões parciais de gálio e arsênio, respectivamente, na superfície do substrato.

Considerando que P_i^o e P_i^{eq} são as pressões parciais dos reagentes nos extremos da camada estagnada (fig.V.4), a diferença $P_i^o - P_i^{eq}$ das equações V.2 e V.3 corresponde a $\Delta\mu_i^{eq}$ (difusão) que é conhecido como força motriz de difusão (fig.V.3).

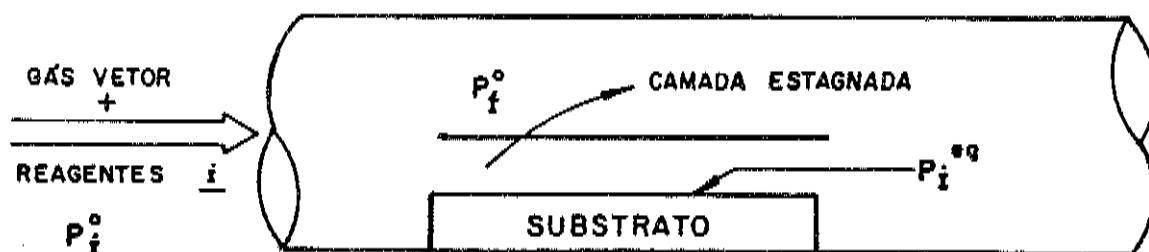


figura V.4 - Pressão parcial dos reagentes nas imediações do substrato.

O excesso de arsênio, usado para evitar a degradação do substrato, satura o ambiente do reator, inclusive a interface substrato/gás, haja visto a pequena quantidade de arsênio incorporado na camada. A saturação do ambiente com arsênio faz com que a velocidade de crescimento se mantenha constante com a variação da pressão parcial de arsina (fig.IV.6).

Gálio, por outro lado, está presente em baixa concentração em relação ao arsênio. A grande concentração de arsênio, aliada ao alto valor da constante de equilíbrio (eq.V.1) faz com que a pressão parcial de gálio, em equilíbrio na interface, seja significativamente menor do que no ponto da camada estagnada onde a pressão parcial de gálio é P_{Ga}^o . Assim, a expressão V.2 pode ser reduzida a:

$$J_{Ga} = (D_{Ga}/RT\delta) P_{Ga}^o \quad (\text{equação V.4})$$

isto é, o fluxo de gálio é proporcional a pressão parcial de gálio na entrada do reator. Assumindo que todo o gálio é incorporado na camada em crescimento, podemos escrever que V é proporcional J_{Ga} . Tem-se, assim, que a velocidade de crescimento é proporcional à pressão parcial de gálio, que é o mesmo resultado obtido experimentalmente (fig.IV.5).

O modelo de Stringfellow, embora dê uma boa idéia do comportamento do $\sum \mu_i$ na camada estagnada e na interface não prevê o que ocorre na superfície do cristal. Julgamos que quando as espécies reagentes atingem a superfície, $\sum \mu_i$ sofre um abrupto crescimento, seguido de uma abrupta queda até $\sum \mu_i = 0$ (equilíbrio). A queda de $\sum \mu_i$, referente à difusão das espécies reagentes na camada estagnada, ($\Delta \mu$) pode ser atribuída à formação dos produtos mais estáveis da pirólise do TMG e arsina durante o tempo relativamente longo de difusão e pela tendência, via difusão, da uniformização da concentração de reagentes em todo o sistema. O subsequente aumento de $\sum \mu_i$ ocorreria no momento em que a espécie mais estável fosse adsorvida pela superfície e formasse um intermediário instável ou complexo ativado, precursor do GaAs. O $\sum \mu_i$ voltaria a diminuir (até atingir valor zero ou o estado de equilíbrio) com a incorporação dessas espécies adsorvidas aos sítios cristalinos pois o GaAs sólido é mais estável que as espécies adsorvidas. O pico de potencial químico, resultante desta situação, está sobreposto ao diagrama de Stringfellow (fig.V.3a). Como o tempo em que as espécies químicas permanecem em equilíbrio na interface é maior que o tempo de duração do pico de potencial químico, é razoável afirmar que o crescimento epitaxial ocorre de maneira pulsada ou intermitente. Isto é, a cada monocamada ou grupo de monocamadas crescidas se seguiria, quase que instantaneamente, um intervalo de tempo, relativamente longo, sem crescimento. Este mecanismo tenderia a se repetir a cada frente de gálio que atingisse a interface, conforme ilustrado na figura V.3b.

V.3. - NATUREZA QUÍMICA DAS ESPÉCIES REAGENTES

Informações precisas sobre quais espécies de arsênio e gálio participam efetivamente do crescimento requerem análises "in situ" e em tempo real na superfície do substrato. Estas análises não foram realizadas por nós. As únicas informações

de que dispomos sobre o assunto são cores e localização dos depósitos nas regiões do reator, definidas na seção IV.1.2. Estas informações, associadas a dados teóricos e experimentais da literatura, sugerem que clusters de gálio (líquido) e As_4 (vapor) sejam os produtos de pirólise mais estáveis termodinamicamente e que, portanto, poderiam difundir na camada de gás, sem reagir, até a superfície do substrato onde formariam o GaAs conforme mostra a reação:



As observações sobre os depósitos e dados experimentais obtidos na literatura que justificam Ga (l) e As_4 (g) como as principais espécies do crescimento são as seguintes:

1) A ausência de depósitos de adutos na 1a. região fria

Os primeiros estudos da reação entre arsina e TMG foram feitos à temperaturas bem mais baixas que as temperaturas usuais de crescimento e em sistemas fechados. Monteil (1986), notou a formação lenta, a 100 °C, de um sólido branco que se decompunha a 400°C, liberando metano. O espectro Raman deste sólido revelou a existência da ligação Ga-As (266 cm^{-1}) e análises complementares revelaram a fórmula $As_4Ga_6C_7H_{22}$. Schlier et al. (1977), medindo as pressões parciais de metano e hidrogênio e fazendo cálculos estequiométricos, constataram que esta reação ocorria apenas sobre uma superfície sólida. Os filmes sólidos apresentaram fórmula $(CH_3)_{3-x}GaAsH_{3-x}$ (a côr não foi revelada) onde o valor médio de x foi 1,1 e 2,2 à 203°C e 259°C, respectivamente. Ao contrário dos resultados de Monteil (1986), estes filmes não se decompuseram nem mesmo a 420°C.

A baixa temperatura da 1a. região fria deveria, segundo Schlier et al. (1977), favorecer a formação de aduto nas paredes do reator. Isto, no entanto, não ocorreu pelo fato do tempo de residência do TMG e arsina nesta região serem muito pequenos em relação ao tempo necessário para se observar qualquer depósito. A possibilidade desses adutos se formarem na fase gasosa torna-se, ainda, mais reduzida se considerarmos o fato dessas reações precisarem de uma superfície sólida para ocorrerem a velocidades apreciáveis.

2) A ausência de depósitos de adutos na região quente

Se os adutos não se formaram nas paredes da 1a. região fria é menos provável que se formem na região quente, principalmente na fase gasosa. Pode-se desprezar, também, a formação de espécies $(\text{Ga-As})_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) provenientes da pirólise do aduto. Os cálculos de Tirtowidjojo (1986) que tratam das estabilidades termodinâmicas das várias espécies químicas envolvidas na fase gasosa de um sistema $\text{TMG}/\text{AsH}_3/\text{H}_2$, numa faixa de temperatura de $500\text{--}800^\circ\text{C}$ e razões As/Ga entre 10 e 50, confirmaram a inexistência dessas espécies na fase gasosa. Concluiu, então, que: (a) TMG e AsH_3 decompõe-se independentemente na fase gasosa; (b) a pressão parcial dos adutos considerados mais estáveis (AsGaCH_3 e HASGaCH_3) são 11 ordens de grandeza menores que das espécies majoritárias (GaCH_3 , GaH_2 , As_4); (c) polímeros ("clusters") da forma $(\text{GaAs})_n$ gasoso são menos estáveis do que qualquer uma das espécies citadas. Com estes resultados é razoável desconsiderar, como espécies importantes no crescimento, toda a coluna central de espécies relacionadas na figura II.13.

O fato de não se formar um filme branco e, sim, um amarelo nas superfícies de quartzo, fornece algumas informações sobre a natureza química das espécies gasosas que reagem entre si ao serem adsorvidas por estas superfícies. Afastada a hipótese da reação entre as espécies $(\text{CH}_3)_{3-x}\text{Ga}$ e AsH_{3-x} ($x=0, 1, 2, 3$) ocorrer na fase gasosa, resta a alternativa dessas espécies reagirem entre si, após serem adsorvidas pela superfície. No entanto, qualquer reação entre as espécies de gálio e arsênio em que x seja diferente de três parece improvável visto que ela levaria à formação de um aduto de cor branca. Acreditamos, assim, que o filme amarelo seja GaAs , formado a partir da reação entre espécies gasosas de gálio e arsênio em que $x=3$, isto é, as espécies mais prováveis seriam Ga_n e As_n ($n = 1, 2, 3, \dots$). As chances desse processo ocorrer na superfície do substrato ou do suscepter, formando GaAs cinza (fig. IV.3), seria, ainda, maior devido a maior temperatura, o que facilita a pirólise dos reagentes ou de qualquer aduto eventualmente formado próximo ao suscepter.

A idéia de que o gálio, proveniente da pirólise completa do TMG , é a espécie que participa efetivamente do crescimento epitaxial é reforçado pelos experimentos de Leys et al. (1981), Nishizawa et al. (1983) e Denbaars et al. (1986). Estes

pesquisadores estudaram a pirólise do TMG e arsina separadamente e misturados, simulando as condições de crescimento dentro de um reator horizontal pressão atmosférica. Utilizando uma "ponta coletora de amostra" móvel, as espécies da fase gasosa foram amostradas ao interior de uma cela num espectrômetro de Infravermelho. Através de medidas de intensidade das bandas de absorção das ligações Ga-C, As-H e C-H monitorou-se o grau de decomposição do TMG e arsina. Concluíram que, à temperatura típica de crescimento (700°C) ou mesmo inferior (550°C), o TMG é completamente pirolizado.

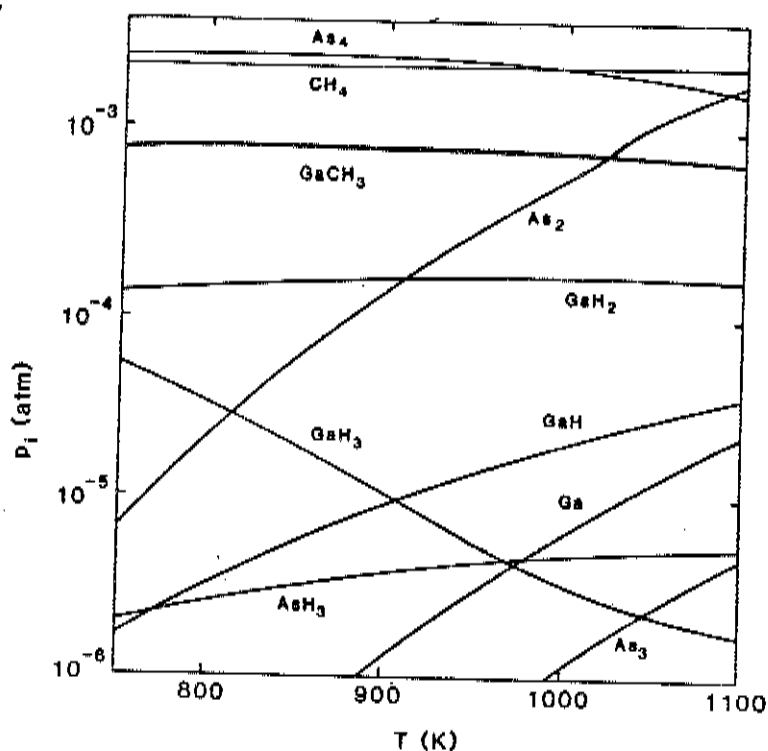
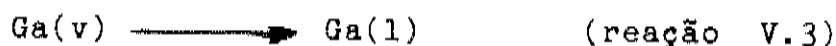


figura V.5 - Pressão parcial das espécies resultantes da pirólise do sistema gasoso TMG/ AsH_3 / H_2 em função da temperatura de crescimento. Estes resultados foram calculados para uma pressão total de 1 atm e pressão parcial de arsina de $P_{\text{AsH}_3}^0 = 0,01$ atm e razão $\text{As/Ga} = 10$. Resultados referentes a espécies com pressões parciais abaixo de 10^{-6} atm são apresentados na tabela V.2 (Tirtowidjojo 1986).

Segundo Tirtowidjojo (1986) e Seki (1986), gálio atômico não é uma espécie termodinamicamente estável para ser a espécie principal no crescimento do GaAs. Isto, por outro lado, contribui para a idéia de que gálio líquido formado pela reação



Species	p_i (atm)	Species	p_i (atm)
HGaCH ₃	5×10^{-9}	As	3×10^{-10}
H	2×10^{-9}	CH ₃	2×10^{-10}
AsH	1×10^{-9}	Ga(CH ₃) ₂	2×10^{-12}
C ₂ H ₆	1×10^{-9}	HGa(CH ₃) ₂	3×10^{-13}
GaAs	1×10^{-9}	Ga ₂ H ₆	1×10^{-13}
H ₂ GaCH ₃	9×10^{-10}	H ₂ AsCH ₃	1×10^{-13}
AsH ₂	8×10^{-10}	HAsCH ₃	8×10^{-14}
C ₂ H ₄	4×10^{-10}		

tabela V.2 - Pressões parciais de equilíbrio de espécies minoritárias na fase gasosa para o sistema TMG-AsH₃-H₂ a T = 1000K. As condições de operação são as mesmas especificadas na fig.V.5. Espécies com pressões parciais abaixo de 10 atm são (em ordem decrescente de importância): AsCH₃, AsGaCH₃, HAsGaCH₃, TMG, As(CH₃)₂, HAs(CH₃)₂, AsGa(CH₃)H, AsGa(CH₃)₂, H₃AsGa(CH₃)₃, As(CH₃)₃, C, (GaAs)_{3,c}, (GaAs)_{3,1}, (GaAs)_{5,1} (c = cíclico ; 1 = linear)

seja a principal espécie de gálio presente na fase gasosa. Olson et al. (1986) chegaram, experimentalmente, a este resultado, monitorando "in situ" e em tempo real o crescimento de GaAs a 750°C, através de espalhamento quase elétrico (QLS). Identificaram a existência de um aerossol sobre o substrato que, segundo eles, tratava-se de uma forma condensada de gálio. Uma outra evidência de gálio líquido são as gotículas de gálio que se formam na superfície do substrato quando se cresce GaAs a temperaturas muito baixas ou baixa razão As/Ga (van de Ven et al. 1987).

3) A presença de depósitos de arsênio na 2a. região fria

A grande quantidade de arsênio cinza (cristais romboédricos) e arsênio preto (estrutura não conhecida) sugere ocorrer pirólise total da arsina na região quente, principalmente onde a temperatura é mais elevada, ou seja, próximo à superfície do substrato. Calawa (1981), estudando a decomposição de arsina dentro de uma câmara MBE (10^{-6} Torr), com auxílio de um analisador de massa quadrupolo, constatou que, a temperaturas maiores que 600°C, as concentrações das espécies de arsênio puro - As (g), As₂ (g) As₄ (g) - são cerca de 1.000 vezes maiores que as das espécies majoritárias de arsênio hidrogenado (AsH₃, AsH). Tirtowidjojo (1986), simulando o crescimento de GaAs no sistema AsH₃/TMG/H₂ a 1atm e As/Ga=10 obteve, a partir de cálculos termodinâmicos, as curvas das pressões parciais de produtos da pirólise do TMG e AsH₃ versus temperatura de cresci-

mento. Nestas curvas pode-se verificar que, a 700°C , a pressão de As_4 é cerca de 1.000 vezes superior à de As_2 (fig.V.5).

O fato do crescimento epitaxial de GaAs ocorrer principalmente pela reação de Ga (l) e uma espécie elementar de arsênio, adsorvidos na superfície do substrato, poderia ser apontada como uma característica comum entre as técnicas MOVPE, LPE e MBE. Uma outra característica comum entre elas seria o crescimento pulsado visto que tanto a difusão de arsênio no fundido, no caso do LPE, como o transporte das espécies reagentes da cela de Knudsen até a superfície do substrato, no caso do MBE, são processos lentos comparados à reação na superfície.

V.4. MORFOLOGIA DAS CAMADAS CRESCIDAS

O estudo da morfologia das camadas crescidas permite obter informações sobre defeitos que se propagaram do substrato até a superfície ou foram gerados durante o próprio crescimento da camada. Estes defeitos, que comprometem a qualidade das camadas, podem surgir de deslocamentos no substrato, contaminação da superfície do substrato ou uma eventual falha no sistema de crescimento tipo interrupção do fluxo de gases, variações de temperatura ou de pressão, etc.

Os defeitos surgidos com a variação da temperatura (defeitos bote e bolinha - fig.IV.7) são, na sua maioria, protuberâncias na superfície da camada, conhecidas genericamente como "hillocks". Os "hillocks", mostrados nas camadas crescidas a 600 e 650°C , são bastante comuns em crescimentos por MOVPE de GaAs (Bass 1975, van de Ven 1987) e InP (Mircea 1984), embora, neste último, as dimensões dos defeitos sejam menores. van de Ven et al. (1987) estudaram sistematicamente a origem desses hillocks, em especial os defeitos "bote", concluindo que a origem desses defeitos reside, principalmente, nas impurezas adsorvidas na superfície do substrato. Esta conclusão decorreu da observação de que os defeitos bote só surgem a baixas temperaturas de crescimento ($T < 600^{\circ}\text{C}$) e em reatores operando a pressão atmosférica (Dapkus 1981). Estas condições são bastante favoráveis à adsorção de impurezas.

Recozendo substratos de GaAs, à 850°C , e, a seguir, crescendo sobre eles camadas epitaxiais de GaAs à 650°C , van de Ven et al. (1987), verificaram que os defeitos bote não apare-

ciam. No entanto, quando os substratos eram crescidos à mesma temperatura, mas sem prévio recozimento, apareciam os defeitos bote. Uma accidental elevação da temperatura até 850°C , momentos antes de um crescimento previsto para 650°C , levou-nos a este mesmo resultado. Este resultado fortalece a idéia de que impurezas adsorvidas geram os defeitos bote uma vez que, ao se aquecer o substrato à 850°C , é favorecida a dessorção de impurezas. Acreditamos que, no nosso caso, as impurezas adsorvidas tem origem no ataque com A-Etch que é uma das etapas finais da limpeza do substrato, antecedendo apenas à limpeza com água deionizada e secagem com jatos de nitrogênio seco.

A figura IV.7a mostra o defeito bote em detalhes. O círculo central, segundo van de Ven et al. (1987) é constituído de material policristalino, deslocacões e defeitos denominados "stacking faults". Espectros de WDS (fig.IV.9) do círculo central e bordas não revelaram presença de outros elementos diferentes de Ga e As em concentração acima de 1%. Isto pode estar significando que uma pequena concentração superficial de impurezas pode resultar em elevadas taxas de defeitos nas camadas epitaxiais crescidas, como mostra a figura IV.7al.

Os defeitos mostrados nos crescimentos feitos na faixa de 675°C - 800°C são eventuais e podem ser originados por contaminação da superfície ou por defeitos no substrato. As "crateras" mostradas nas camadas crescidas a 750 e 800°C se assemelham muito a defeitos revelados na superfície do substrato logo após ataque com A-Etch (Maia 1983). A 850°C , encontrou-se alta densidade de defeitos arredondados cujo conjunto apresenta figuras onduladas. Estes defeitos, mostrados em maior detalhe na figura IV.7hl, parecem ser característicos de crescimento a alta temperatura. Acreditamos que eles são constituídos por átomos de gálio que tendem a se agregar quando o arsênio dessorve, em grande quantidade, devido a uma alta temperatura de crescimento.

A melhor morfologia, ou seja, aquela que se apresentou mais espelhada e livre de "hillocks", foi obtida nas camadas crescidas a 725°C . Possivelmente, boas morfologias podem ser obtidas em outras temperaturas, desde que a superfície do substrato esteja suficientemente limpa.

V.5. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ÓTICA

O comportamento elétrico, medido a 77K e 300K, das camadas de GaAs crescidas (todas tipo n) em função da temperatura de crescimento (fig.IV.10) é bastante semelhante (inclusive quantitativamente) aos resultados obtidos por Jani (1982) cujo sistema de crescimento apresenta características idênticas ao empregado neste trabalho, isto é, reator horizontal, operando à pressão atmosférica e aquecido por rádio frequência. O máximo de mobilidade observado foi também obtido por Dapkus (1981) na faixa de 600-650°C, num reator vertical. A tendência de crescimento de N_A e N_D , ou $N_A + N_D$ com a temperatura foi constatada, também, por Dapkus (1981), Bass (1978) e Nakanisi (1981).

Uma possível razão para a baixa mobilidade das camadas crescidas abaixo de 650°C pode ser atribuída à deslocamentos na estrutura cristalina, ocasionadas pela grande quantidade de defeitos bote. Acima de 650°C, entretanto, defeitos pontuais tem maior influência nas características elétricas. Estes defeitos pontuais são impurezas substitucionais (defeitos de Schottky) ou intersticiais (defeitos de Frenkel) que podem ser eletricamente carregados (ionizados) ou neutros e, da mesma forma que os defeitos estruturais, servem como centros de espalhamento de elétrons e buracos que se deslocam na camada sobre a ação de um campo elétrico. Uma outra alternativa para a baixa mobilidade, à baixas temperaturas de crescimento, poderia ser atribuída ao fato de que é baixa a eficiência da pirólise da arsina. Isto é, a quantidade de arsênio (produto da pirólise da arsina) disponível seria insuficiente para impedir a degradação do substrato.

Os dados experimentais apresentados na figura IV.11a, para a faixa de 650-750°C, mostram que N_A e N_D crescem com a temperatura. Os resultados de fotoluminescência à 2K, para as camadas crescidas entre 600 e 800°C (fig.IV.15), sugerem que o contínuo aumento de N_A pode ser devido a crescente incorporação de carbono aceitador na camada. O aumento simultâneo de N_D pode ser devido a incorporação de carbono doador, como veremos mais adiante. A queda contínua da mobilidade na faixa de 650-850°C (fig.IV.10a) parece estar relacionada ao aumento das impurezas totais ($N_A + N_D$). A presença de grande quantidade de impurezas ($N_A + N_D > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) não permitiu que se obtivessem valores de mobilidade acima de $18.093 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ à 77K. A pequena diferença entre os valores de mobilidade a 77K e 300K reforça a idéia de

uma grande concentração de impurezas. Isto porque, ao se congelar a camada, ocorre significativa diminuição das vibrações da rede levando ao aumento da mobilidade. No entanto, o número total de impurezas ionizadas continua elevada, funcionando como centros de choque para os elétrons. Assim, uma excessiva quantidade de impurezas na camada faz com que as diferenças na mobilidades medidas a 77K e 300K não sejam muito grandes. No caso, estas diferenças não ultrapassaram uma ordem de grandeza.

A transição p/n, observada na curva mobilidade x razão As/Ga (fig.IV.12b), é atribuída à alteração na taxa de compensação (N_A/N_D) com a razão As/Ga. O ramo p, correspondente a $N_A/N_D > 1$, apresenta baixa mobilidade em relação aos valores do ramo n ($N_A/N_D < 1$) devido ao fato dos buracos possuírem massa efetiva maior dos que os elétrons (Sze 1981).

A curva $|N_D - N_A|$ versus As/Ga também apresenta a transição p/n e aparece tão frequentemente em crescimentos de GaAs por MOVPE (usando arsina e TMG como precursores) que ela pode ser considerada uma "impressão digital" da técnica. A tabela V.3 relaciona referências dessa curva, as características do reator, a temperatura de crescimento e a razão As/Ga correspondente à transição p/n. Uma aparente excessão a este comportamento foi mostrada por van de Ven et al. (1986) cuja curva não apresenta o ramo p em razões As/Ga menor que 10. Neste caso, no entanto, ele utilizou um reator de seção transversal quadrada, sendo que a parede superior era resfriada através de uma camisa de água e a parede inferior era aquecida por resistência elétrica. Esta geometria favorece uma maior concentração de calor próximo ao substrato (Giling 1982), tornando mais eficiente a quebra da arsina e levando a razão As/Ga, correspondente à transição p/n, para valores menores. A distribuição de temperatura dentro do reator e a razão As/Ga podem ser vistos como duas faces da mesma moeda. A prova disto é que a transição p/n pode ser também obtida variando a temperatura (Roth et al.1983). O alto valor da razão As/Ga para a transição p/n obtido no nosso caso (As/Ga $\sim$ 45) pode, desta forma, estar indicando que a eficiência de quebra da arsina é pequena e que pode ser melhorada mediante alterações geométricas do sistema.

Além da geometria reator/susceptor, outros fatores alteram a posição da curva $|N_D - N_A|$ x razão As/Ga sem, no entanto, alterar o seu perfil (fig.V.6). A presença de impurezas do grupo IVA, o aumento da temperatura de crescimento e o aumento da

REFERÊNCIA	CARACTERÍSTICAS DO REATOR			TEMP. DE CRESC. (°C)	RAZÃO $\frac{As}{Ga}$	OBSERVAÇÕES
	POSICÃO	PRESSÃO	AQUECIM.			
Nakanisi et al. 1981	vert.	atm.	RF	650	8 , 8, 15	Utilizadas diferentes fontes de TMG
Nakanisi 1984	vert.	atm.	RF	706, 726	13, 5	Utilizadas diferentes temperaturas de crescimento
Ito et al. 1973	vert.	atm.	RF	600	14	
Hallais 1978	vert.	atm.	RF	700	17	
Roth et al. 1983	hor.	80 torr	IV	650 , 680	3, 34	variou-se temperatura de crescimento e fonte de TMG
Dapkus et al. 1981	vert.	atm	RF	600 - 700	25	variou-se a temperatura de crescimento e pressão parc. de TMG
Mori et al. 1982				800	6	
Jani 1982	hor.	atm.	RF	680	3	
Ohyama 1982	vert.	atm.	RF		12	
Gave 1979	hor.	76 torr	RF	620	8	

tabela V.3 - Referências das curvas $N_D - N_A$ x razão As/Ga que apresentaram a transição p/n. A tabela, também, mostra a razão As/Ga correspondente à transição p/n , as características dos reatores e as temperaturas de crescimento em que os resultados foram obtidos.

pressão do reator deslocam a curva para a esquerda (Nakanisi 1981, 1984; Dapkus 1981). Incrementos na concentração de alumínio deslocam-na para cima e para a direita (Mori 1982). Incrementos na concentração de impurezas tipo p deslocam-na para a direita e de tipo n para a esquerda (Nakanisi 1981).

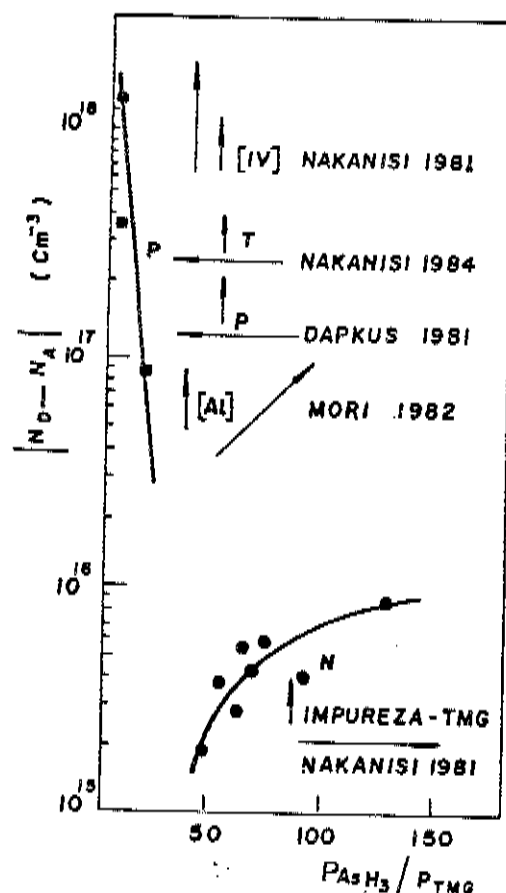


figura V.6 - Deslocamento da curva de portadores livres vs. razão As/Ga, provocados pela temperatura, pressão, composição de alumínio, impurezas do grupo IVA e impurezas diversas no TMG

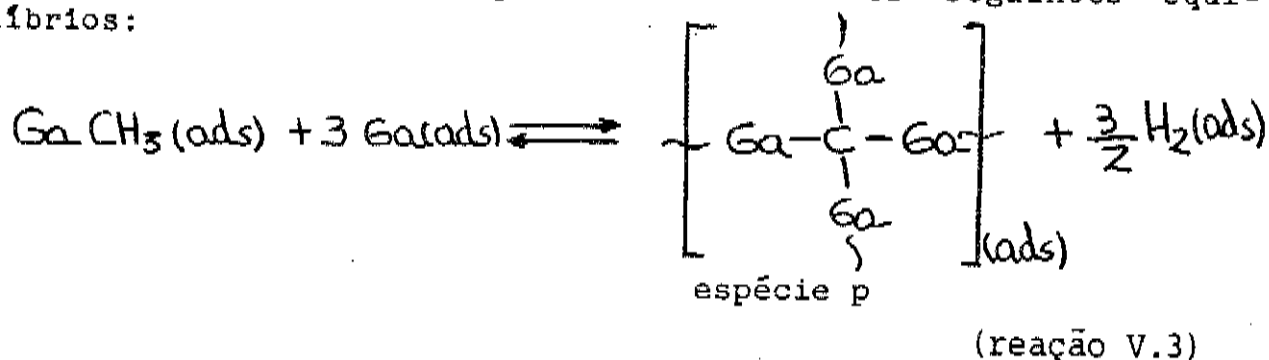
O fato do perfil da curva $|N_D - N_A|$ x As/Ga se manter constante em diferentes sistemas e condições de crescimento sugere a existência de impurezas comuns a todos estes sistemas e condições experimentais. Carbono, proveniente da pirólise do TMG, e silício, proveniente do aquecimento do tubo de quartzo, são dois contaminantes que tem sido apontados como os responsáveis por este comportamento. Tanto carbono como silício podem apresentar um comportamento eletricamente anfótero, isto é, pelo fato de pertencerem ao grupo IVA podem ser dopantes tipo n ao substituírem os átomos de gálio (grupo IIIA) no GaAs ou tipo p ao substituírem os átomos de arsênio (grupo VA). Devido às

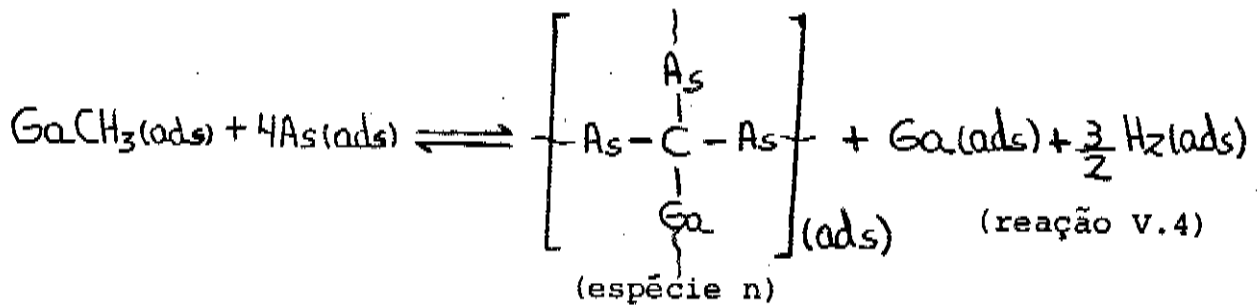
limitações da fotoluminescência para identificar impurezas doadoras, em camadas de elevada quantidades de impurezas ($N_D + N_A > 10^{16}$), só foi possível identificar carbono aceitador. Observamos, também, que a incorporação de carbono aceitador diminui com o aumento da razão As/Ga (fig.IV.16). Isto também ocorre para carbono doador conforme medidas feitas a 2K por Dapkus (1981), com uma técnica denominada Far Infrared Photoconductivity.

Embora estes resultados apontem o carbono como o elemento anfótero responsável pela transição p/n, não pode ser descartada a influência do silício (grupo IVA) cujo comportamento anfótero foi, também, observado por Dapkus (1981). Deve-se levar em conta, além do mais, que, conforme laudo do fabricante, o TMG que utilizamos possui 2 ppm de Si.

A transição p/n, que se sugere seja ocasionada pelo carbono, pode ser qualitativamente explicada por um mecanismo que considera a existência de um equilíbrio termodinâmico na interface sólido/gás. Trata-se, assim, de um mecanismo semelhante ao do crescimento, segundo o qual as espécies termodinamicamente mais estáveis difundem através de uma camada de gás até atingir a superfície do substrato onde, então, são incorporados na rede cristalina (Maia et al.1987a).

Entre as espécies gasosas que contém carbono e gálio, o Ga-CH₃ é apontado como a que teria maior estabilidade termodinâmica para atravessar a camada estagnada, sem reagir, e chegar à superfície (Denbaars 1986, Tirtowidjojo 1986, Reep 1983). Na interface sólido/gás poderiam ocorrer os seguintes equilíbrios:





que possuem as respectivas constantes de equilíbrio

$$K_1 = \frac{[\text{Ga}_4\text{C}(\text{ads})] [\text{H}_2(\text{ads})]^{3/2}}{[\text{GaCH}_3(\text{ads})] [\text{Ga}(\text{ads})]^3} \quad (\text{equação V.5})$$

$$K_2 = \frac{[\text{As}_4\text{C}(\text{ads})] [\text{Ga}(\text{ads})] [\text{H}_2(\text{ads})]^2}{[\text{GaCH}_3(\text{ads})] [\text{As}(\text{ads})]^4} \quad (\text{equação V.6})$$

Isolando $[\text{As}_4\text{C}]$ e $[\text{Ga}_4\text{C}]$ e dividindo o primeiro pelo segundo chegamos a expressão:

$$\frac{n}{p} = \frac{[\text{As}_4(\text{ads})]}{[\text{Ga}_4\text{C}(\text{ads})]} = K \left(\frac{[\text{As}(\text{ads})]}{[\text{Ga}(\text{ads})]} \right)^4 \quad (\text{equação V.7})$$

onde $K = K_2 / K_1$

Esta expressão confirma, de forma qualitativa, o resultado experimental mostrado nas figuras IV.12a, isto é, o aumento da razão As/Ga aumenta o caráter n da camada.

O equilíbrio na interface sólido/gás também explica a diminuição da incorporação de zinco com o aumento da temperatura (fig.IV.15). A constante de equilíbrio da reação.



é dada por:

$$K_{\text{zn}} = \frac{C_{\text{zn}(\text{l})}}{P_{\text{zn}(\text{g})}} \quad (\text{equação V.8})$$

onde: $C_{zn(l)}$ - concentração superficial de Zn líquido
 $P_{zn(g)}$ - pressão parcial de Zn na interface.

A pressão de vapor do zinco (temperatura de fusão = $419,5^{\circ}\text{C}$ a latm) tende a aumentar com o aumento da temperatura de crescimento, fazendo com que diminua a probabilidade dele permanecer na superfície e, posteriormente, incorporar-se na camada crescida. Consequentemente, o valor de K_{zn} (também chamado de coeficiente de distribuição do zinco), tenderia a diminuir. Stringfellow (1986) ilustra este comportamento comparando valores experimentais do coeficiente de distribuição do zinco em GaAs obtidos por Glew (1984) com o inverso da pressão de vapor de zinco líquido puro (fig.V.7). As duas linhas tem inclinações muito próximas, mostrando que o coeficiente de distribuição do zinco (e o valor de $C_{zn(l)}$) é inversamente proporcional à pressão de vapor do zinco e, consequentemente, à temperatura. Este resultado concorda com o mostrado na fig.IV.15.

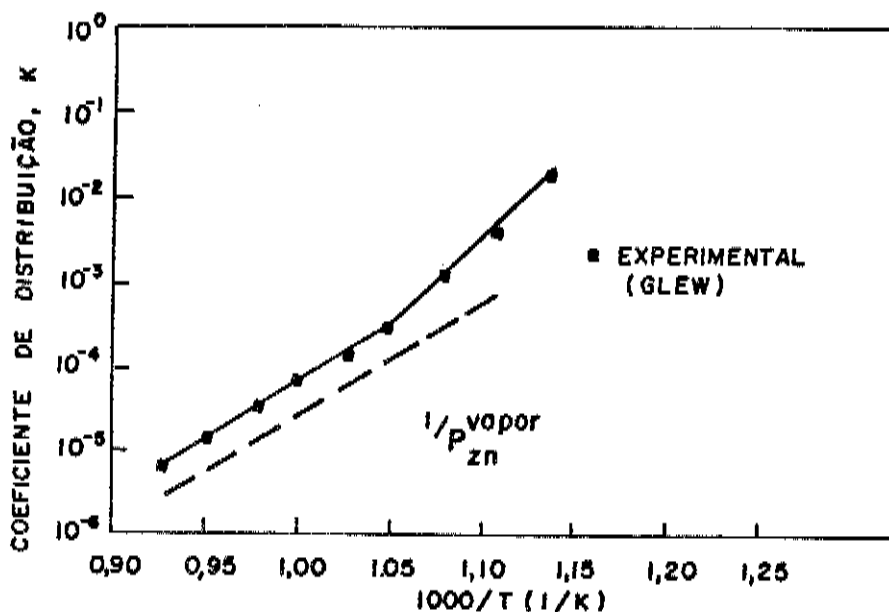


figura V.7 - Coeficiente de distribuição de Zn em GaAs, normalizado (multiplicando pela pressão parcial de TMG) vs. temperatura (Stringfellow, 1986)

V.6 - FONTES DE CONTAMINAÇÃO

Enquanto este trabalho estava sendo escrito, alterações na geometria da camisa interna do reator e susceptor e troca dos cilindros de arsina e TMG, permitiram uma melhoria das ca-

racterísticas das camadas epitaxiais de GaAs e $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ a ponto de tornar possível a fabricação dos primeiros lasers semicondutores desse sistema. O passo seguinte na otimização do sistema, tendo em vista a melhoria da qualidade e reprodutibilidade desses dispositivos, dependerá, entre outras coisas, da melhoria das características elétricas, óticas e morfológicas das camadas epitaxiais de GaAs.

A primeira limitação para que isto seja obtido está no próprio substrato. Imperfeições na superfície do substrato tenderão a se propagar na camada epitaxial. Assim, três aspectos devem ser verificados: os defeitos de fábrica, o polimento e a limpeza da sua superfície. A qualidade do substrato, no que tange aos defeitos, pode ser controlada através das medidas de EPD (Etch Pity Density) e elétricas. Embora não tenhamos feito regularmente este controle de qualidade, observamos que certos substratos, comprados como semi-isolantes, apresentavam baixa resistividade. Outros cristais chegaram a apresentar clivagem arredondada. Substratos com estes problemas foram imediatamente descartados.

O polimento da camada gera defeitos mecânicos conhecidos por "mechanical work damages" (W.D.) que, de maneira geral, são de difícil visualização e introduzem numerosas deslocacões nas camadas epitaxiais. O polimento químico-mecânico com a mistura bromo/metanol, além dos W.D., deixa na superfície do substrato enrrugações que a tornam parecida a uma casca de laranja. Estas enrrugações tendem a se propagar nas camadas epitaxiais e podem servir de sítios para o aprisionamento de impurezas.

O A-etch é usado na fase final da limpeza do substrato para remover a camada de óxido da sua superfície e minimizar os defeitos mecânicos decorrentes do polimento. A grande desvantagem desse etch é que ele mantém a "imagem" do defeito, isto é, a estrutura produzida pelo etch químico/ mecânico permanece visível depois da remoção de grande quantidade de material (van de Ven 1987). Um exemplo disto é que, após o A-Etch, a morfologia "casca de laranja" do polimento continua presente na superfície do substrato. Além do mais pode ser que as contaminações que servem como centros de nucleação dos "defeitos bote" sejam de óxidos produzidos pelo A-etch, haja visto a alta temperatura ($\sim 850^\circ\text{C}$) necessária para removê-los. O recozimento (annealing) do substrato, antes do crescimento, além de minimizar sen-

sivelmente a quantidade de contaminantes pode, também, reduzir fortemente os defeitos mecânicos. van de Ven (1987) observou este fato e sugeriu que a diminuição dos defeitos mecânicos é consequência da maior mobilidade dos átomos na superfície quando esta é aquecida, permitindo a obtenção de um rearranjo mais ordenado.

Tuch (1979), estudando a difusão de Cr do substrato para camadas epitaxiais, na faixa de 745-755°C, num sistema VPE, constatou elevada concentração de Cr (aproximadamente 10^{16} cm^{-3}) nos primeiros 10 μm de uma camada de espessura total de 20 μm . Nos últimos 10 μm este valor caiu para 10^{15} cm^{-3}). Cromo foi encontrado em nossas camadas (fig.IV.17) com espessura inferior a 7 μm mas não foi encontrado em substratos dopados com silício. Isto revela que camadas crescidas sobre os substrato dopados com silício podem apresentar melhores propriedades elétricas do que as crescidas sobre substratos dopados com cromo, mesmo que crescidas juntamente.

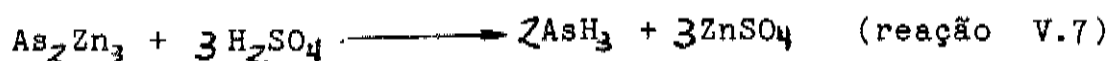
Apesar dos problemas com o substrato de cromo, Nakanishi et al. (1981) constataram que o grau de pureza do TMG era o fator que afetava mais seriamente a pureza das camadas epitaxiais de GaAs crescidas sobre substrato de cromo, por MOVPE. Usando duas fontes de TMG, bem caracterizadas quanto ao grau de pureza, eles observaram a alteração na mobilidade de 42.000 para 139.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (77K) trocando, apenas, a fonte de menor pureza pela de maior pureza. Resultado semelhante foi obtido por Dapkus et al. (1981) que elevaram a mobilidade das camadas de GaAs de 20.000 para 105.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (77K), repurificando o TMG e usando fontes de arsina de pureza comprovada. Hess et al. (1982) montaram um sistema para fazer destilação fracionada do TMG para o estudo da relação entre a pureza do TMG e a pureza da camada. Crescendo camadas de GaAs com TMG de diferentes purezas, em sistemas MOVPE de baixa e pressão atmosférica, eles passaram de mobilidade 29.800 para 105.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (77K).

Hess et al. (1982) estudaram também o efeito que a pureza da arsina exerce sobre a pureza da camada de GaAs. Tomaram um cilindro de arsina, dividiram o seu volume em três frações e diluíram estas frações, posteriormente, em volumes iguais de H_2 . Verificaram que as camadas de GaAs eram tanto mais puras quando crescidas com as frações mais inferiores do cilindro original de arsina. Recentemente atingimos mobilidade de 72.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (77K), trocando um cilindro de arsina de paredes de ferro por um

cilindro de arsina de paredes de alumínio.

O deslocamento das curvas $N_D - N_A$ vs. T e μ_H vs. T (fig.IV.10), verificado ao se trocar o cilindro de arsina por outro do mesmo lote, ilustra a dificuldade em se obter resultados reprodutivos. Este problema de reprodutibilidade, causado pela fonte de arsina, é bem exemplificado pelo trabalho de Nakanisi (1984). A partir de um cilindro de arsina concentrada (100%), ele preparou cilindros de arsina 10% em hidrogênio que foram usados na fabricação dispositivos optoeletrônicos. Observou que a potência da luz emitida pelos dispositivos variou de até 4 ordens de grandeza, dependendo do cilindro de arsina usado para o crescimento. Segundo Nakanisi, esta é uma forte evidência de que arsina é uma séria fonte de contaminação das camadas epitaxiais e que isto está relacionado à limpeza dos cilindros, principalmente com relação a remoção de água e oxigênio.

Os elementos envolvidos nas sínteses de arsina e TMG podem funcionar como contaminantes. O zinco encontrado nas nossas camadas é um exemplo típico. Tanto as sínteses de TMG e arsina podem fazer uso de ligas de Zn (Vergnano 1986) conforme mostra as reações abaixo:



A arsina, ao contrário do TMG, pode ser purificada no próprio sistema com relação aos seus principais contaminantes - a água e o oxigênio. Shealy (1982) et al. mostraram que H_2O e O_2 podem ser removidos da arsina ao borbulhá-la numa mistura de gálio, índio e alumínio. Uma serpentina resfriada com nitrogênio líquido, instalada na linha de arsina, pode ser, também, um eficiente removedor de água. O uso de filtro de peneira molecular na linha de arsina, tal como temos no nosso sistema, parece não influenciar muito as características elétricas das nossas camadas pois não houve melhoria significativa nas propriedades elétricas após aquecermos o filtro sob vácuo.

Muito embora camadas de alta pureza tem sido obtidas usando TMG e arsina, um esforço tem sido despendido para substituir estas fontes como forma de reduzir as impurezas residuais. Como substituto do TMG tem sido usado o trietilgálio (Seki et al. 1975, Chang 1981). Segundo Fraas (1986), o TEG promove uma

reação de beta eliminação ao nível da superfície de forma que o eteno (composto mais estável que o metano) seja formado. O fato do eteno ser mais estável que o metano na fase gasosa faria com que uma menor quantidade de carbono fosse incorporado na camada.

Arsênio sólido (Bhat 1985) e trietilarsênio (Speckman 1987) foram usados como alternativa da arsina para evitar os problemas com H_2O e O_2 . No entanto, não existe até o momento uma conclusão definitiva sobre as reais vantagens dessas mudanças.

O uso de adutos, compostos mais estáveis e facilmente purificáveis, de fórmula $R_{3-x}Ga-AsR_{3-y}$ (onde $x, y = 0,1,2$) tem sido proposto por Zaouk et al. (1981) e Bradley et al. (1986). Os adutos, além de serem mais facilmente purificáveis, diminuem os riscos de acidentes característicos do TMG e arsina.

CAPÍTULO VI

- CONCLUSÃO -

Neste trabalho, estudamos o crescimento de GaAs, a partir de arsina e trimetilgálio, usando a técnica MOVPE. Trata-se da montagem, caracterização e otimização do primeiro sistema MOVPE de pressão atmosférica a funcionar no país. Este sistema, instalado no CPqD-Telebrás, encontra-se, hoje, em pleno funcionamento.

Por difração de raios-X constatamos que as camadas de GaAs crescidas neste sistema são epitaxiais e que às melhores morfologias nem sempre correspondem as melhores características cristalográficas.

O estudo da cinética de crescimento mostrou que a velocidade de crescimento não depende da temperatura na faixa de 600°C-750°C e que, acima de 750°C, ela decresce com a temperatura. A invariância da velocidade de crescimento com a temperatura indica que, na faixa de 600°C-750°C, esta velocidade depende da velocidade de difusão dos reagentes. No caso, trata-se de controle de transporte de massa por difusão (TMD). Confirmam a predominância deste tipo de controle a influência da geometria reator/susceptor/rampa na velocidade de crescimento e influência do fluxo total de gás sobre o perfil de espessura da camada crescida. Estes resultados puderam ser previstos por modelos da camada estagnada e modelo fenomenológico.

A velocidade de crescimento é proporcional à pressão parcial do TMG e independente da pressão parcial de arsina em crescimentos realizados a 725°C. Isto significa, dentro do controle TMD que, a esta temperatura de crescimento, com geometria fixa do reator, com razão $As/Ga > 1$ e fluxo total de gás constantes, a velocidade de crescimento depende apenas da difusão de gálio através de uma camada estagnada de gás, situada acima do substrato. Estes mesmos resultados e estas mesmas observações foram feitas em outros sistemas MOVPE.

Considerando que, após difundirem lentamente na camada estagnada ou limite, as espécies reagentes são incorporadas rapidamente na estrutura cristalina, levando ao surgimento de um equilíbrio termodinâmico de duração relativamente longo e que, em função do longo tempo de difusão, apenas as espécies mais estáveis atingem o substrato propomos que:

- 1) O crescimento ocorre de forma pulsada.

2) Ocorre um pico de potencial químico na interface

3) A reação de crescimento envolve principalmente gálio líquido e As_4 gasoso (espécies termodinamicamente mais estáveis) em equilíbrio com o GaAs.

Este mesmo modelo pode explicar a transição p/n da curva $|N_D - N_A|$ x razão As/Ga. Neste caso a impureza mais estável com condições de atingir a superfície seria o carbono na forma: $(CH_3)Ga^+$. Esta espécie em equilíbrio com o Ga (ads) e As (ads) faria com que carbono fosse incorporado no lugar do arsênio (camada tipo p) para baixa razão As/Ga ou no lugar do gálio (camada tipo n) para alta razão As/Ga.

O comportamento eletricamente anfótero do carbono é sugerido, também, através do aumento de N_D , N_A e da quantidade de carbono incorporado com o aumento da temperatura e pela existência de carbono doador (literatura). Altas temperaturas de crescimento devem ser compensadas com altas razões As/Ga para evitar elevada incorporação de carbono aceitador.

As baixas mobilidades, observadas nas camadas crescidas à temperaturas inferiores a $650^\circ C$, estão relacionadas à alta densidade de defeitos bote cuja provável origem pode ser atribuída à impurezas adsorvidas na superfície do substrato em concentrações inferiores a 1%.

Com o aumento da temperatura, há diminuição da incorporação de Zn. Isto pode ser, também, explicado termodinamicamente. O aumento da temperatura eleva a pressão de vapor desse elemento, fazendo-o desorver da superfície. A fonte de zinco pode estar nos reagentes que são sintetizados a partir de ligas desse elemento.

Os estudos referentes à influência que a incorporação de impurezas exerce sobre as propriedades elétricas e óticas das camadas crescidas sugerem que os nossos resultados podem ser melhorados mediante a purificação dos reagentes e um maior conhecimento dos mecanismos de crescimento e incorporação de impurezas. A diferença nos valores de mobilidade e $N_D - N_A$, obtidas em camadas crescidas com diferentes cilindros de arsina, embora de um mesmo lote, coloca sérios problemas de reprodutibilidade. O mesmo poderia ser dito em relação ao TMG que é um composto instável e de difícil purificação ao nível de grau eletrôni-

co.

Medidas como o recozimento do substrato antes do crescimento podem ajudar na dessorção de impurezas e, consequentemente, na diminuição de defeitos hillocks tais como os defeitos bote. Altas temperaturas de crescimento ou recozimento devem ser evitadas para não degradar a superfície do substrato e incorporar grandes quantidades de carbono. Cromo, proveniente dos substratos dopados com este elemento, difunde para a camada em crescimento, contribuindo, assim, para o empobrecimento da qualidade da camada. Deve-se levar em conta, no entanto, que este não é um fator limitante para a obtenção de camadas de alta pureza uma vez que a literatura traz vários exemplos de camadas de alta pureza crescidas sobre substratos de cromo.

CAPÍTULO VII

- BIBLIOGRAFIA -

BIBLIOGRAFIA

- Adachi S. 1985 - J.Appl. Phys. 58 (3), R1
- Adams R.O. 1983 - J.Vac.Sci. Technol.A, 1 (1), 12
- Adamson A.W. 1976 - Physical Chemistry of Surfaces 3a. ed (U-SA, John Wiley & Sons), 278
- Ashen D.J., P.J. Dean, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin e A.M.White 1975 .J. Phys. Chem. Sol. 36 , 1041.
- Ban V.S.e Gilbert S.L. 1975 - J. Crystal Growth 31 , 284
- Ban V.S. 1978 - J.Electrochem. Soc. 125 (2), 317
- Bass S.J. 1975 - J. Crystal Growth 31 , 172
- Bass S.J. 1978 - J.Crystal Growth 44 , 29
- Bath R. 1985 - J. Elect. Mat. 14 (4), 433
- Bedair S.M., Tischler M.A., Katsuyama T. e EL-Masry N.A. 1985 Appl Phys. Lett 47 (1), 51
- Bemsky G. 1970 - Semicondutores - Monografia Publicada pelo Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria geral da Organização dos Esbados Americanos, ed: Eva Chesneau Washington D.C..
- Berkman S., Ban V.S. e Goldsmith N. 1978 - Heteroepitaxial Semiconductors for Electronic Devices, ed: Cullen G.W. e Wang C.C. (Berlin: Springer Verlag) 264-80.
- Bernussi A.A., Maia I.A., Machado A.M.e Motisuke P. 1987 Re- vista de Física Aplicada e Instrumentação 2 (3), 285.
- Bierman H. 1985 - Electronics 2 , 39
- Blakemore J.S. 1982 - J. Appl. Phys. 53 (10) R 123
- Boldish S.I., Ciofalo J.S. e Wendt J.P. 1985 - J. Elect. Mat.

14 (5), 587

Bradley D.C., .Faktor M.M., Scott M.e White E.A.D. 1986 - J. Cristal Growth 75, 101

Butler J.E., Bottka N., Sillmon R.S. e Gaskill D.K. 1986 J. Cristal Growth 77 , 163.

Calawa A.R. 1981 Appl. Phys. Lett. 38 (9) 701

Casey H.C. Jr.e M.B. Panish 1978 Heteroestructure Lasers Part B (Academic Press).

Chané J.P. 1980 - J.Electrochem. Soc. 127 (94), 913.

Chang C.Y. , Su Y. K., Lee M.K., Chen L.G. e Houng M.P. 1981- J. Crystal Growth 55, 24

Cooper C.B., M.J. Ludowise, V. Aebi e R.L. Moon 1980 - Electronic Lett. 16 , 20

Dapkus P.D., Manasevit H.M. e Hess K. L. 1981 - J.Crystal Growth 55 , 10.

Dapkus P.D. 1982 - Ann. Rev. Mater. Sci 12 , 243

Deenbaars S.P., Maa B.Y., Dapkus P.D. Danner D.A. e Lee H.C. 1986 J.Crystal Growth 77 , 188.

Duchemin J.P. 1977 - Revue Technique Thomson CSF 9 (1).

Duchemin J.P., Bonnet M., Koelsch F.e Huyghe D. 1978 - J.- Crystal Growth 45 181.

Epichem Limited Company - Speciality Chemicals for the Semiconductor Industry - Catálogo de Vendas 22p. End. Power Road, Bromborough, Wirral, Merseyside L62 3QF.

Escobosa A., Krautle H.e Beneking H. 1982 - J.Crystal Growth 57 , 605.

Everesteyn F.C., 1970 - J.Electrochem. Soc. 119 (7), 925.

Palicov V.L. 1967 Monografia do Departamento de Assuntos

Científicos da União Panamericana (Fundação Brasileira para o Desenvolvimento de Ciências - FBDE), ed: Chesneau E.V.

Field R.J. e Ghandhi S.K. 1984 - J.Crystal Growth 69, 581.

Fraas L.M. 1981 , J. Appl. Phys. 52 (11), 6939.

Fraas L.M., Mcleod P.S., Cape J.A.e Partain L.D. 1984 - J.-Crystal Growth 68 , 490.

Fraas L.M., Mcleod P.S., Partain L.D. e Cape J.A. 1986 - J.Vac. Sci. Technol. B 4 22.

Frovolov I.A., Boldyrevskii P.B., Druz B.L.e Sokolov E.B. 1977 - Neorganicheskie Materialy 13 (5) 773.

Gave G., Métalyer M.e Bourée J.E. 1979 - Revue de Physique Appliquée 14 , 875.

Ghandhi S.K. e Field R.J. 1984 , J.Crystal Growth 69 , 619.

Gilling L.J. 1982a - Journal de Physique, Colloque C5, Supplémentau 12, Tome 43, page C5-235.

Gilling L.J. 1982b - J. Electrochem Soc. 129 (3), 634.

Gilliland E.R. 1930 - Ind. Eng. Chem 22 ,1091.

Gilliland E.R. 1934 - Ind. Eng. Chem 26 ,681.

Glew R.W. 1984 - J. Crystal Growth 68 ,44

Gottschalch V., Petzke W.H., Buttler E. 1974 - Kristall and Technik 9 (3) ,209.

Groove A.S. 1967 - Phisics and Technology of Semiconductor Devices (New York - John Wiley & Sons Inc.)

Hall E.H. 1879 - Amer. J. Maths 2 ,287.

Hallais J.P. 1978 - ACTa Electronica 21 (2) 129.

Heinecke H., Veuhoff E., Putz N, Hey M.e Balk 1984 - Journal of Electronic Materials, 13 (5) 1984.

Hess K.L., Dapkus P.D., Manasevit H.M., Low T.S., Skrome B.J.e Stillman G.E. 1982 - Journal of Electronic Materials 11 (6), 1115.

Hong J.C. e Lee H.H. 1985 - J. Electrochem. Soc. 32 (2) 427.

Ikeda M., Kojima Seiji e Kashiwayanagi Y. 1986 77 , 157

Ito S., Shinohara T.e Seky Y. 1973 - J.Electrochem. Soc. 120 (10) 1419.

Jacko M.G. e Price J.W.S. 1963 - Canadian Journal Chemistry 41 , 1560

Jani El B. 1982 - Tese, L' Universite Paris VII, Epitaxie En Phase Vapeur de GaAs a partir de Composes Organometalliques.

Jensen D. 1987 - Microcontamination 97 , 50.

Juza J. e Cermak J. 1982 - J.Electrochem. Soc. 129 , 1627.

Kasmerski L. 1986 - Advances in Solar Energy 3 , editado por Karl Boer (Plenum Publishing Corporation) , 1-9

Kim M.K. 1983 Tese, North Carolina State University of Raleigh. A Study of MOCVD Processes for Gallium (1-x) indium (x) Arsenide Growth on Gallium Arsenide Substrates.

Kirkby P.A. 1986 - Electro Optics, october , 7,9,21

Kittel C. 1978 Introdução à Física do Estado Sólido 5a.ed (Rio de Janeiro Guanabara Dois), 3 - 347

Komatsu H. 1975 - Crystal Growth and Characterization - Editado por. R.Ueda e J.B. Mullin (Amsterdam - North Holland), 333.

Komeno J., Ohkawa S., Miura A., Dazai K. e Ryuzan O. 1977 - J. Electrom. Soc. 124 (9), 1440.

Koukitu A.e Seky H., 1980 - J.Crystal Growth 49 , 325.

Krautle H., Roehle H., Escobosa A., Beneking 1983 - J. Elec-

tron., Mater. 12 (1), 215.

Kreith F. 1977 - Princípios da Transmissão de Calor 3a.ed (São Paulo Editora Edgard Blucke Ltda), 249.

Kunar A.e Dyer E.C. 1987 -Solid State Technology, february ,89

Laudise R.A. 1975 - Crystal Growth and Characterization, editado por Ueda R. e Mullin J.B. (Amsterdam - North Holland), 255.

Leys M.R., Veenvliet H. 1981 J.Crystal Growth 55 ,145.

Leys M.R., Van Opctorp C., Vlevoers M.P.A. e Van Der Mheen T. 1984 - Journal of Crystal Growth 68 431.

Ludowise M.J., 1985 J. Appl. Phys. 58 (8) R31.

Luscher P.E., 1977 Solid State Technology, december,43

Maia I.A. 1983 Ataque do A-Etch à superfície 100 do GaAs Identificação e eliminação de defeitos - Relatório Interno do CPqD/ Telebrás .

Maia I.A., Machado A.M., Joêkes I. 1987a - Anais do II Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica, 482

Maia I.A., Machado A.M., Joêkes I. 1987b - Anais da II Escola Brasileira de Física de Semicondutores (a ser publicado)

Manasevit H.M. 1968 Appl. Phys. Lett. 12 ,156.

Manasevit H.M. Simpson W.I. 1969 J. Electrochem. Soc. 116 (12) 1725.

Manasevit H.M., Simpson W.I. 1971a J. Electrochem. Soc. 118 : C291.

Manasevit H.M., Simpson W.I. 1971b J.Electrochem. Soc. 118 664.

Manasevit H.M., Simpson W.I. 1973 120 ,135

Manasevit H.M., Simpson W.I. 1975 J. Electrochem. Soc. 122 444.

Maury F., **Hammadi** E.A. e **Constant** G. 1984 J.Crystal Growth 68 , 88

Mircea A., **Azoulay** R., **Dugrand** L., **Mellet** R., **Rao** K e **Sacilotti** M., 1984 J. Elect.Mat. 13 (3) 603

Monteil Y., **Berthet** M.P., **Favre** R., **Harris** A. e **Bouix** J. 1986 J. Crystal Growth 77 , 172

Moore W.J. 1976a - Físico Química, 4a.ed. Americana (São Paulo - Edgard Blucker) 141-151

Moore W.J., 1976b - Físico Química, 4a.ed. Americana (São Paulo - Edgard Blucker) 786.

Mori Y., **Matsuda** O., **Ikeda** M., **Kaneko** K.e **Watanabe** N., 1982 Journal de Physique Colloque C5, Supplément au no. 12 , Tome 43, C5 271.

Nakanisi T., **Udagawa** T., **Tanaka** A.e **Kamei** K. 1981 -J. Crystal Growth 55 255.

Nakanisi T. 1984 - J. Crystal Growth 68 , 282

Nishizawa J. e **Kurahayashi** 1983 - J.Electrochem. Soc. 130 (2) 413.

Nishizawa J. 1984 - Journal of Crystal growth 68 282.

Nishizawa J., **Abe** H. e **Kurahayashi** H.A.T. 1985 J. Electrochem. Soc. 135 (5) 1197.

Ohyama T., **Otsuka** E., **Matsuda** O., **Mori** V. e **Kaneko** K. 1982 Jap. J. Appl. Phys. 21 (9) , L 583.

Olson J.M.e **Kibbler** A., 1986 J.Crystal Growth 77 ,182.

Ploog K. 1980 Crystal Growth - Properties and Applications, III-V Semiconductors 3 (Germany: Springer Verlag, Berling Heidelberg) 73-163

Putz N., **Heinecke** H., **Heyen** M., **Balk** P., **Weyers** M. e **Luth** 1986 J. Crystal Growth 74 , 292.

- Reep D.H. e Ghandi S.K. 1983 J. Electrochem. Soc. 130 (3) 675.
- Rode D.L. 1975 Semiconductors and Semimetals, editado por Willardson R.K. e Beer A.C. (New York - Academic) 10 capítulo 1
- Rosenberger F. 1981 Fundamentals of Crystal Growth I. Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts, 2a.ed. (Springer Verlag/Berlin, New York/Heidelberg), 223.
- Roth A.P., Charbneau S., Goodchild R.G. 1983 -J. Applied Physics 54 (9) 5350.
- Roth A.P., Sacilotti M.A., Masut A., Machado A. e D'Arcy P.J. 1986 - J. Appl. Phys. 60 (6), 2003
- Ruhrwein R.E 1968 U.S.: Patent No. 3,364,084
- Schlichting H. 1960 - Boundary Layer Theory, 4a.ed. (New York - Mc. Graw Hill Book Co.) capítulo 7.
- Schlyer D.J. e Ring M.A. 1977 - J.Electrochem. Soc. 124 (4) 569.
- Seki Y., Tanno K., Lida K.e Ichiki E. 1975 - J.Electrochem.Soc. 122 (8), 1108.
- Seki H. e Koukitu A. 1986 - J. Crystal Growth 74 , 172.
- Shalimova K.V. 1975 - Física de Los Semiconductors (Moscou-Editora Mir).
- Shaw D.W. 1974 - Crystal Growth - Theory and Techniques, editor: C.H.L. Goodman (New York: Plenum Press) 1-48
- Shaw D.W. 1975 - J. Crystal Grwth 31 ,130
- Shealy J.R. e Woodall J.M. 1982 , Appl. Phys. Lett. 41 ,88
- Sparrow E.M. 1959 J.L. Greg. Phys. Fluids, 2 , 319.
- Speckman D.M. e Wendt J.P. 1987 - Appl. Phys. Lett. 50 (11) 676.

- Stock L. e Richter W. 1986 - J. Crystal Growth, 77 , 144.
- Stringfellow G.B. 1982 - Rep. Prog. Phys. 45 ,469.
- Stringfellow G.B. 1983 - J.Crystal Growth 62 ,225.
- Stringfellow G.B. 1984 - J.Crystal Growth 70 ,133.
- Stringfellow G.B. 1986 - J.Crystal Growth 75 ,91.
- Suntola T. e Hyvarinen 1985 - Ann. Rev. Mater. Sci 15 , 177
- Sze S.M. 1981 Physics of Semiconductor Devices 2a.ed. (John Wiley e Sons, 28
- Takahashi R., Koga Y. e Sugawara K., 1972 - J. Electrochem. Soc. 119 (10),, 1406
- Tamaru K. 1955 J.Physics Chem. 59 777.
- Tirtowidjojo M. e Pollard R. 1986 J.Crystal Growth 77 , 200.
- Treybal R.E. 1955 Mass Transfer Operations (New York - Mc. Graw Hill Book Co.)
- Tuch B., Adegboyega G.A., Jay P.R. e Cardwell M.J. 1979 Inst. Phys. Conf. Ser. no. 45 chapter 2, 114.
- van de Ven J., Schoot H.G., e Gilling L.J. 1986 J.Appl. Phys. 60 (5) 1648.
- van de Ven J., Weyher J.L., Ikink H. e Gilling L.J. 1987 - J. Electrochem. Soc. 134 (4) 989.
- van der Pauw L.J. 1958 Phillips Res. Repts. 13 , 1.
- Vergnano L.P. 1986 - Chemtronics 1 , 3
- Vodjdani 1982 N., These Apresentada na LUniversite Pierre et Marie Curie, Paris VII.
- Walukiewicz W., Lagowski L., Jastrzebski L., Lichtensteiger M.e Gatos H.C. 1979 J. Appl. Phys. 50 (2), 899.

- Walukiewicz W., Lagowski J. e Gatos H.C. 1982 J. Appl. Phys. 53 (1) 769.
- Watanabe et al 1983 - Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1 22 923.
- Williams R.E. 1984 Gallium Arsenide Processing Techniques (Washington: Artech House, Inc.) 17-56.
- Wolfe C.M., Stillman G.E. e Dimmock J.O. 1970 J. Appl. Phys. 41 (2), 504.
- Yoshida M, e Watanabe H. 1985 - J. Electrochem. Soc. 132 (13), 677
- Zaouk A., Salvetat E., Sakaya J., Maury F. e Constant G. 1981 J. Crystal Growth 55 135.