

**FABRICAÇÃO E ESTUDO DE DISPOSITIVOS LASERS
EMITINDO EM 1,3 MICRONS**

doutorado

Orientador: Prof. Navin B. Patel *n*

Aluno : Douglas John Bull *n*

Este exemplar corresponde a
redação final da tese defendida
pelo aluno Douglas John Bull e
aprovado pela comissão julgadora.

M. Bull 20/11/89.
Navin B. Patel

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1- Introdução.....	4
1.2- Objetivo.....	5
1.3- Métodos de Crescimento Epitaxial.....	6
1.3.1-Molecular Beam Epitaxy.....	6
1.3.2-Chemical Vapor Deposition.....	7
1.3.3-Liquid Phase Epitaxy.....	7
1.4- Estruturas Fabricadas.....	12
1.4.1-Deep Zinc Diffused (DDS).....	13
1.4.2-Transverse Junction Stripe (TJS).....	14
1.4.3-Channel Narrow Stripe (CNS).....	15

CAPÍTULO II - CRESCIMENTO EPITAXIAL (L.P.E.)

2.1- Reator de Crescimento Epitaxial.....	17
2.2- Fase #1-Calibração do Sistema.....	20
2.2.1-Fluxo de Hidrogênio.....	20
2.2.2-Gradiente de Temperatura.....	21
2.2.3-Razão de Crescimento.....	22
2.2.4-Determinação da Solubilidade.....	23
2.3- Fase #2-Preparação do Material.....	26
2.3.1-Substrato de InP Monocristalino.....	26
2.3.2-Preparação das Ligas (melts).....	30
2.4- Fase #3-Crescimento.....	32
2.4.1-Carregamento Inicial do Cadinho de Grafite.....	32
2.4.2-Cozimento (bake) das Ligas.....	33
2.4.3-Adição do Sn e InP.....	34
2.4.4-Adição da Semente e do Zn.....	34
2.4.5-Crescimento Epitaxial.....	36
2.5- Fase #4-Characterização.....	44
2.5.1-Morfologia.....	44
2.5.2-Espessura das Camadas.....	45
2.5.3-Concentração de Portadores Livres.....	46

CAPÍTULO III - DIFUSÃO

3.1- Introdução.....	48
3.2- Método Utilizado.....	48
3.2.1- Preparação do Material.....	48
3.2.2- Limpeza do Material.....	49
3.2.3- Difusão.....	50
3.3- Análise do Perfil de Difusão.....	53
3.3.1- Teoria.....	53
3.3.2- Procedimento.....	54
3.4- Resultados Experimentais.....	54
3.4.1- Resultados do Efeito Hall.....	55
3.4.2- Resultados do Perfil de Difusão.....	58
3.5- Difusão de Cádmiio.....	62

CAPÍTULO IV - PROCESSAMENTO

4.1- Difusão Superficial.....	64
4.2- Metalização.....	65
4.2.1-Contato lado "p".....	65
4.2.2-Desbaste.....	66
4.2.3-Contato lado "n".....	66
4.3- Clivagem.....	69
4.3.1-Formação de Barras.....	69
4.3.2-Formação de Chips.....	70
4.4- Solda.....	71
4.4.1-Preparação do Dissipador Térmico.....	71
4.4.2-Soldagem do Laser.....	73

CAPÍTULO V - RESULTADOS

5.1-	Espessura da região ativa.....	77
5.2-	Características Eletro-ópticas - T.J.S.....	78
5.2.1-	Efeito da variação do índice de refração.....	78
5.2.2-	Espectro ótico e near field.....	88
5.3-	Características Eletro-ópticas - D.D.S.....	90
5.3.1-	Curva cartacterística	91
5.3.2-	Espectro ótico.....	92
5.3.3-	Variação da Corrente Limiar com a temperatura.....	93
5.4-	Características Eletro-ópticas - C.N.S.....	96
5.4.1-	Curva característica e medida de T_0 ...	96
5.4.2-	Espectro ótico.....	98
5.4.3-	Confiabilidade.....	100
5.5	- Conclusão e agradecimentos.....	110

CAPÍTULO VI - BIBLIOGRAFIA.....113

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1- Introdução

O laser de junção p-n em um material semiconductor foi proposto independentemente por Nishizawa e Watanabe (1), Basov et.al. (2) e Airgrin (3) durante os anos de 1957 a 1961. Em 1961, Bernard e Duraffourg (4) calcularam teoricamente as condições necessárias para a possível emissão de luz estimulada e para tanto, utilizaram conceitos de quasi níveis de Fermi. Em 1962, Dumke(5) mostrou que a emissão de luz estimulada de uma junção p-n em um material semiconductor de gap direto, era realmente possível. No fim de 1962, foi obtida emissão de luz estimulada em junções p-n de GaAs a 80K. A corrente de polarização era pulsada e o comprimento de onda da radiação emitida pelo laser semiconductor foi de em torno de 8400 Angstroms (Å).

Antes de continuar com nossa introdução histórica, gostaria de abrir um parêntese para poder introduzir o conceito de radiação espontânea e estimulada. Quando um par eletron-buraco é gerado por uma excitação externa (por exemplo : corrente elétrica), podemos obter uma transição radiativa resultante da recombinação espontânea deste par eletron-buraco. A esta radiação emitida, dá-se o nome de "radiação espontânea". Quando a própria radiação (fotons) interage com outros pares eletron-buracos os quais também foram gerados por uma excitação externa causando uma recombinação radiativa, dizemos que a recombinação é estimulada. Daí surgiu a palavra LASER que na língua Inglesa quer dizer: "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation".

Nesta mesma época - 1962 -, Holonyak e Bevaqua (6), também conseguiram emissão de luz estimulada em 7100 Angstroms utilizando um cristal de Ga(As P). Esta demonstração confirmou o esperado, isto é, que o comprimento de onda da luz emitida de um laser de semiconductor pode ser variado de conformidade com a variação da banda proibida que neste caso se consegue através da variação das quantidades de As e P.

Logo após estas descobertas foi que Kroemer (7) e Alferov(8) propuseram um laser de dupla heteroestrutura a fim de aumentar o confinamento de fotons e eletrons na cavidade (região ativa) do laser semiconductor. Com esta nova estrutura, Hayashi, Panish e outros(9-10), conseguiram fazer o laser operar em regime de corrente contínua a temperatura ambiente.

Hoje, são várias estruturas utilizadas na fabricação de lasers de semiconductor. Entre elas, vou citar algumas mais conhecidas como : "Buried Heterostructure" (BH) proposto e fabricados inicialmente por T.Tsukada (11), "Channel Substrate Planar" (CSP) (12), "Transverse Junction Stripe" (TJS) fabricado inicialmente por Namizaki e outros (13), "Twin Transverse Junction" (14) e "Deep zinc Diffusion Stripe" (DDS) (15).

Com estas novas estruturas, tem-se obtido modo transversal estável. Esta propriedade no laser de semiconductor é muito importante quando este dispositivo for acoplado a uma fibra mono-modo para fins de comunicação ótica. Nos lasers tipo BH, CSP, TJS etc... o modo transversal é estável devido a própria estrutura causar a variação do perfil de índice de refração ao longo da região ativa (no sentido paralelo a junção).

Um dos semicondutores mais utilizados na fabricação destes lasers é o GaAs cuja energia da banda proibida é de 1,435 eV a 300K. A maioria dos lasers de dupla heteroestrutura utilizaram o GaAs como material para obtenção da região ativa e o GaAlAs como material para as regiões laterais ou confinadoras, devido a banda de energia proibida ser maior dando origem a um índice de refração menor.

A maior parte dos lasers fabricados hoje para uso em sistemas de comunicação ótica, são de um semiconductor quaternário de InGaAsP que pode ser crescido sobre um cristal de InP. Quanto ao método de crescimento, será descrito com maiores detalhes no próximo capítulo. Uma das vantagens deste dispositivo citado é que a radiação emitida exibe o mínimo de atenuação na fibra ótica e a dispersão é praticamente nula. Esta vantagem é devido poder obter radiação de luz cujo comprimento de onda pode ser variado desde 0.98 microns até 1.6 microns aproximadamente, bastando apenas variar as concentrações relativas de InP e GaAs da região ativa do dispositivo.

1.2 - Objetivo

São vários os objetivos do trabalho desta tese e portanto resolvi enumerá-los a fim de que se torne mais fácil ao leitor:

1- Montagem de um sistema de crescimento epitaxial a partir da fase líquida. Detalhes do reator bem como o cadinho de grafite ultra puro encontram-se no capítulo II.

2- Calibrar o sistema anteriormente mencionado com a finalidade de crescer camadas binárias de fosfeto de índio (InP) e camadas quaternárias de índio - gálio - arsênio e fósforo (InGaAsP). Detalhes desta etapa do trabalho se encontra no capítulo II desta tese.

3- Adicionar dopantes, tais como zinco (Zn) e estanho (Sn) as camadas crescidas e efetuar efeito Hall a fim de calcular as respectivas concentrações de portadores livres. Os detalhes da medida bem como os resultados se encontram no capítulo V.

4- Fabricar lasers deste material semiconductor (InP/InGaAsP) do grupo III-V mas variando a estrutura do dispositivo a fim de se obter um bom laser para ser utilizado em sistemas de comunicação ótica. Este, eu diria que seria o objetivo principal

deste trabalho, e onde achamos que fizemos varias contribuições originais como: fabricação e estudo de laser TJS e sua análise teórica, estudo de difusão e "drive-in" em InGaAsP, fabricação de laser CNS com stripe "externo" e "interno" para melhor confinamento da corrente e estudo de sua confiabilidade. Para se obter um bom dispositivo para ser utilizado em comunicação ótica, é necessário não somente fabricar o dispositivo propriamente dito, mas otimizar a espessura das camadas crescidas, concentração dos portadores em cada camada, metalização (para bom contato ôhmico), solda (material e espessura) para operação em regime de corrente DC, característica linear da emissão de luz estimulada a fim de poder utilizá-lo não somente em sistemas digitais bem como analógicos, otimizar a eficiência quântica externa do dispositivo, determinar o tempo de vida médio do laser fabricado, etc...

5- Estudar a variação do perfil de Zinco em camadas binárias de InP e quaternárias de InGaAsP a várias temperaturas e o efeito da variação destes perfis com aquecimento das amostras sem o uso de fonte de Zinco (drive-in diffusion).

6- Estudar a confiabilidade do dispositivo que apresentar maior interesse e vantagens para produção em massa a fim de ser utilizado em sistemas de comunicação ótica no futuro.

1.3 - Métodos de Crescimento Epitaxial

A seguir descreverei vários métodos de crescimento epitaxial hoje utilizados mundialmente com a finalidade de fabricar uma junção p-n em um cristal semiconductor. Todos os métodos descritos a seguir utilizam um monocristal como substrato (ou semente) sobre o qual será crescido multiplas camadas tipo n ou tipo p do mesmo material que o substrato ou material diferente mas com o mesmo parâmetro de rede do substrato.

1.3.1- Molecular-beam Epitaxy (M.B.E.)

Esta técnica de crescimento epitaxial utiliza um feixe molecular ou atômico o qual atinge um substrato aquecido. Tanto o feixe atômico ou molecular e o substrato se encontram em uma câmara de alto vácuo. O feixe molecular e obtido através do aquecimento do material o qual escapa através de um pequeno orifício. Um sistema M.B.E. pode possuir vários locais de aquecimento (fornos) dependendo da complexidade do reator. A temperatura de cada forno pode ser monitorada constantemente bem como a pressão parcial. O material mais estudado até o momento tem sido o $Al(x)Ga(1-x)As$ sobre um substrato de GaAs. Uma das grandes vantagens do crescimento epitaxial a partir de um feixe molecular é a razão de crescimento que chega a ser da ordem de 0.1 microns por hora. Consequentemente, é possível não só ter ótimo controle na espessura da camada crescida bem como uniformidade sobre uma grande área do substrato. Um dos pontos negativos de um reator M.B.E. é o seu custo. É possível obter bons cristais semicondutores crescidos através de outros métodos os quais descreveremos posteriormente e custam bem menos do que

um sistema completo de M.B.E.. Óbviamente, como foi mencionado anteriormente, é possível crescer camadas finíssimas (da ordem de alguns Angstroms) tornando este sistema atrativo para o estudo de fenômenos físicos tal como: partícula em um poço quântico. Vários elementos tais como Si, Sn, Ge, Be, Cd, Mg, Mn, Zn e outros já foram utilizados como dopantes para obtenção de camadas tipo n ou tipo p. Um dos pontos críticos na utilização destes elementos é o conhecimento do fator de aderência. O Cd por exemplo, possui um fator muito baixo e portanto pouco utilizado.

1.3.2 - Chemical Vapor Deposition (CVD)

Esta técnica de crescimento utiliza os elementos na fase de vapor a pressões geralmente em torno da pressão ambiente. Esta técnica não só é bastante antiga mas grandemente utilizada para o crescimento de camadas epitaxiais do grupo III-V para a fabricação de emissores de luz tipo LED de $GaP(x)As(1-x)$ sobre GaAs. Estes dispositivos emitem luz no visível tornando-os bastante atrativos para o uso em displays digitais. Na realidade, existem 4 técnicas diferentes para obtenção de camadas epitaxiais do grupo III-V utilizando a fase de vapor. A primeira é conhecida pelo nome de "Transporte de Vapor D'água". Este processo é baseado na reação reversível do vapor d'água com o elemento do grupo III-V para formação do óxido (elemento do grupo III) e do vapor (elemento do grupo V). Este processo é utilizado na preparação de GaP de alto grau de pureza. Um segundo processo é conhecido pelo nome de "Haleto" devido utilizar Tricloreto de Fósforo ou Tricloreto de Arsênio como reagentes. O Hidrogênio é utilizado como gás arrastador das moléculas de Tricloreto de Arsênio ou Tricloreto de Fósforo. O processo utiliza uma fonte de Ga saturado em GaAs a 800 graus Centígrados e o substrato a 700 graus Centígrados ambos em um tubo de quartzo onde também é possível a introdução do dopante. O terceiro processo é conhecido pelo nome de "Hidreto" devido utilizar Arsina e Fosfina como fontes de Arsênio e Fósforo. Ga ou In são transportados via Cloretos de Gálio altamente volátil o qual foi obtido através da passagem de vapor de HCl sobre Ga aquecido. O quarto processo consiste em decompor compostos organometálicos. Estes elementos são as fontes para a formação dos elementos do grupo III e a Arsina ou outro hidreto do grupo V será a fonte para o elemento do grupo V. Esta técnica é bastante utilizada hoje e mais conhecida pelo nome de "MetalOrganic Chemical Vapor Deposition-MOCVD ou OrganoMetalic Decomposition-Chemical vapor Deposition-OMD-CVD". Hoje são várias as indústrias que utilizam este processo devido a uniformidade das camadas, ótimo controle da espessura e deposição sobre áreas grandes baixando o custo do dispositivo.

1.3.3 - Liquid Phase Epitaxy (LPE)

Este processo será descrito no capítulo II com maiores detalhes do que os processos anteriormente descritos devido este ser o processo utilizado na fabricação das camadas epitaxiais as

quais deram origem ao trabalho desta tese.

A figura 2.1.1 do capítulo II mostra uma representação esquemática do sistema utilizado na obtenção de camadas de InP e $\text{In}(x)\text{Ga}(1-x)\text{As}(y)\text{P}(1-y)$ crescidos epitaxialmente a partir da fase líquida sobre um substrato de InP tipo n (dopado com Sn) e orientado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$. Este processo utiliza compostos em sua fase líquida a temperaturas em torno de 650 graus Centígrados em contato físico com o substrato em tempos pre-determinados. A medida que a temperatura sofre um resfriamento gradual, uma precipitação ocorrerá sobre o substrato originando uma camada tipo n ou tipo p dependendo do dopante adicionado a liga (melt). Da mesma forma que os crescimentos anteriores utilizam um mono cristal como substrato, o mesmo é necessário para o crescimento epitaxial a partir da fase líquida.

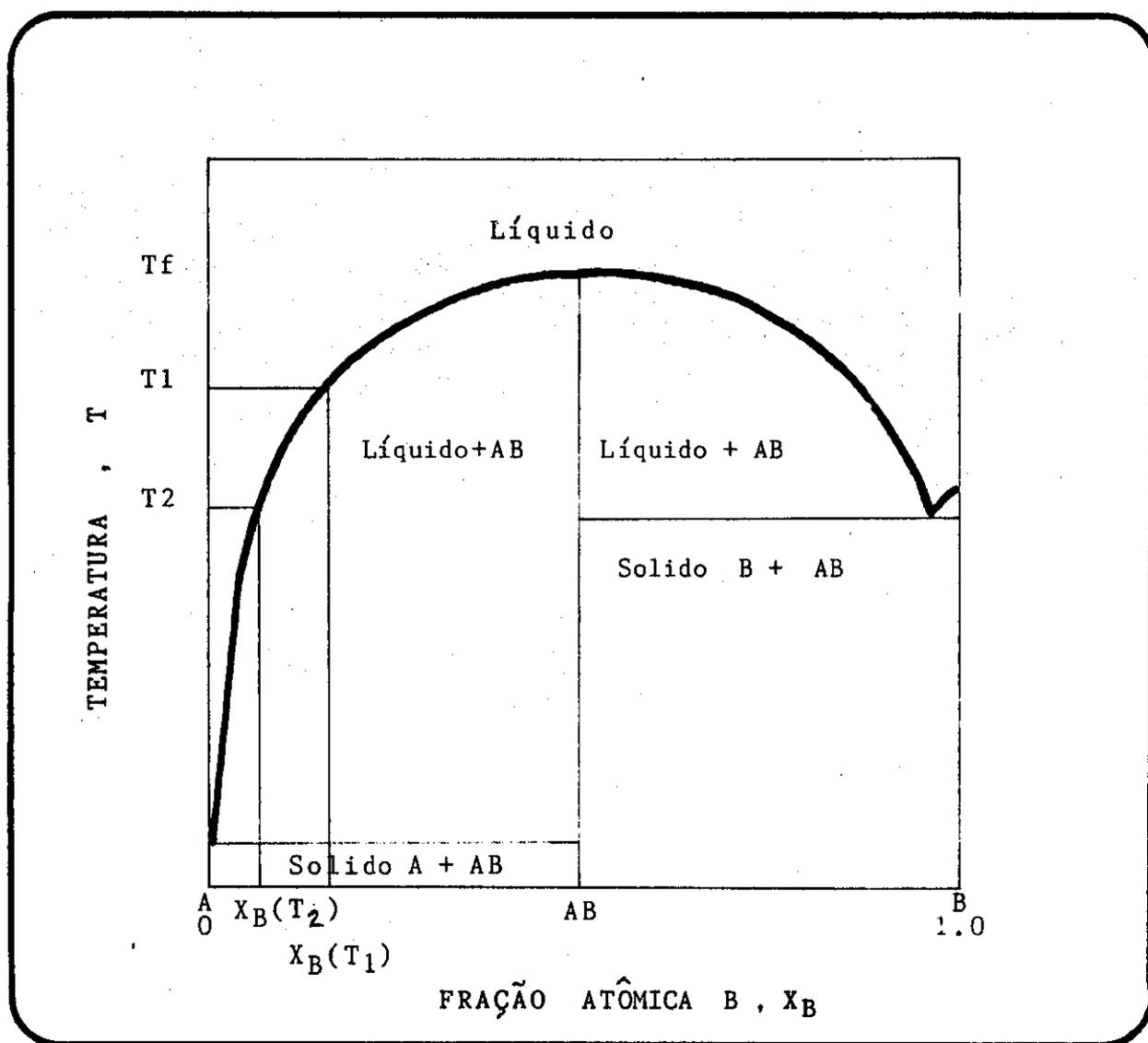


Fig. 1.3.1-Representação esquemática do diagrama de fase de um sistema binário (A e B).

Para melhor compreensão do que ocorre durante o crescimento epitaxial a partir da fase líquida entre dois compostos os quais denominaremos A e B, é necessário nos familiarizar com o diagrama de fase binário representado esquematicamente através da figura 1.3.1.

Este diagrama é importante para o indivíduo que deseja efetuar um crescimento epitaxial a partir da fase líquida de um composto binário, pois uma vez que a temperatura inicial de crescimento é determinada, pode-se ter conhecimento através do diagrama de fase acima representado a concentração, ou melhor, a fração atômica $X(B)$ do componente B a ser utilizado ou misturado com o componente A a fim de ter a solução AB em equilíbrio a temperatura escolhida para se efetuar o crescimento. É importante, contudo, mencionar que o diagrama de fase é importante como referência, ou melhor, ponto de partida para o seu primeiro crescimento, mas será necessário efetuar vários crescimentos com a finalidade de ajustar corretamente o peso dos componentes A e B a fim de se conseguir um perfeito casamento do parâmetro de rede entre o substrato e a camada crescida. Nem sempre teremos sucesso durante os primeiros crescimentos devida a grande variedade de variáveis tais como: temperatura exata de crescimento, peso correto dos elementos A e B, pureza dos materiais utilizados na preparação do crescimento, etc... No capítulo II, será descrito o método utilizado na determinação do peso dos componentes a serem usados no crescimento das camadas. A seguir, descreverei algumas técnicas utilizadas no crescimento epitaxial de camadas a partir da fase líquida.

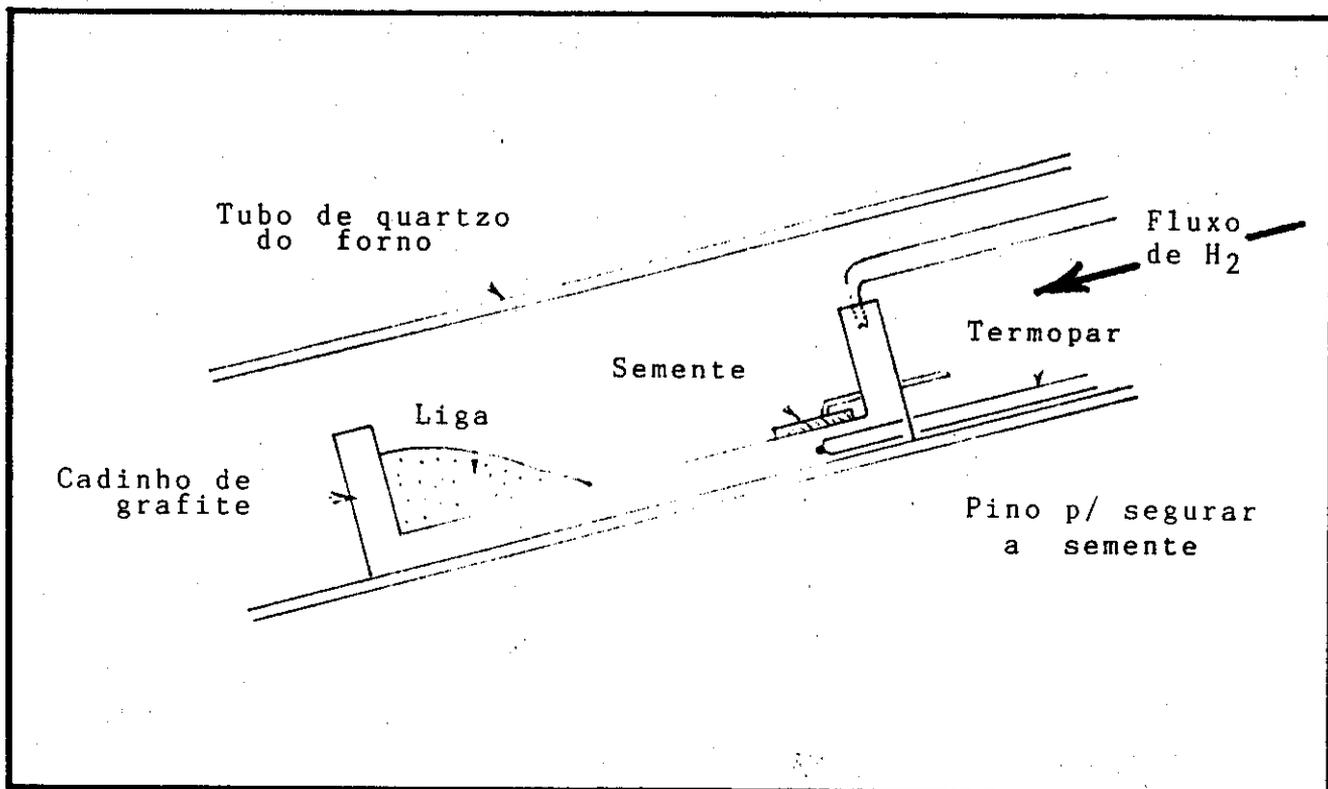


Fig. 1.3.2- Diagrama esquemático do primeiro sistema de crescimento epitaxial a partir da fase líquida.

Básicamente, temos três técnicas diferentes de crescimento epitaxial a partir da fase líquida. Uma primeira técnica seria aquela utilizada por Nelson(16) no qual a solução entra em contato com o cristal através de uma inclinação do reator como pode ser visto através da fig.1.3.2.

Um substrato (monocristal) previamente orientado através de raio -X e posteriormente polido e limpo quimicamente, e preso no fundo de uma das extremidades de um cadinho de grafite de alto grau de pureza. Na extremidade oposta, é colocada a solução. O cadinho sob ambiente de Hidrogenio é aquecido com o auxílio de um forno a uma temperatura T_1 . É importante que a temperatura ao longo do cadinho seja a mesma a fim de não ocorrer uma decapagem do substrato quando a solução entrar em contato com o substrato ou uma deposição rápida e sem controle. Após a homogenização da solução, o forno é inclinado a fim de colocar a solução em contato com o substrato e então o sistema é resfriado lentamente numa razão de 0.2 a 0.5 graus Centígrados por minuto. É importante observar que a solução deve estar saturada com o material que irá ser depositado sobre o substrato. Durante o resfriamento, parte desta solução é precipitada sobre a semente formando assim uma camada muito fina cuja espessura pode ser variada e controlada dependendo do tempo em que a solução permanecer em contato com o substrato e enquanto o sistema esteja sendo resfriado. Para separarmos a solução do substrato, basta que o forno seja inclinado novamente para a posição inicial.

Uma segunda técnica que foi desenvolvida por Woodall (17) e outros consiste em mergulhar o substrato ou semente (cristal) na solução saturada. Um diagrama esquemático desta técnica está representado na fig. 1.3.3. Na época, esta técnica possuía uma vantagem a mais do que a anterior que é a seguinte: havia formação de uma camada de óxido na superfície da solução durante o crescimento a qual muita das vezes impedia o crescimento da camada mas utilizando a técnica de Woodall, o substrato é mergulhado na solução entrando em contato direto com a parte interna da solução a qual é livre de óxido e conseqüentemente o crescimento tornou-se bastante mais reprodutível. Uma segunda vantagem é que este sistema permitia a introdução de dopante através de um orifício durante o ciclo de crescimento permitindo portanto a obtenção de uma junção p-n.

A terceira técnica de crescimento epitaxial foi aquela por nós utilizada neste trabalho. Ela também utiliza um cadinho de grafite altamente puro, mas nele é possível colocar mais do que uma solução e o substrato pode ser colocado em contato com cada uma das soluções através de uma régua de grafite a qual faz parte do cadinho como pode ser visto através da fig. 1.3.4. A vantagem desta técnica sobre as duas anteriormente mencionadas é que podemos crescer várias camadas de diferentes espessuras e diferente concentrações de portadores livres tipo p ou n.

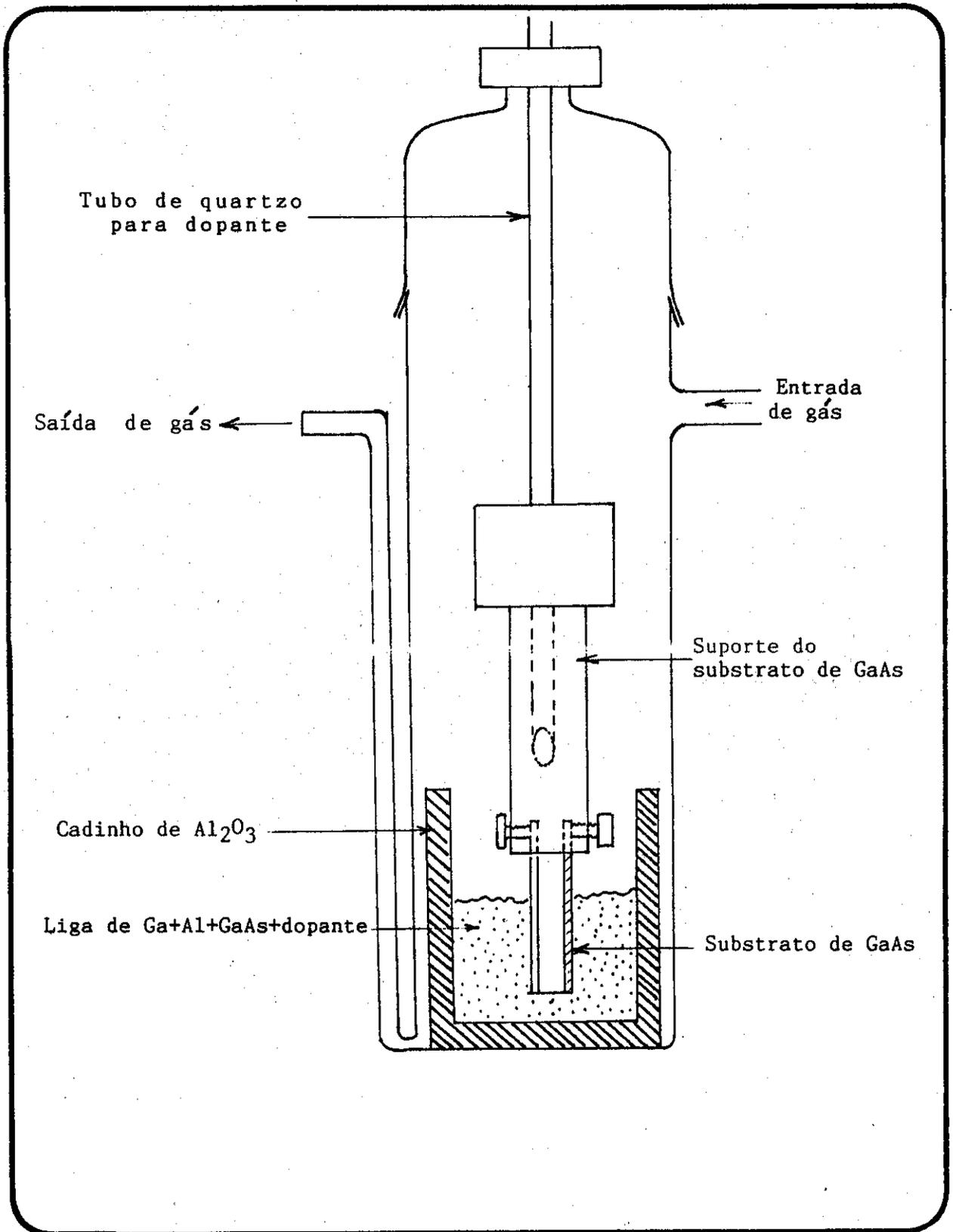


Fig.1.3.3- Diagrama esquemático do sistema de crescimento epitaxial a partir da fase líquida utilizado por Woodall.

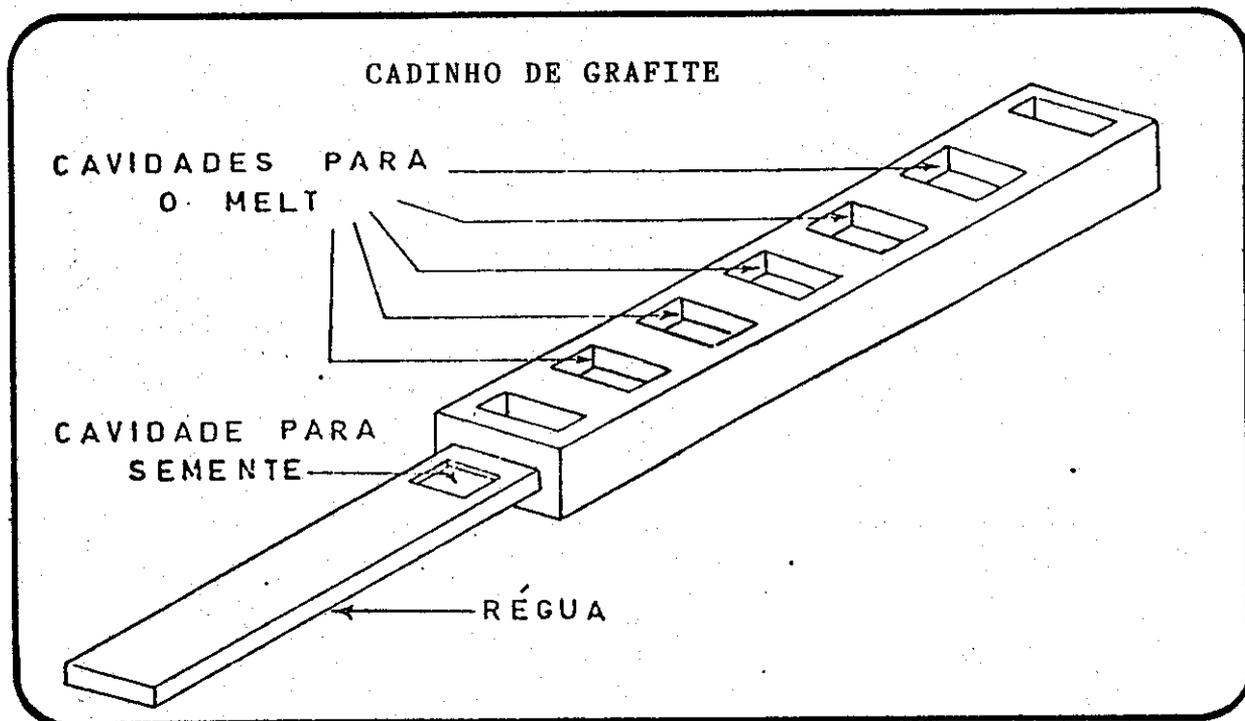


Fig.1.3.4- Diagrama esquemático do cadinho de grafite utilizado neste trabalho.

Esta técnica também foi utilizado mais tarde por Nelson (18) e, inclusive patentiada nos Estados Unidos em 1971. Quanto ao método de efetuar o crescimento epitaxial, isto é, o tempo de contato entre o substrato e os respectivos melts, razão de resfriamento, temperatura inicial de crescimento, limpeza do material e substrato, etc., serão discutidos nos próximos capítulos com bastante detalhes.

1.4- Estruturas Fabricadas

Várias são as estruturas que podemos fabricar utilizando o método de crescimento epitaxial a partir da fase líquida. Devido esta grande variação, foi necessário alocar diferentes nomes as diferentes estruturas fabricadas. A medida que descrevermos estas estruturas, o próprio conceito de "estrutura" ficara mais claro ao leitor. Antes de descrever as diferentes estruturas fabricadas neste trabalho, gostaria de acrescentar o seguinte: a maioria das estruturas fabricadas, tem como objetivo confinar os portadores injetados (corrente elétrica) a uma pequena região física na junção p-n do semicondutor com a finalidade de reduzir a corrente elétrica necessária para obtenção de emissão de luz estimulada. Um segundo objetivo é o de confinar os fótons (luz) gerados devido a recombinação de um par eletron-buraco (emissão espontânea) e também os fótons gerados devido a interação fóton-eletron (emissão estimulada). Este confinamento é possível

variando o índice de refração, ou melhor, fazendo com que o índice de refração ao longo da região onde os fótons são gerados seja maior do que das regiões confinantes ou laterais. O índice de refração pode ser alterado através da utilização de materiais com energia de gap (banda proibida) diferente.

1.4.1 - Estrutura tipo Deep Zinc Diffused Stripe (D.D.S.)

Para obtenção desta estrutura representada gráficamente na Fig.1.4.1 , é necessário efetuar os seguintes passos fundamentais no processo de fabricação.

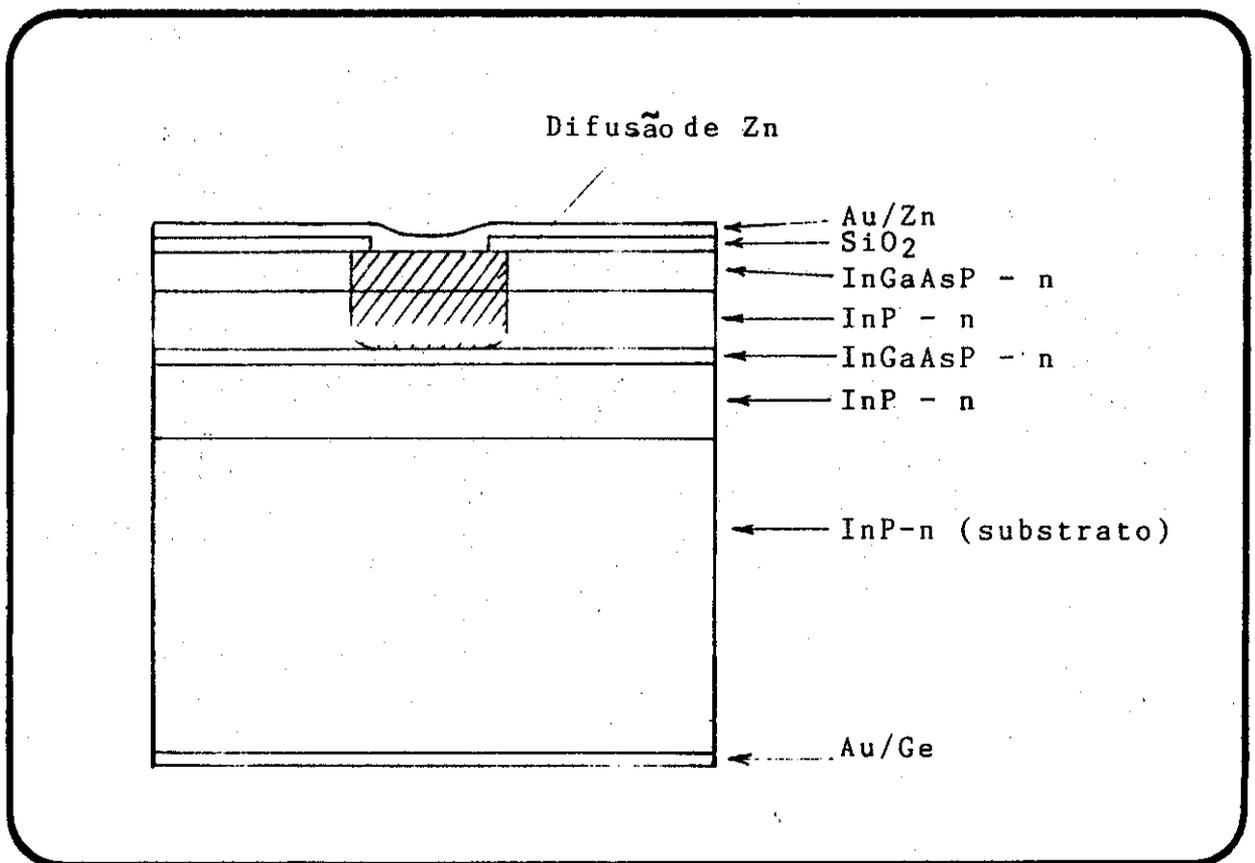


Fig.1.4.1- Representação esquemática da estrutura tipo Deep Zinc Diffused Stripe Laser (D.D.S.).

1- Crescer 3 ou 4 camadas de InP e InGaAsP todas tipo n, isto é, dopadas com Sn conforme Fig. 1.4.1. A primeira camada de InP com 4 microns de espessura é dopada com Sn ($6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) e crescida sobre um monocristal de InP $\langle 100 \rangle$ também tipo n ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). A segunda camada de aproximadamente 0.1 microns de espessura de $\text{In}(.81)\text{Ga}(.19)\text{As}(.42)\text{P}(.58)$ é crescida

sem dopante algum. Esta camada é conhecida pelo nome de região ativa do dispositivo. A terceira camada é de InP com aproximadamente 2 microns de espessura com mesma dopagem da primeira camada. No caso de se crescer uma quarta camada, ela seria de apenas 0.5 microns de espessura e de mesma composição que a região ativa e a finalidade é apenas para um contato ôhmico melhor. Este aspecto é discutido no capítulo III onde mostraremos o efeito da dopagem de Zn através da difusão. A maneira com a qual as espessuras são calculadas bem como as concentrações de portadores livres, serão descritas no capítulo II, itens 2.4 e 2.5.

2- Efetuar uma difusão seletiva de Zn. A maneira com a qual a difusão é efetuada esta descrita no capítulo III, item 3.1. É importante mencionar que durante esta etapa da fabricação, cuidado muito especial deve ser tomado a fim de que a difusão, ou melhor, a junção p-n seja formada exatamente na segunda camada crescida (região ativa do laser).

3- Após a difusão é necessário colocar contatos ôhmicos tanto no lado n bem como no lado p do cristal e este processo é efetuado evaporando o metal utilizando câmaras de alto vácuo (da ordem de $10 \text{ exp } -6$ (Torr) ou melhor). Em seguida é feito um aquecimento o qual é mais conhecido pelo nome de "Alloying" e cuja finalidade é a abtenção de um melhor contato ôhmico. N. Yokoyama e outros (19) estudaram extensivamente a influência da resistividade de contato em função da temperatura de alloying e obtiveram valores da ordem de $10 \text{ exp } -6$ (ohm.cm) para Au/Ge sobre AsGa tipo n.

4- Agora o cristal (wafer) pode ser clivado. Após a clivagem, o laser (chip) é então soldado sobre um dissipador térmico (ver item 3.4) com a finalidade de se obter as características eletro-ópticas do dispositivo.

É importante mencionar neste ponto que por enquanto estamos mencionando de uma forma bem resumida as estruturas que temos fabricado bem como a maneira de obtê-las. Todos os detalhes de como fabricar estas estruturas estão descritos nos próximos capítulos deste trabalho.

1.4.2 - Estrutura tipo Transverse Junction Stripe (T.J.S.)

Basicamente, os passos anteriormente mencionados para obtenção de um laser com a estrutura tipo D.D.S. são análogos para a fabricação de um laser com a estrutura tipo T.J.S. e portanto não serão repetidas.

Na Fig.1.4.2 temos representado gráficamente duas estruturas tipo TJS. É importante notar aqui que esta estrutura pode ser obtida utilizando um monocristal de InP tipo n ou um monocristal de InP semi-isolante dopado com Fe. Ambas as estruturas foram fabricadas neste trabalho com pequenas variações da representação

esquemática abaixo devido as máscaras para fotografação disponíveis na ocasião.

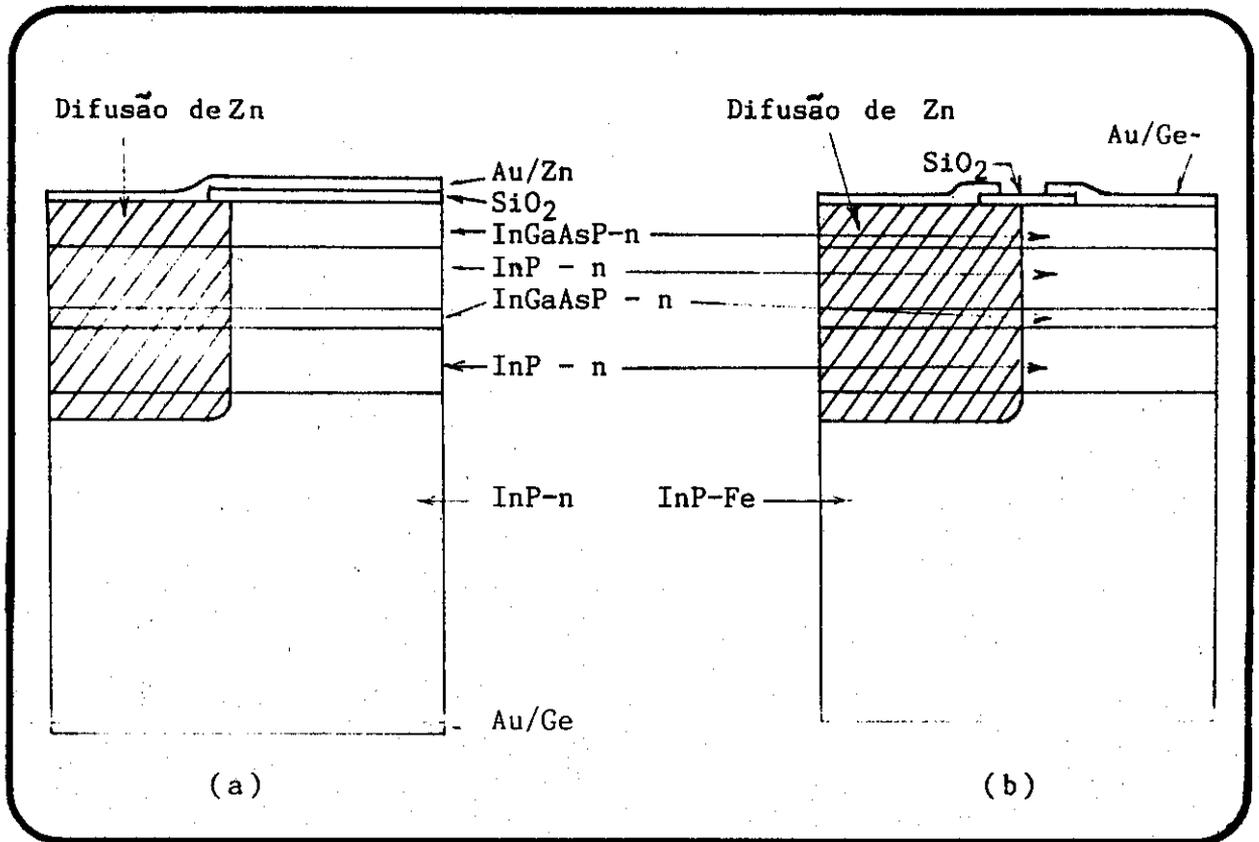


Fig. 1.4.2 - Representação esquemática de uma estrutura tipo TJS. (a)-Sobre substrato tipo n de InP. (b)- Sobre substrato semi-isolante de InP (Fe).

Existe uma grande diferença entre estas estruturas TJS e a anteriormente mencionada a qual é a seguinte: o confinamento de portadores e de fótons é bastante fraco na direção na qual a corrente flui na estrutura tipo TJS.

1.4.3 - Estrutura tipo Channel Narrow Stripe (C.N.S.)

Esta estrutura também é bem fácil de ser fabricada e não é necessário efetuar uma difusão de Zn para a obtenção de uma junção p-n como nas estruturas anteriores. É necessário portanto fabricar um canal e daí o nome "Channel" ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ e então efetuar o crescimento epitaxial a partir da fase líquida sobre o substrato. Também foram fabricadas duas versões desta estrutura como pode ser visto através da representação esquemática da Fig.1.4.3. No caso (b), é necessário efetuar uma difusão de Cd antes da formação dos canais tipo "V" a fim de criar uma camada conhecida pelo nome de "Barreira Elétrica". Esta camada tem como finalidade o confinamento da corrente elétrica

tornado-se a corrente limiar (Threshold Current) deste dispositivo menor do que 10 mA quando bastante otimizado.

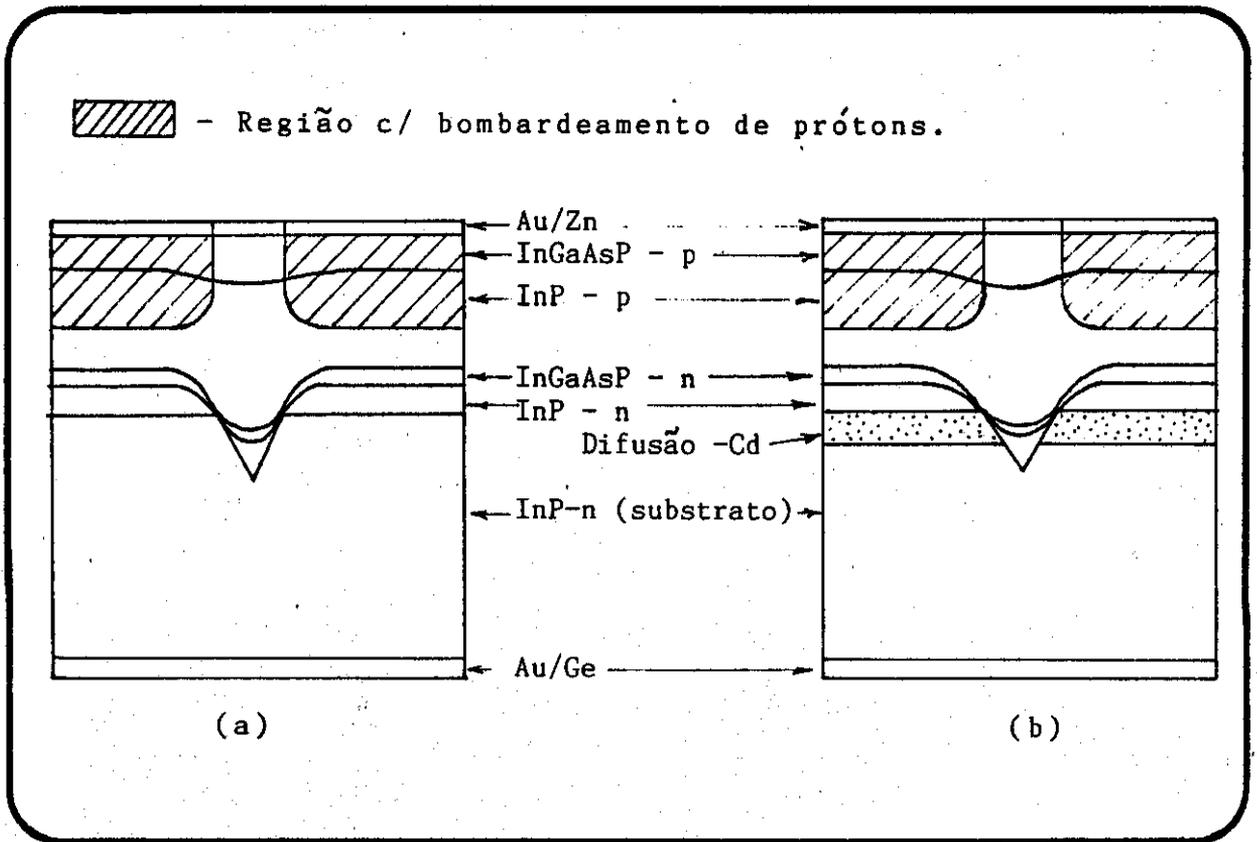


Fig. 1.4.3 - Representação esquemática da estrutura tipo CNS. (a)-Mono confinamento da corrente elétrica. (b)- Duplo confinamento da corrente elétrica.

As vantagens e desvantagens entre todas as estruturas aqui mencionadas serão discutidas ao longo deste trabalho mas é importante deixar claro neste ponto que esta última estrutura possui ótimas características eletro-ópticas tornando-a muito atrativa para a aplicação em sistemas de comunicação ótica.

CAPITULO II - CRESCIMENTO EPITAXIAL (L.P.E.)

Neste capítulo encontra-se detalhes do sistema de crescimento epitaxial a partir da fase líquida, material necessário para fabricação do sistema, como calibrá-lo, parâmetros importantes na calibração do sistema, valores esperados e obtidos durante a calibração, preparação das soluções (melts), preparação do substrato de InP e o crescimento propriamente dito.

2.1 - Reator de Crescimento Epitaxial.

Grande parte deste trabalho foi construir o reator de crescimento epitaxial e uma representação esquemática deste sistema encontra-se na Fig. 2.1.1. Muito cuidado deve ser tomado em relação ao material utilizado bem como a limpeza do próprio material com vários ataques químicos a fim de remover impurezas orgânicas tais como graxas, óleos, etc... e impurezas metálicas. A seguir descreverei a lista de material por nós utilizada na construção do reator ou sistema de crescimento epitaxial a partir da fase líquida.

Item	Qtde.	Descrição	Firma
1	1	Forno de 3 zonas	Linberg
2	3	Controladores de Temp.	Eurotherm
3	1	Programador de Temp.	Eurotherm
4	8	Válvulas-aço inox	Nupro
5	1	Válvula de agulha	Nupro
6	30 m	Tubo, 1/4"-aço inox	Mathewson
7	1	Purificador de H ₂	"
8	1	Monitor de O ₂	"
9	1	Termopar tipo S	Omega
10	1	Termômetro digital	Fluke
11	1	Cadinho de grafite	Poco Grap.
12	2 m	Tubo de quartzo	Heraeus
13	4 m	Tubo de quartzo	Heraeus
14	4	Peças-aço inox	Unicamp
15	2	Suportes de Al	Unicamp
16	20	Unões, T's, cotovelos	Mathewson
17	1	Bomba de vácuo	"
18	1	Trap de Nitrogênio	Unicamp
19	1	Detetor de fuga	"
20	1	Dewar p/ N ₂ líquido	Unicamp
21	1	Fluxômetro	Mathewson
22	1	Manômetro	Mathewson

Como já foi mencionado anteriormente, é necessário limpar bem o material a ser utilizado na montagem de um reator de crescimento epitaxial e a seguir mencionarei alguns dos cuidados mais importantes que deveremos tomar. Os tubos de quartzo devem ser quimicamente limpos com uma solução de água deionizada, e HF(10%) durante 20 a 30 minutos e muito bem enxaguado com água

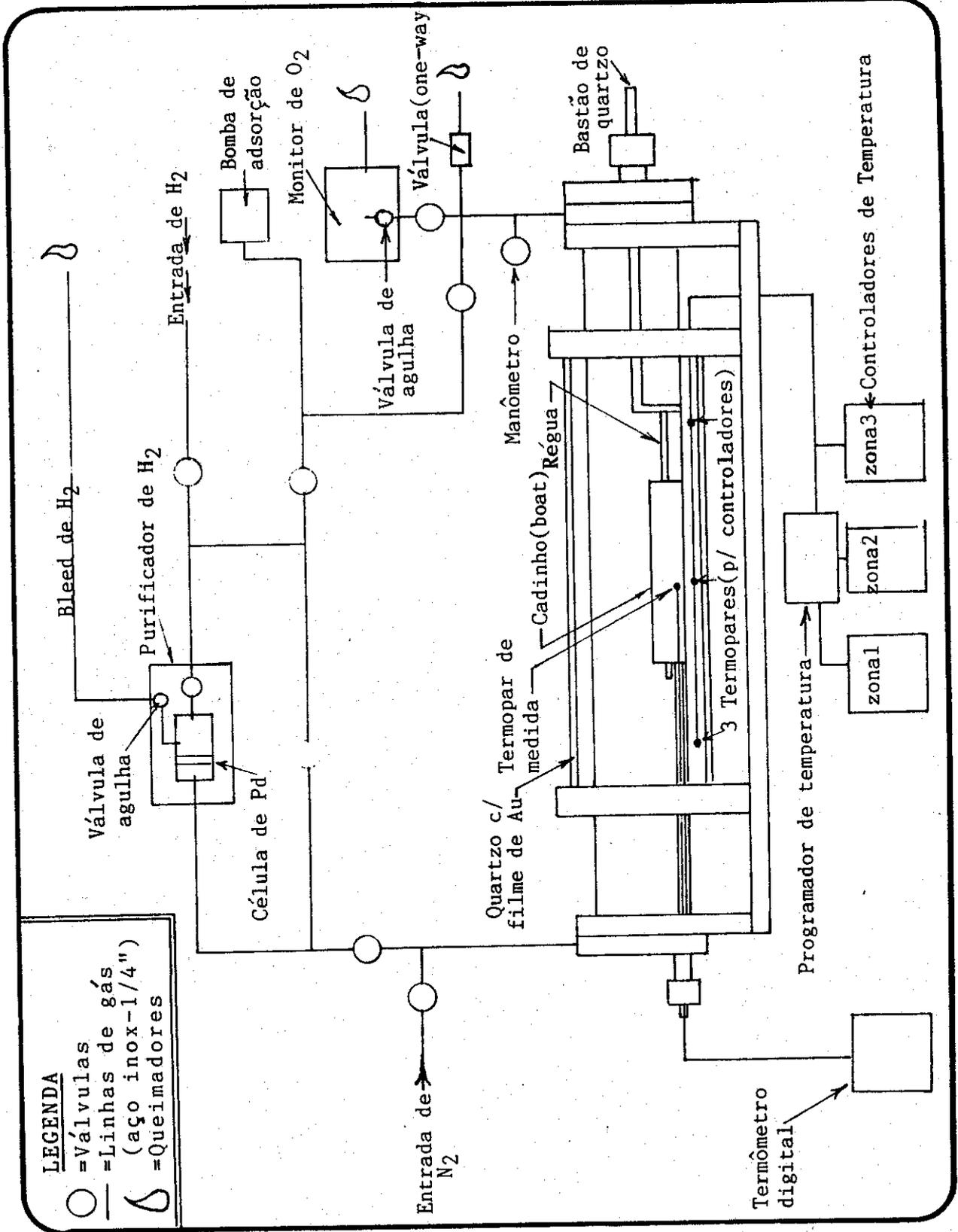


Fig.2.1.1 - Representação esquemática de um dos sistemas de LPE construído - forno transparente.

deionizada. É bom enxaguar os tubos de quartzo pelo menos 5 vezes antes de secá-los com o auxílio de gás de Nitrogênio. A maneira mais simples que encontramos para limpeza do cadinho de grafite ultra puro foi o seguinte: utilizamos um tubo de quartzo de

aproximadamente 6 cm de diâmetro e 100 cm de comprimento e em uma das extremidades coloca-se uma rólha de borracha. Coloca-se o cadinho (todas as partes), dentro do tubo de quartzo e então prepara-se uma solução de água régia dentro do próprio tubo de quartzo onde foi colocado o cadinho. Nós adicionamos HCl inicialmente até mais o menos três quartos do tubo de quartzo e completamos com HNO₃. Coloca-se uma segunda rólha como tampa mas com um orifício de aproximadamente 0.5 cm de diâmetro e inserir um tubo de quartzo ou vidro de um quarto de polegada de diâmetro e aproximadamente 10 cm de comprimento. Vestir um tubo de borracha também de um quarto de polegada de diâmetro ao tubo de vidro inserido na rolha (tampa) e a outra extremidade do tubo de borracha é colocado dentro de um becker de aproximadamente um litro de capacidade no qual contém uma solução saturada de H₂O + KOH. A medida que a água régia inicia sua reação, o gás expelido ira borbulhar através da solução contida no becker. Para melhor visualização da montagem desta etapa muito importante na preparacao e limpeza do cadinho, ver fig.2.1.2. Esta solução tem como finalidade neutralizar o gás o qual é prejudicial a saúde bem como eliminar o seu cheiro fortíssimo. É bom deixar o cadinho mergulhado nesta solução (água régia) por 12 horas ou mais e posteriormente enxaguá-lo várias vezes em água deionisada. Após secá-los com gás de Nitrogênio, o cadinho deve ser aquecido lentamente em uma atmosfera de Nitrogênio ate 150 C por 12 horas.

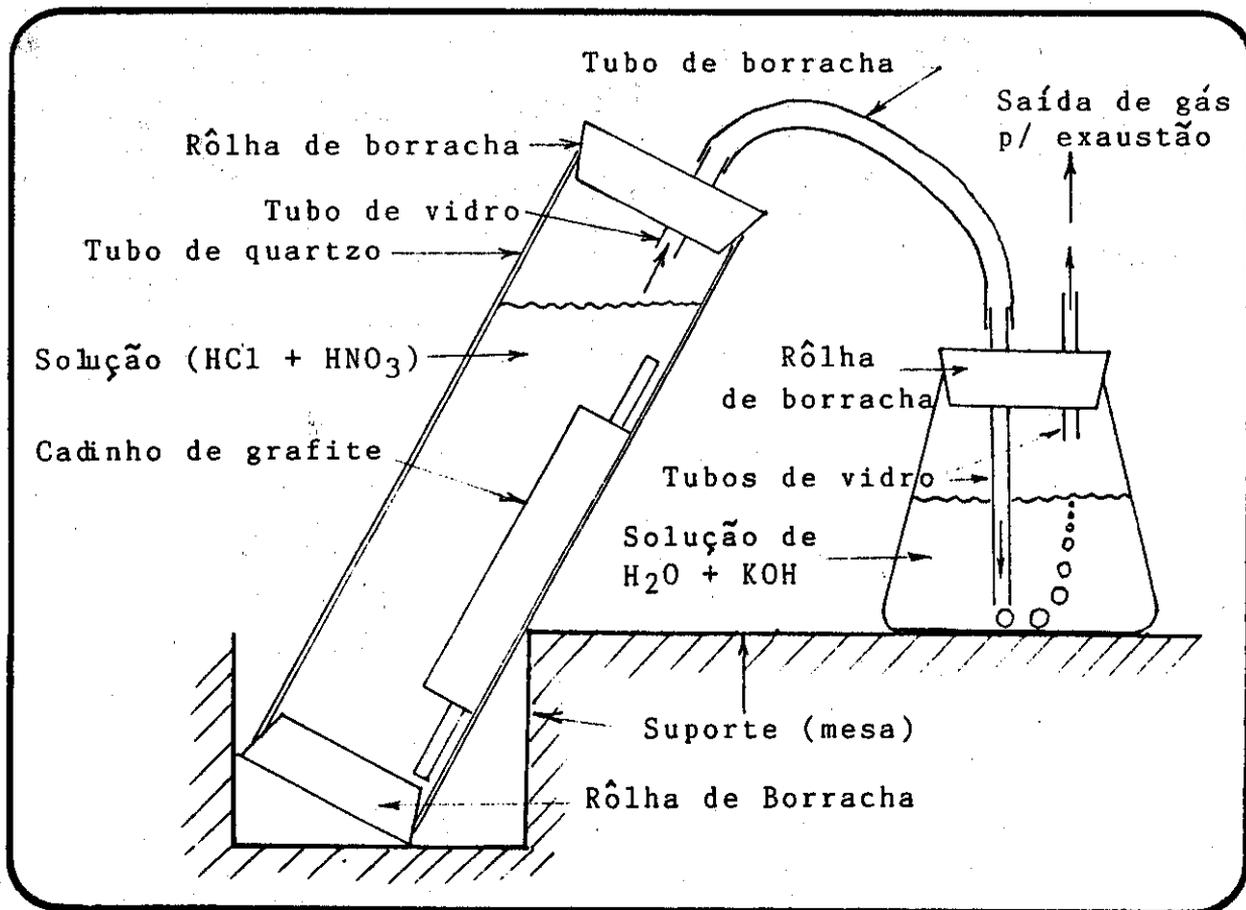


Fig. 2.1.2 - Representação esquemática da montagem para limpeza do cadinho de grafite.

As peças de Alumínio ou aço inox fabricados em oficinas mecânicas devem ser limpas também com o auxílio de Tricloroetileno, depois em Acetona e por fim em Metanol. Todo este processo deve ser efetuado em uma câmara com exaustão. Se possível, todo o material limpo deve ser guardado em uma câmara limpa e com atmosfera de Nitrogênio e não deve ser tocado com as mãos sem o uso de luvas. Nunca tocar no cadinho de grafite ultra puro sem luvas. Aconselhamos utilizar duas luvas: a primeira de algodão, ou material sintético e a segunda de borracha mas livre de partículas.

2.2 - Fase # 1 - Calibração do Sistema

Antes de utilizar um Reator de Crescimento Epitaxial para fabricação de lasers de semicondutor, é necessário calibrá-lo. Várias são as calibrações que devem ser efetuadas e com bastante cuidado antes do primeiro crescimento propriamente dito e em seguida descreverei todas as calibrações necessárias.

2.2.1 - Fluxo de Hidrogênio

Em primeiro lugar, antes de ligar o reator, é necessário fazer circular pelo sistema Nitrogênio gasoso. Aconselhamos em seguida evacuar o sistema com o auxílio de uma bomba de adsorção a qual é bem limpa e livre de óleo. Bastante cuidado deve ser tomado ao fazer vácuo no purificador de Hidrogênio pois a pressão tanto na entrada como na saída devem ser idênticas a fim de não danificar a célula de paládio. Esta operação (baixar a pressão do sistema) é bastante crítica devido vários tubos de quartzo serem fixados apenas com O'ring de viton. A medida que a pressão do sistema é reduzida, toda atenção deve ser dada a estes tubos de quartzo e portanto aconselhamos nunca lubrificar estes O'rings e sempre verificar se estão bem afixados. Em seguida, é necessário conectar ao sistema, um detetor de fuga para então podermos efetuar o que chamamos de "detecção de fuga do sistema". É importante ressaltar neste momento que nunca devemos evacuar o monitor de oxigênio e nunca utilizar a válvula de entrada do monitor como válvula estanque pois esta válvula é de agulha. Se for encontrado uma fuga em uma das junções de aço inox, a qual não é possível de ser eliminada com um simples aperto, então pode-se utilizar Torr-Seal (epoxy) mas é muito importante lembrar de retornar o sistema a pressão ambiente antes de aplicar o epoxy. Quando o sistema estiver livre de fugas, então poderemos retornar a passagem de Nitrogênio por alguns minutos e então iniciar a passagem de Hidrogênio pelo sistema com o reator ainda desligado. Após verificado que Hidrogênio está sendo expelido pelo "bleed" do purificador, então pode-se ligar o purificador com a finalidade de aquecer a célula de paládio e então iniciaremos a passagem de Hidrogênio pelo reator propriamente dito. O Hidrogênio expelido pode ser queimado. O fluxo de Hidrogênio deve ser ajustado para 300 c.c por minuto através do controlador de fluxo. Sempre observar o manômetro na saída do sistema com a finalidade de monitorar a

pressão do sistema.

2.2.2 - Gradiente de Temperatura

É aconselhável aquecer o forno lentamente e isto deve ser feito através dos controladores de temperatura. Em seguida devemos ajustar (minimizar) a variação da temperatura ao longo do cadinho de grafite. Verificar inicialmente que o cadinho de grafite se encontra no centro do forno de 3 zonas e também a localização exata do termopar. Anotar bem estas posições, pois as mesmas coordenadas serão utilizadas posteriormente para cada crescimento. No nosso caso, a temperatura do forno foi ajustada para 635C, pois esta será a temperatura de crescimento da região ativa do laser semiconductor. Em seguida o termopar é colocado em uma das extremidades do cadinho e após a estabilidade da temperatura, esta é registrada e logo após o termopar é posto em outra posição (1 cm de distância da posição inicial) e novamente após a estabilidade da temperatura, nova leitura é registrada e assim por diante até atingirmos a outra extremidade do cadinho de grafite. O primeiro resultado, sem ajuste algum dos controladores de temperatura das zonas laterais, pode ser visto pela representação esquemática da curva (a) na figura 2.2.1.

O próximo passo é então ajustar a temperatura das zonas laterais. O forno por nós utilizado possui 3 zonas de aquecimento independentes. A seguinte nomenclatura foi utilizada: zona 1 corresponde a região do forno a esquerda do observador, zona 2 a região central e zona 3 a região do forno a direita do observador. De acordo com a primeira curva (a) obtida, foi necessário aumentar a temperatura do controlador da zona 1 e diminuir a temperatura do controlador da zona 3. Após a modificação da temperatura nos controladores, é necessário esperar por aproximadamente 2 horas a fim de que o forno se estabilize antes de novamente obter uma segunda curva da variação da temperatura ao longo do cadinho. Estas curvas são mais comumente conhecidas pelo nome de : gradiente de temperatura.

Nem sempre, este segundo ajuste dos controladores nos leva a um gradiente de temperatura aceitável para se efetuar um crescimento epitaxial. Na maioria das vezes, é necessário ajustar os controladores várias vezes, antes de conseguir um gradiente como aquele representado esquematicamente pela curva (b) da fig. 2.2.1. É importante deixar bem claro ao leitor que esta fase da calibração pode levar mais do que uma semana antes de se conseguir um gradiente de temperatura quase nulo ao longo do cadinho. Observe na fig. 2.2.1, que a temperatura varia de apenas 0.2 C entre as cavidades 1 e 4 do cadinho de grafite. Esta será a nossa região de crescimento, isto é, utilizaremos apenas as cavidades 1,2,3 e 4 deste cadinho de grafite (boat) .

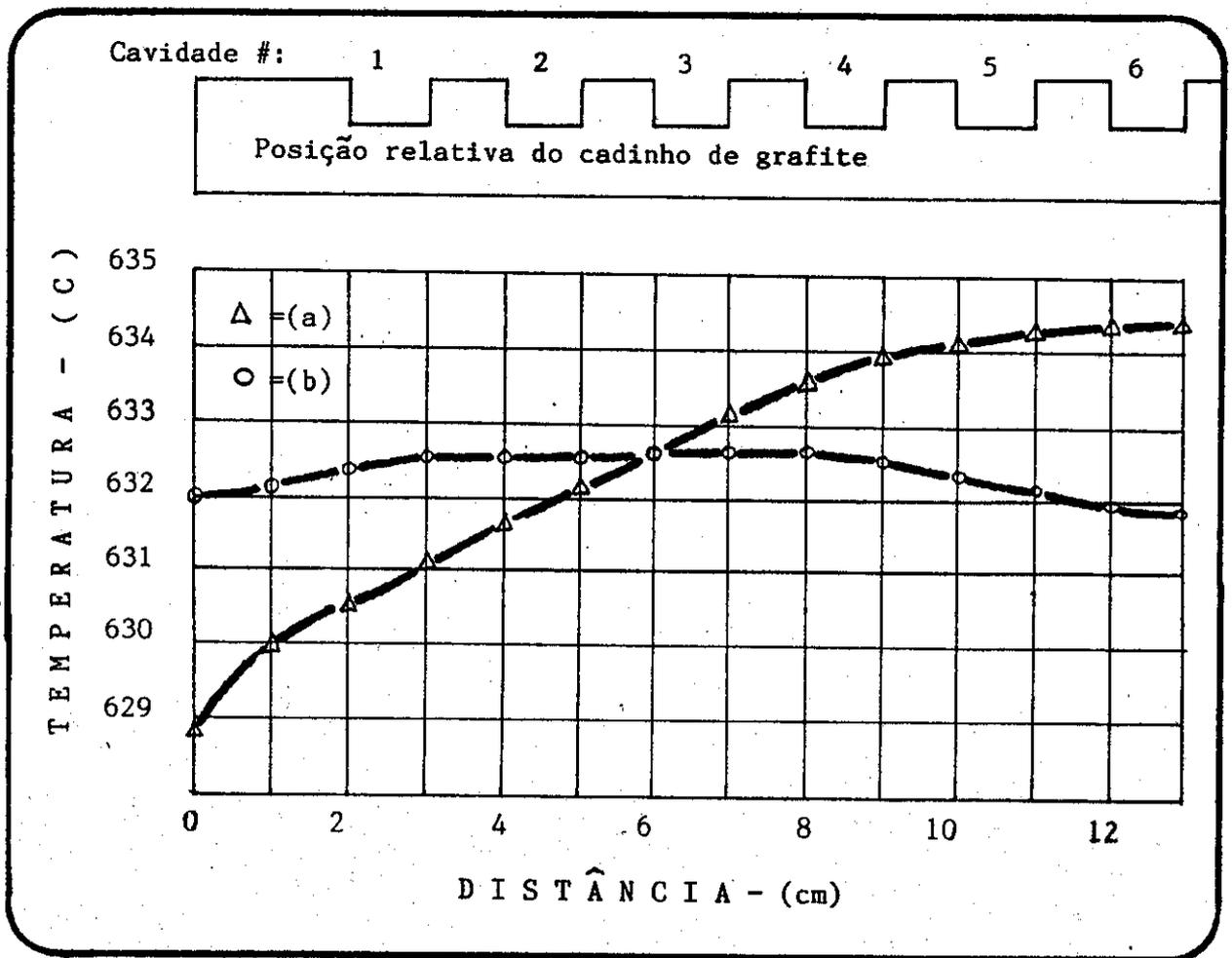


Fig 2.2.1 - Gradiente de temperatura ao longo do cadinho de grafite . (a) Antes de qualquer ajuste. (b) Após ajuste dos controladores.

2.2.3 - Razão de Crescimento.

Denominamos de "razão de crescimento", o tempo necessário para resfriar o reator de crescimento epitaxial de uma temperatura T_1 a uma temperatura T_2 . Esta razão de crescimento pode ser variada com o auxílio do programador de temperatura e é uma variável extremamente importante durante o processo de crescimento propriamente dito. Se a razão de crescimento for muito pequena, isto é, da ordem de 0.05 C por minuto, é bem provável que o crescimento não ocorrerá uniformemente pois se o próprio sistema como um todo não possuir estabilidade térmica melhor do que 0.05 C, então ora estaremos depositando material da liga líquida sobre o substrato, ora estaremos decapando (melt back) o substrato durante este processo de resfriamento (crescimento). Se a razão de crescimento for muito rápida, isto

é, da ordem de 5 C por minuto, obteremos neste caso uma precipitação rápida e incontrollável e na maioria das vezes a concentração dos elementos no sólido não será constante ao longo da camada crescida. Por esta razão é que temos mencionado anteriormente que a razão de crescimento é um parametro muito importante na calibração de um reator de crescimento epitaxial a partir da fase líquida. No nosso caso, a razão de crescimento foi ajustada para 0.2 C por minuto.

2.2.4 - Determinação da Solubilidade.

Outro parâmetro importante a ser determinado antes de termos uma sistema pronto para um crescimento epitaxial a partir da fase líquida, é a solubilidade dos elementos utilizados na solução rica em Índio. Devido neste trabalho estarmos interessado em crescer camadas binárias de InP e quaternárias de InGaAsP, é importante determinar o peso de InP a ser adicionado a cada uma das quatro ligas por nós utilizadas para determinada concentração de Ga e As na solução. Vários trabalhos já foram publicados concernente a quantidade, ou melhor, a fração atômica de As, Ga, In e P necessárias na liga para se obter um laser de semiconductor o qual emitira luz em um comprimento de onda em torno de 1.3 microns. O nosso ponto de partida na ocasião foi um trabalho publicado por Pollack (20) et. al.

Basicamente temos dois métodos experimentais para determinação da solubilidade do InP em uma liga de In puro ou em uma liga que contém In, As e Ga. Já citamos anteriormente, lque no caso binário (In + P), podemos em primeira aproximação recorrer ao diagrama de fase, mas mesmo assim, temos que efetuar o método experimental pois temos várias variáveis as quais já mencionamos algumas. No caso de uma solução quaternária (In, Ga, As e P), a situação é bem mais complicada pois o diagrama de fase é complexo e portanto é bem mais fácil recorrer diretamente ao método experimental. Citarei a seguir os dois métodos que podem ser utilizados para determinação da solubilidade do InP em uma liga de In puro ou uma liga mista de In + Ga + As.

2.2.4.1 - Método de Dissolução do Substrato.

Este método consiste em determinar os pesos com bastante precisão tanto do Índio (liga) que será colocado em uma das cavidades do cadinho bem como o substrato de InP que será posto em contato físico com a liga após a estabilidade da temperatura do forno. Todo o material a ser utilizado deve ser pesado após todos os ataques químicos necessários para a limpeza do material e muito bem secados com Nitrogênio. A maneira de como limpar as substâncias bem como os reagentes químicos utilizados na limpeza dos materiais, estão descritos no item 2.3 deste trabalho. Para pesagem do material, utilizamos uma balança da Metler com precisão de 0.001 mg. Após a escolha da temperatura na qual estamos interessados em medir a solubilidade do InP na liga, devemos pacientemente esperar até que o reator se estabilize completamente. Aconselhamos pesar tanto o In como o

InP (no caso binário) várias vezes e registrar a média dos pesos encontrados. Em seguida o cadinho é carregado com as soluções e, após certificarmos que tanto o forno se encontra na temperatura desejada e como a concentração de Oxigênio é menor do que 100 ppb, então podemos empurrar o cadinho para dentro do forno com o auxílio do bastão de quartzo. A temperatura do forno irá oscilar novamente mas estabilizara logo e daí podemos colocar o substrato de InP em contato físico com a solução de Índio. O substrato deve ficar em contato com a solução de Índio pelo menos duas horas a fim de que a solução atinja o ponto de equilíbrio, isto é, quando não ocorrer mais nenhuma deposição ou melt back. Em seguida o substrato de InP é separado da liga com o auxílio do bastão de quartzo e imediatamente o cadinho é arrastado para fora do forno para resfriamento. Após verificar que o cadinho se encontra perto da temperatura ambiente, então podemos retirá-lo do reator e novamente pesar várias vezes a liga e o substrato e registrar a média dos valores encontrados. É muito importante observar se existe parte da liga sobre o substrato de InP. Se isto ocorrer, aconselhamos repetir o experimento até obter um substrato completamente livre de qualquer deposição proveniente da liga a fim de obtermos um resultado confiável. A diferença entre o peso inicial do substrato de InP e o seu peso após a experiência, será a quantidade de InP que deveremos utilizar para obter uma solução em uma única fase (em equilíbrio) a temperatura na qual a experiência ocorreu. Aconselhamos efetuar esta medida mais do que uma vez. A mesma experiência pode ser utilizada para medida da solubilidade do InP em uma liga de In + Ga + As .

2.2.4.2 - Método Visual

Um segundo método na determinação da solubilidade do InP em uma liga de In ou In + Ga + As e através de uma simples observação visual da liga. Para efetuar esta experiência, é necessário termos um forno transparente. Transtemp é o nome da firma Norte Americana a qual fabrica estes fornos. Nós utilizamos um destes fornos com 3 zonas independentes de aquecimento. Este forno possui um tubo externo de quartzo de aproximadamente 20 cm de diâmetro que possui uma fina camada de ouro na parede interna deste tubo com a finalidade de confinar o calor no seu interior. A resistência de aquecimento se encontra dentro deste tubo de quartzo e possui a forma espiral com um espessamento de aproximadamente de 2 cm e 10 cm de diâmetro. O tubo de quartzo do reator de crescimento epitaxial é colocado no interior desta resistência e portanto é possível visualizar o cadinho especialmente quando o forno se encontra acima de 500 C pois as resistências não só fornecem calor ao sistema bem como luminosidade suficiente para melhor observação do cadinho de grafite bem como as ligas em suas respectivas cavidades. Durante o nosso trabalho para elaboração desta tese, também montamos um segundo reator de crescimento epitaxial utilizando um forno transparente.

Esta experiência consiste em apenas pesar novamente com muito cuidado a liga de Índio e pedaços de InP policristalino e em seguida colocar ambos em uma das cavidades do cadinho. O

cadinho é então levado para dentro do reator e após a escolha da temperatura para esta experiência e a concentração de oxigênio abaixo de 100 ppb, o mesmo é empurrado para dentro do forno e daí inicia-se o processo da observação visual. Muitas das vezes, chegamos a utilizar um microscópio com distância focal maior do que 15 cm com a finalidade de observar se todos os pedaços de InP já foram totalmente dissolvidos na solução de In. Os pedaços de InP devido sua densidade, se encontram na superfície da liga líquida de Índio. Se houve dissolução total de InP, então será necessário resfriar lentamente o forno até visualmente observarmos a formação de pequenos cristais na superfície do melt. A temperatura na qual esta cristalização ocorrer, será a temperatura de solubilidade daquela quantidade de InP anteriormente pesada em uma solução de Índio cuja quantidade também foi determinada anteriormente. Esta mesma experiência também pode ser efetuada para obtenção da solubilidade de InP em uma solução de In + Ga + As. Novamente aconselhamos repetir esta experiência mais do que uma única vez.

2.2.4.3 - Método da Análise Térmica Diferencial.

O método da análise térmica diferencial não é muito preciso devido não termos conhecimento da quantidade exata de supercooling a qual o material sendo estudado sofreu. Devido não termos ainda introduzido o conceito de supercooling, aconselhamos ler inicialmente o item 2.4 com a finalidade de se familiarizar com este conceito. A maneira através da qual esta experiência pode ser realizada, esta esquematicamente representada através da figura 2.2.4.1.

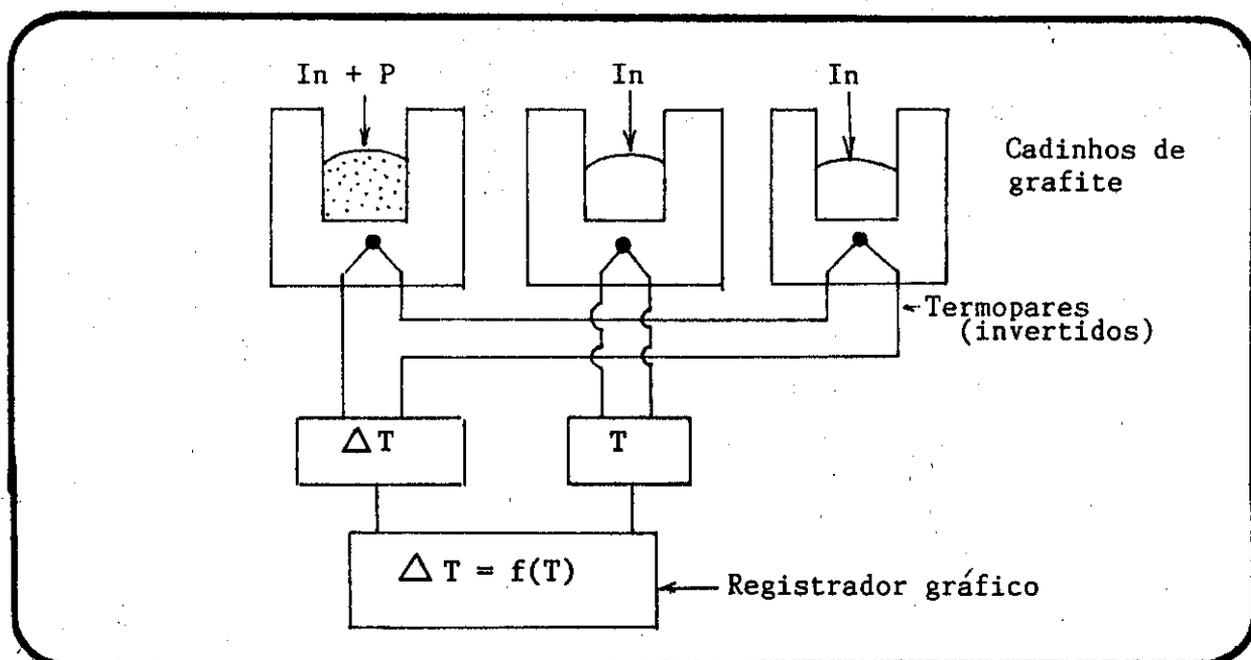


Fig.2.2.4.1 - Representação esquemática do sistema, para medição da solubilidade de P em In através da Análise Térmica Diferencial.

2.3 - Fase #2 - Preparação do Material

A seguir descreverei todos os detalhes necessários na preparação do material utilizado durante um crescimento epitaxial a partir da fase líquida. Como introdução, mencionarei inicialmente o material utilizado nesta fase: substrato de InP monocristalino, cristais de InP policristalino, cristais de InAs policristalino, cristais de GaAs policristalino, Zinco e Estanho.

2.3.1 - Substrato de InP Monocristalino.

O substrato de InP monocristalino por nós utilizado foi adquirido comercialmente da M.C.P. na Inglaterra e com as seguintes especificações:

Orientação	: $\langle 1,0,0 \rangle \pm 0.5$ graus
Dopante	: Sn
Dopagem	: 1×10^{18} c.c.c.
Conc. Defeitos	: $< 10 \times 10^4$ cm x cm ²
Área	: aprox. 25 cm ²
Polido	: Não
Espessura	: 500 - 600 microns
Resistividade	: 0.0018 ohm x cm
Mobilidade	: 1900 cm ² /v.sec

Com o auxílio de um micrômetro, a espessura do cristal é medido com bastante precisão e registrado. Em seguida o cristal é colocado com o uso de uma cêra de grau eletrônico a qual pode ser obtida comercialmente pelo nome de "Apiezon Wax" sobre um bloco circular de aço inox aquecido sobre uma placa quente a aproximadamente 100 graus centígrados. Este bloco mede aproximadamente 8 cm de diâmetro e 4 cm de espessura. É muito importante utilizar o mínimo de cêra necessário para aderir o substrato neste bloco. Veja a representação esquemática deste bloco de polimento bem como o anel externo também de aço inox através da figura 2.3.2. Desenvolvemos também um suporte com pesos ajustáveis (ver fig. 2.3.2.) com a finalidade de pressionar o cristal sobre o bloco de polimento até que a temperatura do bloco retorna-se a temperatura ambiente. O excesso de cêra é retirado em seguida com Tricloroetileno e posteriormente enxaguado em Acetona e por fim em Metanol e secado com gás de Nitrogênio. Novamente a espessura do substrato agora sobre o bloco de polimento é medido com muito cuidado pois a espessura final após o polimento é muito crítica devido a profundidade da cavidade na régua de grafite onde a semente de InP será colocada (ver fig. 1.3.4).

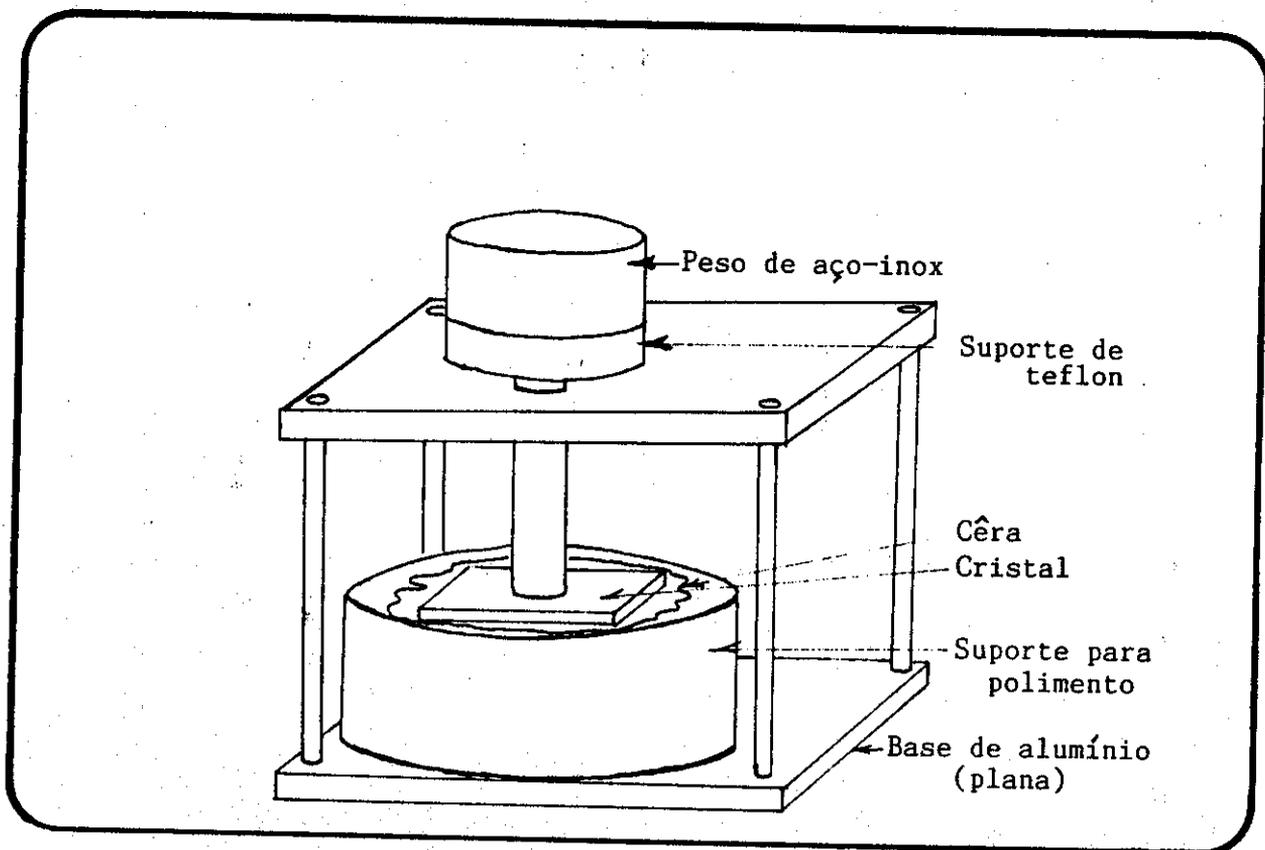


Fig. 2.3.2 - Suporte utilizado para fixação do substrato de InP no bloco de polimento.

Em seguida, uma solução de Bromo - Metanol é preparada com muito cuidado pois o Bromo é altamente volátil e prejudicial a saúde. Este processo deve sempre ser efetuado em uma câmara de exaustão. Aconselhamos preparar apenas o suficiente para cada polimento devido a concentração da solução variar com o tempo. Nós sempre preparamos apenas 0.5 litro de uma solução de 2% em volume de Bromo em Metanol.

O polimento era efetuado manualmente (uso de luvas sempre) em um becker de vidro de aproximadamente 25 - 30 cm de diâmetro e apenas 5 cm de altura . No fundo deste becker, é colocado o pano de polimento - Texmeth da Buehler. Este pano possui uma resina de aderência a qual facilita a sua instalação. Em seguida o pano é umidecido com a solução posteriormente preparada de 2% Bromo-Metanol e manualmente o polimento propriamente dito é iniciado. O movimento do bloco deve ser em forma do número 8 . É importante medir a espessura constantemente da amostra, que esta sendo polida para poder ser colocado na cavidade da régua e ter espessura final de apenas 10 a 30 microns menor do que a profundidade da cavidade. Sempre que retirar o bloco de polimento do becker de polimento, é necessário enxaguá-lo em Metanol com a finalidade de retirar todo o resíduo de Bromo que porventura existir. Bromo é

altamente corrosivo e muito cuidado deve ser tomado , limpando sempre a capela de exaustão após os polimentos. Esta solução de Bromo-Metanol nunca deve ser jogada no esgoto comum da capela, mas sim recolhido em um tanque de propileno e entregue a uma companhia especializada em reciclagem ou exterminação.

Este método de polimento é comumente conhecido pelo nome de "Polimento Mecânico-químico" e muito das vezes pode ser muito demorado e portanto utilizamos inicialmente um polimento apenas mecânico . Este polimento é efetuado diretamente sobre uma placa plana de vidro e pó de Oxido de Alumínio (Al₂O₃) de 5 microns. Geralmente os cristais por nós utilizados possuía espessura de 550 microns e eram polidos mecanicamente com o auxílio de Al₂O₃ até a espessura de 420 microns. Daí em diante era utilizado o que denominamos de polimento mecânico-químico em uma solução de Bromo-Metanol até a espessura final de 365 microns.

Se porventura, durante o polimento notar-se que a superfície apresenta uma corrugação uniforme ao longo de todo o cristal de InP, então aconselhamos a redução da concentração de Bromo na solução. Esta técnica , sempre foi utilizada por nós quando a espessura final do cristal estava bem perto da espessura desejada. Esta rugosidade é facilmente observada com o auxílio de um microscópio de interferência. Na ocasião, montamos nossa própria fonte de luz utilizando uma lâmpada de Mercúrio, uma fonte de corrente da Philips, um capacitor de 0.01 pF-600 V e uma bobina de automóvel. Este pequeno projeto foi bastante utilizado com a finalidade não somente de observar a variação das linhas de interferência provocadas devido a rugosidade da amostra mas também para calibrar a razão de decaagem de vários ataques químicos em amostras de InP.

O substrato de InP , agora na espessura desejada mas ainda colado sobre o bloco de polimento, é novamente aquecido sobre uma placa quente e após derreter a cêra, o cristal é removido com o auxílio de um palito de madeira . O palito de madeira é útil para empurrar o cristal para fora do bloco de aço inox e ao mesmo tempo se durante este processo o palito escapar e vir tocar na superfície polida do substrato de InP, o mesmo não danificara a superfície, mas se ao contrario, utilizarmos algo metálico, então poderemos riscar o cristal o qual sera prejudicial a todos os processos posteriores tais como: clivagem , crescimento , fotolitografia , etc...

O substrato de InP agora deve ser muito bem limpo seguindo a seguinte receita a qual nos trouxe bastante exito:

1- Mergulhar o cristal em uma solução quente de Tricloroetileno por 5 minutos.

2- Logo, em seguida (rápidamente) mergulhar o cristal em uma solução também quente de Acetona por 5 minutos.

3- Enxaguar o cristal várias vezes em uma solução a temperatura ambiente de Metanol e secá-lo com gás de Nitrogênio.

Ao colocar o substrato de InP nas soluções de

Tricloroetileno e Acetona tomar muito cuidado para que o cristal não se encontre no fundo do becker mas sim encostado na sua parede pois se a solução ferver e o cristal estiver completamente na posição horizontal no fundo do becker, o mesmo poderá clivar ou quebrar em vários pedaços, novamente prejudicando as etapas posteriores.

O substrato de InP agora deve ser clivado em vários pedaços de mesmo tamanho da cavidade na régua de grafite do cadinho onde ele será colocado futuramente para um crescimento epitaxial a partir da fase líquida. Este processo é bem simples e pode ser feito sobre um papel milimetrado e com o auxílio de um riscador de diamante. O riscador que nos trouxe melhor resultado foi fabricado por nós utilizando o diamante da agulha de um toca-disco colado com epoxy 5 minutos na ponta de uma pena de caneta de 0.5 mm de diâmetro. O cristal é riscado na borda apenas onde desejamos clivar. Em seguida, o cristal é virado com a finalidade de pressioná-lo no lado oposto onde foi riscado. Este processo deve ser feito sobre 3 papéis de filtro e com a ponta de um bisturi ou uma pinça bem fina. Nunca tocar o cristal com as mãos. Sempre utilizar luvas e pegar o cristal nas bordas apenas e com o auxílio de uma pinça. Ao pressionar o cristal, este irá clivar ao longo do plano $\langle 110 \rangle$ ou da mesma família. Pode-se obter várias sementes de InP deste substrato de aproximadamente 5 cm de diâmetro. Estes cristais, que de agora em diante chamaremos de "semente", devem ser guardados em uma câmara a qual contém gás de Nitrogênio.

A semente é novamente tratada quimicamente mas somente alguns minutos antes de efetuar a sua introdução a cavidade na régua do cadinho de grafite. Esta limpeza é a seguinte:

- Ferver por 5 minutos em Tricloroetileno
- Ferver por 5 minutos em Acetona.
- Enxaguar em Metanol.
- Enxaguar em Isopropanol.
- Mergulhar em H₂SO₄ puro por 1 minuto a temperatura ambiente. Jogar o ácido fora mas deixar a semente no fundo do becker e imediatamente prosseguir com o passo seguinte
- Adicionar o " A etch " (mencionado na pagina 30) por 1 minuto.
- Jogar fora o " A etch " mas deixar a semente no mesmo becker novamente e adicionar água DI várias vezes.
- Secar a semente sobre um papel de filtro com jato de Nitrogênio gasoso.

A semente agora encontra-se pronta para ser colocada em sua

respectiva cavidade na régua do cadinho de grafite.

2.3.2 - Preparação das Ligas (melts).

O melt é composto de várias substâncias as quais são: In, InP, GaAs e InAs e os dopantes Sn e Zn. A seguir descreverei a maneira com a qual estas substâncias são preparadas para o crescimento.

O In é inicialmente pesado em uma balança da Metler mas nesta primeira pesagem não é necessário pesar com precisão pois é necessário pesar mais do que vamos utilizar, pois o ataque químico em HNO₃ puro durante 5 minutos a temperatura ambiente fara com que seu peso diminua bastante. A solução de HNO₃ sofrerá uma mudança em sua coloração tornando-se amarelada. Após os 5 minutos, o HNO₃ é jogado fora na pia da capela em um becker o qual contém uma solução capaz de neutralizar o ácido e posteriormente este pode ser despejado no esgoto da capela. Logo em seguida, água deionizada deve ser adicionado ao becker o qual contém pedaços de In e enxaguado várias vezes (pelo menos 5 vezes) e posteriormente secado com um jato de Nitrogênio gasoso. Agora estamos prontos para pesagem do In com bastante precisão. No nosso caso, cada melt utiliza 2 g de In e portanto sempre preparamos 4 porções de In de 2 g cada em uma placa de petri e colocamos em uma câmara de Nitrogênio gasoso. A pinça utilizada para pegar os pedaços de In bem como o bisturi ou o alicate de aço inox para cortar o In, devem ser marcados para não utilizar a mesma pinça e o mesmo alicate em outras substâncias tais como o InP, InAs, etc..

O InP utilizado nos melts é policristalino mas também podemos utilizar os pedaços monocristalinos restantes do substrato de onde foram clivadas as sementes. De preferência devemos utilizar InP não dopado.

Sempre que for possível, é aconselhavel ferver as substâncias em Tricloroetileno por alguns minutos, depois em Acetona por mais alguns minutos e posteriormente enxaguá-los em Metanol e por fim água DI e secá-los todos com jato de Nitrogênio gasoso. Agora sim, podemos iniciar os diferentes ataques químicos para limpeza dos elementos químicos (InAs, InP, GaAs, In/Zn e Sn) utilizados no crescimento epitaxial a partir da fase líquida.

O InAs bem como o InP são mergulhados numa solução de 2% de Bromo em Metanol por 5 e 1 minuto respectivamente. No final do tempo marcado, a solução é jogada fora e imediatamente água DI é adicionado ao becker que contém os cristais de InAs e InP e enxaguado rigorosamente. Após enxaguar em água DI várias vezes então podemos secá-los com jato de Nitrogênio.

O GaAs é mergulhado numa solução denominada " A etch " quente (aproximadamente 60 -70 graus Centigrados) por 1 minuto apenas. Este "A etch" consiste de: 10 ml de H₂O₂, 10 ml de H₂O (DI) e 30 ml de H₂SO₄. Esta solução chega a ferver quando

preparada mas o cristal era mergulhado somente após a temperatura atingir o valor anteriormente citado. Novamente, após o tempo marcado, a solução química é jogada fora, e água DI é imediatamente adicionada ao becker onde encontra-se o cristal de GaAs e enxaguado várias vezes e por fim secado com jato de Nitrogênio gasoso.

Devido a quantidade de Zn a ser adicionado ao melt ser muito pequena, é muito difícil de ser pesado e também devido a grande influência a qual ele possui na concentração de portadores livres tipo "p", foi necessário obter uma mistura de In/Zn com apenas 1% de Zn. Agora sim, é possível não somente limpar o Zn facilmente bem como pesá-lo com maior grau de confiabilidade. Esta mistura In/Zn foi obtida utilizando um de nossos reatores de crescimento epitaxial onde numa solução de 2g de In, nós adicionamos 20 mg de Zn puro. Estes elementos químicos foram colocados juntos em uma das cavidades do cadinho de grafite e após os procedimentos necessários para introdução do mesmo para dentro do reator de crescimento, este foi deixado por 4 horas a 500C e em seguida retirado também seguindo processos análogos aos mencionados no item 2.4.2 deste trabalho. O In utilizado para obtenção desta liga sofreu limpeza igual a já descrita anteriormente e o Zn foi mergulhado em HCl puro por 2 minutos a temperatura ambiente e enxaguado em água DI várias vezes e secado com jato de Nitrogênio gasoso antes de ser pesado e introduzido a cavidade do cadinho juntamente com o In.

O Sn é mergulhado em uma solução também de HCl puro por apenas 1 minuto e procedimento análogo a limpeza do Zn e seguido posteriormente.

A seguir, encontra-se uma tabela de pesos utilizados para obtenção das quatro camadas crescidas epitaxialmente sobre um monocristal de InP <100>.

T A B E L A - 1

(Pesos típicos utilizados em um crescimento LPE)

MATERIAL	LIGA 1	LIGA 2	LIGA 3	LIGA 4	LIGA 5	UNIDADE
In	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0	g
InP	80.0	22.0	23.0	23.0	23.0	mg
InAs		33.1	131.7	30.0	131.6	mg
GaAs		1.82	31.07	1.85	31.05	mg
In/Zn(1%)		-	-	1.18	3.0	mg
Sn	1000	40.0	-	-	-	mg

É importante mencionar que a liga 1 contém apenas os elementos necessários para proteção da semente de InP com a finalidade de evitar a decomposição térmica da mesma. Este aspecto será tratado posteriormente com bastante detalhes no item 2.4.4 deste trabalho.

2.4 - Fase #3-Crescimento Epitaxial a Partir da Fase Líquida

Para maior clareza ao leitor, esta fase do crescimento propriamente dito será dividida em 5 passos distintos os quais devem ser seguidos em ordem cronológica. No primeiro passo, trataremos apenas do processo de carregamento do cadinho de grafite bem como os cuidados que devem ser observados. No segundo passo, descreveremos os detalhes concernentes ao cozimento do In. No terceiro passo será descrito a incorporação do dopante tipo "n" bem como o InP policristalino. No quarto passo trataremos da adição do dopante tipo "p" bem como a semente de InP monocristalina. Finalmente, no quinto passo relatarei o processo de crescimento propriamente dito bem como as temperaturas de crescimento de cada uma das camadas e o tempo necessário para o crescimento e a retirada da semente do cadinho.

A localização exata de cada elemento químico dentro do cadinho de grafite varia de estrutura para estrutura e portanto nos passos descritos a seguir não iremos mencionar mas é fácil ver através da tabela 1 do item 2.3.2 a posição de cada um deles para um crescimento típico de quatro camadas sendo a primeira tipo "n", a segunda sem dopagem (região ativa), a terceira tipo "p" e a última tipo "p".

2.4.1 - Carregamento Inicial do Cadinho de Grafite

Utilizamos a palavra "inicial" no título deste primeiro passo devido esta não ser a única vez na qual o boat de grafite será carregado com as substâncias químicas anteriormente mencionadas.

Neste primeiro passo, o cadinho de grafite será carregado com In, InAs e GaAs apenas. Como foi descrito na fase #2, todos estes elementos se encontram em placas de petri individuais e bem marcadas com a finalidade de evitar confusão ou troca de melt. Este material, ainda em suas placas de petri, é levado a câmara de luvas. Para a introdução deste material dentro da câmara de luvas, é necessário colocá-lo na ante-câmara a qual será evacuada com o auxílio de uma bomba de adsorção por 10-15 minutos e em seguida a injeção de gás de Nitrogênio para que a pressão da ante-câmara seja a mesma da câmara de luvas. Daí podemos abrir a segunda porta da ante-câmara e colocar o material no interior da câmara de luvas. Uma vez ciente de que o gás dentro do reator de crescimento epitaxial é Nitrogênio, então podemos abrir o reator

e retirar o cadinho de grafite o qual aconselhamos sempre deixá-lo dentro do reator devido ser o local mais limpo do laboratório. Com o auxílio de pinças distintas, coloca-se cada material (In, GaAs, e InAs) de cada placa de petri em sua devida cavidade no boat de grafite. Tentamos limitar este tempo ao mínimo possível para evitar a contaminação do boat. Em seguida o cadinho de grafite é retornado ao interior do reator e o sistema é rapidamente evacuado e após 15-20 minutos a baixa pressão, podemos iniciar a passagem de Hidrogênio gasoso altamente puro. O cadinho de grafite se encontra dentro do tubo de quartzo mas ainda fora da região aquecida pelo forno. Ele permanecerá nesta posição até verificarmos que a concentração de Oxigênio no monitor de Oxigênio registra concentrações menores do que 100 ppb.

2.4.2 - Cozimento (bake) das Ligas

Uma vez certo de que a concentração de Oxigênio dentro do reator é menor do que 100 ppb, então podemos empurrar o cadinho de grafite para o interior do forno com o auxílio do bastão de quartzo (ver fig. 2.1.1). Durante este processo, é necessário abrir um pouco o anel o qual contém um o'ring no seu interior para facilitar a penetração do bastão de quartzo que empurra o boat, mas muito cuidado deve ser tomado para não abrir demasiadamente para evitar a introdução de Oxigênio dentro do sistema. Outro cuidado muito importante é que deve ser rigorosamente observado e o de manter o boat na posição horizontal. O boat muitas das vezes poder ser até virado vindo a entornar as substâncias no interior do forno. Esta etapa deve ser praticada anteriormente; na fase que denominamos de calibração do sistema. É comum fazer uma pequena marca na extremidade do bastão de quartzo o qual empurra o boat para termos certeza de que o cadinho sempre se encontra na posição horizontal. A temperatura do forno nesta etapa foi selecionada para 800 C e o tempo de cozimento por nós utilizado foi de aproximadamente 12 horas. Esta etapa é necessária para purificação do melt, especialmente o In. O hidrogênio se encarrega de arrastar para fora do reator as impurezas que evaporam durante este cozimento. Após o tempo necessário para o cozimento, o boat é novamente puxado para fora do forno, e com bastante cuidado, pois agora a situação é pior do que quando ele foi empurrado para o interior do forno, pois agora as ligas se encontram todas na fase líquida e qualquer deslocamento brusco no cadinho de grafite, as soluções poderão saltar de uma cavidade para a outra tornando a experiência impossível de ser continuada. As ligas, quando ainda em forma líquida, devem ser brilhantes. Se observamos uma coloração amarelada ou sem brilho, não será necessário prosseguir com o experimento pois algo está errado. Muitas das vezes, é devido não termos limpado as soluções corretamente ou há fugas no sistema.

Ao abrirmos o reator para retirar o cadinho de grafite de dentro do tubo de quartzo, muito cuidado deve ser tomado para não quebrar o frágil bastão de quartzo utilizado para empurrar o cadinho e a régua. Logo em seguida devemos rapidamente fechar o tubo de quartzo para evitar a introdução de Oxigênio dentro do

sistema e adicionar os próximos materiais descritos no próximo item o mais rápido possível para também diminuir a quantidade de Oxigênio absorvido pelo cadinho.

2.4.3 - Adição do Sn e do InP.

Processo análogo ao anteriormente descrito é repetido mas agora a temperatura do forno é abaixada para 660 C e o cadinho de grafite é novamente carregado com o elemento dopante tipo "N" (no caso o Sn) e o InP policristalino. Observe que o InP é adicionado em todos os melts do cadinho.

O motivo pelo qual efetuamos esta etapa durante todo o processo de crescimento epitaxial a partir da fase líquida é devido a evaporação de P e a contaminação entre os melts durante o processo anteriormente descrito (Cozimento das ligas). Levamos bastante tempo para descobrirmos esta contaminação entre os melts e somente foi notada quando houve a necessidade de se obter camadas todas tipo "N" de baixa concentração de portadores livres para a fabricação da estrutura tipo TJS, isto é, era impossível conseguirmos camadas com concentrações menores do que $1 \times 10^{exp(+17)}$ portadores livres por $cm(3)$.

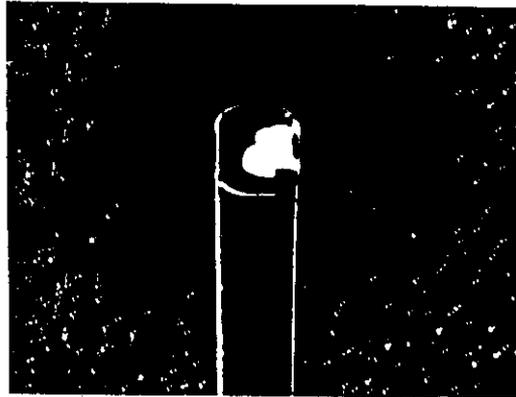
A maneira com a qual o boat é retirado do forno e carregado com os materiais é similar ao item anterior. O tempo necessário para este bake é de apenas duas horas e então o boat é novamente puxado para fora do forno pela 3a. vez para o procedimento seguinte abaixo descrito.

2.4.4 - Adição da Semente e do Zn.

Para podermos colocar a semente em sua devida cavidade, é necessário desmontar o cadinho de grafite e devido as ligas aderirem as paredes de suas cavidades bem como a própria régua, este processo tornou-se bastante difícil e cuidado especial deve ser tomado afim de não danificarmos o boat de grafite. Uma vez a semente se encontra em sua devida posicao, o boat pode ser novamente montado e o dopante do terceiro e quarto melt (no nosso caso uma mistura de Zn - 1% em In) pode ser introduzido. Muita das vezes nós temos utilizado um quinto melt o qual é localizado fisicamente sobre a posição da semente e este tem por objetivo criar uma região rica em Fósforo a fim de evitar a decomposição produzido pelo efeito térmico na semente de InP sobre a qual será crescida logo em seguida as camadas. Este melt consiste do seguintes elementos: Sn=1.0 g, In= 0,5 g e InP = 80 mg. Na figura 2.4.4.1, uma fotografia desta decomposição é revelada com a finalidade de não somente mostrar o aspecto da decomposição bem como apontar que esta decomposição cria uma depressão na superfície da semente e o exesso de Índio devido tensão superficial acumula-se na extremidade mais larga desta depressão. A foto (a) revela apenas o aspecto da decomposição térmica visto diretamente sobre a superfície do cristal, mas através da foto

(b), podemos notar após uma clivagem diretamente sobre uma região afetada, que esta decomposição causa uma depressão de até 2 microns de profundidade.

a) -



b) -



Fig.2.4.4.1-Fotografia a)- da superfície de uma semente de InP .b)-corte transversal da semente na qual houve uma decomposição térmica.

Este problema da decomposição da superfície da semente de InP pode ser evitado através de 4 maneiras diferentes: a primeira, seria a de utilizar uma liga rica em Estanho mas saturada com InP. Entre a liga de Sn e a semente de InP monocristalina, é colocado uma lâmina de grafite de apenas 100 microns de espessura com vários orifícios (da ordem de 200) de aproximadamente 200 - 300 microns de diâmetro a fim de que o gás de Fósforo possa penetrar, mas por outro lado, a liga não estará fisicamente em contato com a semente propriamente dita. Este método foi utilizado em nossos crescimentos várias vezes e nos trouxe ótimo resultado. Uma segunda maneira, seria a de utilizar uma segunda semente também de InP diretamente sobre a semente sobre a qual

iremos depositar as camadas binárias de InP e quaternárias de InGaAsP mas novamente não em contato físico mas a 50 ou 100 microns de distância apenas. Obviamente, esta semente (conhecida pelo nome de "over-seed") deve passar pelos mesmos processos de limpeza pelos quais a semente passou (item 2.3.1). Uma terceira maneira de se evitar esta decomposição térmica da semente de InP, seria aquela de decapar a semente utilizando uma liga de In subsaturada de InP. Neste caso, a semente entrara na hora correta, em contato físico com este melt e por um tempo previamente determinado haveria uma decapagem de alguns microns na superfície do cristal (semente) de InP. Este processo, eliminara as depressões causadas pela evaporação do Fósforo na semente de InP mas a nossa experiência revelou após, a decapagem uma superfície não muito plana e perfeita como aquela a qual a semente possuía anteriormente.

Uma quarta maneira, seria a de introduzir durante o processo de crescimento, isto é, quando a semente for introduzida dentro do reator, uma mistura de 4% de Fosfina em Hidrogênio junto com o fluxo de Hidrogênio dentro do sistema. Este processo, apesar de trazer ótimos resultados, quanto a proteção da superfície da semente, não é aconselhável, pois a Fosfina é um gás muito perigoso e bastante cuidado deve ser tomado sempre, para que o sistema como um todo seja perfeitamente livre de fugas.

2.4.5 - Crescimento Epitaxial

Crescimento epitaxial a partir da fase líquida é o crescimento de uma camada cristalina proveniente de uma solução líquida (liga ou melt) saturada ou supersaturada sobre um cristal (semente) previamente orientado. Este crescimento ocorre somente quando certas condições são satisfeitas tais como: a estrutura cristalina depositada ou crescida é similar a da semente; a dimensão do parâmetro de rede da camada crescida é igual ou bem próxima a da semente, etc... No nosso caso, como já foi anteriormente mencionado, a semente utilizada foi sempre um monocristal de InP cujo parâmetro de rede (21) foi publicado em 1974 como sendo igual a 5,86875 Ångstrons. Casamento do parâmetro de rede da camada cristalina com a semente de InP é muito importante. Para obtenção de boas propriedades físicas, e alta confiabilidade dos lasers fabricados, é necessário manter a variação entre ambos os parâmetros de rede menor do que 0.1%. Temos representado esquematicamente na figura 2.4.5.1 a variação do parâmetro de rede em função da energia da banda proibida e do comprimento de onda. Através deste diagrama, é fácil observar que utilizando InP como substrato para obtenção de um laser semiconductor, é possível fabricar dispositivos emissores de luz cujo comprimento de onda da radiação emitida varie desde aproximadamente 1.0 micron até bem próximo de 1.7 microns. Esta é uma das fortes razões do porque este componente é bastante atrativo como gerador de radiação eletromagnética para ser utilizado em comunicação ótica através de uma fibra monomodo ou multimodo onde a atenuação é baixa e a dispersão é nula em torno de 1.3 microns.

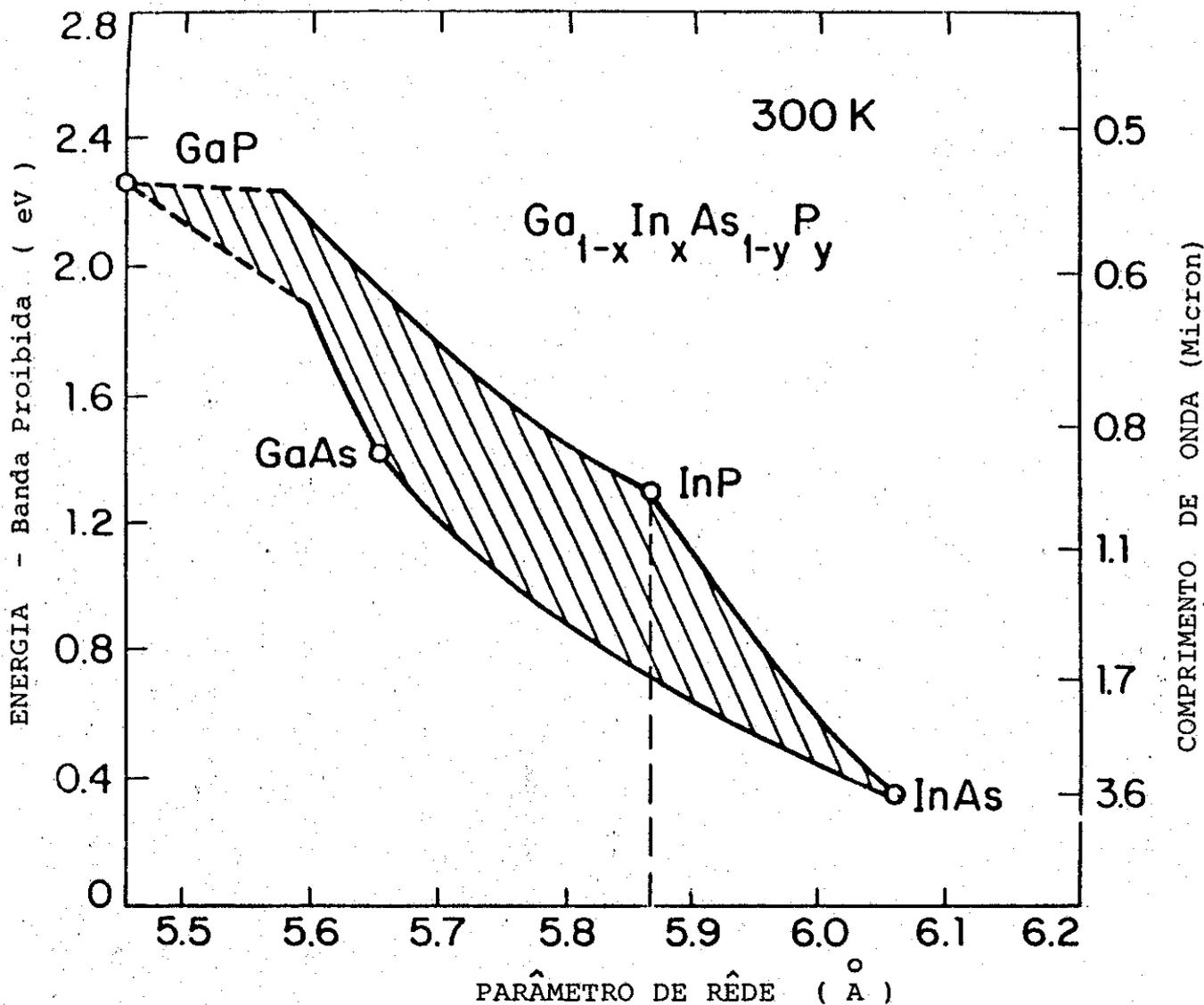


Fig. 2.4.5.1- Parâmetro de rêde em função da energia de banda proibida e do comprimento de onda.

No item 1.3.3. deste trabalho , foi introduzido o conceito do diagrama de fase e discutido a sua importância. O mesmo princípio é válido para o caso no qual temos a presença de mais de dois elementos como no caso quaternário de In, Ga, As e P. O peso de cada elemento i necessário em cada liga (melt) , é determinado através da seguinte definição:

$$X_i = N_i / (N_1 + N_2 + \dots + N_n)$$

onde X_i é a fração atômica do elemento i e N_i o número de moles do componente i na solução.

$$N_n = P_n / M_n$$

onde P_n é o peso do elemento n na solução e M_n o peso molecular do componente n na solução. Uma vez tendo conhecimento da fração atômica dos componentes da liga, torna-se bastante fácil o cálculo dos pesos necessários para cada melt através das

seguintes equações:

$$Pt = M(Ga).X(Ga) + M(As).X(As) + M(P).X(P) + M(In).X(In)$$

onde Pt é o peso total dos elementos e M(A) o peso molecular do elemento "A" e X(A) a fração atômica do elemento "A" proveniente do diagrama de fase ou de alguma referência (20).

O peso de InAs então é dado por:

$$P(InAs) = 2 M(InAs)(X(As)-X(Ga)) / Pt(P(In))$$

O peso de GaAs é dado por:

$$P(GaAs) = 2 M(GaAs).X(Ga) / Pt(P(In))$$

onde no nosso caso o P(In) = 2 g.

No nosso caso sempre utilizamos os melts com 2 gramas de In em cada um. Veja tabela 1 do item 2.3.2 para obter conhecimento dos pesos dos elementos químicos utilizados. Uma vez tendo conhecimento dos pesos necessários para o crescimento epitaxial, é importante ter conhecimento agora da maneira com a qual o sistema como um todo será resfriado para que ocorra uma precipitação controlada da liga sobre a semente de InP.

Basicamente, existem 3 maneiras diferentes (22) de se obter esta precipitação da solução (melt) sobre a semente

1- Resfriamento Uniforme

2- Resfriamento por degrau

2.1- Tipo a

2.2- Tipo b

3- Resfriamento uniforme com duas fases.

Em seguida descreveremos brevemente cada uma delas e no final deste item colocaremos uma representação gráfica bastante ilustrativa de cada uma destas diferentes maneiras de se efetuar um crescimento epitaxial a partir da fase líquida.

1- Resfriamento Uniforme em Equilíbrio.

Quando uma solução (no caso binário: In + InP) a uma temperatura inicial (Ti) e em equilíbrio é colocada em contato físico com um substrato de InP e ambos resfriados a uma temperatura final (Tf), dizemos que o resfriamento é uniforme e em equilíbrio. É importante notar que a solução se encontra em perfeito equilíbrio com a semente a temperatura (Ti), pois caso contrário haverá uma deposição da liga sobre a semente ou uma dissolução da semente dependendo se a liga está supersaturada ou subsaturada respectivamente. Podemos acrescentar que efetuar um crescimento epitaxial a partir da fase líquida utilizando esta

técnica, torna-se bastante difícil pois a quantidade de InP que deve ser adicionado ao In para formação da liga é crítico e para tanto devemos utilizar muita precisão na medida do seu peso e também a temperatura absoluta da liga deve ser conhecida. Este processo é limitado pela difusão do P na solução de In.

Hsieh, após resolver a equação de difusão abaixo,

$$D \left[\frac{\partial^2 C_p(x,t)}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial C_p(x,t)}{\partial t}$$

onde: D = Coeficiente de difusão do P no In

C_p = Concentração de P no líquido

usando as seguintes condições de contorno:

$$a): C_p(x,0) = C_p(T_2)$$

$$b): C_p(0,t) = C_p(T_2) - (R/m)t$$

onde :

R = Razão de resfriamento

$$m = \frac{dT}{dC_p}$$

chegou ao seguinte resultado para a espessura de uma camada epitaxial em função do tempo:

$$d = \frac{(4/3)(R/C_p m)(D/\pi)^{1/2} t^{3/2}}{\hspace{10em}} \quad (1)$$

onde pi = 3,1416

Mais tarde, mostraremos resultados experimentais obtidos em nossos laboratórios, os quais estão de acordo com a equação acima descrita.

2.1 - Resfriamento por degrau (tipo a)

Uma segunda maneira de se efetuar um crescimento a

partir da fase líquida seria aquele de obter inicialmente uma solução saturada e em equilíbrio de InP a uma temperatura inicial (Ti). Em seguida, o sistema é resfriado a uma temperatura final (Tf). A diferença entre a temperatura inicial (Ti) e a temperatura final (Tf) deve ser suficientemente pequena para que não haja nucleação de pequenos cristais de InP no melt. Se isto ocorrer, devemos cancelar o experimento pois o mesmo não poderá mais ser considerado como resfriamento por degrau - tipo a.

Com o sistema agora a temperatura (Tf), a semente cristalina de InP é colocada em contato físico com a liga (melt) através do bastão de quartzo já anteriormente mencionado e o cristal (semente) é mantido nesta posição por um tempo determinado (por exemplo: 5 minutos) durante o qual haverá uma precipitação da liga sobre a semente de InP monocristalina. Após este tempo acima citado como exemplo for decorrido, a semente de InP pode ser separada fisicamente do melt novamente através do auxílio do bastão de quartzo. Existe portanto, neste método um cuidado o qual deve ser tomado o qual é: se o tempo de contato físico entre a semente de InP e a liga for muito longo, a precipitação poderá ser automaticamente interrompida pois o melt, tende com o tempo, atingir o ponto de equilíbrio. O que queremos dizer é o seguinte: utilizando este método, a espessura da camada é limitada devido termos um limite para a diferença entre a temperatura inicial (Ti) e a temperatura final (Tf).

Utilizando diferentes condições de contorno e resolvendo a equação diferencial de segunda ordem de difusão, Hsieh chegou ao seguinte resultado para este tipo de crescimento epitaxial a partir da fase líquida.

$$d = \frac{s}{(2(T_i - T_f)) / (C_p m)} \left(\frac{d}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2)$$

2.2 - Resfriamento por degrau (tipo b)

A única diferença entre o resfriamento por degrau tipo "a" e o tipo "b" é que no resfriamento por degrau tipo "b", a semente além de ser colocada em contato físico com a liga a uma temperatura (Tf) < (Ti), o reator de crescimento epitaxial deve continuar sendo resfriado a mesma razão (R) de resfriamento inicial. Novamente, a semente cristalina de InP é mantida em contato físico com o melt por um tempo determinado e em seguida separada com o auxílio do bastão de quartzo.

O resultado da espessura da camada crescida utilizando este método será a soma das equações (1) e (2) anteriormente descritas e então podemos dizer que:

$$d = 2(D/\pi)^{1/2} \frac{s}{(1/C_p m)} \left[(T_i - T_f)t^{1/2} + (2/3)Rt^{3/2} \right] \quad (3)$$

3- Resfriamento uniforme com duas fases.

Este método é muito das vezes confundido devido a possibilidade de se obter um crescimento epitaxial a partir da fase líquida de duas maneiras diferentes mas em ambos os casos a liga (melt) possui duas fases (líquida e sólida). Em seguida, rapidamente descreverei ambas para evitar futuras dúvidas nesta área.

Imaginemos uma liga de In + InP policristalino saturada e em perfeito equilíbrio a temperatura inicial (T_i). Neste momento temos apenas uma fase (líquida). Ao resfriarmos a solução sem contato algum com uma semente, esta solução passará a ser supersaturada pois haverá excesso de P na solução. Esta solução pode ser resfriada até uma temperatura a qual chamaremos de temperatura de nucleação (T_n) pois neste momento haverá a formação de microcristais de InP em todo o melt. Se continuarmos a diminuir a temperatura do sistema e então colocarmos a semente em contato físico com a liga a uma temperatura menor do que a temperatura de nucleação, dizemos que esta camada que irá ser crescida sobre a semente foi obtida através de um resfriamento uniforme com duas fases.

Uma segunda maneira através da qual podemos crescer uma camada epitaxial utilizando resfriamento uniforme com duas fases é aquela que descreveremos em seguida e é importante mencionar neste ponto que esta foi a maneira por nós utilizada na maioria de nossos experimentos e hoje é bastante utilizado em vários laboratórios no mundo todo.

Imaginemos agora uma solução de In + InP em equilíbrio a uma temperatura inicial (T_i) mas com excesso de InP policristalino. Esta liga é fácil de ser notada através do uso de um reator de crescimento epitaxial transparente pois o excesso de InP policristalino se encontra todo na superfície brilhante da liga de In + P. Já de início então, temos uma solução com suas fases (líquida e sólida) e em seguida o sistema é resfriado até uma temperatura a qual denominamos de temperatura de crescimento (T_c) e nesta temperatura a semente de InP monocristalina é colocada em contato físico com o melt. Novamente, após um tempo determinado, a semente é separada fisicamente do melt e teremos uma camada de InP monocristalina crescida sobre a semente de InP. Este método é bastante utilizado, pois a quantidade de InP a ser adicionado em cada melt não é tão crítica quanto a quantidade que deve ser utilizada quando o crescimento é feito pelos métodos 1 e 2 anteriormente descritos.

Abaixo temos colocado uma representação gráfica bastante ilustrativa de todos os métodos anteriormente descritos para uma fácil visualização e memorização de todos eles.

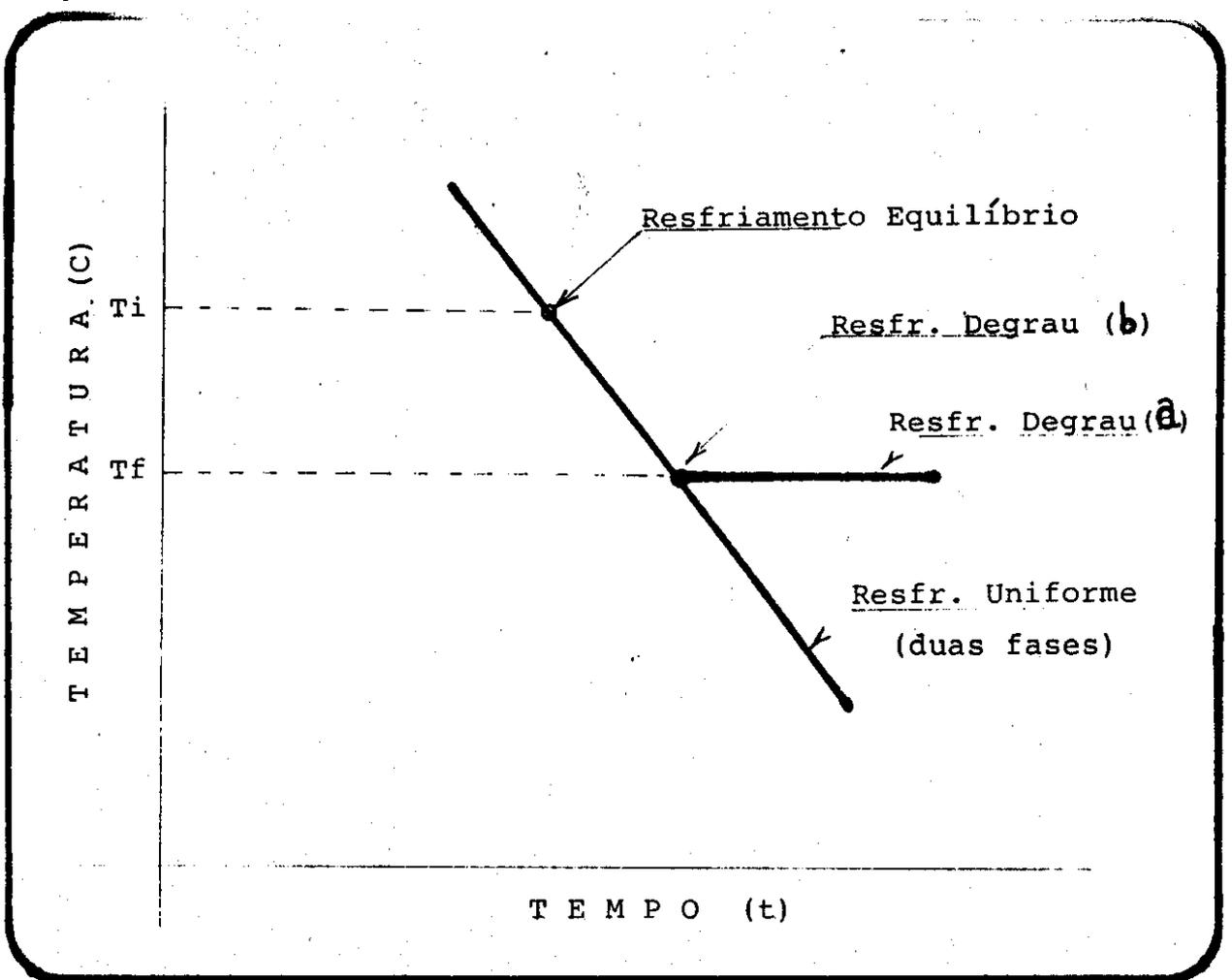


Fig 2.4.5.2- Representação gráfica dos diferentes métodos de crescimento epitaxial a partir da fase líquida.

Uma vez descrito as várias maneiras de se obter uma camada epitaxial a partir da fase líquida, voltarei a descrever o procedimento por nós utilizado neste trabalho.

Uma vez que o cadinho se encontra pronto para o crescimento epitaxial, ele é novamente colocado dentro do reator mas na área fria do mesmo. O mesmo processo que foi descrito para colocar o cadinho na região do forno para o cozimento do In, deve ser seguido novamente. Após o cadinho em sua posição de crescimento e o forno na temperatura desejada (no nosso caso, 660 C) e o fluxo de Hidrogênio a 300 c.c. por minuto, iniciamos a contagem do tempo. No nosso caso foi utilizado apenas uma hora e meia para a homogeneização das ligas antes de ligar o programador de temperatura o qual fará com que a temperatura seja diminuída na razão de 0.7 graus Centígrados por minuto.

Na maioria dos crescimentos, utilizamos o diagrama de temperatura representado esquematicamente através da figura 2.4.5.3. Observe que neste diagrama temos representado as três etapas diferentes sob as quais o cadinho de grafite é colocado dentro do reator de crescimento, isto é, a primeira vez (cozimento do In, InAs e GaAs) durante aproximadamente 12 horas, a segunda vez (adição do Sn e do InP) por 2 horas e finalmente (adição do Zn e da semente monocristalina de InP) o cadinho é colocado para dentro do reator para o crescimento propriamente

dito. Esta última etapa é de aproximadamente 1 hora e meia apenas.

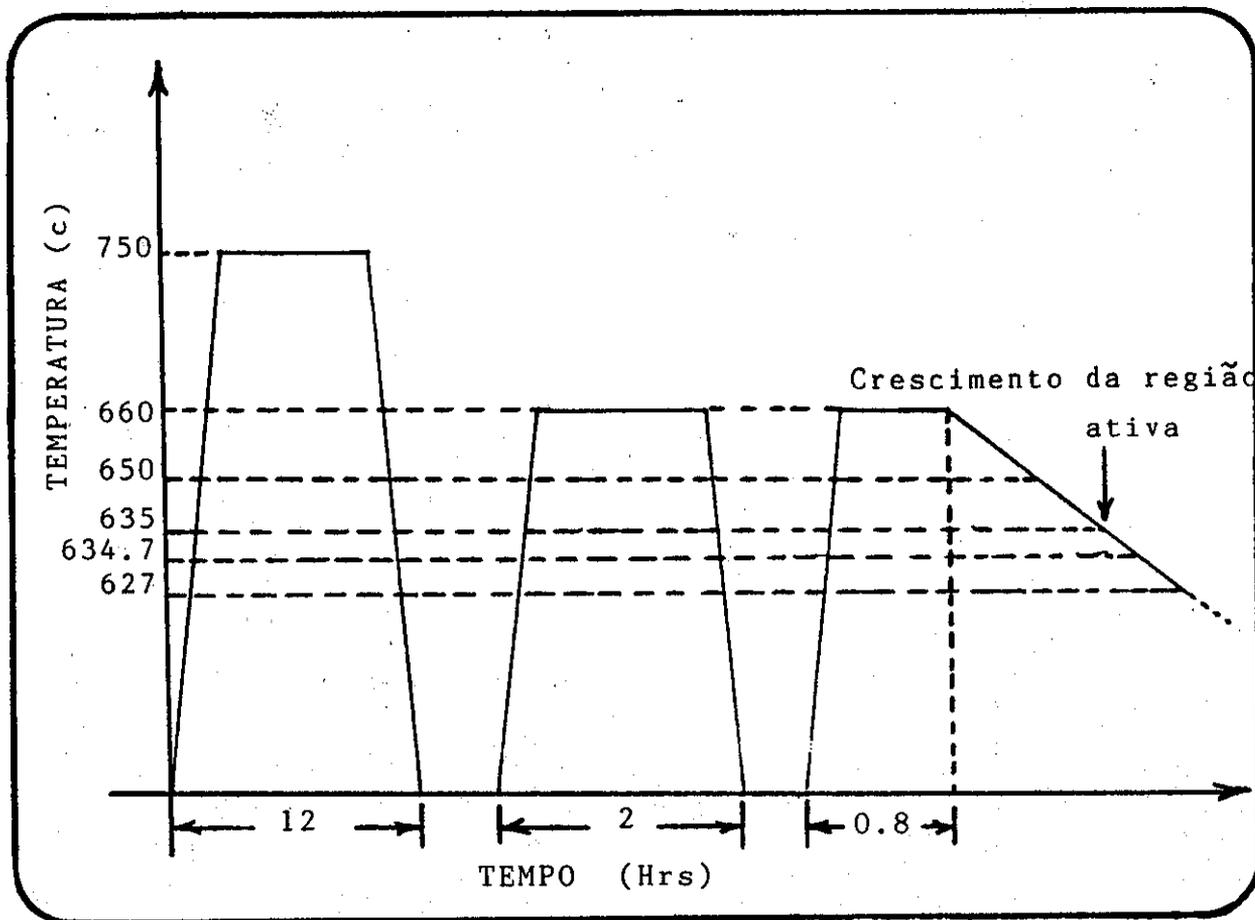


Fig 2.4.5.3 - Representação esquemática do diagrama de temperatura utilizado nas três etapas principais do crescimento epitaxial .

Através da representação esquemática acima, é fácil notar que ao empurrarmos o cadinho de grafite pela última vez para dentro do reator, o tempo de homogeneização utilizado foi de 40 minutos, e logo em seguida o controlador de temperatura responsável pelo resfriamento do sistema é ligado e com o auxílio do bastão de quartzo a semente é colocada em contato físico com o primeiro melt a temperatura de 650C. A segunda camada (conhecida pelo nome de região ativa) é crescida a 635C e a semente permanece em contato com este segundo melt por apenas 6 segundos. Diferentes tempos foram utilizados para levantamento de várias curvas a fim de estudarmos a variação da espessura da região ativa em função do tempo de crescimento, mas todos estes resultados serão descritos no capítulo V deste trabalho. A terceira camada é então crescida logo após a segunda camada até o sistema atingir a temperatura de aproximadamente 634.7C e então é iniciado o crescimento da última camada e esta era finalizada quando a temperatura do sistema atingisse a temperatura de mais ou menos 627 C. Obviamente, como mencionamos anteriormente, a

representação gráfica acima seria apenas uma situação típica, pois várias vezes estes valores foram modificados para estudarmos as variações decorrentes das mudanças e para obtenção de uma estrutura ou de um laser próximo do ideal.

Para retirar o cadinho do sistema, basta proceder de forma análoga ao já descrito no item 2.4.2.

2.5 - Fase #4 - Caracterização

A caracterização das camadas crescidas quanto a sua morfologia, concentração de impurezas, espessura, defeitos cristalinos etc... e a interpretação dos resultados obtidos, torna-se um dos pontos mais importantes do trabalho de um pesquisador. A seguir descreverei os diferentes métodos utilizados para determinação de certas características importantes do cristal e também critérios de aceitação ou rejeição para os próximos procedimentos.

2.5.1 - Morfologia

A morfologia de um cristal torna-se bastante crítica devido os procedimentos posteriores para a fabricação de um laser de semiconductor. Ao utilizarmos o termo "morfologia", estaremos nos referindo a rugosidade da superfície do cristal obtido após o crescimento epitaxial das camadas necessárias para obtenção de um dispositivo emissor de luz. O processo denominado fotolitografia será o mais afetado quando a rugosidade da superfície do cristal for maior do que aproximadamente 5000 Ångstrons.

Na ocasião, não possuíamos um microscópio de interferência e portanto tivemos que construir um sistema utilizando uma lâmpada de Mercúrio (Hg) a qual possui um comprimento de onda igual a 5460,74 Ångstrons. Com este sistema, podíamos então medir rugosidades de até 1300 Ångstrons pois a distância entre duas franjas da interferência produzida sobre o cristal era de 2730 Ångstrons aproximadamente. Cristais com rugosidades maiores do que a anteriormente sugerida, devem ser rejeitados pois teremos vários problemas ao definir linhas de apenas 1 ou 2 microns de largura em procedimentos futuros. Outra área afetada seria a de difusão. Geralmente, no nosso caso, a profundidade da difusão em certas estruturas é muito crítica, e então se a última camada tiver variações maiores do que 5000 Ångstrons, o nosso objetivo nunca seria alcançado e por isso o cristal deve ser rejeitado. Este cristal portanto, muito das vezes pode ser utilizado para outras finalidades como por exemplo: estudar a influência de certos reagentes químicos para obtenção de canais, decapagem, etc... Geralmente necessitamos destes cristais e tais análises são destrutivas e portanto é bom termos estes cristais em mãos.

No nosso caso, a morfologia das camadas foram verificadas independentemente, isto é, inicialmente crescimos apenas uma única camada várias vezes até termos uma ótima reprodutibilidade.

Em seguida crescíamos as duas primeiras camadas várias vezes e assim por diante. Este aspecto da morfologia foi bastante estudada por F.C.Prince(23) até ao ponto de descobrir que se ao invés de crescer a primeira camada com apenas o composto binário InP mas sim utilizar o composto quaternário InGaAsP mas com banda de energia proibida bem próximo do valor da banda de energia proibida do InP, a morfologia era bem melhor. No seu trabalho ele mostrou que houve inclusive uma redução nas densidade de corrente limiar dos dispositivos pois as perdas devido espalhamento na interface da região ativa foram diminuídas.

2.5.2 - Espessura das camadas.

Várias são as maneiras através das quais podemos ter conhecimento da espessura das camadas obtidas pelo crescimento epitaxial a partir da fase líquida. A maneira por nós utilizada era de apenas clivar o cristal perto de uma de suas bordas com a finalidade de não danificar todo o cristal pois o mesmo será utilizado posteriormente para a fabricação de dispositivos semicondutores. Geralmente os pedaços clivados eram bem pequenos, isto é, da ordem de 5 mm de comprimento por 1mm no máximo de largura. Para uma medida confiável da espessura das camadas, é necessário uma boa clivagem. Maneira análoga aquela descrita no final do item 2.3.1 é utilizado para clivagem deste fragmento de cristal. Vários são as soluções químicas utilizadas para reagir com as diferentes camadas a fim de possibilitar a visualização através de um microscópio ótico ou de um microscópio eletrônico. A solução química por nós utilizada na maioria das vezes era a seguinte:

H ₂ O	:	10 ml
AgNO ₃	:	40 mg
CrO ₃	:	5 g
HF	:	8 ml

Esta solução era utilizada a temperatura ambiente por apenas 15 segundos e se fosse utilizada na presença de luz, a reação ainda é mais forte. O tempo de ataque químico deve ser o mínimo necessário para a observação, ou melhor, para a revelação das interfaces, pois a tendência destas reações é a de alargar as regiões quaternárias, principalmente a região ativa a qual sempre estamos interessados em determinar com alto grau de precisão para futuros cálculos de densidade de corrente limiar por exemplo. Após o ataque químico, o cristal deve ser enxaguado logo em seguida em água deionizada e secado com jato de Nitrogênio gasoso. A melhor maneira obviamente de se obter uma boa medida das camadas é o de utilizar o microscópio eletrônico, mas mesmo assim é necessário ter certeza de que o mesmo esteja calibrado com algum padrão predeterminado.

Os resultados destas medidas estão contidos no capítulo V deste trabalho.

2.5.3 - Concentração de portadores livres.

O conhecimento da concentração de portadores livres neste trabalho é muito importante para obter o perfil de difusão de Zn tanto em InP bem como em InGaAsP. Este motivo está bem descrito no capítulo III deste trabalho no item 3.1 .

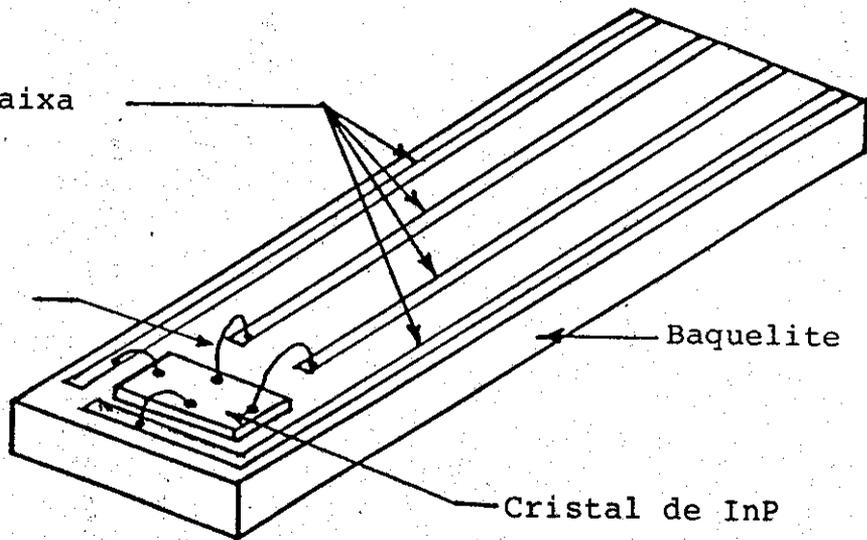
Para determinar a concentração de portadores nas camadas crescidas, nós utilizamos o método descrito por L.J. van der Pauw (24) onde 4 pré-requisitos devem se seguidos para obtenção de resultados confiáveis os quais são:

- a)- Os contatos devem se localizar o mais perto possível da borda do cristal.
- b)- Os contatos devem ser suficientemente pequenos.
- c)- A amostra (no caso, a camada) deve ser homogênea e uniforme.
- d)- A superfície da amostra (camada) deve ser contínua, isto é, não deve possuir buracos.

A concentração de portadores é estudada para cada camada individualmente. Em todos os casos , nós utilizamos como substrato um cristal semi-isolante de InP <100> dopado com Fe. A camada crescida de InP ou de InGaAsP era geralmente da ordem de 4-8 microns de espessura. Os dopantes utilizados foram apenas Sn para camadas tipo "n" e Zn para camadas tipo "p". Todos os cristais utilizados foram quimicamente atacados com uma solução de HF:H₂O₂:H₂O - 1:2:7 por 5 minutos a temperatura ambiente com a finalidade de retirar qualquer excesso de In que porventura pode existir sobre a camada crescida epitaxialmente. No caso de camadas tipo "n", os contatos eram bastantes simples. Basta colocar pequenos pedaços de In bem pequenos no local onde se deseja estabelecer o contato (4 lugares distintos) e colocar o cristal dentro do próprio reator de crescimento epitaxial e após baixa concentração de Oxigênio, empurrar o cristal o qual se encontra sobre o cadinho de grafite para zona do forno onde a temperatura foi selecionada para ser 400 C por apenas 1 minuto sob fluxo de Hidrogênio. Os contatos elétricos eram feitos através de fio de ouro sobre os pontos de In após o cristal ser colado sobre uma placa de circuito impresso com tinta de Ag. Uma representação gráfica desta montagem pode ser vista através da Fig.2.5.3.1.

Contatos de faixa
(Cu / Au)

Contatos
elétricos
(Fio de Au)



Baquelite

Cristal de InP

Fig.2.5.3.1 - Representação esquemática da montagem utilizada para determinação da concentração de portadores livres através do Efeito Hall.

C A P Í T U L O I I I - D I F U S Ã O

Neste capítulo, iremos tratar da difusão de Zn em camadas binárias de InP e quaternárias de InGaAsP crescidas epitaxialmente sobre substratos de InP <100> tipo "N". Descreveremos a maneira utilizada para a difusão propriamente dita bem como diferentes métodos utilizados para determinação experimental do perfil de concentração do dopante (Zn) em função da profundidade e da temperatura.

3.1 - INTRODUÇÃO

A difusão de Zn nas camadas crescidas por epitaxia a partir da fase líquida, tem uma dupla finalidade: a primeira é a de formação de uma junção P-N no semiconductor e a segunda a de aumentar a concentração de portadores tipo "P" na superfície do cristal com a finalidade de se obter um ótimo contato ôhmico. Goosh (25) e Goldstein (26) estudaram o comportamento da difusão de Zn em GaAs, Chang (27) e Allison (28) em GaP, Hulme e Mullin (29) em InSb e Chang e Casey (30) em InP.

Neste trabalho, o conhecimento do perfil de difusão em camadas binárias de InP e quaternárias de InGaAsP é de extrema importância como veremos a seguir nos próximos itens. Somente após o conhecimento destes perfis, é que podemos otimizar o laser de semiconductor e aumentar a capacidade de reproduzir este dispositivo no caso de fabricá-lo em escala industrial.

3.2 - MÉTODO UTILIZADO

A seguir descreverei o método utilizado para a difusão de Zn em uma camada tipo "N" de InP ou em um substrato tipo "N" de InP.

3.2.1- PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Todo o material necessário para a realização de uma difusão de Zn em um substrato de InP esta relacionado a seguir:

- . Substrato de InP - <100> tipo "N"
- . Fosfeto de Zinco - Zn₃P₂ - em po
- . Fosfeto de Índio - InP - em po
- . Bastão de quartzo (ver esquema)
- . Ampola de quartzo (ver esquema)
- . Mini ampola de quartzo para fonte (ver esquema)
- . Sistema de vácuo
- . Maçarico de GLP ou de H₂
- . Forno de difusão.

- . Substâncias químicas para limpeza:
 - Ácido Fluorídrico (HF)
 - Água Oxigenada (H₂O₂)
 - Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)
 - Tricloroetileno
 - Acetona
 - Metanol
 - Isopropanol
- . Pinça de aço inox
- . Papel de filtro
- . Becker de 20 ml e 50 ml (teflon)
- . Água Deionizada

3.2.2 - LIMPEZA DO MATERIAL

Todo o material de quartzo deve ser muito bem limpo e para tanto utilizamos sempre o Ácido Fluorídrico para esta limpeza. Na maioria das vezes, foi utilizado HF puro por apenas 30 segundos e logo em seguida o quartzo era muito bem enxaguado em água deionizada por 4-5 minutos e secado com o auxílio de Nitrogênio gasoso. A limpeza da mini ampola de quartzo é um pouco difícil, pois ao mergulhá-la na solução de HF, verificou-se que a solução não penetrava no seu interior devido ao diâmetro reduzido da mesma e portanto foi necessário injetar o ácido com o auxílio de uma seringa de injeção. O mesmo método foi utilizado para se conseguir enxaguar a mini ampola em H₂O - DI.

Em seguida, todo o material de quartzo, sofre uma degasagem e este processo é efetuado utilizando o próprio sistema de vácuo onde a ampola mais tarde será selada com o substrato de InP e a fonte de InP e Zn₃P₂ em pó no seu interior. Nesta etapa, coloca-se o bastão de quartzo e a mini ampola de quartzo no interior da ampola de quartzo e o conjunto é conectado ao sistema de vácuo. Este sistema possui duas bombas de adsorção e uma bomba iônica. Após obtenção de uma pressão menor do que 10(-6) torr, a ampola, mini ampola e o bastão eram degasados com a chama do maçarico. Novamente deve-se tomar muito cuidado, pois devido a pressão ser muito baixa, nós não queremos neste momento efetuar o selamento da ampola propriamente dito pois ainda não foram colocados o substrato de InP nem a fonte de InP e Zn₃P₂ em pó. Esta degasagem é feita por alguns minutos apenas pois é fácil verificar que após as impurezas serem evacuadas, a pressão não varia mais ao aquecermos a ampola e portanto o processo pode ser terminado.

O substrato de InP é geralmente limpo utilizando a mesma sequência de limpeza no caso de um crescimento epitaxial a partir da fase líquida, isto é:

- Ferver o substrato em Tricloroetileno por 15 min.
- Ferver o substrato em Acetona por 10 min.

- Enxaguar o substrato em Metanol.
- Enxaguar o substrato em Isopropanol
- Mergulhar o substrato em H₂SO₄ puro por 1 min.
- Mergulhar o substrato em "A" etch por 1 min.

"A" etch : . 10 ml - H₂O DI
 . 10 ml - H₂O₂
 . 30 ml - H₂SO₄

- Enxaguar o substrato em H₂O DI várias vezes.
- Secar o substrato com N₂ (gas).

3.2.3 - DIFUSÃO

Após a limpeza do material, podemos pesar a fonte de InP (pó) e Zn₃P₂ (po) com o auxílio de uma balança. Os pesos de cada componente por nos utilizados foram:

InP : 5,6 mg
 Zn₃P₂ : 3,1 mg

Este material é cuidadosamente colocado dentro da mini ampola de quartzo com o auxílio de uma pinça de aço inox de ponta bem fina. Em seguida a mini ampola de quartzo é colocada dentro da ampola de quartzo (ver fig. 3.2.1) e logo em seguida o substrato de InP. Podemos colocar vários cristais se for necessário e isto foi efetuado em nosso caso várias vezes pois assim podemos ter a certeza de que as condições de contorno são as mesmas para todos eles. Na maioria das vezes, os cristais por nós utilizados para determinação do perfil de Zn, possuía concentrações de Sn diferentes. Estes cristais, ou melhor, estas camadas com diferentes concentrações de Sn foram crescidos por L.P.E. sobre substratos de InP e a concentração de portadores livres foi determinado através de efeito Hall como já foi mencionado anteriormente.

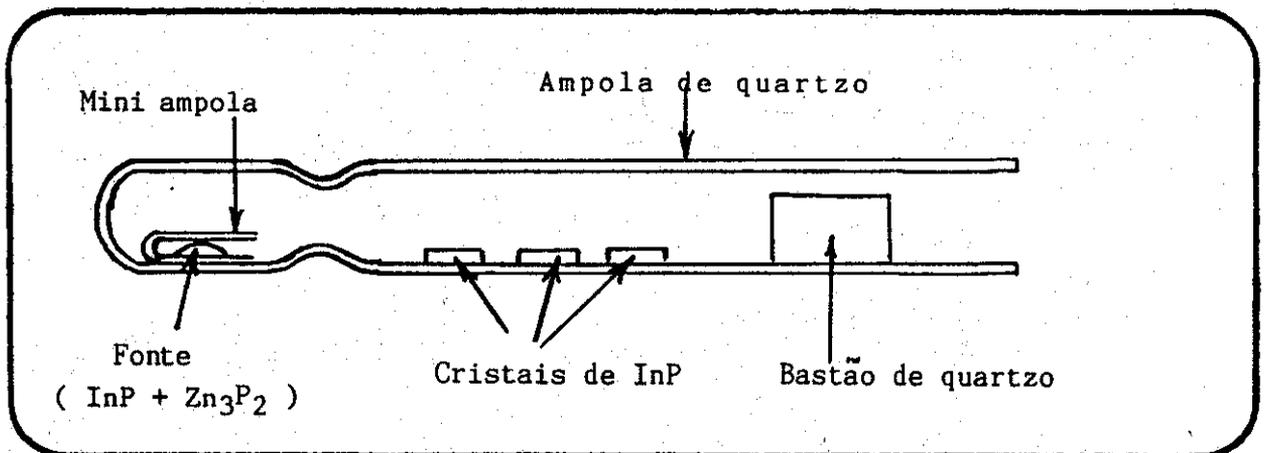


Fig. 3.2.1 - Representação esquemática da ampola de quartzo utilizado na difusão de Zn em cristais de InP ou InGaAsP.

Agora a ampola pode ser selada e para tanto utilizamos o sistema de vácuo e o maçarico (ver fig 3.2.2)

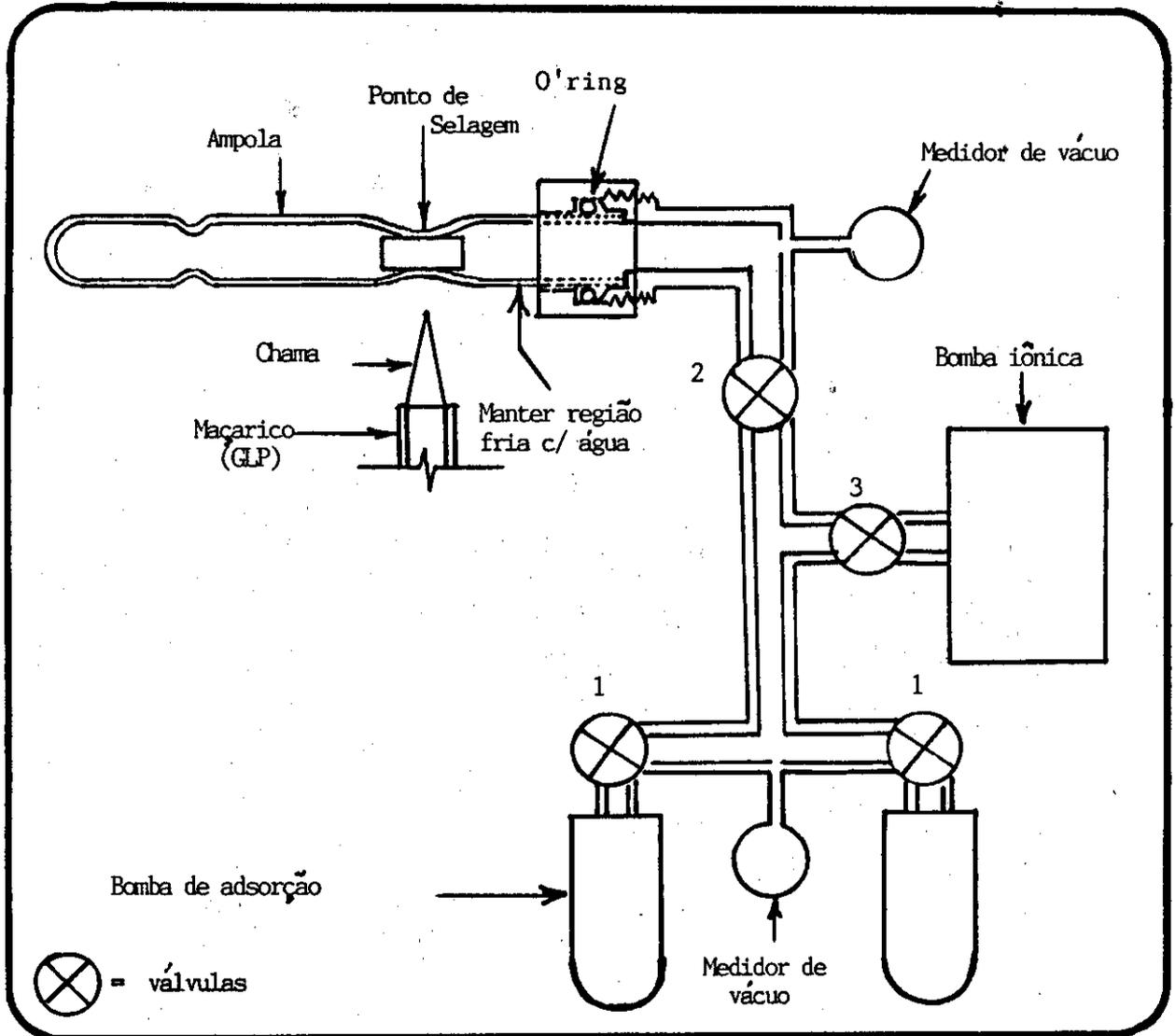


Fig.3.2.2 - Sistema utilizado para selagem da ampola de quartzo.

Inicialmente o sistema é evacuado apenas com as bombas de adsorção até 0,001 Torr. Esta operação também é bastante delicada pois se abirmos as válvulas 1 e 2 rapidamente, o bastão de quartzo se deslocara de posição e então teremos de abrir o sistema e iniciarmos o procedimento novamente. Portanto, é

importante abrir a válvula #1 inicialmente e posteriormente a válvula #2. A válvula #2 deve ser aberta vagarosamente observando o medidor de baixo vácuo pois este serve de referência visual quando é que realmente estamos evacuando o sistema. Devemos sempre que puder, observar concomitantemente o bastão de quartzo, pois se ele mudar de posição, o volume da ampola não será o mesmo de experimento para experimento e portanto, adicionando mais uma variável quando estamos tentando manter o mínimo possível de variáveis para obtenção de resultados reprodutíveis.

Em seguida, a válvula #1 é fechada e a #3 é aberta e então estaremos evacuando o sistema com o auxílio da bomba iônica. O sistema deverá atingir $10(-6)$ Torr antes de iniciarmos a selagem da ampola de quartzo.

A selagem é efetuada simplesmente aquecendo a região onde se encontra o bastão de quartzo com o auxílio do maçarico de Hidrogênio ou de GLP (ver fig. 3.2.2). É importante evitar o aquecimento do O'ring de teflon o qual sela a conexão entre a ampola de quartzo e o sistema de vácuo e para tanto é aconselhável manter a região entre o bastão de quartzo e o O'ring sempre fria com o auxílio de um jato de água. Cuidado para não deixar água espirrar na região quente onde estamos selando a ampola, pois o quartzo poderá trincar.

Após a selagem e o resfriamento da ampola de quartzo, a ampola é cuidadosamente retirada do sistema de vácuo e levada para dentro do forno de difusão. Este forno é bastante simples comparado com o sistema de crescimento epitaxial anteriormente descrito pois, visto que a ampola se encontra selada, ela pode ser colocada diretamente dentro de um forno simples sem requerimento de atmosfera apropriada. É importante portanto, manter a temperatura o mais constante possível durante a difusão para obter maior reprodutibilidade entre uma difusão e outra.

Entre as várias difusões efetuadas durante este trabalho, apenas a temperatura e o tempo de difusão propriamente dito foram variadas para obtenção do perfil de zinco nos cristais de InP e InGaAsP. Tentamos sempre que possível manter todas as demais variáveis sempre constantes para melhor interpretação dos resultados.

Após a difusão propriamente dita, a ampola de quartzo é retirada do forno de difusão e depois de resfriada, ela é cuidadosamente riscada com uma ponta de diamante na região estrangulada e posteriormente quebrada. Os cristais devem possuir a mesma aparência que possuíam antes da difusão. Se for observado qualquer coloração ou mudança do aspecto da superfície brilhante do cristal, este é rejeitado, pois algo anômalo ocorreu durante este processo. Esta anomalia pode ocorrer quando os cristais não se encontram bem limpos ou a ampola possui uma pequena fuga ou até mesmo a fonte de InP Zn3P2 se encontrar contaminada.

3.3 - Análise do Perfil de Difusão

Este, diria eu, seria um dos pontos mais importantes deste trabalho pois a análise da concentração de zinco em função da profundidade nos cristais de InP ou de InGaAsP é o ponto básico neste estudo e servirá de padrão para todas as demais difusões realizadas para obtenção de junções p-n .

3.3.1- Teoria

Podemos dizer que basicamente existem três diferentes maneiras de se conhecer a concentração de Zinco em função da profundidade em relação a superfície do cristal.

A primeira que foi utilizada por Chang e Casey(30) e muitos outros, é usar zinco radioativo (Zn 65). A difusão é realizada em uma ampola de quartzo evacuada a 10^{-3} Torr dentro da qual esta localizada a fonte de zinco radioativo (Zn 65) e o cristal sobre o qual o zinco difundira. A ampola é aquecida a temperatura desejada durante um intervalo de tempo e depois resfriada rapidamente. O cristal é posteriormente submetido a vários ataques químicos, enquanto que um contador de partículas registra a quantidade de partículas de zinco radioativo proveniente do cristal entre um ataque químico e outro. Após cada contagem, o cristal é pesado para calcular (conhecendo a densidade do material) a espessura da camada retirada após o ataque químico.

A segunda maneira de se conhecer a concentração de portadores livres em função da profundidade é a de medir a condutividade elétrica do cristal após respectivos ataques químicos. Este método foi utilizado por R.M.Kundukhov (31) et. al., para estudar o perfil de portadores devido ao Zn em InP. O processo de difusão é análogo ao mencionado anteriormente. A densidade média de buracos em uma camada removida entre um ataque químico e outro é dado por:

$$p = n + \left[\frac{I}{4.5 \times 10^{-6} e \&x} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \right] \quad 1.31$$

onde "n" é a densidade de elétrons do cristal (cm^{-3}), "e" a carga do elétron (Coulomb), "&x" a espessura da camada removida com o ataque químico ou polimento (microns), "I" a corrente que circula através da amostra (mA) e "V1" e "V2" são as tensões medidas antes e depois do ataque químico respectivamente (mV).

A terceira maneira, é o método da junção p-n. Este método também foi utilizado por R.M.Kundukhov (31) et. al. e por nós

neste trabalho.

Para obtenção do perfil de concentração, ou melhor, a variação da concentração de portadores tipo p em função da profundidade (medida em microns), lançamos mão de um conceito bastante simples o qual é: a concentração de portadores tipo p é igual a concentração de portadores tipo n na junção p-n do dispositivo. Com base neste conceito simples é que podemos conhecer o perfil de zinco (portadores tipo p) propriamente dito.

3.3.2- Procedimento

Primeiramente, é importante lembrar que no capítulo II deste trabalho, descrevemos como é possível não somente crescer uma camada tipo n sobre um cristal semi-isolante de InP bem como determinar a concentração de portadores livres nesta camada através do Efeito Hall. Possuindo portanto, vários cristais cujas concentrações de portadores livres tipo n é conhecida mas diferentes entre si e efetuando uma difusão da maneira com a qual foi descrita anteriormente neste capítulo, veremos que após a clivagem deste cristal e atacando a face clivada com uma solução química a qual é capaz de revelar a junção p-n, a profundidade em relação a superfície do cristal varia de cristal para cristal.

A solução química mais eficiente por nós encontrada para revelar a junção p-n tanto em um cristal de InP bem como em um cristal de InGaAsP foi:

K ₃ Fe(CN) ₆	:	1	g
KOH	:	0,5	g
H ₂ O	:	6	ml

Esta solução pode ser preparada com antecedência e colocada em um becker de teflon até a hora de ser utilizada. Basta mergulhar o cristal durante 10 a 20 segundos nesta solução e em seguida enxaguá-lo com água deionizada e secar o cristal com jato de Nitrogênio gasoso. Se for necessário um ataque mais forte, podemos realizar o ataque químico em presença de luz intensa. Não é necessário aquecer a solução. Ela pode ser utilizada a temperatura ambiente de 25C.

3.4- Resultados Experimentais

Em primeiro lugar, mostraremos os resultados obtidos através do crescimento epitaxial a partir da fase líquida. Estes foram os cristais utilizados na difusão de zinco para obtenção do perfil de zinco em função da profundidade. Em segundo lugar,

apresentaremos o resultado da variação da concentração de portadores tipo "p" em função da profundidade .

3.4.1- Resultados do Efeito Hall

Como foi mencionado no capítulo II deste trabalho, utilizamos o efeito Hall para determinação da concentração de portadores livres tipo "n" em camadas de InP e InGaAsP dopadas com Sn crescidas sobre cristais semi-isolantes de InP (dopado com Fe).

Devido a grande quantidade de cristais utilizados para determinação da concentração de portadores, nós fabricamos um suporte de baquelite sobre o qual era colocado o cristal com o auxílio de tinta de prata e contatos elétricos foram efetuados com o auxílio de fio de ouro. Para evitar possível fuga de corrente, nos sempre utilizamos baixa corrente (menor do que 10 mA). Muita das vezes, a corrente foi variada com a finalidade de nos convencermos dos resultados obtidos. O campo magnético também foi variado várias vezes com o mesmo propósito. Foi levado em consideração a possibilidade de todos os quatro contatos ôhmicos não possuírem a mesma resistência e portanto o campo magnético era invertido. Desta forma nós obtinhamos duas tensões de Hall para cada corrente e a média das tensões era utilizado nos cálculos. O campo magnético por nós utilizado era da ordem de 4000 a 10000 Gauss.

Utilizando o método análogo ao de L.J. van der Pauw, foi possível calcular a concentração de portadores livres tipo n para vários crescimentos epitaxiais de camadas de InP e InGaAsP sobre cristais semi-isolantes de InP dopado com Fe. Através das figuras 3.4.1.1 e 3.4.1.2 podemos observar a variação da concentração de portadores livres tipo n em função da percentagem atômica de Sn para camadas de InP e InGaAsP respectivamente. Os resultados da concentração de Sn em InP é bem semelhante ao de vários outros pesquisadores (M.G.Astles et all- 1973 etc...).

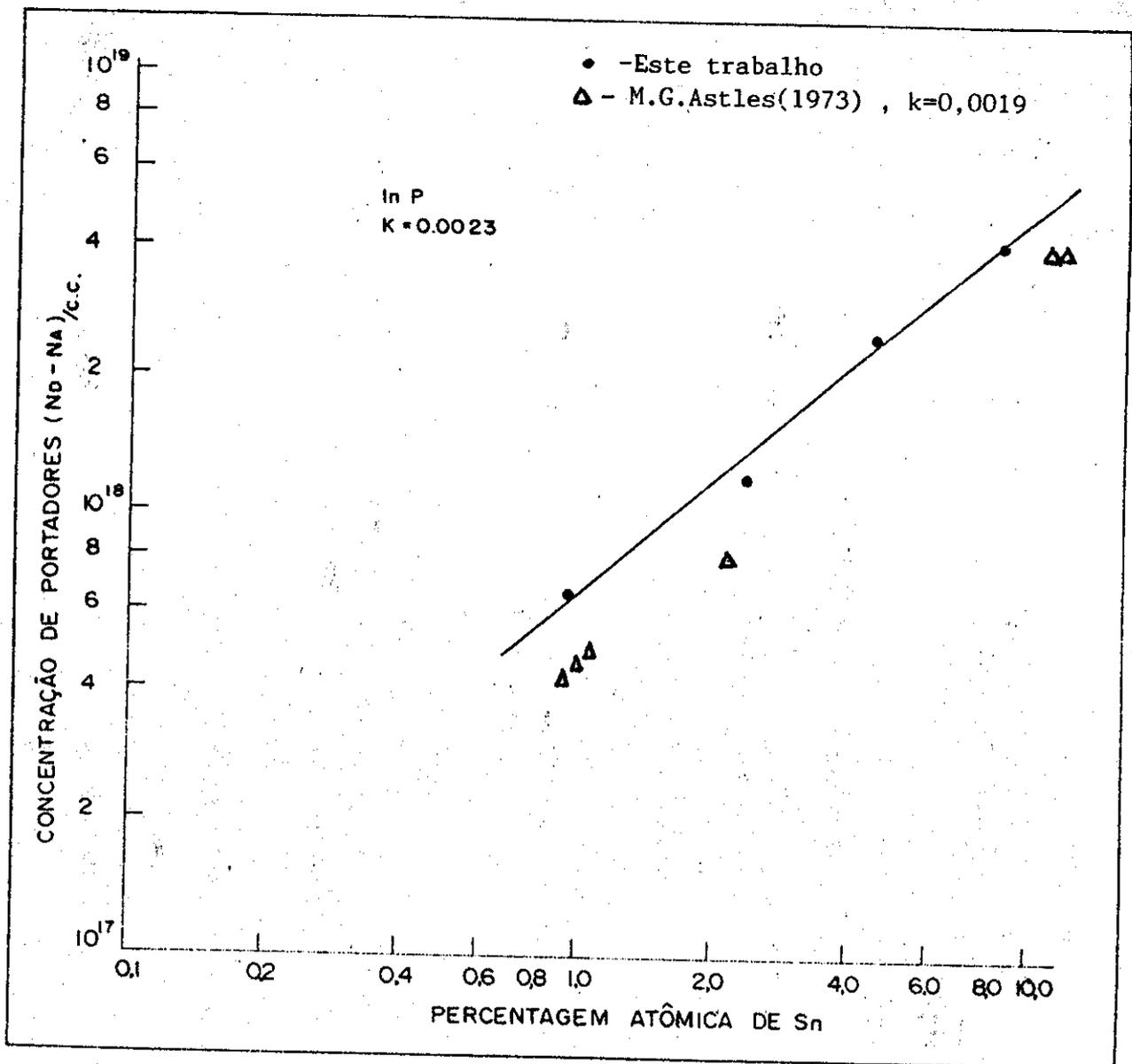


Fig.3.4.1.1 - Representação esquemática da concentração de portadores livres tipo N em InP em função da percentagem atômica de Sn no líquido.

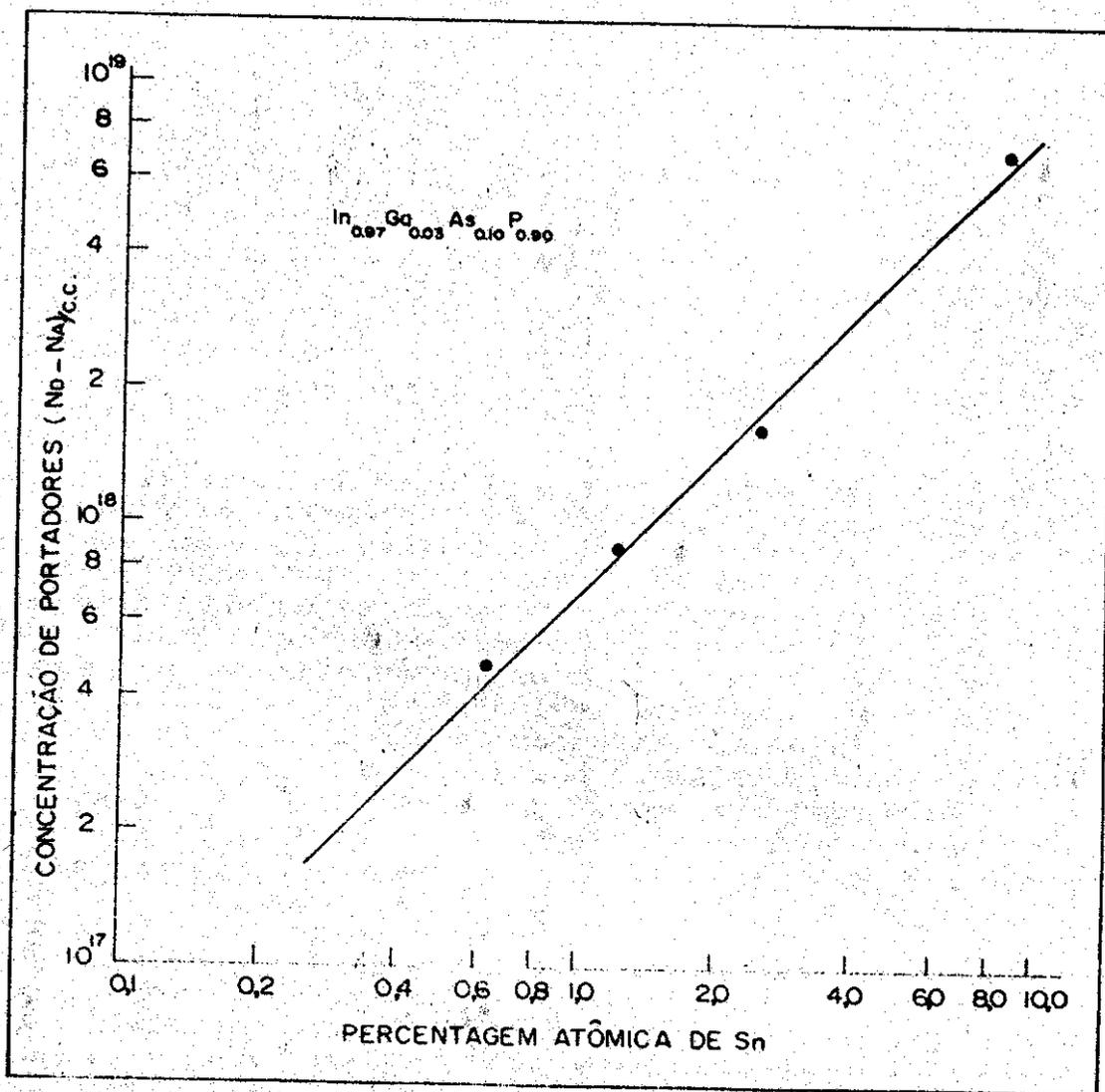


Fig.3.4.1.2 - Representação esquemática da concentração de portadores livres tipo N em InGaAsP em função da percentagem atômica de Sn no líquido.

Estes resultados para este trabalho são os mais importantes pois com base nestes cristais cuja concentração de portadores livres tipo N é conhecida é que poderemos conhecer o perfil de difusão de Zn através do método da junção P-N já discutido anteriormente.

3.4.2 - Resultados do perfil de Difusão

Uma vez que temos em mãos vários cristais de InP ou de InGaAsP cuja concentração de portadores livres tipo N é conhecida, o nosso trabalho agora é bem mais fácil pois como já foi discutido anteriormente, basta efetuarmos uma difusão de Zn nestes cristais todos de uma única vez para mantermos as mesmas condições de contorno (temperatura, pressão parcial de Zn etc...) para todos eles e assim minimizar possíveis erros experimentais.

Iremos em seguida apenas representar esquematicamente os resultados obtidos para diferentes tempos de difusão para ambos os tipos de cristais: InP e InGaAsP. Neste ponto, é importante mencionar que o cristal de InGaAsP aqui utilizado, é o mesmo utilizado na região ativa do dispositivo que foi fabricado. Este cristal foi submetido a uma microanálise utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SEM- Sampling Electronic Microscope) para determinação da composição (percentagem atômica) no sólido de cada um dos componentes: Ga, As, In e P. A maneira com a qual este experimento é feito é bastante simples. Uma amostra de InGaAsP de pelo menos 0.5 micros de espessura é colocado dentro da câmara do microscópio de varredura onde um feixe de elétrons de aproximadamente 20 KeV incide sobre a amostra gerando raios-X. A camada de InGaAsP deve ser mais espessa do que 0.5 microns devido as dimensões do feixe eletrônico incidente. Um espectrômetro adequado é responsável não somente pela detecção dos raios-X bem como uma contagem relativa durante um determinado tempo. Esta contagem é repetida várias vezes com a finalidade de diminuir o erro que porventura pode existir neste método e no final normalizados de tal maneira que o resultado da soma da concentração de Ga, As, In e P seja igual a 1. Foi utilizado um programa no computador para correção dos resultados devido a imprecisão do método. Estas correções foram estudadas por Colby (32) em 1971 e utilizadas por nós neste trabalho.

Os resultados obtidos para a região ativa dos dispositivos por nós fabricados são os seguintes:

Ga = 3%

As = 10%

In = 97%

P = 90%

Durante este trabalho, estas concentrações não foram

modificadas pois na ocasião estávamos interessados apenas na fabricação de um laser cuja emissão (comprimento de onda da luz emitida) era em torno de 1.3 microns. Para obtenção de outros comprimentos de onda, é necessário mudar a contração dos elementos acima mencionados no líquido e conseqüentemente a composição do sólido será diferente.

Após a difusão de Zn anteriormente mencionada, e um ataque químico na superfície de uma face clivada do cristal para determinação da profundidade de difusão, é possível construir o gráfico representado esquematicamente através da figura 3.4.2.1 .

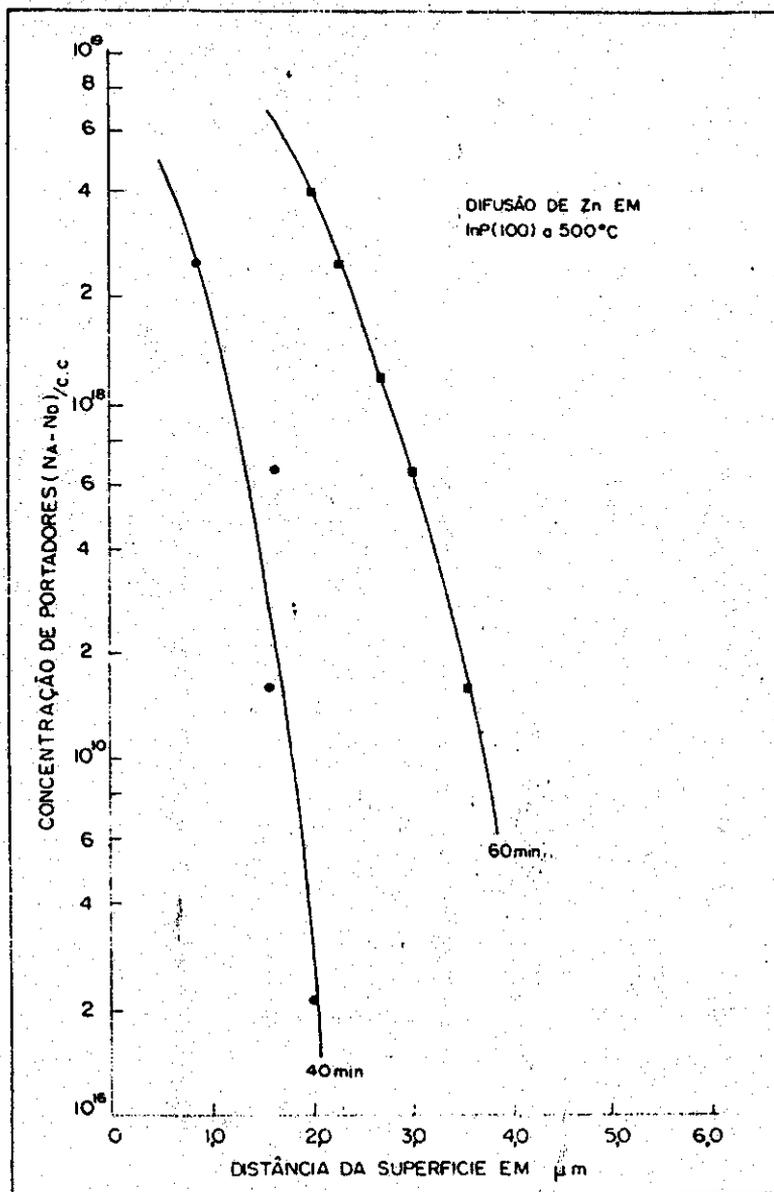


Fig.3.4.2.1- Representação gráfica do perfil de difusão de Zn em InP a 500°C para tempos diferentes.

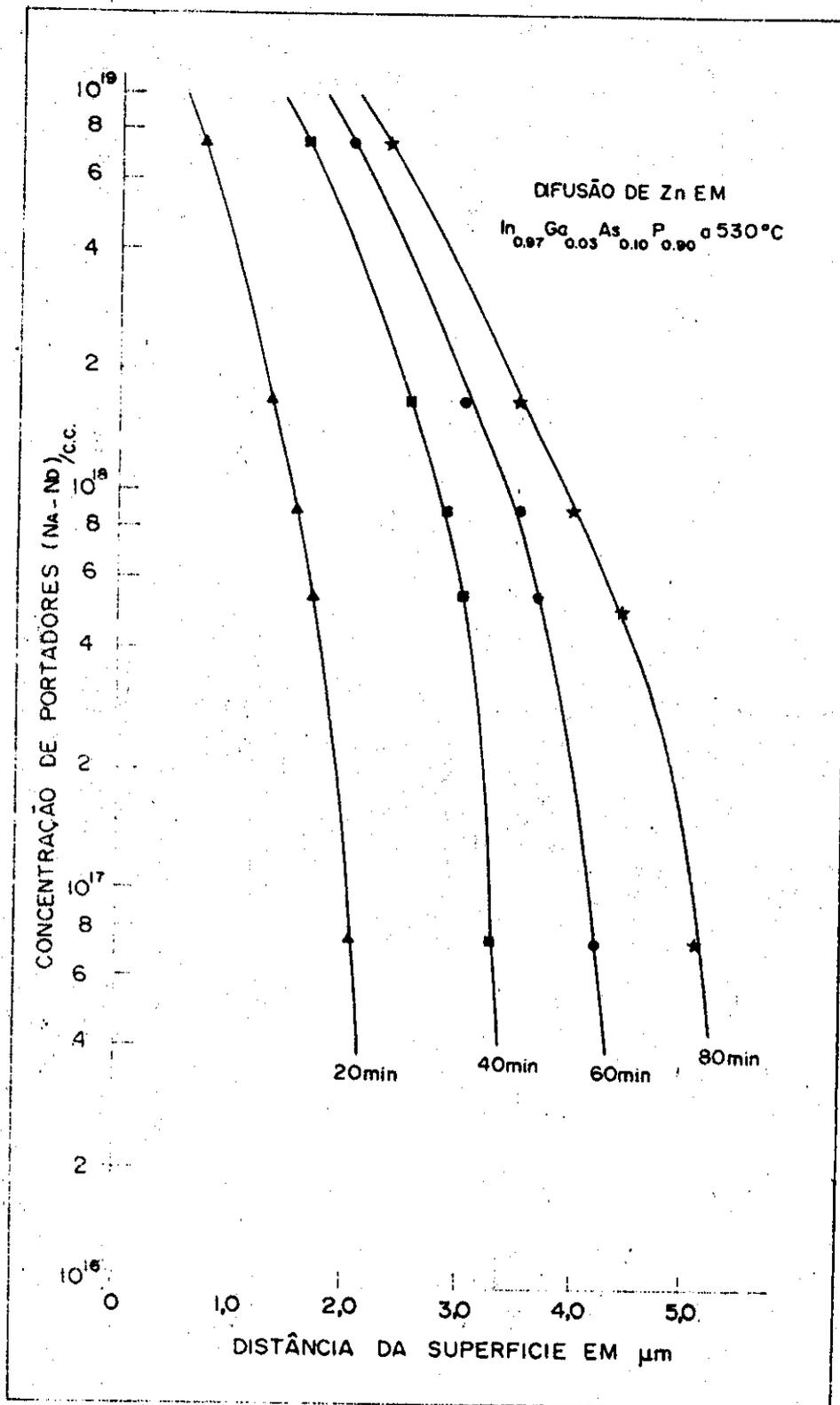


Fig.3.4.2.2 - Representação gráfica do perfil de difusão de Zn em uma camada (região ativa) de InGaAsP a 500 C, para tempos diferentes.

Uma segunda maneira de esquematicamente representar este mesmo perfil de difusão é o de colocar no eixo y a profundidade de difusão em microns e no eixo x a raiz quadrada do tempo de difusão. No nosso caso, como pode ser visto na figura 3.4.2.3, obtivemos uma função linear a qual pode ser facilmente representada pela bem conhecida relação:

$$x = (D \cdot t)^{1/2}$$

onde D = coeficiente de difusão
 x = profundidade de difusão (em microns)
 t = tempo de difusão.

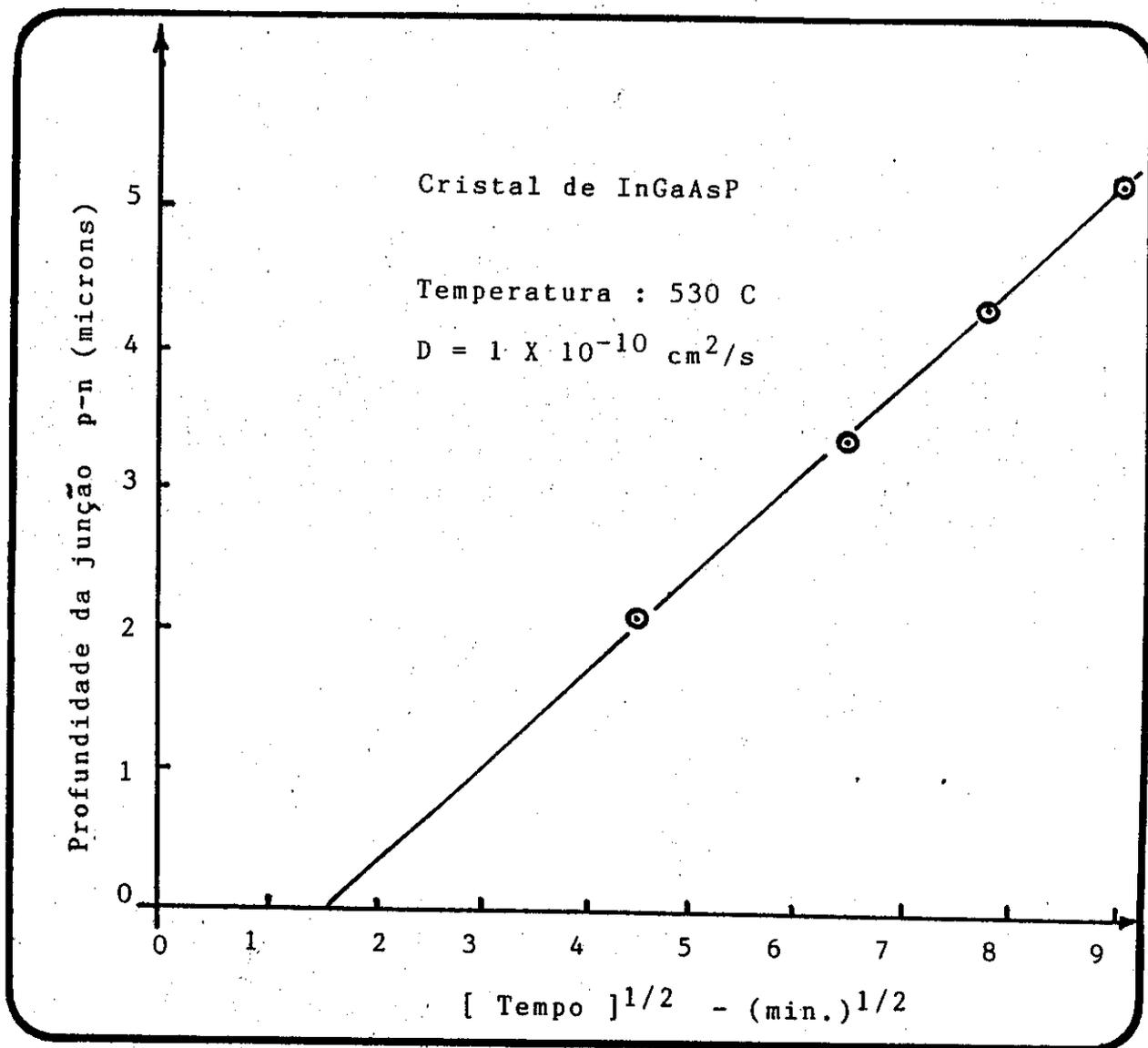


Fig.3.4.2.3- Profundidade da difusão de Zn em função da raiz quadrada do tempo para um camada de InGaAsP.

Do resultado anterior é fácil obter o coeficiente de difusão do Zn neste cristal quaternário de InGaAsP. O resultado por nós obtido foi de:

$$D \cong 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

S.Aytac e outros obtiveram valor similar de coeficiente de difusão de Zn em cristais de InP.

É importante observar que a reta que une os pontos experimentais não passam pela origem como sugere a equação linear. Este problema é facilmente explicado e é devido o tempo necessário para o aquecimento da ampola juntamente com a fonte de fosfeto de zinco e os cristais. Este tempo de incubação também foi observado anteriormente por E.A.Rezek et. all (33).

3.5 - Difusão de Cádmiio.

Muita das vezes é necessário difundir elementos diferentes a do Zn devido a facilidade com a qual os átomos de Zn podem difundir dentro do cristal. A migração de Zn dentro do cristal durante o crescimento epitaxial a partir da fase líquida é um problema muito sério. Inclusive durante o processamento do cristal (alloying, implantação de ions, etc...) o Zn pode difundir alterando portanto as características do dispositivo devido a deslocação física da juncao P-N.

Este problema pode ser bastante reduzido se utilizarmos Cádmiio como dopante tipo P ao invés de Zn. O processo utilizado para difusão de Cd é análogo ao do Zn e portanto não iremos descrever. A Ampola por nos utilizada neste processo, foi o que denominamos de "ampola aberta" pois a selagem da mesma é efetuada apenas através do contato quartzo-quartzo. A fonte consiste apenas de Fósforo vermelho, Fosfeto de Cádmiio e Fosfeto de Índio. A fonte é inicialmente homogeneizada a 600 C durante uma hora sem nenhum cristal e posteriormente pode ser utilizada mais do que uma única vez. Esta difusão de Cd foi utilizada para criar uma junção reversa no interior do dispositivo como foi descrito no item 1.4.3 do capítulo I. A profundidade da difusão para um cristal de InP, dopado com Sn ($1-3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) a 600C por 25 minutos é da ordem 0.8 a 1.0 micron. Esta junção é bastante estável mesmo quando o cristal é retornado ao reator de crescimento epitaxial a 650 C durante 3 horas ou mais. No caso de produção em massa de um dispositivo que utiliza difusão de uma camada tipo P no seu interior para formação de uma junção reversa, este método é aconselhado pois a difusão pode ser

efetuada em vários wafers de uma única vez. Foi feita experiência utilizando wafers de InP dopado com Sn e a uniformidade da difusão observada com microscópio eletrônico era melhor do que 5% nos vários wafers colocados dentro da ampola. O coeficiente de difusão do Cd em InP é da ordem 10 - 15 vezes menor do que o coeficiente de difusão do Zn no InP.

C A P Í T U L O IV - PROCESSAMENTO

O objetivo deste capítulo é o de relatar todos os detalhes necessários relativos ao processamento com a finalidade de se obter um laser de semicondutor de alto grau de confiabilidade. Durante o trabalho, certos procedimentos foram modificados várias vezes até conseguir-se a melhor maneira de efetuar o processo com a finalidade de otimizar o dispositivo.

Para se obter um bom dispositivo, é necessário inicialmente ter um contato ôhmico de baixa resistência e para tanto é necessário efetuar uma difusão de Zn na superfície com a finalidade de aumentar a concentração de portadores livres. Neste capítulo portanto irei tratar da difusão superficial, a metalização, isto é, os contatos realizados tanto no lado "p" bem como no lado "n" do cristal, a clivagem para formação dos lasers (chips) e por fim a solda do laser no dissipador térmico de cobre.

4.1- Difusão Superficial

Após o crescimento epitaxial a partir da fase líquida, é necessário aumentar a concentração de portadores livres tipo P na superfície do cristal para obtenção de um bom contato ôhmico. Esta difusão é de apenas 6 - 10 minutos a 600 C e a fonte utilizada é similar a fonte mencionada anteriormente no capítulo III deste trabalho. A profundidade desta difusão varia entre 0,3 e 0,5 microns aproximadamente. Devido ser bastante raze, torna-se muito difícil de observar esta difusão e por isso utilizamos um desbaste em ângulo. Este desbaste foi efetuado de duas maneiras. A primeira seria aquela na qual o cristal é colado com cêra de abelha sobre a base de um cilindro sólido de aço-inox. Esta base de aço-inox possui uma pequena inclinação e portanto quando o cilindro é posicionado dentro de um anel também de aço-inox para o polimento, o cristal é polido em ângulo. Após o polimento, o cristal é limpo e atacado quimicamente para revelar a junção. Esta junção também é difícil de ser observada devido o fato de que a camada sobre a qual efetuamos a difusão é também tipo P e portanto a junção será do tipo P-P+. Uma segunda maneira seria a de utilizar uma máquina especial para desbaste em ângulo. Este equipamento encontra-se comercialmente. A peça que irá entrar em contato físico com o cristal é um cilindro e portanto o desbaste terá a forma cilíndrica mas a medida é bastante simples pois junto com o equipamento vem uma tabela para transformar os resultados medidos na espessura correta da difusão ou qualquer outra camada que estamos interessados em medir.

Após a certeza de que foi efetuada uma difusão superficial de Zn no cristal, então estaremos pronto para a próxima etapa do processamento a qual será o contato metálico através de evaporação de metais no lado P do cristal.

É importante mencionar neste ponto que o cristal que sofreu uma difusão superficial de Zn passou pelo critério de avaliação das camadas crescidas epitaxialmente e também possui uma superfície bem plana (tipo espelho) sem resíduos de In proveniente do crescimento. Se por acaso encontra-se resíduos de In na superfície do cristal, os mesmos podem ser retirados quimicamente ou cortados (clivados) fora. É muito importante retirar qualquer protuberância da superfície do cristal pois estes irão prejudicar o processamento de fotolitografia.

4.2 - Metalização

A metalização de um cristal semicondutor pode ser efetuada através da deposição de substâncias metálicas sobre a sua superfície. Esta deposição pode ser efetuada quimicamente (eletrodeposição) ou através de evaporação do metal em uma câmara de alto vácuo. Nós utilizamos ambos os processos mas os melhores resultados foram obtidos através da evaporação dos metais sobre a superfície do cristal. A evaporação propriamente dita pode ser efetuada através de: a)- aquecimento do metal através de um filamento aquecido devido a passagem de alta corrente. b)- aquecimento do metal através de um feixe eletrônico (electron beam). c)- retirada de metal devido a partículas ionizadas de Argônio altamente aceleradas através de um potencial "V" alto.

4.2.1- Contato lado "P"

Inicialmente o cristal é limpo novamente através de soluções químicas. O cristal é inicialmente fervido em Tricloroetileno por 5 minutos, depois em acetona por mais 5 minutos, enxaguado em metanol, mergulhado em ácido Sulfúrico por 1 minuto e enxaguado em água deionizada várias vezes. Logo em seguida, o cristal é atacado quimicamente em uma solução de HNO₃ (20ml de água deionizada e 20 ml de HNO₃) por 30 segundos e logo em seguida enxaguado em bastante água deionizada. Agora o cristal está pronto para ser colocado dentro da câmara de vácuo para a primeira camada de aproximadamente 1500 ângstrons de Au/Zn (5-10% de Zn).

Após a evaporação de Au/Zn através de filamento, o cristal é então submetido a mais duas camadas (uma de Titânio e outra de Platina) pelo método "c" acima mencionado. As espessuras destas camadas são 1500 e 1250 Angstrons respectivamente.

Um bom critério de avaliação destes contatos é o de apenas utilizar uma fita adesiva tipo "fita durex" sobre o contato. Ao puxarmos a fita, o contato metálico deve permanecer sobre o cristal. É bom repetir este experimento várias vezes pois se o contato sair colado a fita (mesmo que seja uma pequena parte), a metalização não é boa e portanto devemos rejeitar este

É importante mencionar neste ponto que o cristal que sofreu uma difusão superficial de Zn passou pelo critério de avaliação das camadas crescidas epitaxialmente e também possui uma superfície bem plana (tipo espelho) sem resíduos de In proveniente do crescimento. Se por acaso encontra-se resíduos de In na superfície do cristal, os mesmos podem ser retirados quimicamente ou cortados (clivados) fora. É muito importante retirar qualquer protuberância da superfície do cristal pois estes irão prejudicar o processamento de fotolitografia.

4.2 - Metalização

A metalização de um cristal semiconductor pode ser efetuada através da deposição de substâncias metálicas, sobre a sua superfície. Esta deposição pode ser efetuada quimicamente (eletrodeposição) ou através de evaporação do metal em uma câmara de alto vácuo. Nós utilizamos ambos os processos mas os melhores resultados foram obtidos através da evaporação dos metais sobre a superfície do cristal. A evaporação propriamente dita pode ser efetuada através de: a)- aquecimento do metal através de um filamento aquecido devido a passagem de alta corrente. b)- aquecimento do metal através de um feixe eletrônico (electron beam). c)- retirada de metal devido a partículas ionizadas de Argônio altamente aceleradas através de um potencial "V" alto.

4.2.1- Contato lado "P"

Inicialmente o cristal é limpo novamente através de soluções químicas. O cristal é inicialmente fervido em Tricloroetileno por 5 minutos, depois em acetona por mais 5 minutos, enxaguado em metanol, mergulhado em ácido Sulfúrico por 1 minuto e enxaguado em água deionizada várias vezes. Logo em seguida, o cristal é atacado quimicamente em uma solução de HNO₃ (20ml de água deionizada e 20 ml de HNO₃) por 30 segundos e logo em seguida enxaguado em bastante água deionizada. Agora o cristal está pronto para ser colocado dentro da câmara de vácuo para a primeira camada de aproximadamente 1500 Ångstrons de Au/Zn (5-10% de Zn).

Após a evaporação de Au/Zn através de filamento, o cristal é então submetido a mais duas camadas (uma de Titânio e outra de Platina) pelo método "c" acima mencionado. As espessuras destas camadas são 1500 e 1250 Ångstrons respectivamente.

Um bom critério de avaliação destes contatos é o de apenas utilizar uma fita adesiva tipo "fita durex" sobre o contato. Ao puxarmos a fita, o contato metálico deve permanecer sobre o cristal. É bom repetir este experimento várias vezes pois se o contato sair colado a fita (mesmo que seja uma pequena parte), a metalização não é boa e portanto devemos rejeitar este

cristal.

4.2.2 - Desbaste

O próximo processamento será o desbaste do cristal do lado "N". Este processamento é necessário para facilitar a clivagem do cristal em pequenos dispositivos (lasers) de 250 X 250 microns e de 100 microns de espessura. Os cristais utilizados durante o crescimento epitaxial a partir da fase líquida geralmente são de 250 microns de espessura. O motivo pelo qual utilizamos esta espessura é para evitar a quebra de cristais durante polimento, limpeza, crescimento, parte do processamento, etc...

O desbaste propriamente dito pode ser feito mecanicamente ou mecânico-químico. Na maioria das vezes temos utilizado apenas o desbaste mecânico por ser mais rápido, mais simples, e gerar menos problemas com a solução química reagindo com o pano de polimento bem como com o cristal e seu contato metálico. O material utilizado para desbaste mecânico é pó de Al₂O₃ sobre um vidro plano. O cristal é colado novamente com cêra sobre um cilindro de aço-inox (sem inclinação) e este por sua vez é colocado dentro de um anel de aço-inox. O cilindro de aço-inox encaixa perfeitamente dentro do anel como um pistão. A espessura do cristal é medida antes da colagem sobre o cilindro de aço-inox e novamente depois da colagem para termos conhecimento da espessura da cêra e levar em conta a medida que iniciarmos o desbaste. O desbaste no nosso caso foi feito manualmente em forma do número 8. O cristal é desbastado até medir aproximadamente 100 microns de espessura. Aquecendo o cilindro de aço-inox sobre uma placa quente, é possível retirar cuidadosamente o cristal e limpá-lo com Acetona e posteriormente Metanol. Muito cuidado deve ser tomado daqui em diante pois o cristal é bastante frágil.

4.2.3 - Contato lado "N"

O contato do lado N do cristal é obtido de maneira análoga ao do lado P mas com metais diferentes. Após uma limpeza química similar aquela descrita para o lado P, o cristal é colocado em uma evaporadora e submetido a evaporação de 500 Ångstrons de Ni/Cr, 1500 de Au, 750 de Ge e 5500 de Au.

Em seguida, é necessário efetuar um aquecimento do cristal (alloying) a 600C por 5 minutos apenas. Isto é realizado no mesmo forno de crescimento epitaxial.

O cristal encontra-se pronto para clivagem.

O processamento difere um pouco entre as estruturas mencionadas no capítulo I deste trabalho e portanto irei

mencionar agora onde há a diferença.

No caso de fabricar um laser tipo D.D.S. sobre um substrato tipo N de InP, nós evaporamos - utilizando uma evaporadora eletron-beam - uma camada de aproximadamente 1700 Angstroms de SiO₂ sobre todo o cristal logo após o crescimento epitaxial das 4 camadas tipo N. Em seguida com o auxílio de fotolitografia, o SiO₂ foi retirado apenas em determinadas faixas (mais conhecido pelo nome de "stripes") de 10 microns de largura e separadas uma da outra de 250 microns. Daí, efetuamos uma difusão profunda de Zn e é neste momento que utilizamos os nossos gráficos do item 3.4.2 do capítulo III deste trabalho para conhecermos o tempo de difusão necessário para obtermos uma junção bem na região ativa. Quando a junção P-N se encontra na região ativa do cristal (segunda camada), então teremos um dispositivo denominado "D.D.S.". Quando a junção P-N se encontra além da região ativa, isto é, na primeira camada, teremos um dispositivo denominado "Twin T.J.S.". Dizemos "Twin" porque haverá dois pontos de emissão de luz do dispositivo como pode ser visto em nossa publicação (34) em 1979. Após esta difusão, o cristal sofre o processamento anteriormente descrito até o ponto de clivagem.

No caso da estrutura tipo C.N.S. o primeiro passo é ter em mãos um cristal de InP já com difusão de Cd de aproximadamente 1 micron de profundidade e em seguida determinar a orientação do cristal com um ataque químico de HCl puro e quente (70 C) para podermos abrir canais (channels) de 3 microns de largura na parte superior e na forma de um "V" (ver fig. 1.4.3 do capítulo I). Isto é possível novamente evaporando SiO₂ sobre todo o cristal e abrindo stripes de apenas 2 microns de largura e atacando o cristal com uma solução de 1-2% de Bromo em Metanol. Outra solução que pode ser utilizada é a seguinte:

H3PO4 : 1

HCl : 5

Misturar bem a solução e utilizá-la a 25 C. Várias experiências foram efetuadas com esta solução e portanto resolvemos inclusive colocar em forma de gráfico a velocidade de ataque da solução em função da profundidade do canal (ver figura 4.2.3.1).

A grande vantagem de utilizar o segundo ataque químico mencionado é que não é necessário evaporar SiO₂ sobre o cristal mas apenas utilizar photoresist diretamente sobre o cristal pois esta solução não reage com o mesmo enquanto que a solução de Bromo ataca todos os photoresists por nós utilizados na época.

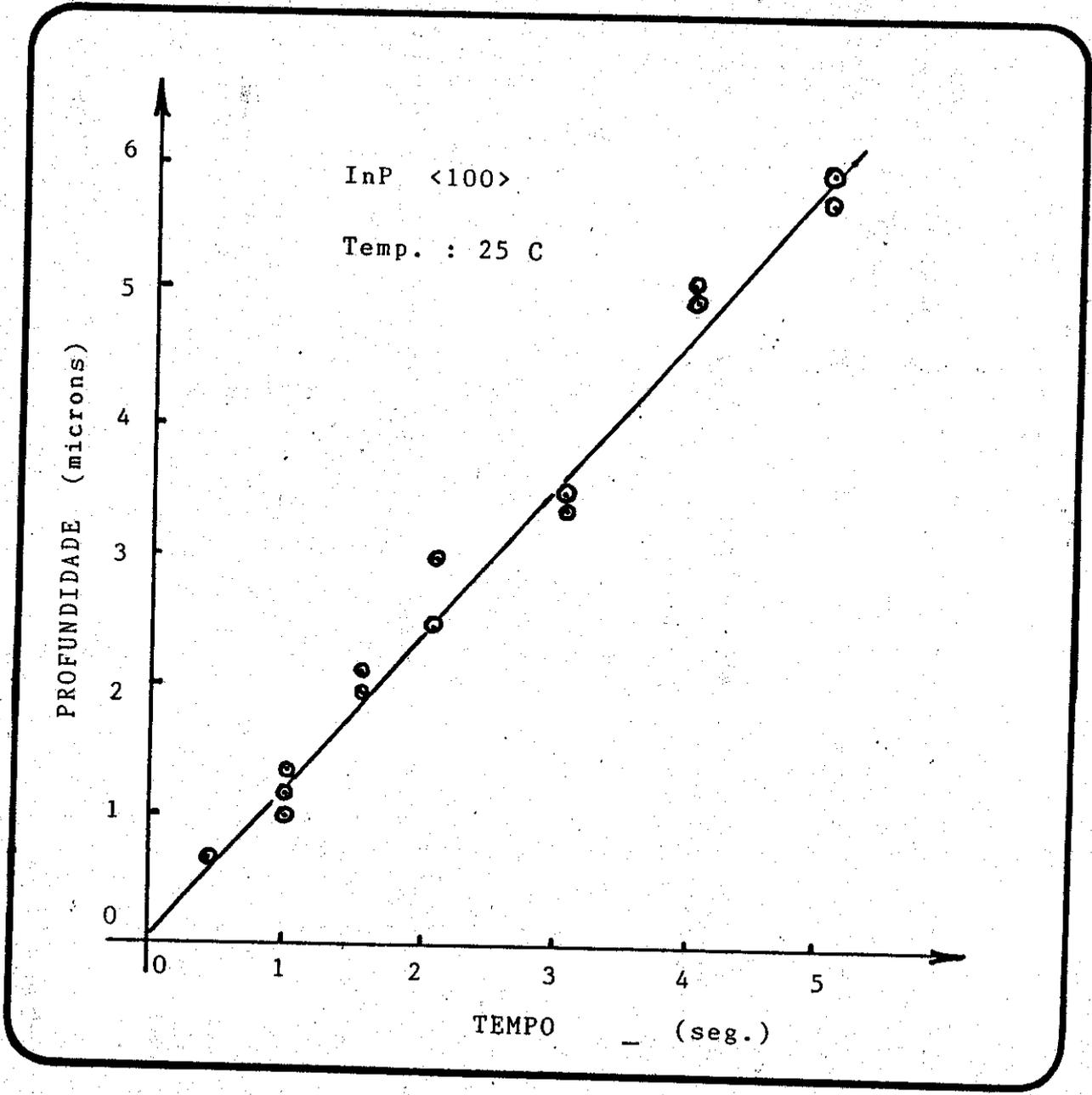


Fig. 4.2.3.1 - Representação gráfica da velocidade de ataque da solução química descrita no texto anterior em função da profundidade em um cristal de InP tipo N dopado com Sn.

Em seguida é que crescemos as próximas 4 camadas por L.P.E. e o processamento é análogo ao anteriormente descrito até o ponto onde descrevemos o contato do lado P. Antes de desbastar o cristal, depositamos faixas (stripes) de Au de 2-3 microns de largura e 2 microns de espessura por eletrodeposição sobre os contatos de Ti/Pt. Em seguida o cristal é bombardeado com prótons de energia que varia entre 150 - 300 KeV dependendo da profundidade desejada. Parte deste trabalho foi desenvolvido nos laboratórios da General Optronics Corporation nos Estados Unidos durante os anos de 1984 - 1988. O alinhamento dos stripes de Au é bastante crítico. O erro que pode ser cometido durante o alinhamento deve ser menor do que 1 micron. Caso contrário o dispositivo terá corrente limiar alta (maior do que 50 mA). Para evitar este erro, basta deixar parte do substrato exposto durante o crescimento epitaxial a partir da fase líquida, isto é, esconder parte do substrato durante o crescimento para podermos utilizar os canais como linhas de alinhamento durante a fotografação.

Após o bombardeamento de prótons, o processamento é análogo ao descrito anteriormente. Esta estrutura foi bastante estudada neste trabalho e otimizada pois ela é ótima para obtenção de um dispositivo de fácil fabricação e ótimo rendimento quando produzido em massa. Ela não utiliza difusão profunda de Zn como as duas anteriormente mencionadas mas em compensação, ela utiliza uma difusão de Cádmio por razões anteriormente mencionadas neste trabalho.

4.3 - Clivagem

Até este momento, quando mencionamos a palavra cristal, estamos referindo a um pedaço de material que mede aproximadamente 1 cm de comprimento, 0,6 cm de largura e 100 microns de espessura. O processo de clivagem é bastante simples devido o cristal possuir, o que é conhecido pelo nome de "planos de clivagem".

4.3.1- Clivagem em barras

Inicialmente o cristal é colocado sobre um plástico semi-transparente e encontrado comercialmente (blue tape) para podermos clivar o cristal em barras ao longo da família de planos $\langle 110 \rangle$. Esta direção é fácil de ser selecionada no nosso cristal pois eles são perpendiculares aos stripes do cristal. Dependendo da estrutura do cristal, muitas das vezes é difícil de localizar os stripes principalmente quando o crescimento é perfeito sobre os canais na estrutura tipo C.N.S. . É, também, devido este fato que deixamos parte do substrato exposto (sem crescimento). No caso do T.J.S. e do D.D.S., é fácil de ver os stripes devido o grau no SiO₂ ao longo dos stripes.

Esta clivagem pode ser feita manual ou com o auxílio de

um riscador automático. No nosso caso utilizamos ambos. A vantagem obviamente do riscador automático é que podemos riscar todo o cristal em menos de 2 minutos. O risco é produzido através de uma ponta bem fina de diamante. Na realidade, é apenas um dos vértices de um icosaedro de diamante que toca o cristal em um determinado ângulo predeterminado pelo operador. Este risco é apenas na borda do cristal e de aproximadamente 0,5 mm de comprimento e espessados de 250 microns.

Em seguida o cristal é posto sobre a beirada de uma lâmina de vidro ou qualquer outro objeto duro mas com uma aresta retilínea e da ordem de 90 graus. Uma segunda folha de plástico transparente é colocado sobre o cristal o qual ainda se encontra sobre o blue tape. Segurando bem firme as duas folhas de plástico com o cristal no seu interior, passamos o cristal sobre a beirada da lâmina de vidro (lâmina de microscópio) de maneira que os riscos de 0,5 mm de comprimento sejam paralelos a borda da lâmina de vidro. Uma pequena pressão no sentido vertical (contra a lâmina) é suficiente para clivar todo o cristal quando o mesmo é puxado vagarosamente na direção perpendicular aos riscos provocados pela ponta de diamante.

Devido o blue tape ser de plástico, agora é possível separar as barras de cristal uma da outra quando esticarmos o blue tape em duas direções. As barras podem ser retiradas com o auxílio de uma pinça tomando cuidado para não danificar os espelhos dos lasers (pegar pelas extremidades das barras apenas).

4.3.2 - Formação de Chips

Agora estamos prontos para obtenção dos lasers (chips) propriamente dito. Novamente as barra são colocadas sobre o blue tape e presas a riscadora de diamante com auxílio de vácuo. Agora podemos riscar a barra em toda sua largura e entre os stripes. Muita da vezes este processo danifica um pouco os cantos dos espelhos dos lasers e um processo foi desenvolvido para evitar este problema. Foi necessário colocar uma fina folha de plástico cobrindo 25% da barra ao longo de seu comprimento protegendo um dos espelhos do laser e uma segunda folha também cobrindo 25 % da barra protegendo o segundo espelho dos lasers. Desta forma, o diamante toca apenas a parte central da barra e isto é suficiente para posteriormente clivar as barras em chips. A clivagem é feita de forma análoga à clivagem das barras descrito anteriormente.

Agora estamos prontos e ansiosos para testar os dispositivos pelo menos em regime de corrente pulsada. Quando a corrente limiar do dispositivo é bastante baixa, isto é, da ordem de 10-20 mA, podemos inclusive testá-lo em regime de corrente continua devido o laser aquecer muito pouco.

4.4 - Solda

Devido ao aquecimento do dispositivo quando passarmos uma corrente elétrica pelo mesmo, é necessário soldá-lo a um dissipador térmico. Este não só age como dissipador de calor bem como fixa o dispositivo fisicamente, facilitando futuro manuseio e acoplamento de sua radiação a uma fibra multimodo ou até monomodo. Além desses fatores mencionados, devemos também mencionar que a maioria das empresas que hoje utilizam estes dispositivos exigem que o mesmo seja submetido a choques mecânicos, choques térmicos e acelerações nas três direções (x, y e z) antes de aceitarem o dispositivo, e para tanto, os lasers devem ser bem soldados a uma base.

4.4.1- Preparação do dissipador térmico

O material utilizado como dissipador térmico para um laser de semicondutor é muito importante. Devido a grande quantidade de calor gerado pelo dispositivo quando em operação, é necessário termos o melhor e mais eficiente material capaz de conduzir, ou melhor, retirar o calor do local gerado caso contrário, não poderemos atingir altas potências de luz emitida pelo dispositivo. O que geralmente acontece, é que a intensidade da radiação emitida pelo dispositivo em função da corrente de injeção torna-se não linear vindo não somente a prejudicar certas aplicações em comunicações óticas bem como saturar ou até mesmo reduzir a intensidade da radiação emitida. Outro problema associado a este fenômeno, é que devido a emissão não ser linear, será necessário a passagem de corrente mais alta através do dispositivo e já foi demonstrado (35) que quanto maior a corrente de injeção, mais rápido o dispositivo pode vir a degradar-se, ou melhor, o defeito depende da densidade de corrente de injeção. Basicamente, os defeitos em lasers de semicondutores podem ser agrupados em três diferentes categorias:

- a - danificação dos espelhos a altas densidades de potência,
- b - formação de linhas escuras (D.L.D.- Dark Line Defect),
- c - degradação gradual.

Degradação ou danificação dos espelhos já foi observada para todos os diferentes tipos de laser de semicondutor e geralmente ocorre quando a densidade de potência é da ordem de 6×10^6 W/cm². O segundo mecanismo de degradação é mais conhecido pelo nome de D.L.D - Dark Lines Defect o qual foi experimentalmente observado por De Loach e outros (35). Eles observaram fisicamente linhas escuras as quais cresciam na direção $\langle 100 \rangle$ na região do stripe de um laser de dupla heteroestrutura de GaAs onde obviamente o contato elétrico (metal) fora removido. O terceiro tipo de degradação, seria

aquêle bem pouco conhecido devido incorporar outros mecanismos de degradação ainda não bem explicados mas os quais existem devido os dispositivos em geral revelarem esta degradação lenta mas constante ao longo do tempo de operação. Esta degradação lenta também foi observada por nós nos dispositivos tipo C.N.S. onde foi feito um estudo durante mais de um ano em 96 lasers operando em regime de corrente contínua a uma potência de emissão constante de 5 mW e agrupados em três grupos diferentes e cada grupo a três diferentes temperaturas (30 , 50 , e 65 C respectivamente) com o objetivo de estudar e calcular a energia de ativação do lote. Este método hoje é comum e com base nêle é que podemos aceleradamente extrapolar estatisticamente falando, o tempo de vida, ou melhor, a longevidade dos dispositivos. Os resultados deste estudo encontram-se no capítulo V deste trabalho.

Como mencionamos anteriormente, vários são os materiais que podemos utilizar como dissipador térmico para os laser de semicondutor. Entre êles podemos mencionar: cobre livre de Oxigênio e de alta condutividade térmica (mais conhecido pelo nome de OFHC - oxygen free high conductivity), diamante comercial, oxido de berílio- BeO_3 , etc...

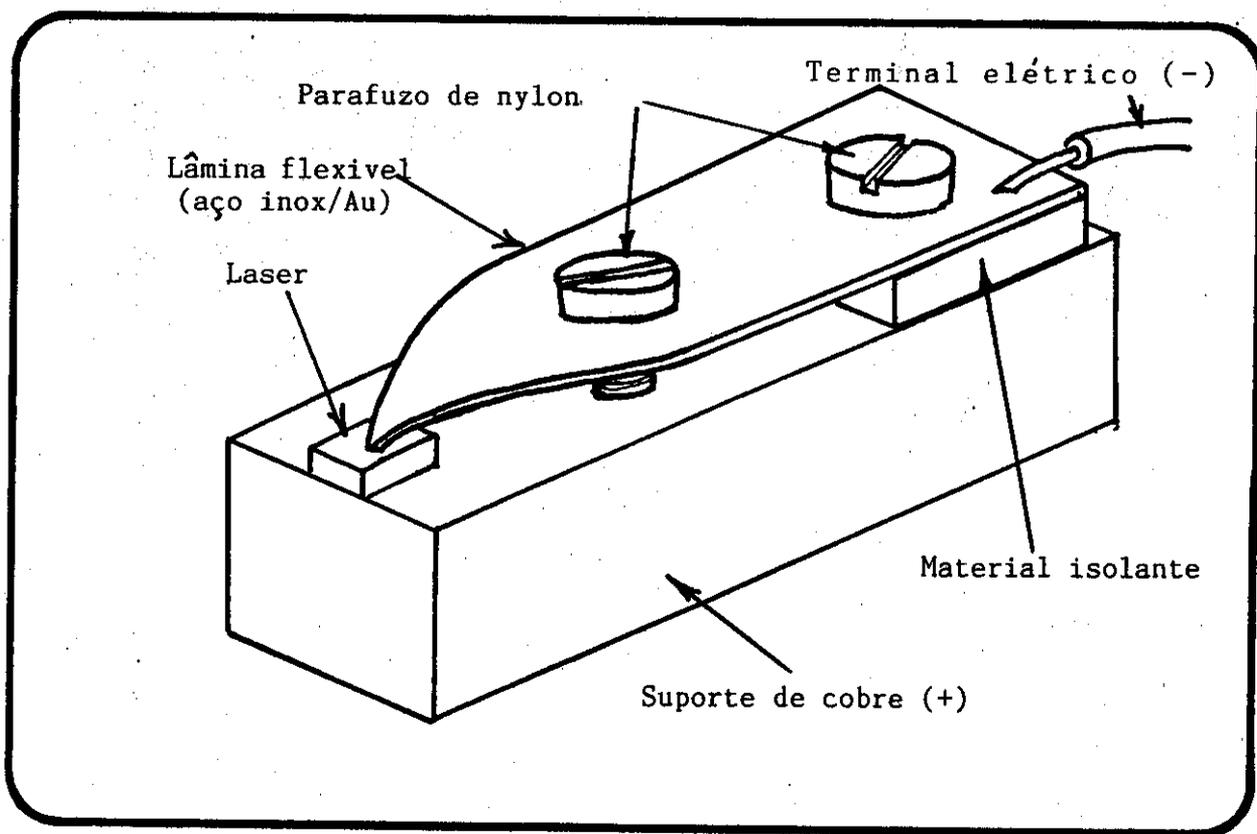


Fig.4.4.1.1- Suporte utilizado para verificação das propriedades eletro-ópticas dos dispositivos fabricados.

O melhor entre eles, quanto a condutividade térmica bem como inclusive a dilatação térmica, é o diamante, mas devido o preço, ele é muito pouco utilizado nas indústrias em geral mas ainda continua sendo bastante utilizado nos laboratórios de pesquisa. Outro material bastante utilizado seria o óxido de Berílio, o qual possui também alta condutividade térmica e ao mesmo tempo possui a característica isolante à corrente elétrica facilitando certas montagens onde é necessário termos o laser isolado eletricamente do sistema ou do suporte. O material mais utilizado, é o cobre acima citado. Ele é facilmente encontrado comercialmente, pode ser torneado mas não facilmente e acima de tudo é de baixo custo. Várias são as formas utilizados como dissipador e a mais comum seria um paralelepípedo deste material medindo aproximadamente 5 mm de comprimento, 1,5 mm de largura e 1 mm de altura. No nosso trabalho utilizamos vários suportes devido a várias necessidades diferentes. De vez em quando, era necessário coletar toda a radiação emitida pelo dispositivo utilizando uma lente de microscópio e para tanto utilizamos uma montagem do tipo representado através da figura 4.4.1.1. O dissipador térmico de cobre pode ser quimicamente limpo da seguinte forma: após a limpeza padrão: Tricloroetileno, Acetona e Metanol para retirada de possíveis resíduos de graxa, o cobre é mergulhado em uma solução de 250 ml de H₂O, 200 ml de H₂SO₄, 100 ml de HNO₃ e 3-4 gotas de HCl a temperatura ambiente durante 15 segundos. Antes de jogar fora a solução química, nós adicionamos água primeiramente para evitar que a superfície do cobre entre em contato com a atmosfera e então podemos despejar a solução e enxaguar o cobre várias vezes com água deionizada e por fim secar o cobre com jato de Nitrogênio gasoso.

4.4.2 - Soldagem do laser

Após a limpeza do cobre, ele é imediatamente colocado dentro de uma evaporadora de filamento com a finalidade de evaporarmos o metal que será utilizado para solda do laser (chip).

Foi feito um estudo concernente a espessura do Índio em função da resistência térmica do dispositivo com o objetivo de obter a menor resistência térmica possível. Este experimento é bastante simples. Basta termos em mãos, vários dissipadores térmicos de diferentes espessuras de Índio e após soldar os lasers em cada um deles, medirmos a quantidade de calor adicionado necessário para que a corrente limiar pulsada vem a ter valor idêntico à corrente limiar do dispositivo quando em regime de corrente contínua. A resistência térmica então pode ser obtida

diretamente da relação:

$$R(T) = \Delta T / \Delta P \quad (C/W)$$

onde $\Delta P = V \cdot \Delta I$

ΔT = Variação da temperatura

V = Tensão do diodo (para corrente limiar)

ΔI = Corrente limiar (C.W.)

Como pode ser visto através da figura 4.4.2.1 abaixo, a espessura ótima do In e em torno de 3 - 4 microns .

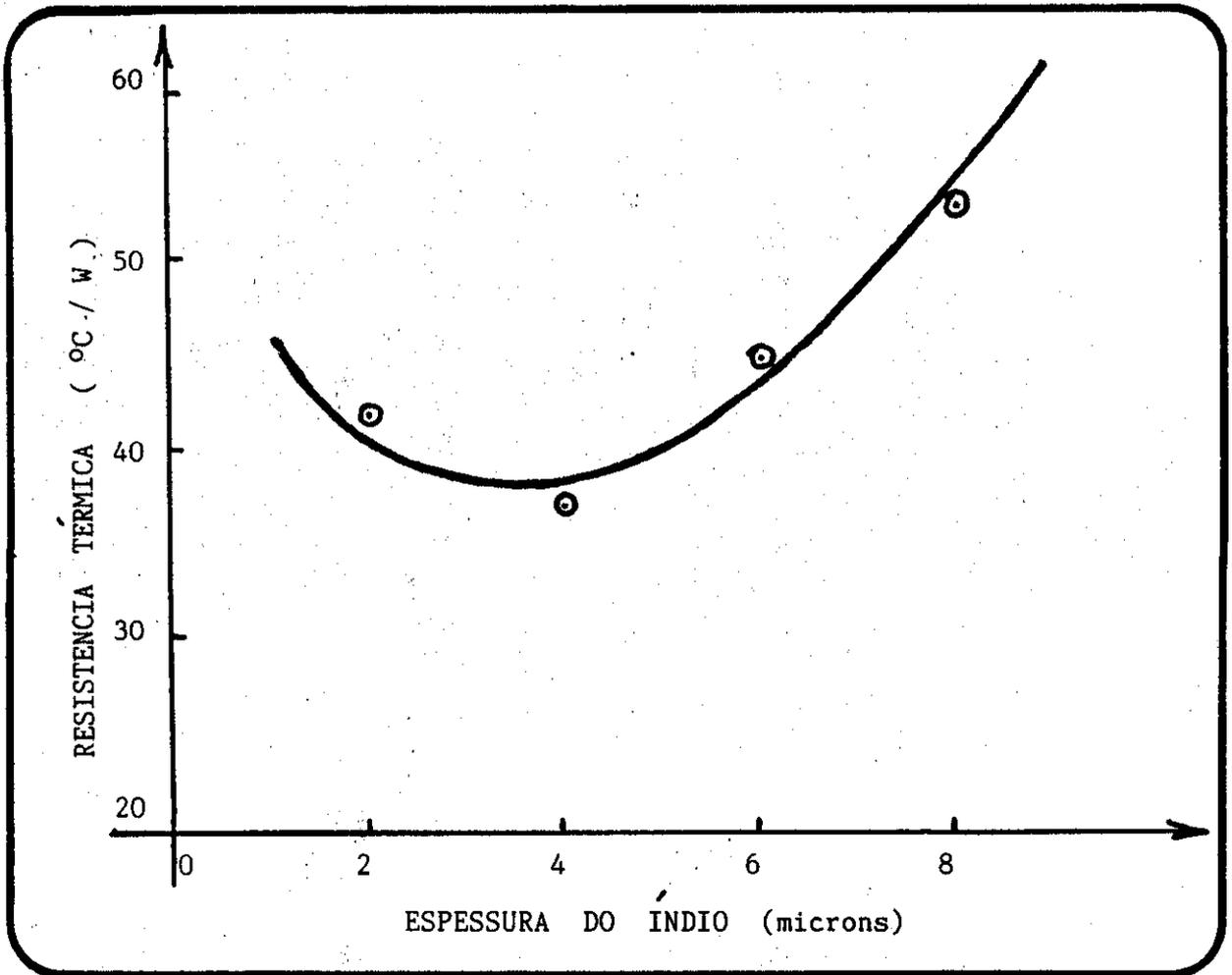


Fig. 4.4.2.1 - Representação esquemática da resistência térmica do laser de semiconductor em função da espessura de Índio sobre o dissipador térmico.

A solda dos lasers (chips) sobre os dissipadores é efetuada em um sistema por nós desenvolvido em 1982. É importante observar que o sistema utiliza uma pequena câmara de vácuo onde internamente é possível aquecer os suportes (dissipadores térmicos juntamente com os lasers já montados sobre eles) e ao mesmo tempo circular diferentes gases tais como Nitrogênio e Hidrogênio separadamente. Este sistema é muito importante na solda de um laser de semicondutor sobre qualquer dissipador térmico devido ser necessário termos um ambiente com gás inerte e totalmente livre de Oxigênio com a finalidade de obtermos uma solda livre de óxidos e ao mesmo tempo evitar o uso de fluxos. Uma representação esquemática deste sistema pode ser visto através da figura 4.4.2.2.

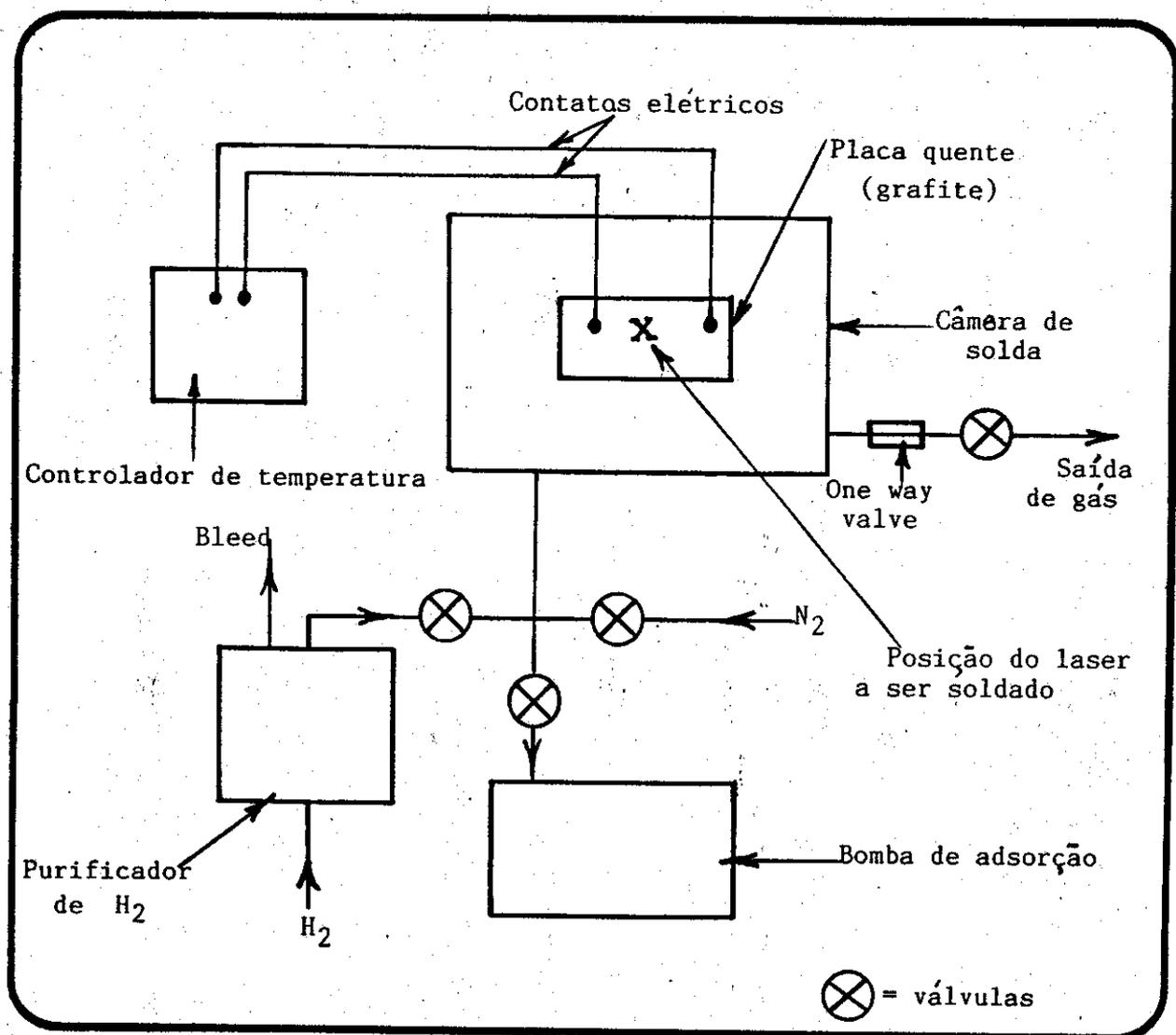


Fig. 4.4.2.2 - Diagrama do sistema utilizado para solda dos lasers sobre o dissipador térmico.

A sequência de operação é bastante simples. Após colocarmos os dissipadores com os lasers montados em suas devidas posições sobre a placa de grafite (aquecedor), o sistema é fechado e evacuado pelo menos duas vezes seguidas de injeção de Nitrogênio e finalmente apenas o Hidrogênio é circulado por 5 minutos antes de ligarmos o aquecedor o qual irá aquecer o sistema. O Índio funde a 156 C e pode ser visto através do microscópio colocado sobre o sistema e logo em seguida o aquecedor é desligado e resfriado rapidamente a temperatura ambiente. Este método na realidade é visual, pois é fácil observar quando o Índio funde e torna-se extremamente brilhante. Se porventura o Índio não ficar brilhante, então temos problema. Pode ser que o sistema possui alguma fuga ou até mesmo o suporte de cobre não foi bem limpo antes do processo de soldagem.

C A P I T U L O V

RESULTADOS

Neste capítulo, trataremos e discutiremos a maioria dos resultados obtidos para as várias estruturas fabricadas durante este trabalho. Alguns resultados já foram discutidos durante a descrição de certas operações tais como: perfil de difusão de Zn em camadas de InP e InGaAsP, efeito Hall, ou melhor, medida da concentração de portadores livres (no caso o dopante utilizado foi o Sn) também em camadas de InP e InGaAsP, resistência térmica dos dispositivos soldados sobre cobre (OFHC-Oxygen Free High Conductivity) em função da espessura do índio, etc...

Agora trataremos dos resultados obtidos com o dispositivo quando em operação em regime de corrente contínua e discutiremos estes resultados individualmente para cada uma das estruturas fabricadas e chegaremos a conclusão de quais das três estruturas por nós fabricadas será a mais conveniente de ser fabricada em escala industrial para aplicações em sistemas de comunicação ótica.

5.1 - Espessura da região ativa

A espessura das camadas crescidas epitaxialmente a partir da fase líquida, torna-se um fator de grande importância na fabricação dos lasers de semicondutor. As camadas confinantes (primeira e terceira) devem possuir uma espessura mínima de aproximadamente 0,9 microns com a finalidade de confinar a luz emitida pela região ativa e evitar de ser absorvida pela quarta camada de InGaAsP. Quanto a região ativa, é importante mantê-la com espessura de aproximadamente 0,1 microns. A espessura da região ativa possui grande influência na corrente limiar (threshold current) do dispositivo fabricado.

Em primeiro lugar, nós determinamos a espessura da região ativa em função do tempo de crescimento mantendo constante sempre a temperatura de crescimento, a concentração de portadores livres, a razão de resfriamento do reator de crescimento epitaxial. Neste caso obtivemos uma função exponencial como pode ser visto através da figura 5.1.1. Nossos resultados indicaram que a espessura da camada da região ativa é diretamente proporcional à raiz quadrada do tempo para tempos menores do que 2 minutos indicando portanto que o crescimento é proveniente de uma solução um pouco supersaturada e que a razão de crescimento é mantida constante após o contato entre o substrato e a liga. Hsieh (22) obteve resultados similares em GaAs em 1974.

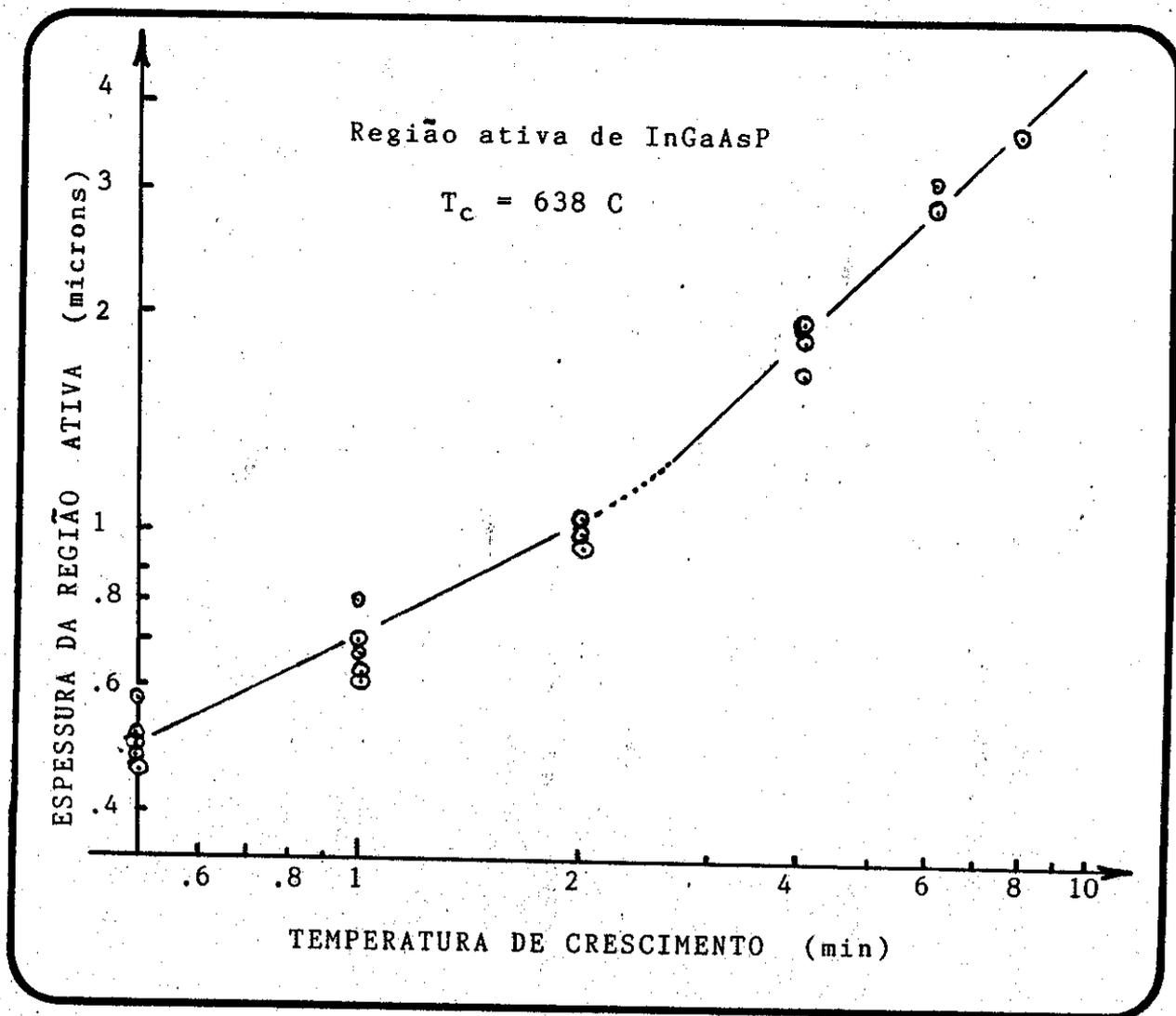


Fig. 5.1.1 - Representação gráfica da espessura da região ativa em função do tempo de crescimento.

5.2 - Característica eletro-ótica dos lasers T.J.S.

No caso dos lasers tipo T.J.S., tivemos a oportunidade de estudar várias de suas características eletro-óticas tais como a variação da corrente limiar em função da temperatura, espectro ótico, near field, influencia do índice de refração no far field do dispositivo, etc... Iniciaremos discutindo o efeito causado no far field devido a variação do índice de refração ao longo da região ativa deste dispositivo.

5.2.1- Efeito da variação do índice de refração.

O laser T.J.S. é basicamente um laser de homojunção. A grande vantagem deste dispositivo é que o stripe por onde a corrente flui através da junção p-n é bem estreita, isto é, a espessura da região ativa, a qual é da ordem de 0,1 - 0,2 microns. Teoricamente, este dispositivo deveria possuir corrente limiar baixíssimo. Uma representação esquemática deste dispositivo pode ser visto através da fig. 1.4.2. Uma das maneiras de otimizar este dispositivo seria o de efetuar um aquecimento ao dispositivo logo após a difusão com a finalidade de reduzir a dopagem tipo "p" na região ativa. Nós fabricamos apenas o T.J.S. onde os contatos elétricos se situam nos lados opostos do substrato (fig. 1.4.2.-(a)). Uma segunda maneira de otimizar o dispositivo, seria o de fabricá-lo com os contatos elétricos ambos do mesmo lado do substrato (fig 1.4.2 - (b)). Desta maneira estaremos reduzindo a possibilidade da corrente de fuga através da junção p-n criada no substrato tipo n de InP. Vamos considerar que a corrente de fuga no nosso caso é pequena e portanto desprezível e então a corrente em um laser tipo T.J.S. pode ser determinada por:

1- a densidade de corrente de um dispositivo similar mas com contato largo (broad area) e tipo homojunção, isto é, sem camadas de confinamento.

2- o fator de confinamento gama (Γ) o qual indica a fração do modo que interage com o ganho do dispositivo.

(com isto em mente podemos dizer que a densidade de corrente de um laser tipo T.J.S. pode ser escrito como:

$$J_{th}' = J_{th} / \Gamma$$

3- área efetiva por onde há corrente de injeção

$$A = d \times l$$

d = espessura da região ativa
l = comprimento do dispositivo

Portanto podemos escrever que:

$$I_{th} = J_{th}' \times A$$

$$I_{th} = (J_{th} / \Gamma) \times d \times l$$

$$I_{th} = (J_{th} \times l) / (\Gamma / d) \quad (1)$$

É fácil ver através da equação (1) que para diminuir a corrente limiar I_{th} é necessário minimizar a densidade de corrente J_{th} e maximizar o fator (Γ/d) . No caso de lasers tipo homojunção de GaAs e com junção p-n obtido através de uma difusão de Zn a densidade de corrente limiar é da ordem de 100 - 300 kA/cm² e exibe delays longos e vários outros efeitos a temperatura ambiente (36). Estes efeitos, os quais também estão presentes em estruturas tipo single heterostructure, tem sido demonstrado (37) serem causados pela quebra do guiamento de luz (causado pela redução do índice de refração devido a injeção de portadores livres). Isto ocorre devido ao guiamento real assimétrico perto da homojunção p-n ser muito fraco. Na fig. 5.2.1.1 temos representado graficamente uma reprodução proveniente da referência (38) onde pode ser visto a variação do índice de refração do GaAs a 1,38 eV (energia típica quando em regime de operação estimulada) em função da concentração de portadores. Devido não possuímos dados concretos concernente a variação do índice de refração em função da concentração de portadores para o caso de InGaAsP, iremos supor que o mesmo varia de forma similar ao representado através da fig. 5.2.1.1.

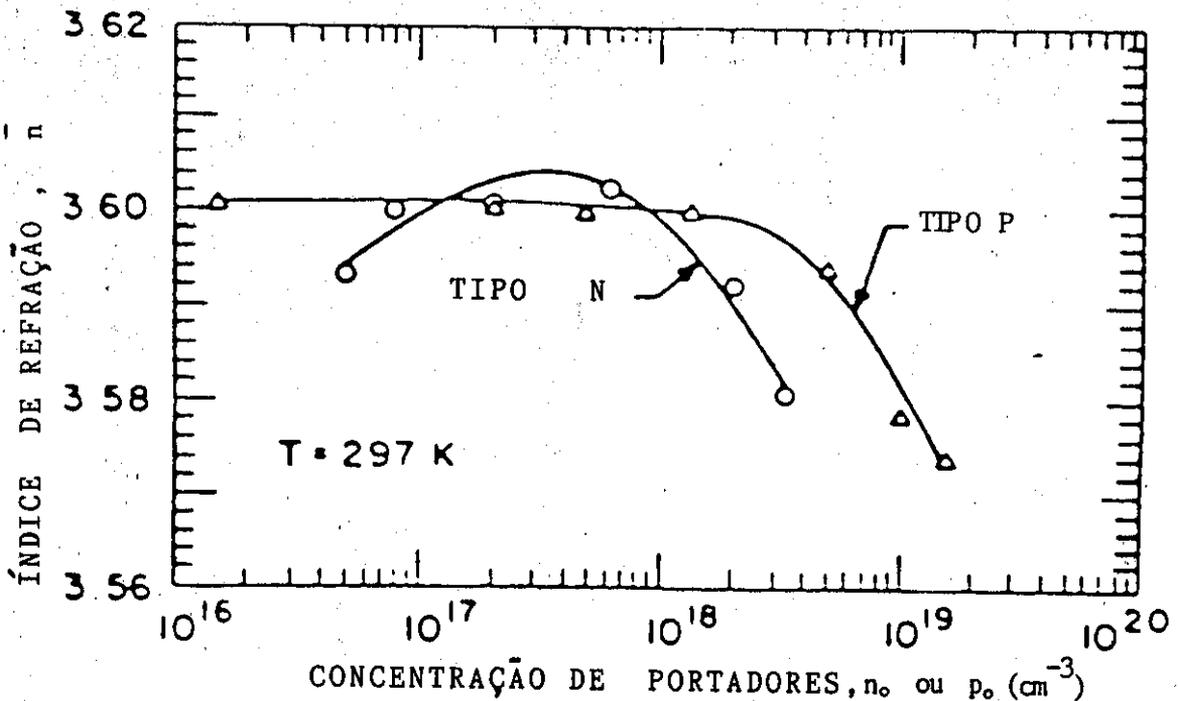


Fig. 5.2.1.1 - Representação gráfica da variação do índice de refração de GaAs em função da concentração de portadores.

Uma única difusão de zinco do tipo representado pela figura 5.2.1.2(a) produzirá um guiamento real assimétrico bem estreito e fraco como pode ser visto através da representação gráfica na figura 5.2.1.2.(b).

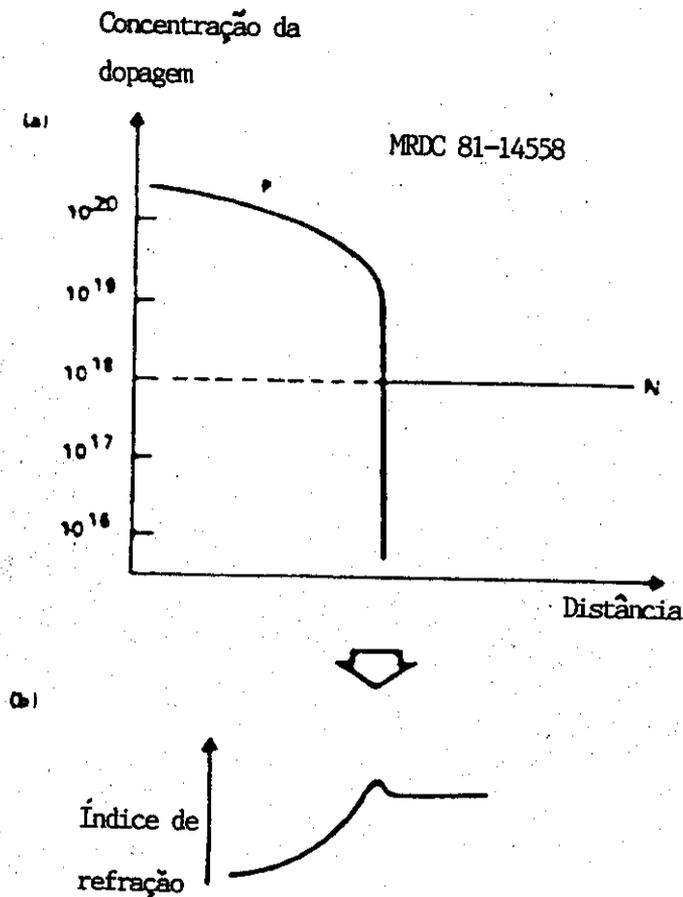


Fig 5.2.1.2 (a) - Perfil típico de difusão de Zn
 (b) - Índice de refração relativo produzido

Uma maneira óbvia de resolver este problema é o de alargar o guia e deslocar a região onde a concentração p(+) é alta para fora do centro da guia e criar uma região de concentração moderada entre as regiões p(+) e n. Historicamente, esta realização teve por base observações experimentais (39-41) em junções p-n obtidas através de crescimento epitaxial a partir da fase líquida, isto é, junções p-n obtidas através de difusão possuíam corrente limiar maior do que junções p-n obtidas através de crescimento epitaxial a partir da fase líquida. Foi observado também que durante o crescimento das camadas por L.P.E, o Zn se difundia da região p(+) para a camada tipo n gerando uma região de concentração moderada tipo p perto da junção p-n. Os laser fabricados por L.P.E. possuíam densidade de corrente limiar em

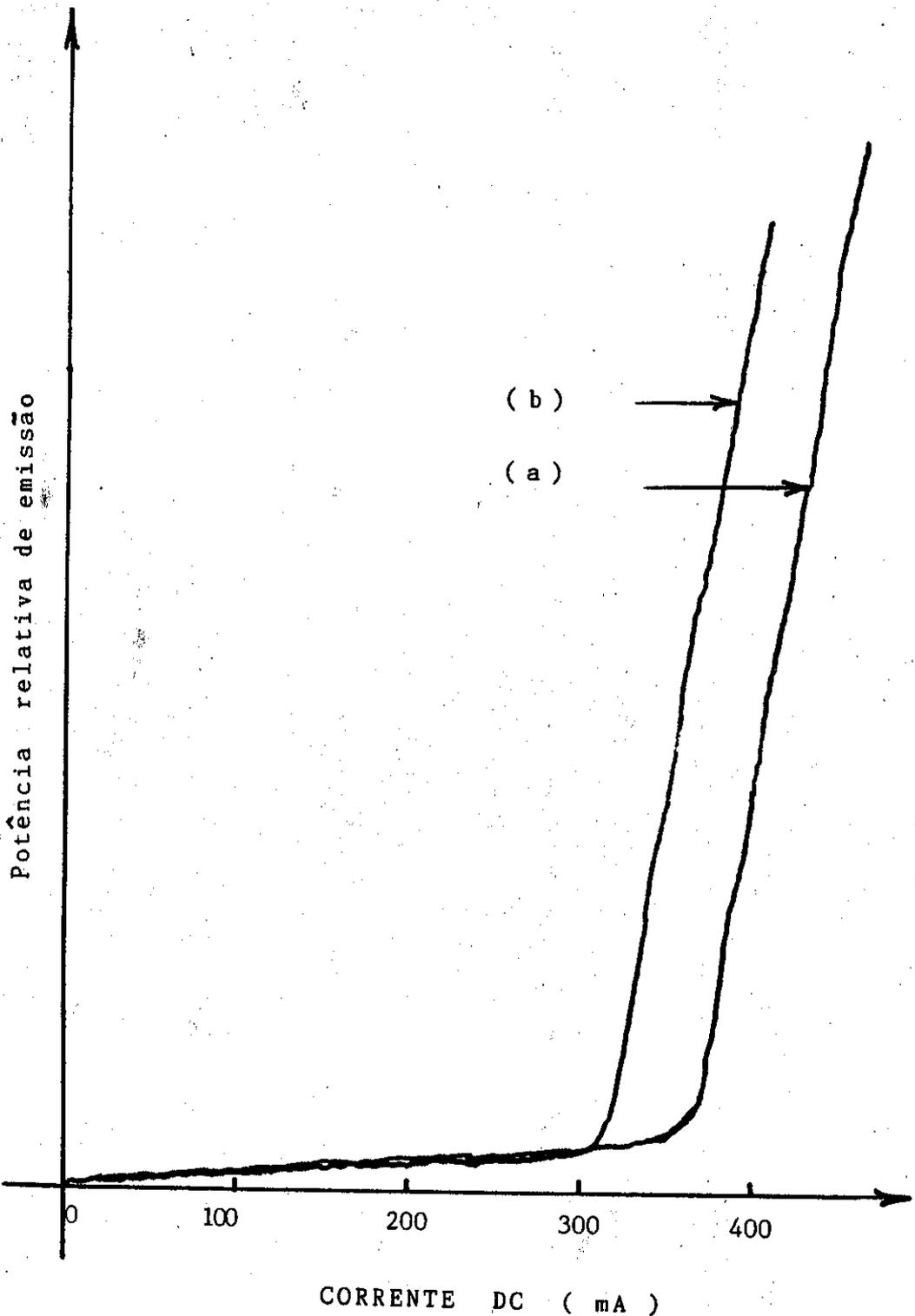


Fig. 5.2.1.3 (a)- Curva característica de emissão de luz em função da corrente de injeção para um laser tipo T.J.S. antes do "drive-in diffusion".
 (b)- Curva característica após o "drive-in diffusion".

torno de 40 kA/cm^2 enquanto que já mencionamos anteriormente que os dispositivos obtidos através de difusão de Zn possuíam de 100 a 300 kA/cm^2 . Nós efetuamos em alguns de nossos substratos este aquecimento térmico (mais conhecido pelo nome de "drive-in diffusion") mas a influência na corrente limiar do dispositivo foi mínima como pode ser observada através da figura 5.2.1.3(a) e 5.2.1.3(b).

Para melhor compreender o motivo através do qual não conseguimos obter uma redução maior da corrente limiar do dispositivo, resolvemos verificar o perfil de difusão de Zn após o "drive-in" propriamente dito.

Neste caso voltamos a repetir a mesma experiência mencionado no capítulo III - item 3.3. deste trabalho mas já com os substratos com a primeira difusão de Zn e sem a fonte de Zn dentro da ampola de quartzo. Na figura 5.2.1.4 representamos duas curvas, para maior clareza do que aconteceu durante o "drive-in", isto é, na primeira curva (a) temos representado o perfil de Zn dos substratos após a primeira difusão e na segunda curva (b) o perfil de difusão de Zn após o aquecimento térmico sem a fonte de Zn.

Pelo resultado obtido através do perfil de difusão após o aquecimento térmico, podemos observar porque a corrente limiar do laser tipo T.J.S no nosso caso não foi bastante afetado. Pelo gráfico da curva (b) podemos observar que a junção propriamente dita delocou de posição mas a concentração de portadores não foi suficientemente alterada.

Utilizando o índice de refração da fig.5.2.1.1, nós temos representado na figura 5.2.1.5 a variação do índice de refração em função da distância em microns para várias concentrações de portadores. A concentração de portadores na junção p(+)-p foi assumida como sendo $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Quando o laser se encontra em operação, os portadores injetados irá fazer com que o índice de refração diminua. Assumindo que o pico máximo de portadores injetados seja $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, nós temos representado o índice de refração afetado no lado p. É fácil ver através desta figura que para $n < 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ o guia será anticonfinante e tenderá empurrar o modo (lasing mode) para o lado da região tipo n onde o perfil é mantido através do mecanismo diferencial de ganho-perda (gain guided mechanism).

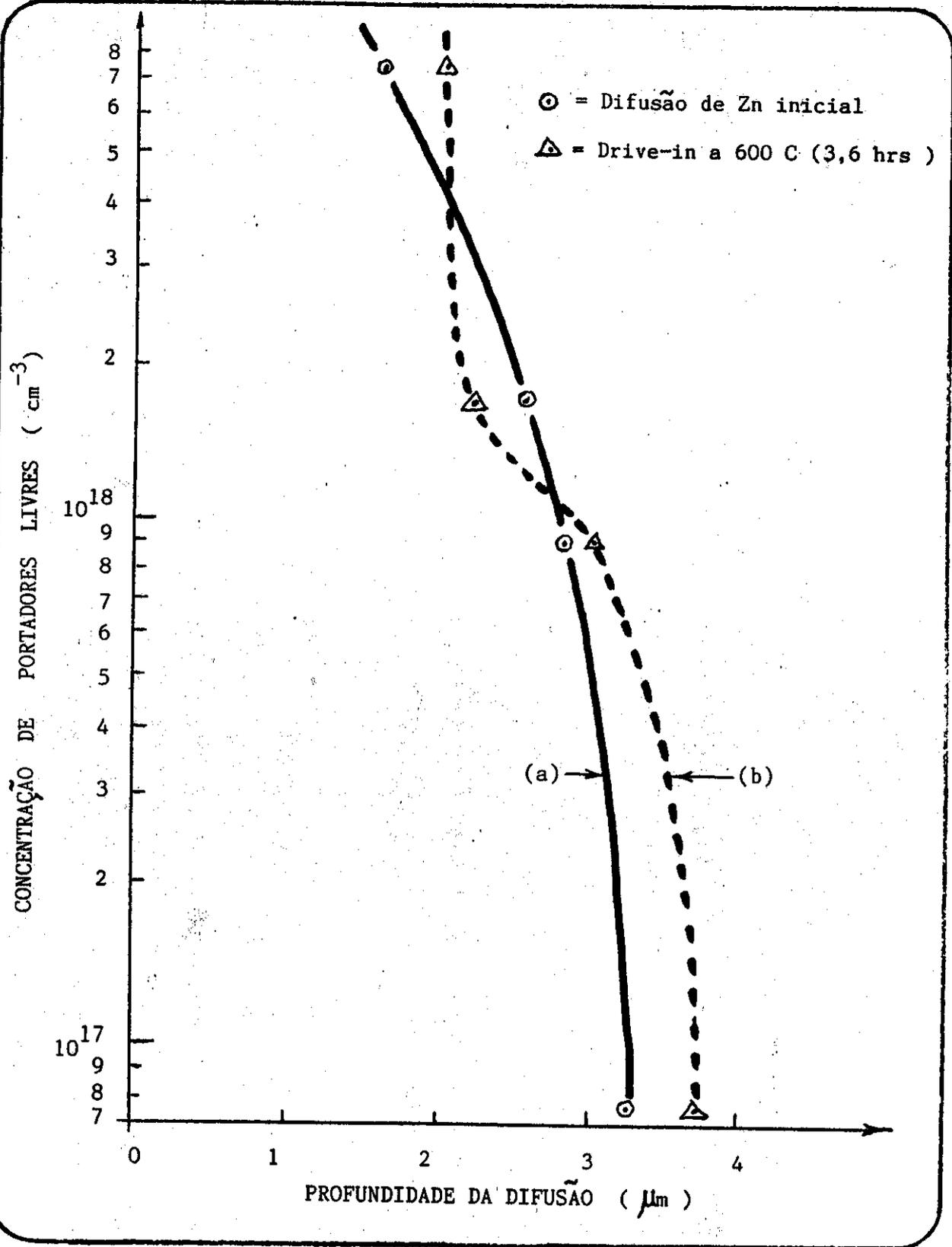


Fig.5.2.1.4 (a)- Perfil de difusão de Zn antes do aquecimento térmico (drive-in diffusion).
 (b)- Perfil de difusão de Zn após o drive-in.

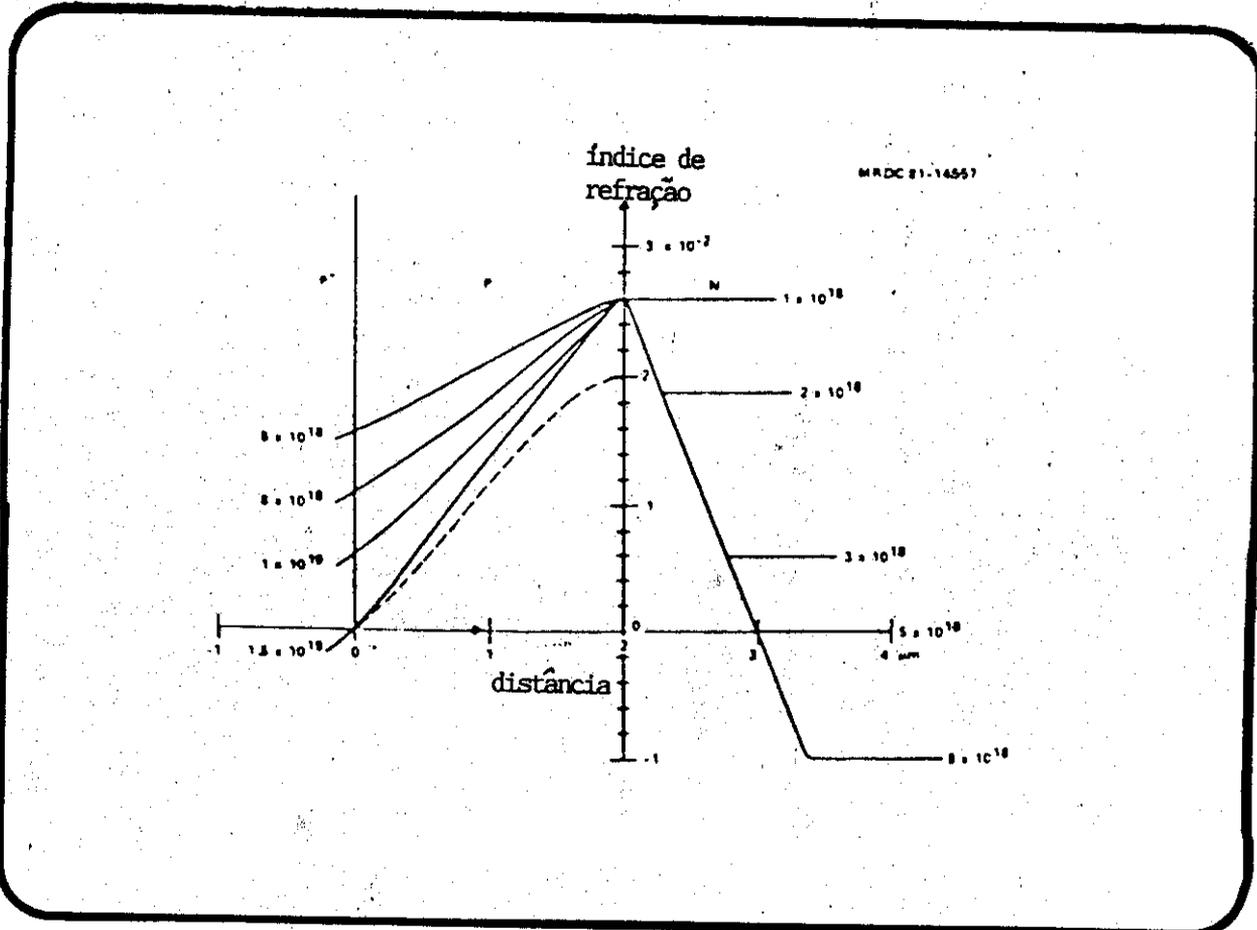


Fig.5.2.1.5 - Perfil do índice de refração na região ativa para diferentes níveis de dopagem tipo n e p. A curva tracejada representa o perfil do índice de refração quando portadores são injetados.

Apesar de todas estas considerações teóricas e experimentais serem provenientes de um dispositivo de GaAs, nós efetuamos a medida da posição física do feixe de luz emitido de

um laser T.J.S. por nós fabricado de InGaAsP/InP e confirmamos que não somente o modo tende a pender para o lado da região n do dispositivo bem como o pico da emissão estimulada (pico do farfield) não permanece perpendicular ao eixo de emissão de radiação mas sim em um pequeno ângulo. A montagem experimental para determinação do farfield é bastante simples e pode ser vista através da figura 5.2.1.6. Para esta medida, basta deslocarmos o detetor ao longo do eixo azimutal (perpendicular ao espelho do laser). Para termos certeza da posição correta deste eixo, utilizamos um laser de HeNe incidente a um dos espelhos do laser e após a rotação do laser de semiconductor tipo T.J.S. o qual estava montado sobre um goniômetro, fizemos com que o feixe incidente do laser de HeNe coincidisse com o feixe refletido. O detetor de Ge foi montado na mesma posição do feixe do HeNe. Um slit de 50 microns foi montado sobre a face do detetor de Ge e este sobre um posicionador (micrômetro).

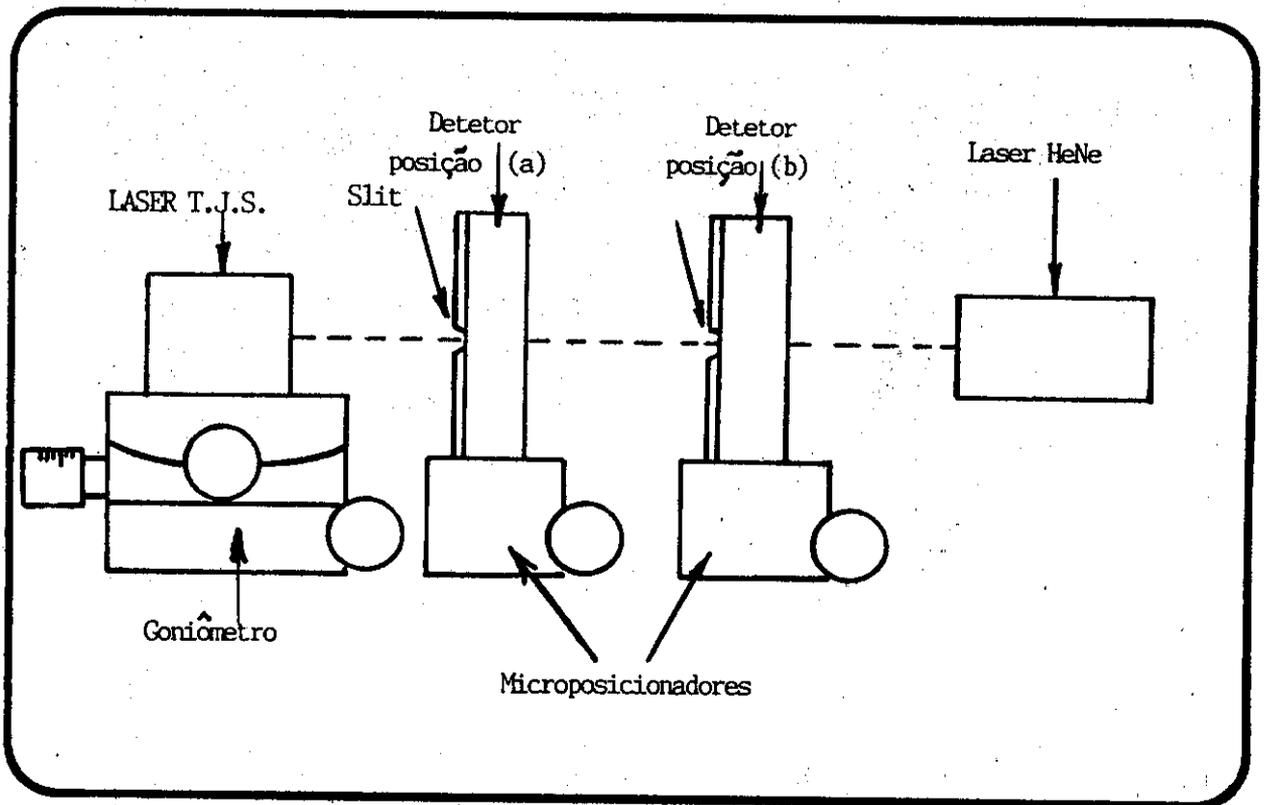


Fig. 5.2.1.6 -Montagem experimental para determinação do farfield de um laser tipo T.J.S. em função da distância entre o detetor e o espelho do dispositivo.

Através da figura 5.2.1.7 podemos observar que realmente o pico do farfield no caso de um laser tipo T.J.S. se desloca de 0,3 centímetros para o lado da região "n" do dispositivo. A distância entre as posições (a) e (b) do detetor foi de 1.8 cm.

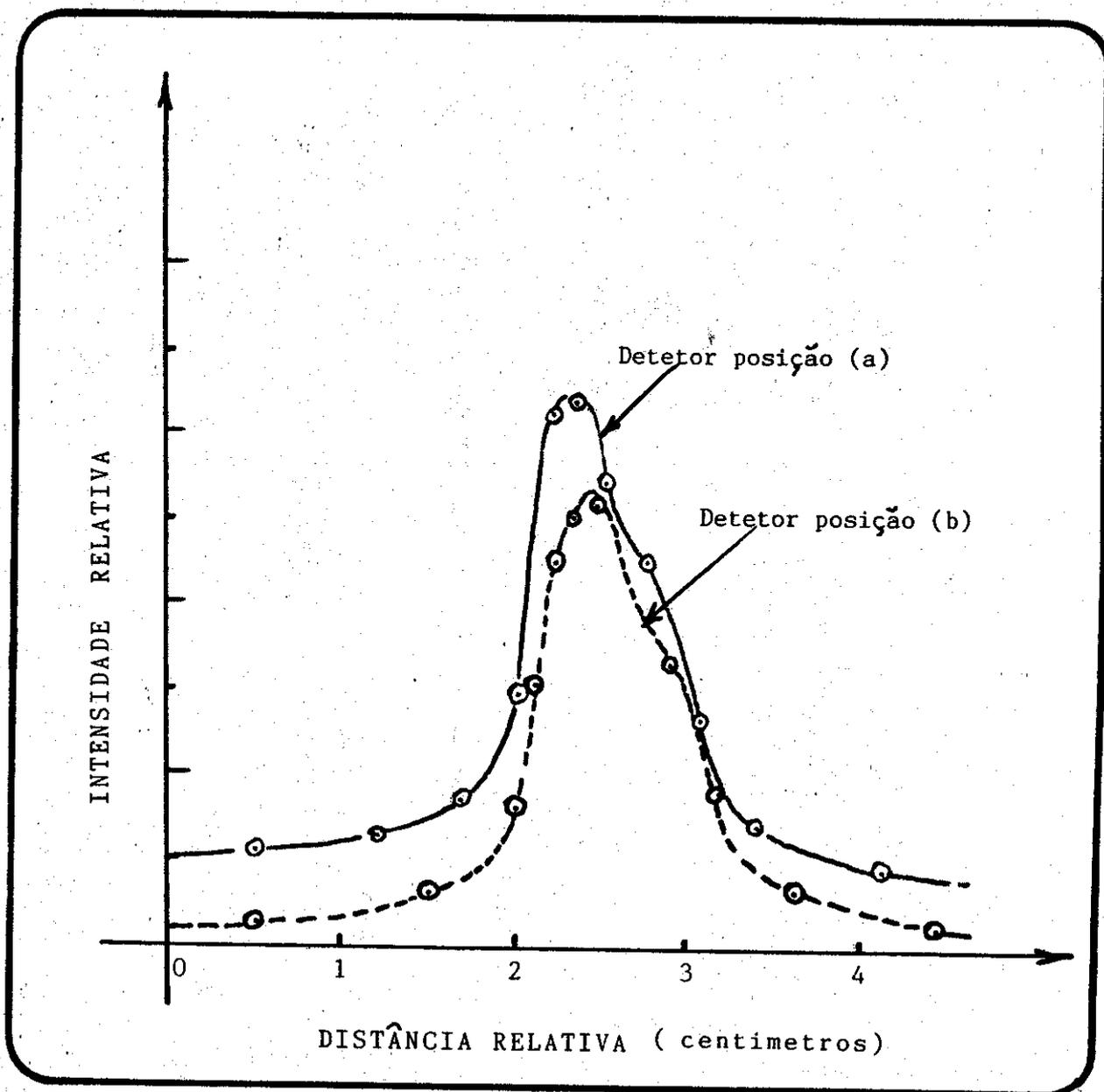


Fig. 5.2.1.7 - Farfield do laser tipo T.J.S. para diferentes posições do detetor ao longo do eixo azimutal.

5.2.2- Espectro ótico e near field

Outra característica importante do laser tipo T.J.S. é a distribuição da radiação de luz emitida em função do comprimento de onda (spectrum de radiação). Na ocasião, conseguimos operar o dispositivo no modo T.J.S. apenas a baixíssimas temperaturas, isto é, em torno de 100 K. A nossa estrutura na ocasião esta representada esquematicamente através da figura 5.2.2.1. Esta estrutura foi utilizada devido as máscaras que possuímos na ocasião para o processamento fotolitográfico. Todas as etapas de fabricação deste dispositivo foi publicado (42) em 1979. Na realidade esta estrutura nos fornece dois lasers tipo T.J.S. em um único dispositivo e esta é uma das razões pela qual a intensidade da corrente limiar do dispositivo é alta. Na figura 5.2.2.2 temos representado a near field do dispositivo a 100 K obtido através de uma câmara de vídeo com detetor de silício. A distribuição espectral da figura 5.2.2.3 é para cada um dos filamentos. A diferença na frequência pode ser devido ao fato de que ambos os filamentos não possuem a mesma corrente limiar ou até mesmo possuem efeitos de pressão diferentes devido a borda do óxido de silício.

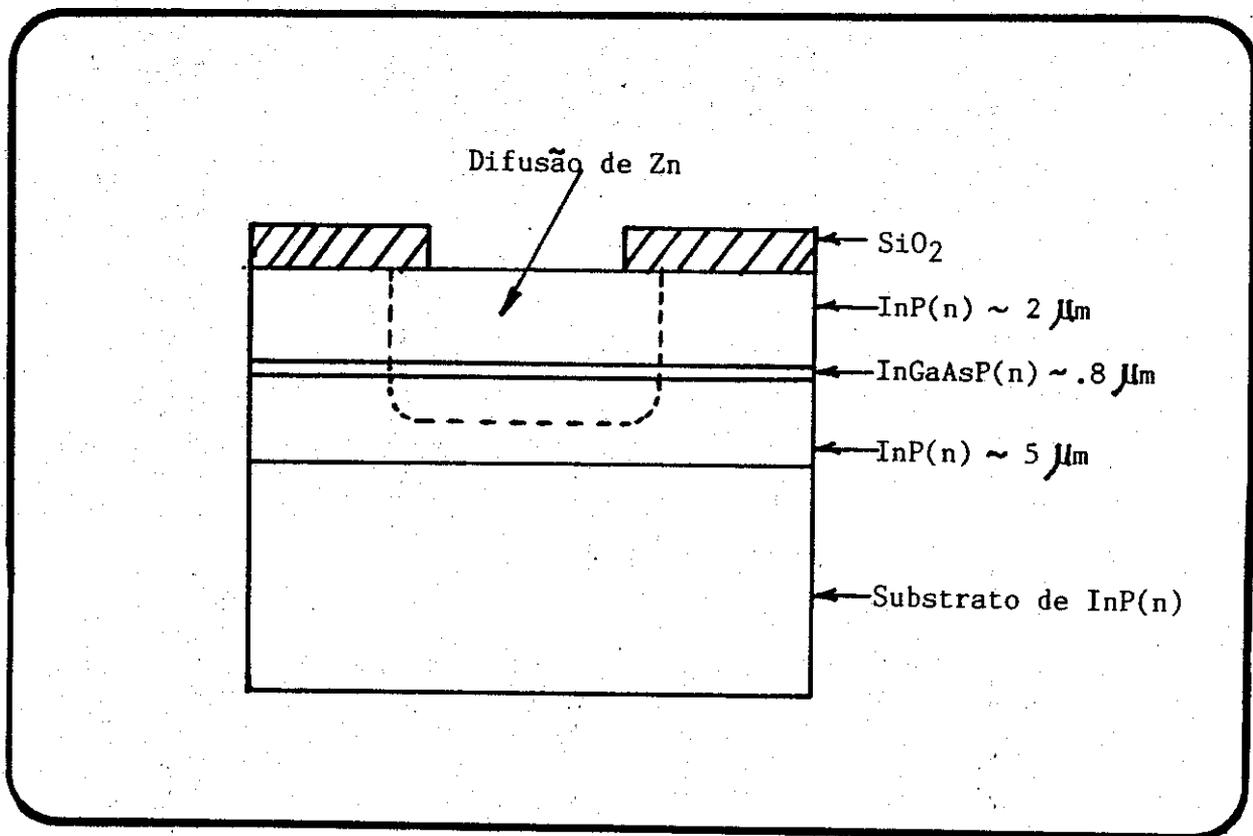


Fig. 5.2.2.1 - Representação gráfica da estrutura de um laser tipo T.J.S. por nós fabricado.

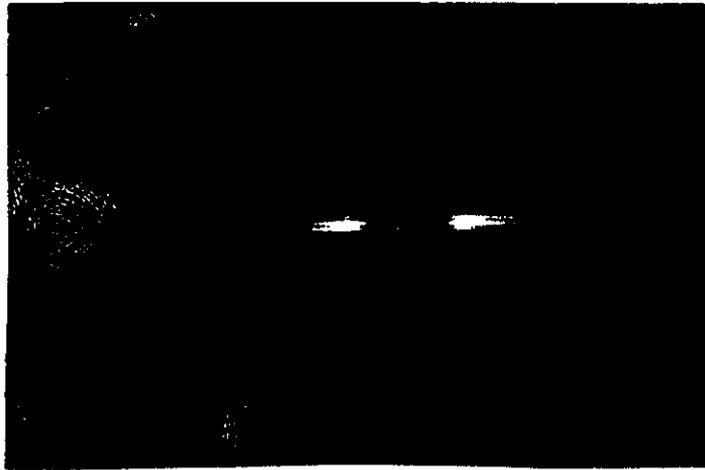


Fig. 5.2.2.2 - Near field do laser tipo T.J.S. a 100 K

A medida que a aumentamos a temperatura do laser tipo T.J.S. , maior a corrente de injeção se torna para podermos atingir o threshold. Este no nosso caso foi um problema pois não foi possível obter o dispositivo emitindo no modo T.J.S. acima de 130 K . A medida que a corrente de injeção aumentava , observamos um terceiro filamento entre os dois filamentos tipo TJS o qual fotografamos e o qual pode ser visto através da figura 5.2.2.4 . Os eletrons injetados pela corrente de fuga na junção p-n na camada de InP(n), os quais chegam a região ativa antes de recombinar, criam inversão de população entre os dois filamentos tipo TJS e permitem o aparecimento deste terceiro filamento, prejudicando a operação no modo TJS.

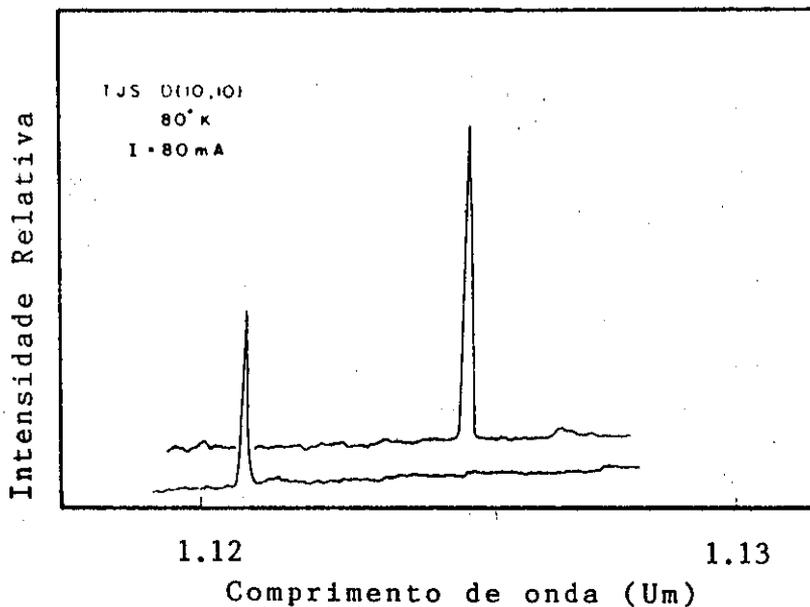


Fig.5.2.2.3- Espectro de radiação do laser tipo T.J.S. a 176 K

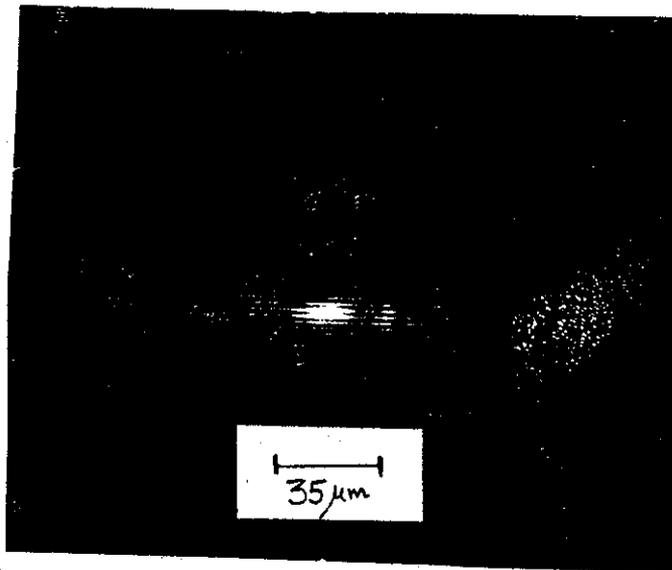


Fig. 5.2.2.4 - Near field do laser tipo T.J.S a 176 K

5.3 Características eletro-ópticas do lasers D.D.S.

Esta estrutura torna-se mais difícil de ser fabricada devido o fato de requerer a frente de difusão, ou melhor, a junção p-n localizar-se na região ativa do dispositivo. Como a região ativa do dispositivo é da ordem de 0.1 - 0.2 microns de espessura, então temos que ter precisão da ordem de 0.1 microns ou melhor no posicionamento da junção p-n obtida através de difusão de zinco. Este é um dos motivos pelo qual diremos logo de início que esta estrutura não seria qualificada como uma possível estrutura para fabricação em escala industrial a ser utilizada em comunicações óticas. No nosso caso a taxa de aproveitamento foi baixíssima, isto é, da ordem de 25 %. De cada quatro cristais prontos para difusão, apenas um deles obtinhamos a frente de difusão bem na região ativa. Quando a frente de difusão, isto é, a junção p-n não se encontra bem na região ativa, logo a corrente limiar deste dispositivo aumenta tremendamente tornando-o impossível de ser utilizado (Ith da ordem de 600 mA). Outro cuidado importante que deve ser tomado em conta na fabricação deste tipo de dispositivo é a largura da faixa de injeção de corrente (stripe width) pois acima de 3 microns de largura teremos basicamente dois problemas: o primeiro é que o dispositivo não ira permanecer em operação no regime do modo fundamental, isto é, o modo de ordem zero. Este problema consequentemente gera uma não linearidade na intensidade de radiação da luz emitida em função da corrente de injeção quando o dispositivo passa a operar do modo de ordem zero para o modo de ordem hum ou superior. O segundo problema é devido ao fato de que

o guiamento paralelo a junção não ser muito forte e portanto ha difusão de portadores fazendo com que a região efetiva de emissão seja bem maior do que a largura de faixa (stripe) propriamente dita. Este problema torna-se bastante sério quando for necessário acoplar a radiação emitida pelo dispositivo a uma fibra tipo monomodo cujo núcleo de propagação é da ordem de 9 microns de diâmetro.

5.3.1 - Curva característica.

Devido as máscaras utilizados durante os processos de fotolitografia, a largura do stripe de quase todos os nossos dispositivos (tanto os tipo T.J.S. bem como os tipo D.D.S) são bem largos, isto é, da ordem de 10 a 30 microns de largura. Obviamente, a corrente limiar deste dispositivo será bem alta e portanto a emissão de radiação não será no modo fundamental transversal de ordem zero dificultando bastante o acoplamento, caso necessário, a uma fibra do tipo singlemode.

Na figura 5.3.1.1 temos representado graficamente uma curva característica deste dispositivo, isto é, a intensidade de radiação em função da corrente de injeção para várias temperaturas.

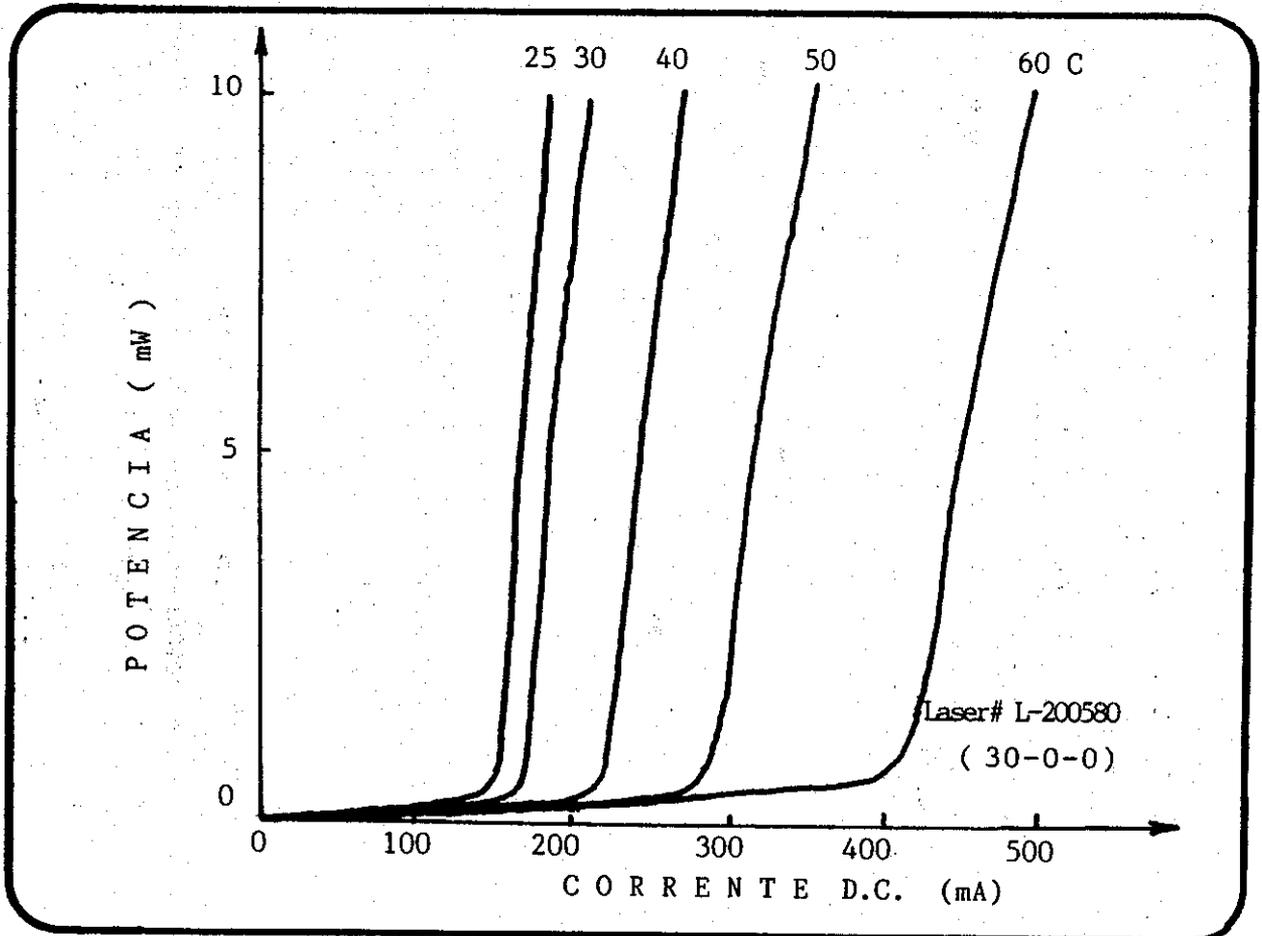


Fig. 5.3.1.1 - Intensidade de radiação em função da corrente de injeção para um laser tipo D.D.S. a várias temperaturas.

5.3.2 - Espectro ótico

Devido este tipo de dispositivo ser dominado pelo guiamento através do ganho do dispositivo, o seu espectro tem tendência a ser multimodo como pode ser visto pela representação gráfica da figura 5.3.2.1.

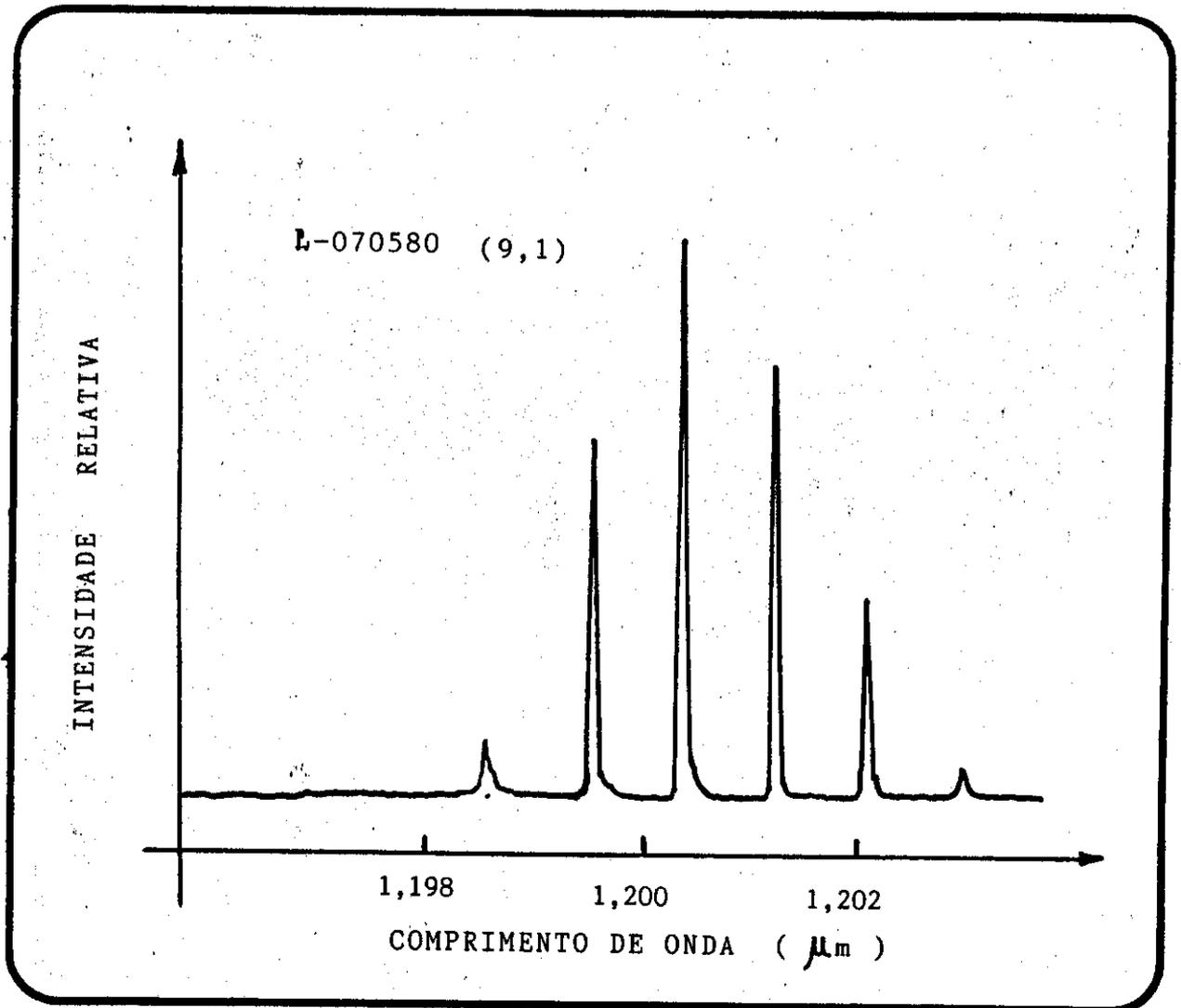


Fig. 5.3.2.1 - Representação gráfica do espectro de radiação de um laser tipo D.D.S.

5.3.3 - Variação da corrente limiar com a temperatura

Esta estrutura tipo D.D.S. possui corrente limiar menor do que os lasers tipo T.J.S. e uma das razões possíveis é que a junção p-n no InP é fisicamente bem menor, reduzindo portanto a corrente de fuga. No caso de lasers de dupla heteroestrutura de InP/InGaAsP, a corrente limiar é bem mais sensível à variação da temperatura do que lasers de dupla heteroestrutura de GaAs/AlGaAs. Utilizando o suporte representado esquematicamente através da figura 4.4.1 para montagem do laser e colocando-o sobre um dedo frio a 77 K com capacidade de aquecê-lo até a temperatura ambiente, nós efetuamos a medida da radiação emitida pelo dispositivo em função da corrente de injeção para temperaturas desde 80K até 310 K. Um resultado típico para um dispositivo tipo D.D.S pode ser visto através da figura 5.2.3.1. Neste gráfico, temos duas linhas retas as quais interceptam no ponto onde a temperatura é em torno de 210 K. Resultado bem similar foi obtido por Y. Horikoshi (44) et. al. em 1978 utilizando lasers de dupla heteroestrutura de InP/InGaAsP tipo planar com largura de stripe de 10 a 15 microns. Eles observaram a mesma quebra na curva mas somente a 280 K mas o valor de T_0 para ambas as retas possuem valores quase análogos aos encontrados por nós utilizando lasers tipo D.D.S. Nós encontramos valores de T_0 de 100K e 63 K para temperaturas abaixo de 210K e acima de 210 K respectivamente. Eles encontraram valores de T_0 de 108K e 60 K para temperaturas abaixo de 280K e acima de 280 K respectivamente.

Nós observamos também que a eficiência quântica externa da radiação emitida pelo dispositivo varia consideravelmente na região em torno da temperatura onde o valor de T_0 do dispositivo passa de 100K para 63K. Este fenômeno foi observado em mais de 7 dispositivos nos quais efetuamos as mesmas medidas. Este resultado encontra-se representado junto com a figura 5.2.3.2 onde utilizamos uma escala linear para representação da eficiência quântica externa do dispositivo para temperaturas desde 80K até 310K. É interessante observar que a variação da eficiência quântica externa também possui uma quebra na curva exatamente onde ocorre a quebra na curva da variação da corrente limiar com a temperatura. Estes resultados sugerem que existe uma correlação entre ambos a qual discutiremos logo em seguida.

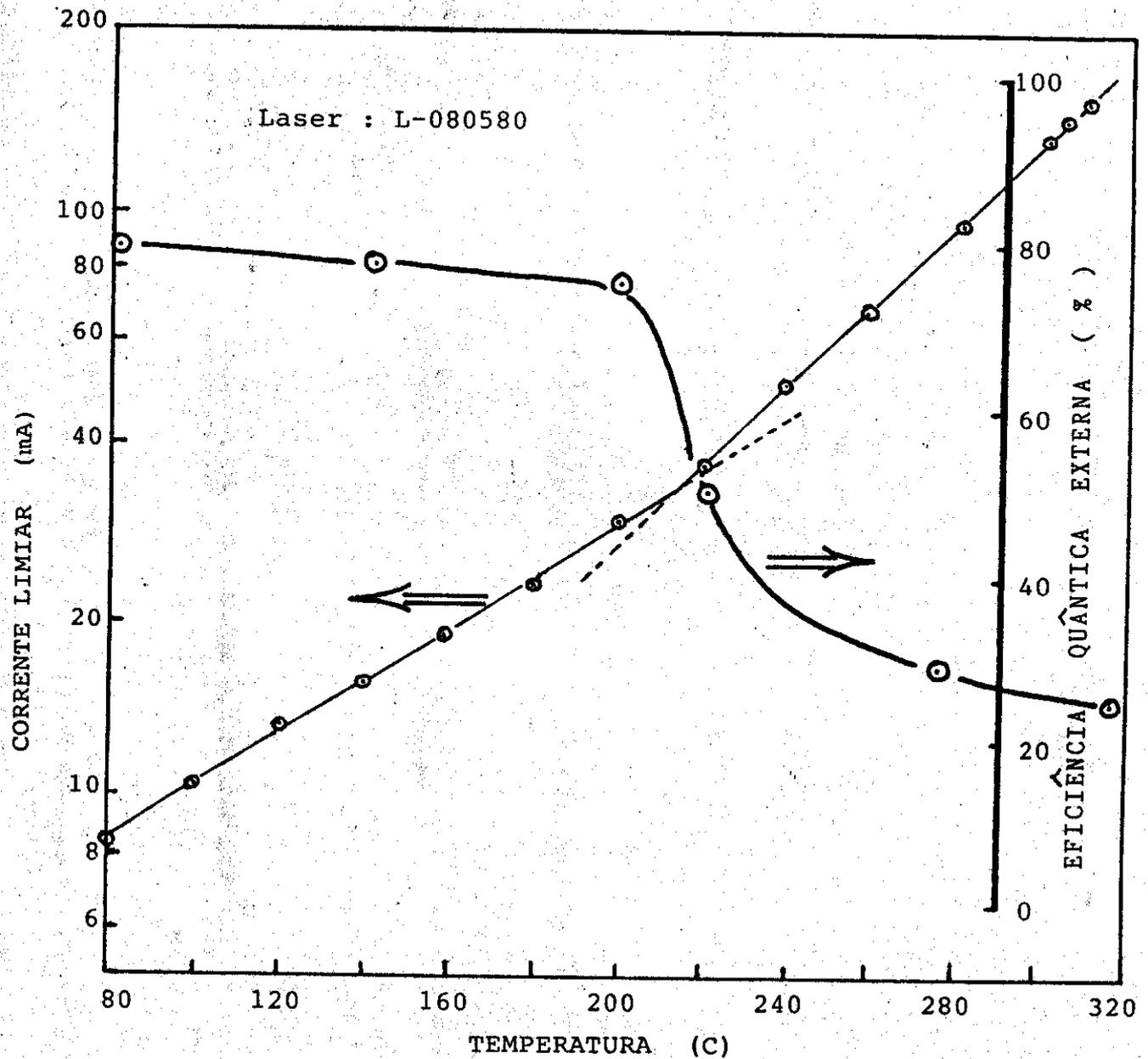


Fig.5.2.3.1- Variação da corrente limiar e variação da eficiência quântica externa de um laser tipo D.D.S. em função da temperatura.

A eficiência quântica externa (N_{ext}) é relacionada com a eficiência quântica interna (N_{int}) por:

$$N_{ext} = N_{int} \frac{(1/L) \ln(1/R)}{\alpha_{int} + (1/L) \ln(1/R)} \quad [1]$$

onde :

$(1/L) \ln(1/R)$ = perda dos espelhos (saída útil do laser)

α_{int} = perdas internas do laser (absorção dos portadores livres, espalhamento, etc...)

A densidade da corrente limiar (I_{th}) é relacionada com estas perdas por:

$$J_{th} = (1/\tau) [\alpha_{int} + (1/L) \ln(1/R)] \quad [2]$$

onde:

τ \equiv tempo de vida médio de recombinação de portadores injetados na região ativa até atingir o limiar. Este tempo é composto das partes radiativa e não radiativa.

A queda brusca de " N_{ext} " a partir de certa temperatura pode ser atribuída, na equação [1], a um aumento de " α_{int} " ; a eficiência quântica diferencial " N_{int} ", sendo regida por emissão estimulada, dificilmente sai de um valor perto de 100%.

Este aumento de " α_{int} " então seria responsável , através da relação na equação [2], pela mudança no comportamento do " I_{th} " com a temperatura. Poderia argumentar que uma mudança (diminuição) no comportamento do " τ " com a temperatura, também resultaria no comportamento observado do " I_{th} " com a temperatura. Acontece que nos medimos o " τ " no limiar (usando o método de "tdelay" em função de "I") em todos os lasers estudados e não detectamos nenhuma variação significativa no comportamento dele em função da temperatura "T" (fig. 5.2.3.1). Um estudo similar feito mais tarde pelo grupo de Suematsu, confirmou este comportamento de " N_{ext} ", e eles atribuíram este aumento de " α_{int} " a uma absorção intra-banda (valença) na região ativa, entre a banda "split-off" e a banda do buraco pesado.

Na realidade, normalmente em lasers de InGaAsP emitindo em 1,3 microns, são observados ambos os fenomenos - um aumento em " α_{int} " e uma diminuição no " τ " - com aumento da temperatura de operação. Esta diminuição do " τ " é causada pelo aumento da recombinação Auger (nao-radiativa) que é uma função forte da densidade de portadores livres " n " ($\sim n^3$). O aumento normal de " n " (por causa da maior dispersão Maxwelliana com temperatura) necessário para atingir ganho óptico limiar, resulta em diminuição do " τ " através do efeito Auger. Especulamos que como no caso do laser D.D.S. a região ativa é dopada fortemente "p" - da ordem de 3×10^{18} - o efeito Auger já estaria presente em toda a gama de temperatura estudada. Horikoshi et. al. (44), que estudaram lasers com dopagem normal (da ordem de 10^{17}), observaram a diminuição de " τ ".

5.4 - Características eletro-ópticas dos lasers C.N.S.

Este dispositivo, cuja estrutura encontra-se representada graficamente através da figura 1.4.3 (b) tornou-se a melhor estrutura fabricada para aplicações em sistemas de comunicações ópticas. Ela é de simples fabricação porque requer apenas um único crescimento epitaxial a partir da fase líquida enquanto que outras estruturas do tipo D.C.P.B.H (double channel planar buried heterostructure) exigem mais do que um único crescimento vindo portanto diminuir o rendimento (yield factor) na obtenção de um bom cristal para processamento. Os portadores injetados na região ativa deste dispositivo são confinados através da variação real do índice de refração como no caso das estruturas tipo buried. Logo de início portanto temos a vantagem do dispositivo operar no modo transversal de ordem zero até potências da ordem de 20 mW em regime de corrente contínua. Isto ocorre quando a largura da região ativa a qual é crescida dentro do canal em forma de "V" for da ordem de 1 a 2 microns (fig.5.4.1).

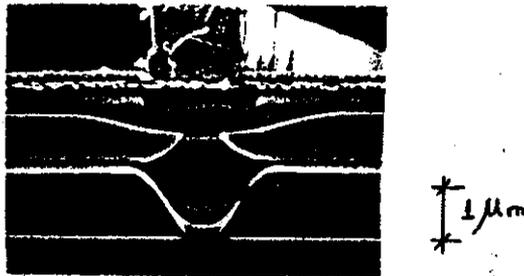


Fig. 5.4.1- Camadas de um laser tipo CNS após ataque químico (amplificação = 10000X, SEM).

5.4.1 - Curva característica e medida de "To".

As curvas L-I do dispositivo obtido com esta estrutura são bastante linear como pode ser visto na figura 5.4.1.1 e através desta mesma figura podemos observar a dependência da radiação de luz emitida em função da temperatura. Como esta variação pode ser representada em primeira aproximação pela equação:

$$I(T) = I_0 \cdot \exp(T/T_0)$$

podemos calcular o valor de T_0 para este tipo de dispositivo. Do gráfico da figura 5.4.1.1 obtivemos os valores da corrente limiar do laser para cada temperatura. Ao graficarmos o logaritmo na base "e" da corrente limiar do laser em função da temperatura, é fácil obter através do coeficiente angular desta reta o valor de T_0 . Na figura 5.4.1.2 temos representado graficamente esta variação da corrente limiar em função da temperatura e o valor típico de T_0 encontrado para esta estrutura é aproximadamente 80K. Com base neste valor podemos também acrescentar que este dispositivo possui um ótimo comportamento em função da temperatura. Hoje este é um importante pré-requisito em sistemas

de comunicação ótica pois para podermos fabricar um dispositivo com baixo custo e poder utilizá-lo no mercado em grandes quantidades, é necessário evitar de utilizar um dissipador térmico do tipo "peltier" encontrado comercialmente através da Melcor ou Marlow Industries nos Estados Unidos o qual custa entre \$10.00 a \$15.00 dólares dependendo da quantidade. Hoje a maioria dos fabricantes de comunicações óticas no mundo requerem um dispositivo em um recipiente hermeticamente fechado, (dual-in-line package - 14 pinos) de baixíssimo custo, isto é, da ordem de \$500.00 dólares ou abaixo e com correntes limiars abaixo de 50 mA. Todos estes pré-requisitos são possíveis utilizando esta estrutura tipo C.N.S. a qual requer uma difusão não de Zinco mas sim de Cádmio.

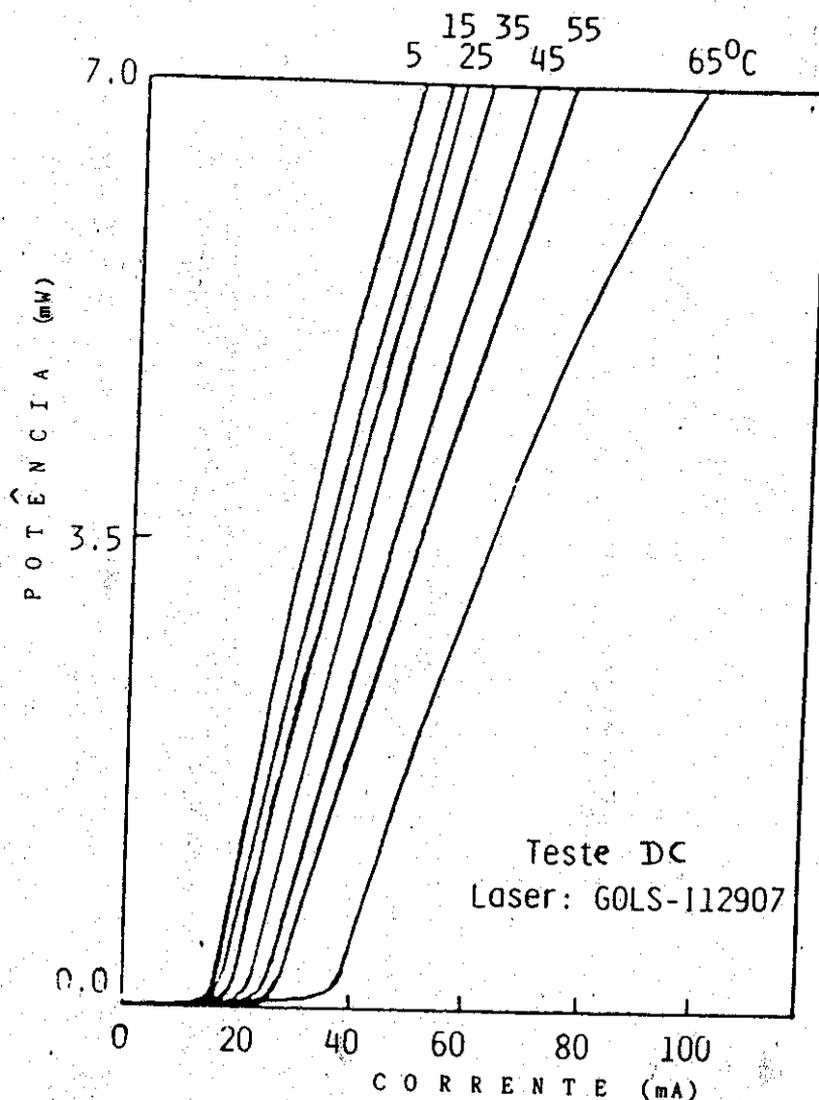


Fig 5.4.1.1 - Representação gráfica da intensidade de luz emitida por um dispositivo tipo C.N.S. em função da corrente de injeção para várias temperaturas.

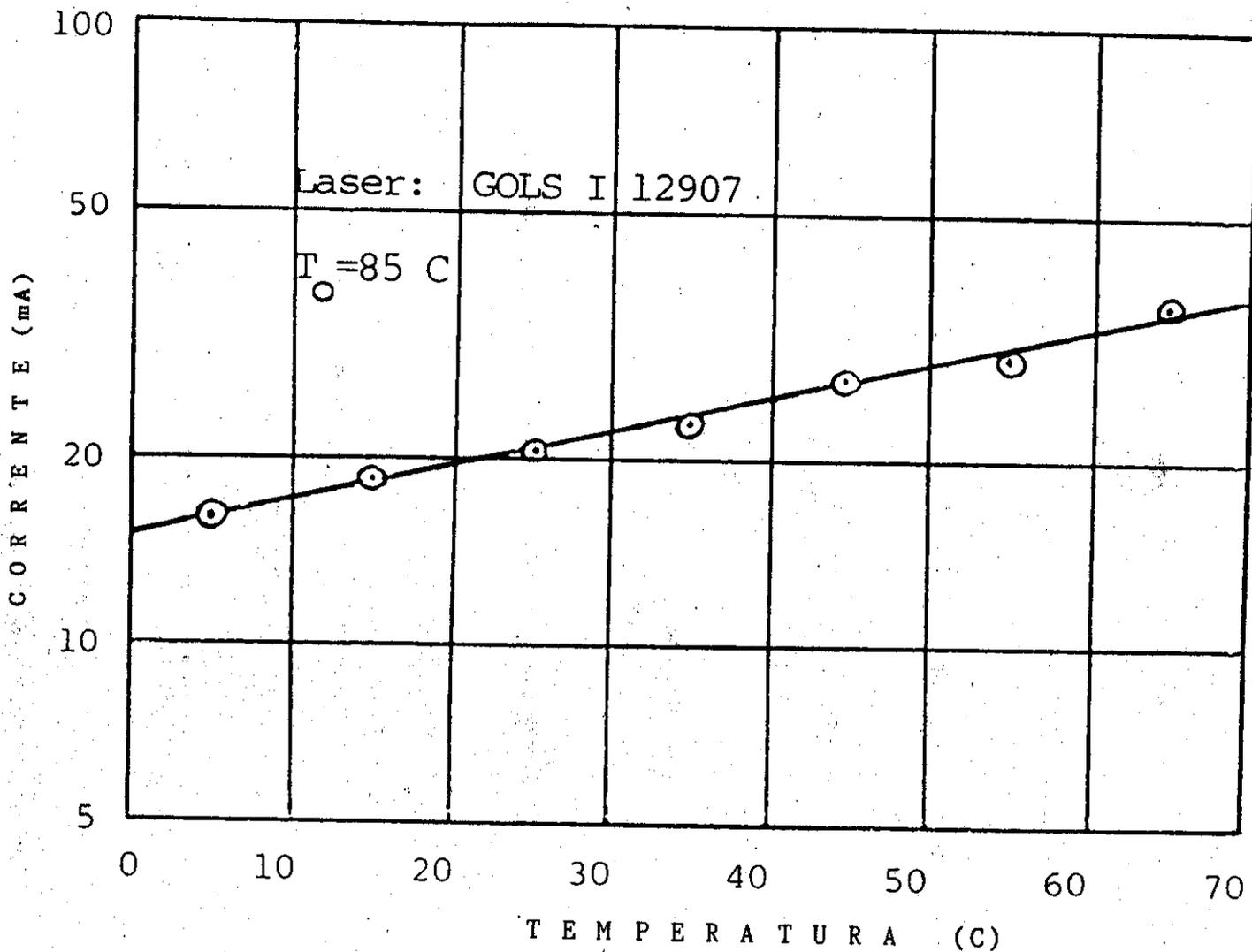


Fig. 5.4.1.2 - Variação da corrente limiar em função da temperatura para um laser tipo C.N.S.

5.4.2 - Espectro ótico.

Devido a luz gerada na região ativa deste dispositivo ser guiada principalmente pela variação da parte real do índice de refração, o espectro da radiação emitida tende a ser mais mono-modo. Este fato também torna-se mais um ponto positivo para este dispositivo quando utilizando fibras monomodo como meio de transmissão da radiação. Na figura 5.4.2.1 temos

representado gráficamente um espectro típico da radiação de um laser tipo C.N.S. para várias corrente de injeção com a finalidade de estudarmos o quanto que a frequência da radiação varia com a injeção de portadores. Observe neste caso que a variação é da ordem de 0,5 - 0,7 Ångstrons por mA.

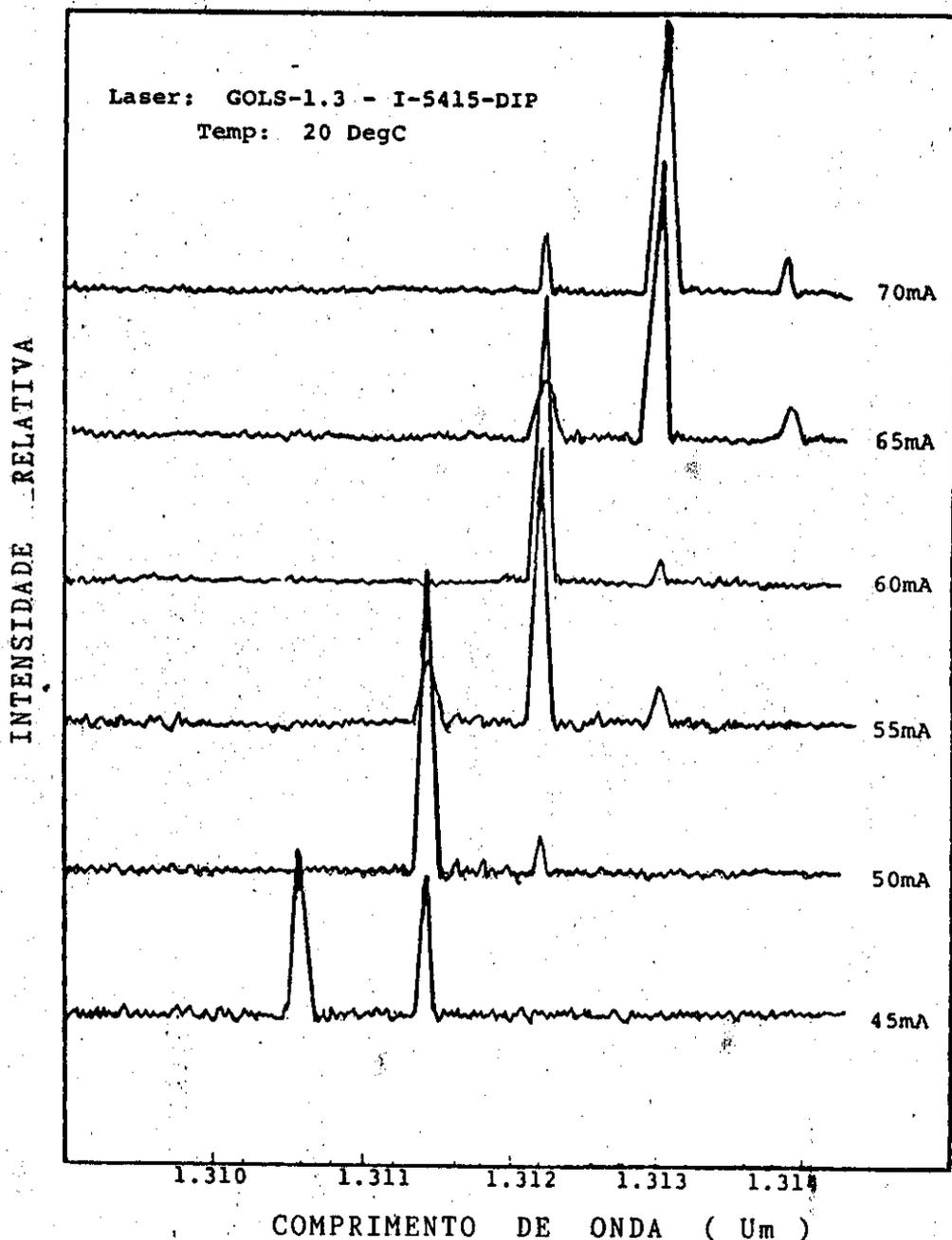


Fig. 5.4.2.1 - Variação do espectro de radiação de um laser tipo C.N.S. em função da corrente de injeção.

Hoje existem várias estruturas diferentes para controlar esta variação e mantê-la a mais estável possível a medida que aumentamos a corrente de injeção. Estas estruturas são mais conhecidas pelo nome de : distributed feedback lasers (DFB) . Neste caso, utilizam um ataque químico sobre uma das camadas mais próximas da região ativa do dispositivo formando uma rugosidade tipo senoidal ou até mesmo triangular mas com período constante e bem determinado e perpendicular a direção longitudinal de propagação da radiação. Novamente podemos dizer que estas estruturas possuem um yield na fabricação bem baixo vindo acrescentar o custo do dispositivo tornando-os não viáveis pelo menos até poderem aumentar o yield em sua fabricação.

O dispositivo tipo C.N.S foi pesquisado e estudado nos laboratórios da General Optronics nos Estados Unidos quando lá cheguei em 1984. Contudo, porém, a parte que diria ser a mais importante na ocasião foi descoberto pela primeira vez por nós nos laboratórios da Universidade Estadual de Campinas em 1979: foi observado que ao atacarmos o cristal de InP ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ com uma solução de 1 % de Bromo em Metanol, obtinhamos um canal perfeito em forma de "V". Na ocasião não tínhamos dados suficiente para publicação e logo no ano seguinte foi publicado um trabalho similar pelo laboratório da Telefunken em Ulm na Alemanha. Hoje, nem é mais utilizado o Bromo como solução pois este reage violentamente com os photoresists encontrados comercialmente. A solução típica utilizada consiste de uma mistura de:

H3PO4	-	1
HCl	-	5

a temperatura ambiente de aproximadamente 25 C. Na figura 4.2.3.1 já foi representada graficamente a variação da profundidade do ataque químico em função do tempo a temperatura de 25 C .

5.4.3 - Confiabilidade

Um dos pontos de maior interesse as companhias de sistemas de telecomunicacoes óticas hoje no mundo é a confiabilidade do laser de semicondutor quando em operação no campo em regime de corrente contínua e onde a temperatura oscila desde 40 graus abaixo de zero ate 65 graus acima de zero. Obviamente, esta preocupação é relevante principalmente nos casos onde o dispositivo se encontra em locais de difícil acesso. No

nosso trabalho, gastamos mais de um ano pesquisando apenas a confiabilidade dos lasers tipo C.N.S. devido este ser o laser mais promissor a ser utilizado em sistemas de comunicação ótica como já foi discutido anteriormente.

Existem hoje várias maneiras de se obter estatisticamente o tempo de vida médio de um lote de lasers proveniente de um crescimento epitaxial a partir da fase líquida. Yamamoto (43) e outros foram um dos pioneiros no estudo do tempo de vida de lasers tipo planar de dupla heteroestrutura de InP/InGaAsP.

Hoje, no mundo do laser de semiconductor, é bem aceitável o tempo de vida médio (mais conhecido pelo nome de: mean time between failure - MTBF) calculado através do método "acelerado" o qual descreveremos em maior detalhes logo em seguida. Este método baseia-se no fato experimental de que a vida do laser (tempo de operação) decresce em função da temperatura seguindo uma função exponencial do tipo: $\exp[E_a/kT]$ onde E_a é mais conhecido através do nome de "Energia de Ativação". Com base nisto, é que podemos portanto calcular experimentalmente a energia de ativação de um lote de lasers a várias temperaturas diferentes e conseqüentemente extrapolar o tempo de vida médio (MTBF) do dispositivo a 25 C.

No nosso caso, nós iniciamos este estudo utilizando 96 lasers tipo C.N.S. de InP/InGaAsP e para sermos bem conservadores, nós não efetuamos nenhum screening para retirada de lasers que poderiam morrer nas primeiras 100 a 200 horas (mortalidade infantil). O único pré-requisito no nosso caso foi que os lasers selecionados obviamente deveriam emitir mais do que 5mW de potência de cada um dos espelhos a 70C pois o nosso estudo foi feito utilizando um sistema onde a potência emitida pelo laser é mantida constante através da experiência. Este é outro fator importante pois neste caso, estamos sendo bem mais rigorosos do que experiências onde a corrente do dispositivo é mantida constante através do teste.

O primeiro resultado obtido proveniente desta experiência encontra-se nas tabelas 2, 3 e 4 para temperaturas de 30, 50 e 65 C respectivamente onde temos registrado a corrente de cada um dos 96 lasers em intervalos de tempo de 1000 horas até um total de 13000 horas. É importante mencionar neste ponto, que esta experiência demorou um ano e meio para obter estes resultados. Este é um dos motivos que utilizamos o método acelerado pois, caso contrário, gastaríamos mais de 10 anos para obter a energia de ativação deste mesmo lote.

T A B E L A # 2 - TESTE DE VIDA A 30C

CONFIA BILIDADE DOS LASERS TIPO C.N.S.

Temperatura : 30 C
Potência constante : 5 mW

Início do teste : 13/09/85
Fim do teste : 23/03/87

LASER #	HORAS													
	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000	11000	12000	13000
1	63	77	77	75	74	73	72	71	72	71	71	69	69	68
2	63	81	77	74	72	68	68	67	68	68	66	73	80	81
3	58	71	72	68	66	64	64	62	62	62	62	61	62	61
4	51	61	60	58	56	56	56	55	55	55	55	54	55	54
5	59	75	74	70	65	63	63	62	62	62	62	61	61	60
6	71	105	95	86	79	77	76	74	75	74	75	73	73	72
7	51	59	59	56	55	53	53	52	53	52	52	51	51	50
8	56	60	59	58	58	58	58	58	58	58	57	57	58	57
9	92	79	72	71	68	67	67	66	65	65	65	64	63	63
10	80	72	64	63	59	57	57	56	55	55	54	53	53	52
11	56	54	51	50	47	46	46	45	44	44	44	43	43	43
12	54	52	49	48	47	47	47	46	47	48	49	49	50	50
13	51	48	47	46	46	46	46	45	46	46	45	45	45	42
14	60	69	68	67	66	66	67	66	200	200	200	200	200	200
15	55	55	57	54	54	53	54	53	53	53	54	53	54	54
16	36	37	37	36	37	37	37	37	37	37	37	37	37	36
17	59	71	69	82	70	71	71	71	72	71	70	71	71	75
18	69	79	76	76	77	77	77	77	78	78	78	78	79	78
19	62	69	72	73	72	72	72	72	73	73	73	73	73	72
20	58	69	68	71	71	72	72	72	73	73	74	74	74	72
21	56	59	59	59	59	59	59	59	60	60	60	59	60	59
22	51	52	52	52	52	52	52	52	52	52	53	52	52	52
23	80	154	166	161	162	165	168	171	176	180	183	181	180	179
24	40	41	42	42	43	44	45	45	45	46	47	47	47	47
25	57	58	58	58	58	57	58	57	57	58	58	57	57	57
26	40	42	43	43	43	43	44	43	43	44	44	44	44	45
27	43	42	42	42	42	41	42	41	41	42	42	41	41	41
28	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
29	53	55	56	51	50	50	51	50	51	51	50	50	49	50
30	54	92	111	114	116	118	119	119	119	120	119	119	118	118
31	72	157	193	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
32	85	180	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200

T A B E L A # 3 - TESTE DE VIDA A 50 C

CONFIA BILIDADE DOS LASERS TIPO C.N.S.

Temperatura : 50 C

Potencia constante : 5 mW

Inicio do teste : 13/09/85
Fimal do teste : 23/03/87

LASER #	HORAS													
	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000	11000	12000	13000
1	90	69	69	71	70	71	73	71	71	72	72	72	72	72
2	81	76	77	76	76	76	77	77	78	79	79	80	81	82
3	75	58	58	58	59	59	60	60	61	61	61	61	61	61
4	79	78	78	78	79	79	80	78	82	85	87	92	98	101
5	105	118	119	121	130	146	162	195	200	200	200	200	200	200
6	81	93	92	93	93	93	95	94	95	97	97	98	98	100
7	84	103	108	108	114	118	120	123	127	118	120	168	200	200
8	84	94	93	93	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
9	112	112	115	115	118	120	124	125	128	131	135	144	155	163
10	95	81	81	79	79	79	81	80	80	80	80	80	81	80
11	74	78	78	77	77	77	78	78	78	78	77	78	81	81
12	80	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
13	182	108	109	108	107	107	108	109	111	113	200	200	200	200
14	77	119	119	119	117	118	119	120	122	124	124	126	129	130
15	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
16	84	116	118	118	119	120	121	122	124	126	126	127	128	129
17	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
18	82	90	93	91	92	93	94	94	95	95	95	96	96	97
19	77	103	105	100	98	102	103	112	122	135	142	200	200	200
20	76	96	95	92	92	92	94	96	98	103	103	105	106	106
21	83	85	85	82	83	83	84	85	86	86	86	86	86	85
22	76	74	75	72	72	73	73	74	75	75	75	75	75	74
23	63	78	79	75	74	77	80	84	89	90	88	89	90	87
24	74	73	74	71	72	73	75	76	77	77	77	78	78	77
25	101	111	114	114	116	117	122	122	121	121	119	117	118	117
26	70	76	78	77	77	78	80	81	82	84	84	85	87	87
27	73	80	84	83	83	86	88	91	94	97	97	99	101	104
28	76	83	82	81	81	81	82	82	83	83	82	82	82	82
29	76	82	83	81	82	83	84	84	84	85	84	84	85	85
30	75	84	85	83	84	85	86	86	86	87	86	86	87	86
31	74	79	82	80	81	82	83	83	83	84	84	84	85	85
32	69	79	81	79	79	80	80	80	80	80	80	79	80	80

T A B E L A # 4 - TESTE DE VIDA A 65 C

CONFIAELIDADE DOS LASERS TIPO C.N.S.

Temperatura : 65 C

Potência constante : 5 mW

Início do teste : 08/11/85

Fim do teste : 23/03/87

LASER #	HORAS											
	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000	11000
IAS1	158	110	112	118	116	113	126	119	119	115	113	152
IAS2	105	97	96	103	112	106	122	104	101	97	98	197
IAS3	160	150	141	153	160	148	195	163	163	159	168	195
IAS4	94	97	99	109	115	114	129	120	120	117	122	194
IAS5	111	119	118	120	123	120	131	125	126	125	128	180
IAS6	74	92	95	101	104	100	110	101	101	99	101	139
IAS7	88	141	151	200	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS8	55	75	76	79	87	94	90	77	77	76	78	95
IAS9	78	110	104	103	100	98	97	93	91	84	84	92
IAS10	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS11	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS12	76	113	115	119	120	116	140	131	142	149	192	189
IAS13	69	82	89	93	98	104	145	200	200	200	200	200
IAS14	68	84	85	89	92	95	108	103	104	105	104	187
IAS15	116	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS16	108	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS17	95	89	88	87	88	93	97	100	100	100	103	111
IAS18	93	102	104	104	108	121	200	200	200	200	200	200
IAS19	89	102	106	107	109	114	119	126	130	134	141	157
IAS20	82	84	88	89	91	96	101	111	126	138	200	200
IAS21	121	111	130	150	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS22	93	85	86	86	87	87	88	88	88	88	89	94
IAS23	103	89	97	99	103	107	111	114	116	117	121	132
IAS24	197	147	160	170	176	200	200	200	200	200	200	200
IAS25	151	114	113	115	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS26	97	101	117	200	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS28	152	133	139	141	143	148	149	155	165	176	190	200
IAS29	166	140	133	135	141	153	161	182	191	192	192	189
IAS30	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS31	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
IAS32	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200

Uma vez que temos estes resultados, podemos obter graficamente a variação da corrente de cada laser em função do tempo (figs. 5.4.3.1 , 5.4.3.2 e 5.4.3.3) para diferentes temperaturas.

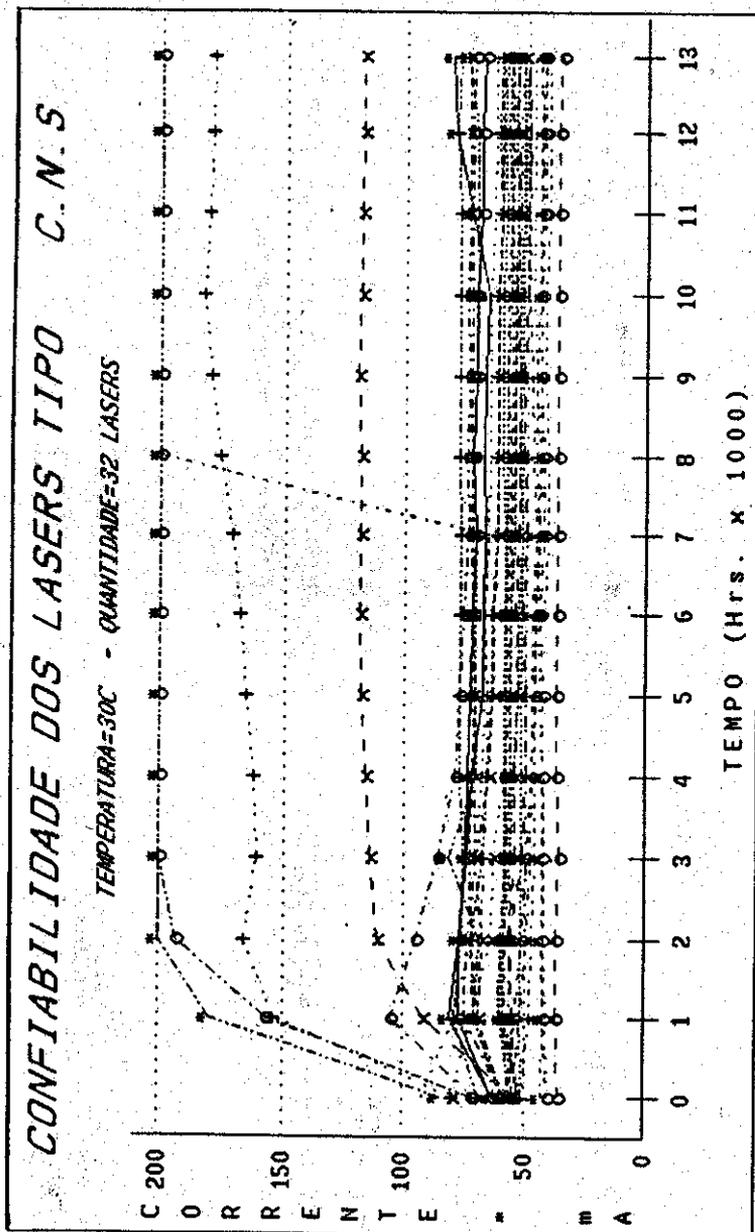


Fig. 5.4.3.1 - Representação gráfica do teste de vida dos lasers tipo C.N.S. a 30C.

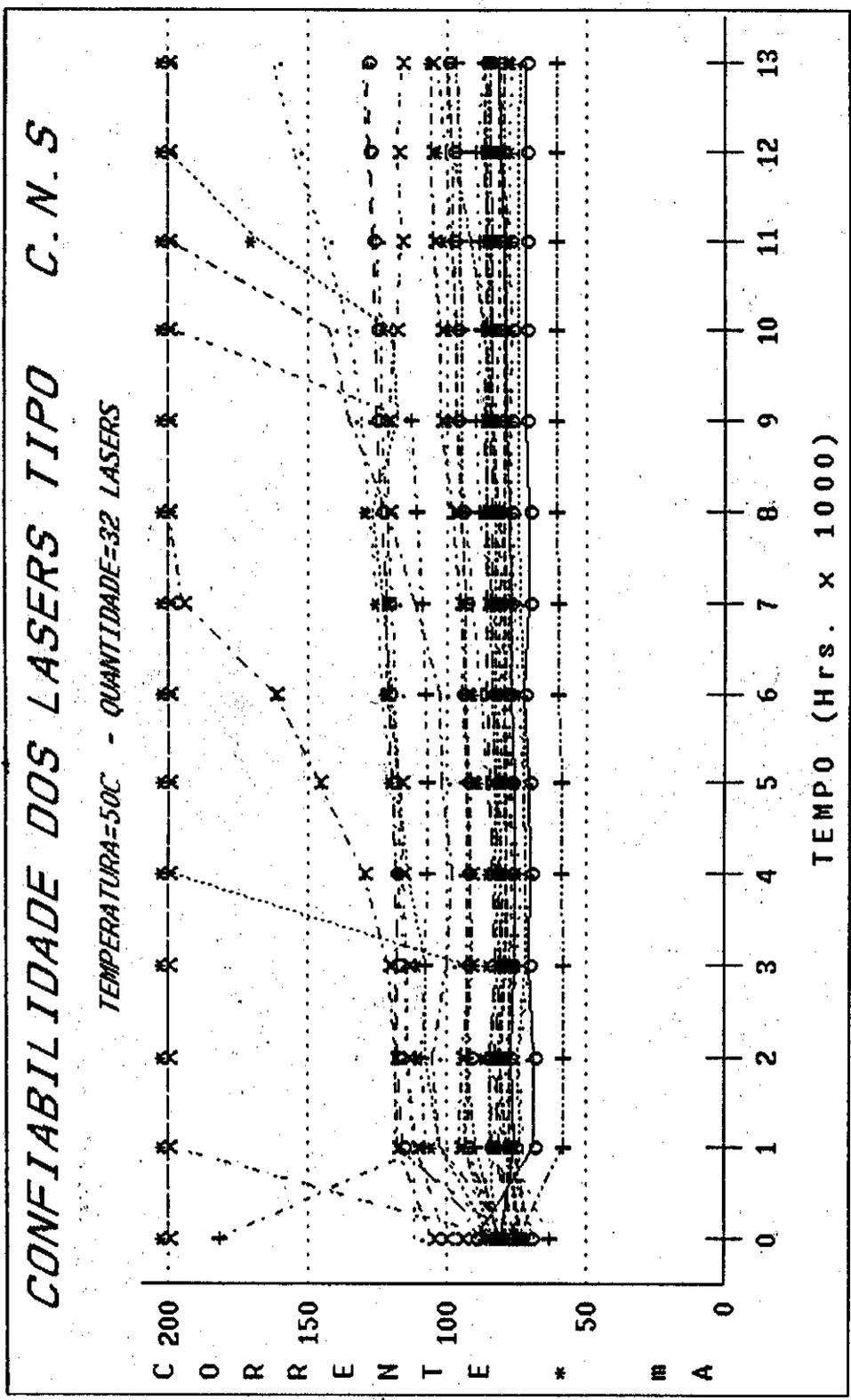


Fig. 5.4.3.2 - Representação gráfica do teste de vida dos lasers tipo C.N.S a 50C

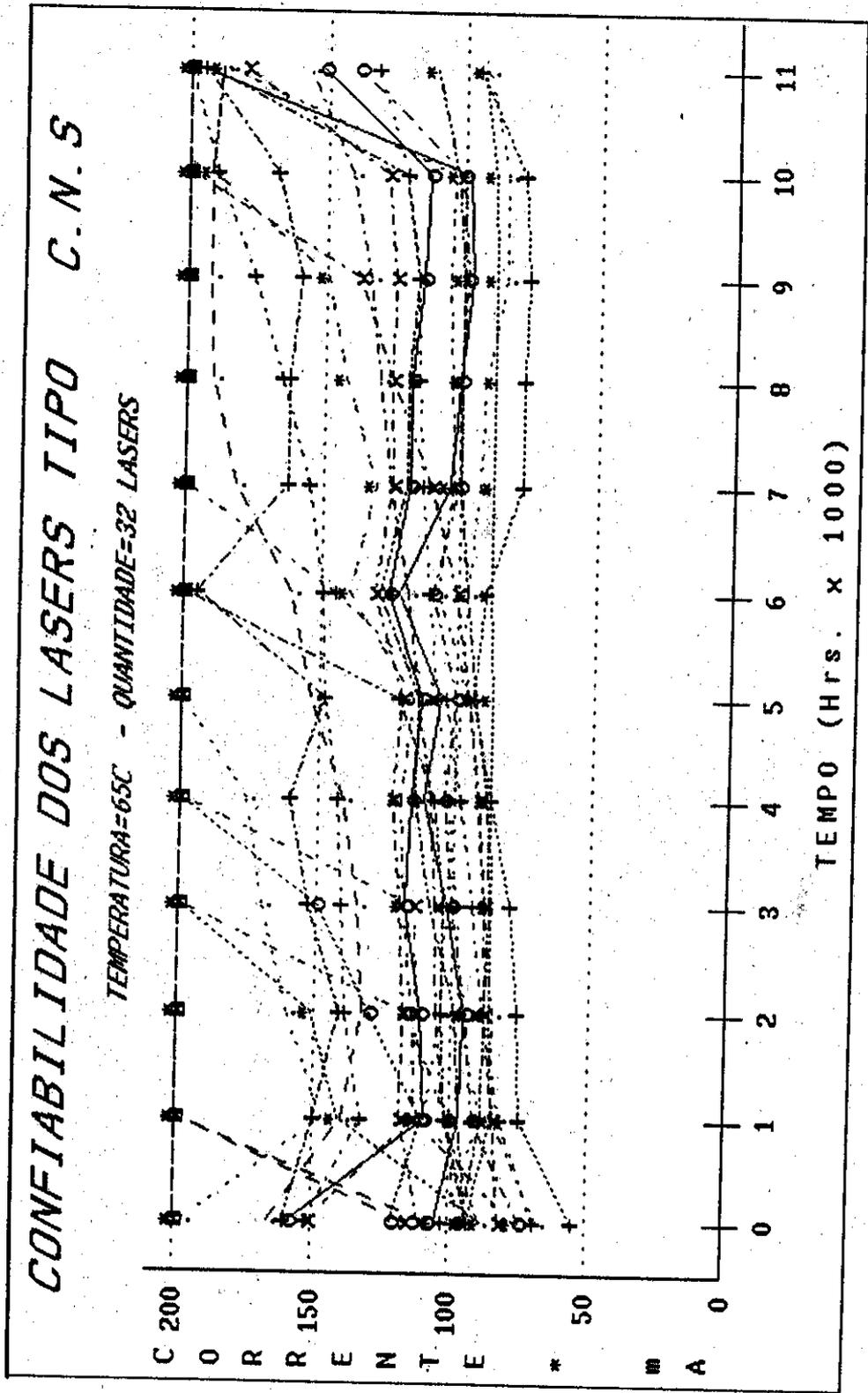


Fig. 5.4.3.3 - Representação gráfica do teste de vida dos lasers tipo C.N.S. a 65 C.

Em seguida podemos calcular o tempo de vida médio da seguinte maneira:

$$T_m(T) = \frac{T_{op}}{n}$$

onde: T_m = tempo de vida médio a temperatura T
 T_{op} = tempo de operação total dos dispositivos
 n = quantidade de dispositivos que falharam

Inicialmente podemos calcular o " T_{op} " dos dispositivos da seguinte forma:

$$T_{op} = T_f + T_v ,$$

onde: T_f = somatório do tempo de vida dos dispositivos que falharam
 T_v = tempo de vida total dos dispositivos que não falharam durante a experiência

Utilizando as definições acima mencionadas podemos então calcular o tempo de vida médio de cada lote.

$$T_m(65C) = 11806 \text{ horas}$$

$$T_m(50C) = 47086 \text{ horas}$$

$$T_m(30C) = 397296 \text{ horas}$$

Assumindo que o tempo de vida médio deste lote obedece a relação, ou melhor, a função de Arrhenius,

$$T_m(T) = K_o \exp(E_a/kT) ,$$

podemos calcular a energia de ativação E_a do lote. Na figura 5.4.3.4 temos representado graficamente a variação do tempo de vida médio em função do inverso da temperatura (graus Kelvin) e através do coeficiente angular desta reta podemos calcular a energia de ativação do lote. No nosso caso obtivemos :

$$E_a = 0,86 \text{ eV}$$

Agora podemos extrapolar o tempo de vida médio do lote a 25C e o valor encontrado foi de aproximadamente 900000 horas. Este é um ótimo resultado para o tempo de vida médio de um dispositivo tipo C.N.S. pois corresponde a mais de 100 anos.

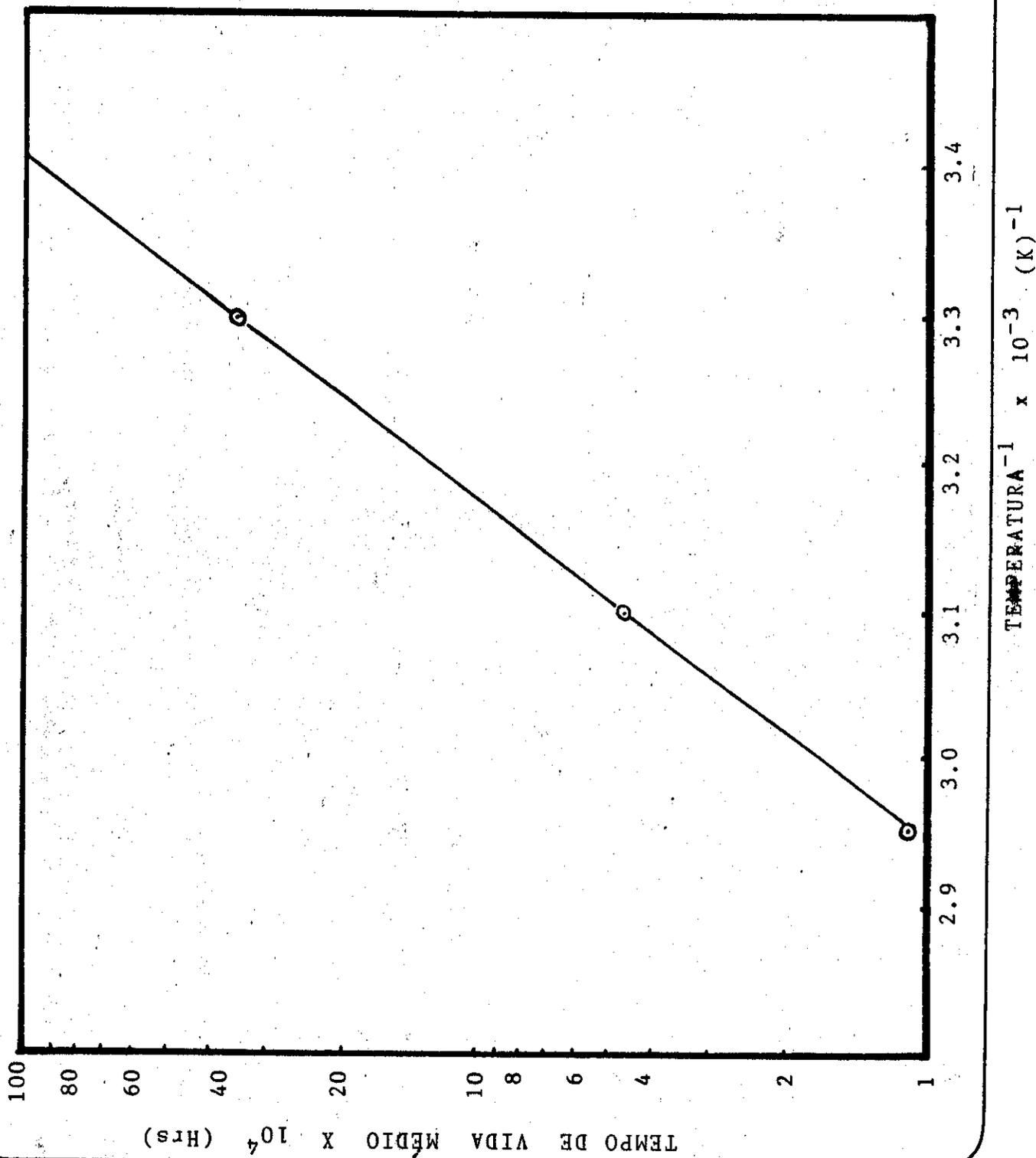


Fig. 5.4.3.4 - Representação gráfica da variação do tempo de vida médio (MTBF) em função do inverso da temperatura.

5.5 - Conclusão e Agradecimentos

No capítulo I deste trabalho, nós deixamos bem claro quais são os objetivos deste trabalho e a maioria dos resultados obtidos encontram-se no capítulo V. A partir destes resultados podemos inicialmente concluir que: os reatores de crescimento epitaxial por nós construídos (total de 9 - sendo 3 no Brasil e 6 nos Estados Unidos), para a fabricação das três estruturas, foram um sucesso, isto é, possuíam baixíssima concentração de Oxigênio (< 100 ppb), ótima estabilidade térmica, bom desempenho dos cadinhos de grafite evitando contaminação entre as ligas e consequentemente crescendo boas interfaces entre as camadas, e resfriamento linear e uniforme. Utilizando estes reatores, foi possível: crescer reprodutivelmente ótimas camadas tanto de InP e de InGaAsP variando a concentração de Sn e medindo a concentração de portadores livres no sólido através do efeito Hall, perfil de difusão de Zn em InP e InGaAsP pelo método da junção p-n, determinando a velocidade de certos ataques químicos, descobrindo soluções químicas capazes de produzir um canal bem estreito e em forma de "V". Proveniente destes reatores, também obtivemos bons lasers tipo TJS, DDS e TJS com a finalidade de estudarmos várias características eletro-ópticas tais como: variação da corrente limiar com a temperatura para obtenção do valor de T_0 , variação da distribuição espectral em função da corrente, análise do farfield, variação da eficiência quântica externa em função da temperatura (80K a 310K), e confiabilidade.

Concluimos também, que o laser mais recomendável, para ser fabricado e utilizado hoje em sistemas de comunicação ótica seria o tipo CNS devido apresentar ótimas características eletro-ópticas, fácil fabricação e processamento e ótima longevidade.

Gostaria também de deixar um incentivo para os próximos alunos de Física o qual é: vários estudos e desenvolvimentos ainda são necessários na fabricação de um laser de semicondutor de dupla heteroestrutura de InP/InGaAsP para obtenção de maior potência de radiação ótica (superior a 1 W) para aplicações na área médica, militar, comunicação espacial, etc... Outra área muito importante a ser pesquisada seria a de fabricação de um laser super radiante tanto em 1.3 bem como em 1,5 microns (comprimento de onda) utilizando novas estruturas ou até mesmo otimizando os processos de obtenção de baixa refletividade ($< 1\%$) dos espelhos para aplicação em sensores óticos. O acoplamento - fibra/laser - também seria outra área de pesquisa com a finalidade de obter um dispositivo (package), estável capaz de suportar variações de temperaturas de -50°C até $+85^{\circ}\text{C}$ e acelerações de até 2000 G's.

Várias pessoas contribuíram de forma direta e indireta para o sucesso deste trabalho e neste momento gostaria de agradecê-los.

Primeiramente, agradeço o Professor Navin B. Patel - orientador deste trabalho - o qual inteligentemente me orientou durante este trabalho e providenciou todo o apoio necessário para o sucesso do mesmo e pela sua paciência durante estes longos anos de pesquisa e desenvolvimento.

Quero deixar também registrado os meus sinceros agradecimentos a minha querida esposa Rebecca e filhos - John, Mark e Sarah - os quais trouxeram e continuam trazendo satisfação, alegria, paz e conforto.

Agradeço bastante também os vários técnicos :

Walter José Carvalho de Oliveira
Elaine F. Ávila Von Zuben
Antonio Augusto de Godoy Von Zuben
Pedro Cirilo Brito
Ariovaldo de Souza Pinto
Francisco Mecchi Neto
Paulo Cesar Silva
Marcia A. Sanches Silva Santos
Antonio Celso S. Ramos

os quais contribuíram bastante para o sucesso deste trabalho nas seguintes áreas: crescimento epitaxial a partir da fase líquida, montagem dos reatores de crescimento, difusão, polimento, desbaste, metalização, montagem de suportes, peças mecânicas, manutenção, análise de varredura ótica (SEM), medidas a baixa temperaturas, etc...

Agradeço também o Dr. Francisco C. Prince pelas discussões e sugestões técnicas.

Agradeço ao Projeto Laser financiado pela Telebrás através do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CpQD) o qual contribuiu na aquisição de vários equipamentos de medida utilizados ao longo deste trabalho. Durante aproximadamente 3 anos, tive a oportunidade de trabalhar na Telebrás/CpQD e neste momento deixo também registrado os meus sinceros agradecimentos ao Sr. Antonio C. Bordeaux Rego e os demais colegas de seu grupo com os quais trabalhei na implantação de vários equipamentos nos laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento tais como: reatores de crescimento epitaxial a partir da fase líquida, evaporadoras para metalização e passivação dos espelhos dos lasers fabricados, sistema de efeito Hall, solda de lasers, suportes, etc...

Agradeço também o Dr. C.J. Hwang pelo uso dos laboratórios da General Optronics Corporation nos Estados Unidos da América onde parte do trabalho foi desenvolvido e pesquisado.

Enfim, quero agradecer a todos aqueles que contribuíram de forma indireta no apoio e estímulo que demonstraram durante este período.

CAPÍTULO VI - BIBLIOGRAFIA

- (1)- J.I.Nishizawa and Y.Watanabe, Japanese Patent, April 1957. also Electronics, p. 117 ,Dec. 11,1967.
- (2)- N.G.Basov, O.N. Krodhin, and zy.zm.zpopov, Soviest Physics Uspekhi, 3, 7,(1961).
- (3)- P.Aigrain, International Conference on Solid State Physics in Electronics and Telecommunications (unpublished), Bruxelles, (1958):
- (4)- M.G.A. Bernard and G.Duraffourg, Physica Satatus Solidi,1,699(1961).
- (5)- W.P.Dumke, Physics Review,127,1559,(1962).
- (6)- N.Holonyak Jr. and S.F.Bevacqua, Appl. Phys. Lett.,1,82,(1962).
- (7)- H.Kroemer, Proc. IEEE,51,1782,(1963).
- (8)- Zh.I.Alferov and R.F.Kazarinov, Inventors Certificate No.181737,(1963).
- (9)- M.B.Panish, I.Hayashi and S.Sumski, Appl. Phys. Lett.,16,326,(1970).
- (10)-I.Hayashi, M.B.Panish, P.W.Foy and S.Sumski, Appl. Phys. Lett.,17,109,(1970).
- (11)-T.Tsukuda, J.Appl. Phys., vol.45, No.11, Nov. 1974
- (12)-K.Aiki, M.Nakamura, T.Kuroda, J.Umeda, R.Ito, N.Chinone and M.Maeda, IEEE J.Quantum Electron.,QE-14,89,(1978).
- (13)-H.Namizaki, H.Kon, M.Ishii and A.Ito, J. Appl. Phys.,vol.45, No.6, June 1974.
- (14)-G.H.B.Thompson, D.V.Lovelace and Stephen E.H. Turley, IEEE J.Quantum Electron., QE-15,8,August 1979.
- (15)-K.Kobayashi,R.Lang, H.Yonezu, Y.Matsumoto, T.Shinohara, I.Sukuma, T.Suzuki and I.Hayashi, IEEE J. Quantum Electron., QE-13,8, August 1977.
- (16)-H.Nelson, RCA Rev., 24,603,(1963)
- (17)-J.M.Woodall, H.Rupprecht and W. Reuter, J. Eletrochem. Soc., 116,899,(1969).
- (18)-H.Nelson, U.S.Patent No. 3,565,702 (1971).

- (19)-N.Yokoyama, S.Ohkawa, H.Ishita, Jpn. J.Appl. Phys., 14,1071 (1975).
- (20)-M.A.Pollack, R.E.Nahory, J.C.Dewinter and A.Ballman, Appl. Phys. Lett. 33, 314 (1978).
- (21)-C.M.H.Driscoll, A.F.W.Willoughby, J.B.Mullin, and B.W.Stranghan " Gallium Arsenide and Related Compounds , 1974 " p 275, Inst. of Phys., London, (1975).
- (22)-J.J.Hsieh, J.Cryst. Growth, 27, 49 (1974).
- (23)-F.C.Prince, Fabricacao e caracterizacao de lasers semicondutores de InGaAsP -1.3 microns, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Fisica "Gleb Wataghin" em Maio , 1981.
- (24)-L.J. van der Pauw, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, Philips Research Reports, vol.13, No.1, February 1958.
- (25)- F.A.Cunneil and C.H.Goosh, J. Phys. Chem. Solids 15,127(1960).
- (26)- B.Goldstein, Phys. Rev. 118, 1024 (1960).
- (27)- G.L.Pearson and L.L.Chang, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 436 (1962).
- (28)- H.W.Allison, J.Appl. Phys. 34,231 (1963).
- (29)- K.F.Hulme and J.B.Mullin, Solid -State Electron. 5,211 (1962).
- (30)- L.L.Chang and H.C.Casey Jr., Solid-State Electron. 7,481 (1963).
- (31)- R.M.Kundukhov, S.G.Metreveli, e N.V.Siukaev, Difusion of Cadmium and Zinc in Indium Phosphide, Soviet Phys-Semiconductor, Voll, no.6 (1967).
- (32)- J.W.Colby, Proc. Sixth National Conference on Electron Probe Analysis, 1971, vol 17 (unpublished).
- (33)- E.A.Rezek, P.D.Wright and H.Holonyak, Solid State Electronics, 21, 325 (1978).
- (34)- D.J.Bull, N.B.Patel, F.C.Prince and Y.Nannichi, IEEE J.Quantum Electronics, vol. QE-15, No.8, August 1979.
- (35)- B.C. De Lach, Jr., B.W.Hakki, R.L. Hartman, and L.A.D'Asaro, Proc. IEEE 61,1042 (1973).
- (36)- R.O.Carlson, J.Appl. Physics 38 , 661 (1967).

- (37)- F. D. Nunes , et al , IEEE J. Quantum Electronics QE-13, 675 (1977).
- (38)- H.C. Casey Jr. and M.B. Panish, Heterostructure Lasers, (Academic Press).
- (39)- G. Dousmanis , et al , Appl. Physics Letters 7 , 174 (1964)
- (40)- P.A. Elissev , et al , Sov. Phys. - Tech. Phys. 11, p.1655 (1975).
- (41)- J. Pankove , Radiative Recombination in Semiconductors, Dunod, Paris, p.201 (1965).
- (42)- D.J. Bull , N.B. Patel, F.C. Prince and Y. Nannichi, IEEE J. Quantum Electronics, vol. QE-15, No.8, August 1979.
- (43)- T. Yamamoto, K. Sakai, and S. Akiba, IEEE J. Quantum Electronics, vol. QE-15, pp.684-687 , (1979).
- (44)- Y. Horikoshi and Y. Furukawa, Japanese J. of Appl. Phys. , vol.18, No. 4, pp.809-815 , April 1979.