

Dispositivos optoeletrônicos baseados no crescimento de InGaP em substratos pré-gravados pela técnica de CBE

Maria Priscila Pessanha de Castro

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi

Campinas, maio de 2001.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C279d

Castro, Maria Priscila Pessanha de
Dispositivos optoeletrônicos baseados no
crescimento de InGaP em substratos pré-gravados pela
técnica CBE / Maria Priscila Pessanha de Castro. –
Campinas, SP : [s.n.], 2001.

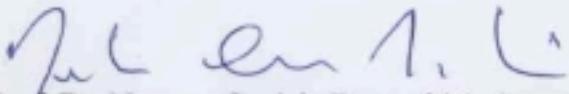
Orientador: Newton Cesário Frateschi.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

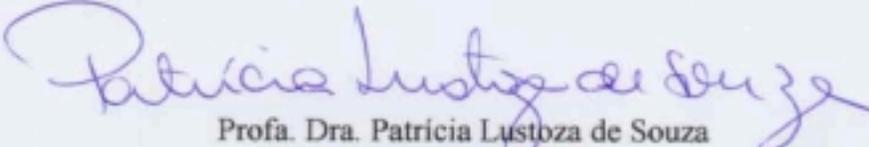
1. Semicondutores. 2. Epitaxia. 3. Arseneto de
galio. 4. Lasers semicondutores. 5. Dispositivos
optoeletrônicos. I. Frateschi, Newton Cesário.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.

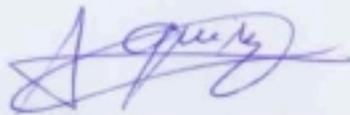
 UNICAMP	 GRADUAÇÃO	Instituto de Física Gleb Wataghin	C.P. 6165 CEP: 13083-970 Tel. (19) 788-5305 e-mail: secpos@ifl.unicamp.br
--	--	--	--

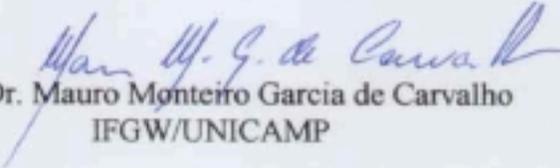
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DA SRTA. MARIA PRISCILA PESSANHA DE CASTRO – RA 956582, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29 DE MAIO DE 2001.

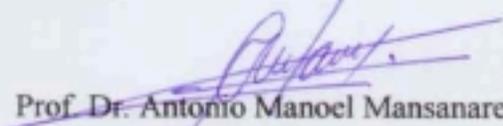
COMISSÃO JULGADORA:


Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi (orientador)
IFGW/UNICAMP


Profa. Dra. Patrícia Lustoza de Souza
PUC/RJ


Prof. Dr. Alain André Quivy
IF/USP


Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho
IFGW/UNICAMP


Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares
IFGW/UNICAMP

**À minha família,
Minha Mãe, Rodrigo e Carolina
por tudo...**

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Newton C. Frateschi pela orientação segura, competente e acima de tudo, amigável e paciente em todos os momentos.

Ao Dr. Luis Eugênio M. Barros, pela *fraternal* ajuda em todos os momentos.

Aos professores do grupo, Prof. Dr. Mauro M.M. de Carvalho, Prof. Dr. Mônica Cotta, que contribuíram para a finalização deste trabalho.

Aos funcionários Márcia e Totó pela ajuda incondicional durante todos estes anos.

Ao amigo Jefferson Bettini pelos imprescindíveis ensinamentos do CBE.

Aos colegas do Lab.45 Adenir, Gustavo, Lisandra, Nilo, Ricardo Karvelis, Ricardo II e Rodrigo pelo apoio e amizade.

Aos funcionários Ari, Kimie, Pedrinho, pela assistência técnica especial.

À Profa. Dra. Lucila pela utilização do SEM em todas as vezes que foram necessárias.

À funcionária do Carmo pela atenção que sempre me dispensou.

Aos funcionários da secretária de Pós-graduação da Física.

Aos colegas do lab. 38 Anna Paula, Antônio Celso, Diniz, Yoshioka, Guilherme.

Aos amigos, irmãos de fé, camaradas: Aparecida Martinez (Cidoca), Zola & Élide, Tércio, Silvio, Martinha, Cibele, Luciano & Laura, Paulo Barja & Adriana, Pedro & a galera do forró, Cabelo & Fernanda, Juliano & Eliana e Gabriel, Cambé & Ana, Super & Banana, Romilda & Guilherme, Jeferson (Jao), Lázaro, Larissa, Françoise, Demétrio, Ana, Cristiano, Alexandre Urbano, Elso, Dona Ruth & Seu Bene, Célia, Humberto & Dania, Bruno & Margarete, Marquinhos (GPP) & Daniele.

À Dan dan & Cláudio pela ajuda maravilhosa impressão da versão final da tese.

Às minhas queridas amigas, Laura e Martinha. (dos almoços clube da “Luluzinha”). “Com amigas como estas fica difícil falhar!!!!”

Aos colegas da Pós que eu tenha esquecido de mencionar !!!

À minha família da *Vila Santa Isabel*: Kleber & Fabi e as “crianças” Nina e Babi

Ao “apoio financeiro” do Salsinha & Cebolinha e da GPP.

Às amigas Denise “ Maria” e Carla Mária Bracony por continuarem minhas amigas apesar da distância.

À amiga Rosana Alves Vieira por me ajudar a encarar a vida de uma maneira assertiva.

À minha Prima Véia sempre presente mesmo distante.

Às tias Lourdinha, Alice e Bina pelo carinho maternal que me dedicam.

E por fim, é claro que eu não iria esquecer ao *Manolito*.

À Capes e a Faep pelo suporte financeiro.

Resumo

Apresentamos neste trabalho, um estudo do crescimento de camadas de $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ sobre substratos pré-gravados através da técnica de Epitaxia por Feixes Químicos (CBE). Foi realizada uma análise do crescimento dos planos (100) e (111)A em função da temperatura de crescimento e da dimensão das estruturas pré-gravadas. Apresentamos também uma investigação da formação de novos planos cristalinos à temperatura de crescimento de 500°C . Neste estudo foi observado que a formação de novos planos cristalinos está relacionada com uma variação de composição ao longo da estrutura pré-gravada. Além disso, mostramos um estudo de dopagem seletiva com Berílio em substratos pré-gravados.

Para finalizar, apresentamos o estudo do crescimento de poços quânticos de InGaAs/GaAs em substratos pré-gravados e a modelagem preliminar de um dispositivo para a modulação óptica com controle também óptico. Este dispositivo é de grande relevância para a recuperação de sinais ópticos digitais e pode ser viabilizado com o crescimento em substratos pré-gravados. Essencialmente, ele consiste na integração de um laser de três terminais e um guia de ondas amplificador. Nossas simulações mostram a possibilidade de chaveamento óptico por controle de entrada óptico a 970 nm e potência entre -10 dBm e 10dBm, para uma saída coerente à 980nm com potência de até 30 dBm, resultando num ganho de até 40 dB.

Abstract

We present a study of the growth of InGaP layers on pre-patterned substrates by Chemical beam Epitaxy. An analysis of the growth behavior for neighboring (100) e (111)A planes as a function of the growth temperature and (111)A plane size is presented. We also observe the onset of new crystalline planes for the growth under 500⁰C. In this case, it is observed that the formation of new crystalline planes is associated to a composition variation along the pre-patterned substrate. Furthermore, we develop a study of beryllium doping on structured substrate where evidence of selective doping is found.

Finally, we present a study of the growth of InGaAs/GaAs quantum wells on structured substrates and evaluate theoretically the possibility of employing this technique for the development of an optically controlled three-terminal laser modulator. This device of great relevance for signal recovery is made viable with the use of the growth on structured substrate. Essentially, it consists of the integration of a wave-guide amplifier and a three-terminal laser. Our simulations show the possibility of optically switching an up to 30 dBm coherent emission at 980 nm with -10 dBm to 10 dBm input power at 970nm. A gain of up to 40 dB is predicted.

Índice

Capítulo 1	Introdução	1
Capítulo 2	Técnicas Experimentais	9
Capítulo 3	Estudo do crescimento de camadas de InGaP na vizinhança dos planos (111)A e (100)	33
Capítulo 4	Heteroestruturas laterais por crescimento substratos em pré-gravados de GaAs	51
Capítulo 5	Estudo de dopagem seletiva em substratos pré-gravados	71
Capítulo 6	Proposta de guia de onda acoplado ao modulador	81
Capítulo 7	Crescimento de poços de InGaAs em substratos pré-gravados	99
Capítulo 8	Conclusões	117

Capítulo1**Introdução**

O estudo de compostos III-V semicondutores utilizados como região ativa para a geração de luz coerente em lasers semicondutores tem sido muito explorado desde a invenção do laser.

Os primeiros lasers semicondutores consistiam em uma simples junção $p-n$ feitos por compostos III-V de “gap” direto. Lasers de diodo de InGaAs, GaAs, InP, InAs, GaAsP, InAsP foram fabricados utilizando-se espelhos polidos e posteriormente espelhos de faces clivadas para a realimentação da luz emitida pela junção nas cavidades.

O desenvolvimento das técnicas de crescimento epitaxial, MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), CBE (*Chemical Beam Epitaxy*) e MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*), proporcionou uma grande melhora no desenvolvimento de lasers semicondutores. A partir do desenvolvimento destas técnicas, tornou-se possível o crescimento de monocamadas de alta qualidade, permitindo o surgimento de camadas muito finas e uma região ativa de alta qualidade nas interfaces. Estava aberto um novo campo para a investigação das propriedades quânticas das bandas de valência e de condução, obtidas através do crescimento de camadas de espessura da ordem do comprimento de onda de deBroglie. Através do crescimento de estruturas de poços quânticos é possível obter alta eficiência quântica e baixa corrente de limiar para a operação do laser.

A grande maioria dos dispositivos de compostos semicondutores, crescidos em substratos de GaAs, utilizam o AlGaAs como camada confinante, mas devido a problemas que vamos mencionar posteriormente, tenta-se buscar materiais alternativos para substituí-lo. Um promissor e

alternativo material é o InGaP “casado” com GaAs. Podemos dizer que existem algumas vantagens significativas do InGaP sobre o AlGaAs. Conforme mencionamos acima, um dos problemas existentes quando se utiliza o AlGaAs, é que este tem seu crescimento epitaxial dificultado pela facilidade do alumínio se ligar com oxigênio e com o carbono.[1] Em contrapartida, o InGaP apresenta uma baixa densidade de níveis profundos e uma descontinuidade de bandas que favorecem a fabricação de dispositivos. Dispositivos baseados em AlGaAs têm sido altamente estudados para aplicações em sistemas de comunicações móveis. Para o crescimento estruturas de HBT's de AlGaAs através de MBE, MOVPE, MOMBE, CBE usualmente utilizam-se, como precursores de alumínio, fontes metalorgânicas. Porém, outro problema observado é que o carbono das fontes metalorgânicas causa um sério problema no emissor do HBT de AlGaAs, o que chamamos de contaminação de carbono [2,3]. Quando o carbono é incorporado como aceitador no AlGaAs, é difícil controlar precisamente a concentração de elétrons no emissor contaminado de carbono de AlGaAs. Uma alternativa encontrada para solucionar este problema foi a utilização do InGaP.[4] A dopagem de carbono intencional e não intencional é difícil de ocorrer no InGaP [5], indicando que a contaminação de carbono não seria um problema para um emissor de InGaP. [1,6,7]. Uma outra vantagem seria que o sistema InGaP /GaAs apresenta maior seletividade para os ataques químicos utilizados no processamento com HCl. Um outro exemplo de dispositivo seria o de lasers de poços quânticos de InGaAs/GaAs (*strained* - tensionados) com camadas confinantes de InGaP que são atualmente de grande interesse para o bombeio de amplificadores de fibra dopadas com érbio. O alto valor de ϕ_{Ec} (0.285 eV), a velocidade de recombinação superficial menor e a alta diferença entre as banda de valência junto ao GaAs faz com que o InGaP torne-se um material bastante atrativo para ser utilizado neste tipo de dispositivo. Neste laser, o guia de onda de

InGaP/GaAs é menos sensível a danos catastróficos no espelho que nas estruturas convencionais baseadas em AlGaAs. A partir das vantagens mencionadas acima podemos concluir que é interessante e proveitosa a utilização e o estudo do sistema InGaP/GaAs para a fabricação de dispositivos.

Um dos objetivos em nosso estudo, é a obtenção de novas estruturas para a fabricação de dispositivos, e também novas técnicas para a fabricação de lasers que proporcionem o confinamento lateral, óptico e elétrico no crescimento. A procura de uma técnica que consiga o confinamento lateral durante o crescimento epitaxial seletivo é de grande interesse. Neste trabalho, vamos explorar a possibilidade do crescimento epitaxial seletivo de lasers (e outras estruturas), que afetam o confinamento lateral óptico. Uma alternativa interessante é o crescimento epitaxial em substratos pré-gravados. Devido ao caráter seletivo do crescimento em diferentes planos cristalinos dos substratos pré-gravados, é possível obter uma variação de composição, gerando uma descontinuidade no “gap”, o que possibilitaria a fabricação de dispositivos com confinamento lateral em uma única etapa de crescimento. O crescimento em substratos pré-gravados é uma técnica de crescimento seletivo que pode ser utilizada para o desenvolvimento de dispositivos semicondutores. Através da técnica MOCVD, estruturas do tipo laser foram fabricadas em um único crescimento em substratos pré-gravados.[8,9,10] Arrays com lasers de multi-comprimento de onda foram também fabricados a partir da técnica de CBE em substratos pré-gravados de InP, utilizando um estudo de migração nas interfaces de espécies de In.[11] Para o desenvolvimento destas estruturas, é necessário o entendimento da dependência das propriedades do crescimento em função da temperatura para diferentes espécies em diversos planos cristalinos. A análise da migração de espécies entre estes planos é de grande relevância.[12] Em particular, no caso de lasers crescidos

em substratos pré-gravados, onde há controle do crescimento nas regiões do topo, da mesa e nas paredes em função da temperatura de crescimento (*Temperature Engineered Growth*) se obtém um confinamento de portadores e fótons otimizado, e como consequência, uma melhora na eficiência quântica e uma drástica redução na condição de limiar do laser.[9,13,14] Estruturas laseres com poço quântico tensionado de InGaAs/GaAs com camadas de InGaP/GaAs utilizadas para confinamento óptico foram crescidas através da técnica de CBE [15] e MOCVD [16]. Nestes trabalhos, foram obtidos valores de densidade de corrente de limiar comparáveis àqueles obtidos em estruturas laseres crescidas com ligas de AlGaAs/GaAs. Portanto, acreditamos que seja de grande relevância o entendimento das propriedades de crescimento de camadas de InGaP e de poços quânticos de InGaAs/GaAs, crescidos em substratos pré-gravados de GaAs, para que posteriormente, estes resultados possam ser utilizados na fabricação de dispositivos baseados nestas estruturas.

No capítulo 2 apresentaremos as técnicas experimentais utilizadas para a realização deste trabalho. No capítulo 3, apresentamos um estudo das propriedades de crescimento de camadas de InGaP em substratos pré-gravados de GaAs. Nesse capítulo, apresentaremos os resultados do crescimento em substratos pré-gravados sob diferentes temperaturas de crescimento. Além disso, propomos um modelo da cinética da superfície, com objetivo de estimarmos parâmetros importantes de crescimento, como a razão entre as taxas de crescimento entre diferentes planos e o comprimento de difusão. No capítulo 4, apresentaremos os resultados da formação de novas facetas cristalinas, onde foi observado um resultado extremamente interessante relacionado com a formação de heteroestruturas laterais em uma única etapa de crescimento.

Como a obtenção de um dispositivo baseado na técnica de crescimento em substratos pré-gravados é um dos principais objetivos desta tese, torna-se necessário um estudo sobre a dopagem nestes substratos. No capítulo 5, apresentaremos este estudo, onde foi observada a ocorrência de uma dopagem seletiva nos diferentes planos cristalinos, resultado este, muito útil para a aplicação na fabricação de dispositivos. Para finalizar, apresentaremos nos dois últimos capítulos (capítulos 6 e 7), um estudo do crescimento de poços quânticos em substratos pré-gravados, onde obtivemos resultados relevantes para possível fabricação de um modulador baseado em laser de InGaP/GaAs//InGaAs acoplado a um guia de onda para a modulação óptica direta.

Referências:

- [1]M. J. Mondry, e H. Kroemer, IEEE Electron Dev. Lett. **EDL-6**, 175 (1985).
- [2]A. Sandhu, T. Fujii, H. Ando, T. Takahashi, H. Ishikawa, N.Okamoto, e N. Yokoyama, Jap.J. Appl. Phys. **30**, 464 (1991)
- [3]H.Ando, T.Fujii, A. Sandhu, T. Takahashi, H.Ishikawa, N. Okamoto, e N.Yokoyama, J.Crystal Growth **120**, 228 (1992)
- [4]C.R. Abernathy, F. Ren, P.W. Wisk, S.J. Pearton e R. Esagui, Appl. Phys. Lett. **61** 1092, (1992).
- [5]E.A. Beam, III, T.S. Henderson, A.C. Seabaugh e J.Y. Yang, J. Crystal Growth **116** 436, (1992).
- [6]T. Kobayashi, K. Taira, F. Nakamura, e H. Kawai, J. Appl. Phys. **65**, 4898 (1989).
- [7]T.J. de Lyon, J.M. Woodall, P.D. Kirchner, D.T. McIntuff, G.J. Scilla e F. Cardone J. Vac. Sci. Technol. **B 9**, 136, (1991).
- [9] K.M. Dzurko, E.P. Menu, C.A. Beyler, J.S. Osinski e P.D. Dapkus, IEEE J. Quantum Electron. **QE-25**, 1450 (1989).
- [10] H. Narui, S. Hirata e Y. Mori, IEEE J. Quantum Electron **QE-28**, 4 (1992).
- [11] R. M. Kapre, W. T. Tsang, Y. K. Chen, e Sergent, Electron. Lett. **29**, 763 (1993).
- [12] C. Amano, A. Rudra, P. Grunberg, J.F. Carlin e M. Ilegems, J. Crystal Growth **164**, 321 (1996).
- [13] N.C. Frateschi, J.S.Osinski, C.A. Beyler e P.D.Dapkus, IEEE Photon. Lett. **4**,

209 (1992).

[14] H. Zhao, M.H. MacDougal, N.C. Frateschi, S.Siala, P.D. Dapkus e R.N.Nottenberg,

IEEE Photon. Technol Lett., **6**, 468 (1994)

[15] R.M. Kapre, W.T. Tsang, Y. K. Chen, M.C. Chin e F. S. Choa J. Crystal Growth

124, 176 (1992)

[16] Z.L. Liao, S.C. Palmateer, S.H. Groves, J.N. Walpole e L.J. Missaggia, Appl. Phys.

Letters **60**, 6 (1992)

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Crescimento Epitaxial por Feixes Químicos

A técnica de crescimento epitaxial por feixe químico CBE [1] surgiu com o objetivo de unir as vantagens de duas técnicas de crescimento epitaxial: MBE [2,3,4] e MOVPE.[5, 6, 7, 8]

A técnica CBE utiliza uma câmara de MBE onde as células com fontes sólidas são substituídas por gases de hidretos como fonte do grupo V e por vapores organometálicos (OM) como fonte do grupo III. Desta forma, é possível monitorar o crescimento e, simultaneamente, melhorar o controle sobre os fluxos dos precursores, no caso, os gases. Em geral, utilizam-se células com fontes sólidas para os dopantes para que a pressão na câmara se mantenha baixa.

Nosso sistema de CBE é composto por um sistema de controle de fluxo de gases, com três câmaras interligadas por válvulas gavetas manuais (de introdução, transferência e de crescimento), e um sistema que controla a temperatura de crescimento.

O controle do fluxo de gases é obtido pelos controladores de fluxo de massa e as válvulas de comutação de linhas (duas linhas de OM e duas linhas de hidretos). Para cada linha de hidreto, válvulas de controle mantêm a pressão do hidreto na linha a uma atmosfera. O controlador de fluxo utilizado é o modelo 1259C da MKS, com as seguintes características: fluxo máximo de 50sccm (*Standard Cubic Centimeter per Minute*), controle de 1 a 100% do fluxo máximo e precisão de ± 0.4 sccm.

Em nosso sistema, os hidretos utilizados como fonte são a arsina (AsH_3) e a fosfina (PH_3), com pureza nominal de 99,9998% (grau eletrônico). Os hidretos passam por um

controlador de fluxo de massa e, em seguida, por uma célula de alta temperatura, onde serão craqueados a aproximadamente 1050⁰C.

O controle do fluxo dos organometálicos é diferente pois seus baixos valores de pressão de vapor não permitem um controle direto como no caso dos hidretos. A solução encontrada é borbulhar hidrogênio no organometálico e controlar o fluxo do hidrogênio saturado com OM. Desta forma, cada linha de organometálico possui um controlador de pressão capacitivo (baratron) que mantém a pressão da mistura H₂ + OM num valor pré-estabelecido. No nosso caso, 30 torr. A pressão de vapor do organometálico se mantém constante devido ao controle de temperatura do banho térmico em que as garrafas ficam imersas. O fluxo da mistura é controlado por um fluxômetro de massa modelo 1259C da MKS com as seguintes características: fluxo máximo de 20sccm, controle de 1 a 100% do fluxo máximo e precisão de ±0.2sccm.

No caso dos organometálicos, não há necessidade de craqueadores, pois a 300⁰C estão totalmente dissociados. A temperatura de crescimento de vários materiais situa-se entre 450⁰C e 600⁰C. Os vapores organometálicos passam por uma linha que é mantida a aproximadamente 100⁰C, cuja função é impedir a condensação dos mesmos até a chegada à câmara. Portanto, as moléculas de OM são quebradas na superfície do substrato.

As fontes sólidas de dopantes no nosso sistema são: Berílio e Silício sendo acondicionadas em células de “*Knudsen*”. [9] O fluxo dos dopantes é controlado pela temperatura da célula.

A câmara de introdução é evacuada por uma bomba iônica de 2000 l/s e um sublimador de Titânio. A pressão de trabalho é da ordem de 10⁻⁷ torr.

A câmara de transferência tem a função de isolar a câmara de crescimento da câmara de introdução. Ela é mantida em vácuo por uma bomba iônica de 2000 l/s e um sublimador de Titânio, sua pressão final é da ordem de 10^{-10} torr.

A câmara de crescimento utiliza uma bomba turbo de 2200 l/s em série com uma rotativa de 30 l/s. As paredes internas da câmara de crescimento são protegidas por uma parede dupla oca, denominada criopanel que durante o crescimento é preenchida com LN₂ (nitrogênio líquido), evitando a dessorção de moléculas da parede da câmara. A distância entre os injetores e o substrato é de aproximadamente 30 cm. Para que haja um regime de fluxo molecular durante o crescimento, o livre caminho médio das moléculas do gás injetado precisa ser maior que 30cm. Se a pressão durante o crescimento for de aproximadamente 10^{-4} torr, o livre caminho médio será em torno de 100 cm à temperatura de 300K.

O fato da técnica CBE ser uma técnica de crescimento em vácuo, permite a utilização de alguns processos de diagnóstico "*in situ*", tais como espectroscopia de massa através de um espectrômetro de massa quadripolar (QMS) e difração de elétrons rasantes de alta energia (RHEED). A figura 2.1 mostra um desenho esquemático da câmara de crescimento.

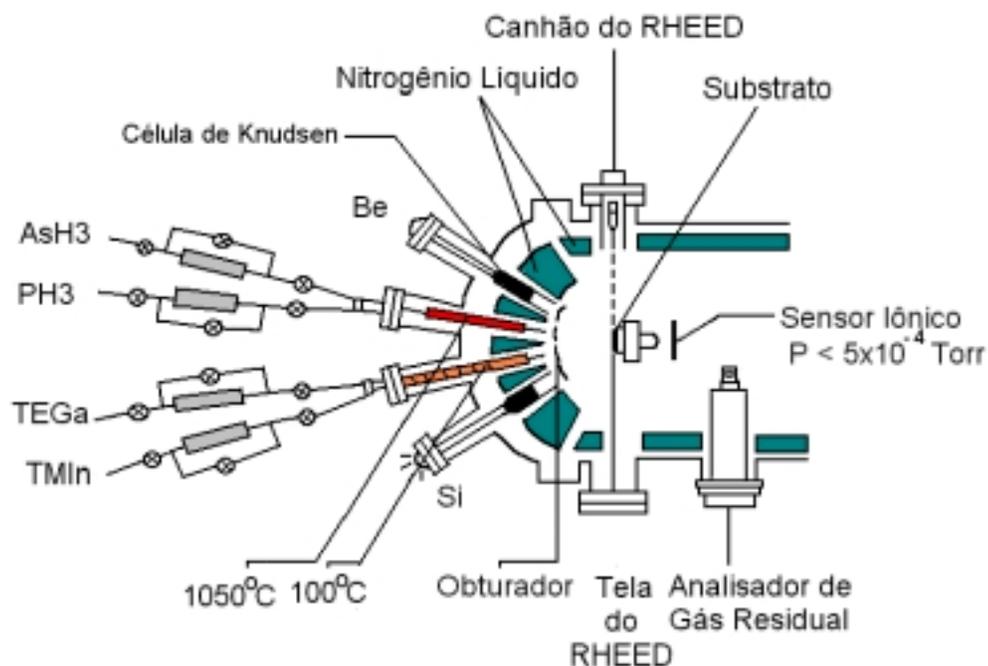


Figura 2.1 Desenho esquemático da câmara de crescimento do CBE

Neste sistema, a temperatura de crescimento é medida de duas maneiras: um termopar, situado atrás do porta substrato e dois pirômetros. O termopar não fornece a temperatura real do substrato, sendo utilizado apenas para fornecer a leitura relativa da temperatura, servindo como referência para o monitoramento da temperatura via computador. Os pirômetros medem a temperatura indiretamente, através da medida da energia infravermelha irradiada pelo objeto de interesse. Cada pirômetro é formado por um sistema ótico e um detector infravermelho projetado para responder a uma determinada faixa de comprimento de onda. Estes são utilizados para a obtenção do valor absoluto da temperatura do substrato.

O controle eletrônico de todo o sistema é feito por um conjunto de 4 “racks” e um micro-computador. São controlados eletronicamente: o aquecimento das células, a abertura e o fechamento dos obturadores de todas as células e das válvulas dos hidretos e

organometálicos, o fluxo dos organometálicos e dos hidretos e a seqüência e duração de cada passo durante um crescimento.

Procedimento básico para o preparo de amostras pré-gravadas

Fundamentos para o processamento

A. Fotoresiste:

Um típico fotoresiste é composto na maioria dos casos por três componentes: um componente fotoativo (inibidor), uma resina e um sistema orgânico. O resiste usualmente é aplicado ao substrato, através de um rotor onde uma porção adequada de resiste é colocada no substrato e girada em uma determinada velocidade por um específico intervalo de tempo. Sua espessura depende da velocidade de rotação.

O fotoresiste utilizado neste trabalho foi o AZ 5214. A vantagem deste tipo de fotoresiste é a possibilidade de inverter a imagem fazendo apenas pós-cozimento.

B. Fotolitografia

A técnica de fotolitografia é muito utilizada no processamento de dispositivos. Uma vez feita a aplicação do resiste, conforme o procedimento descrito acima, a amostra é aquecida para a secagem do resiste. Após a secagem do fotoresiste a uma determinada temperatura, coloca-se uma máscara litográfica positiva sobre a amostra. Nesta máscara, está definido o padrão que se deseja imprimir sobre a amostra. O alinhamento da máscara é feito utilizando-se uma fotoalinhadora. O fotoresiste é exposto à luz ultravioleta, fazendo com que suas moléculas se polimerizem onde ficaram expostas à luz (ver figura 2.2). A amostra então é colocada em

líquido revelador diluído em água. Segue então o enxágüe com água DI e a secagem, com nitrogênio ultrapuro.

As regiões protegidas pela parte opaca da máscara não são afetadas pelo revelador, pois não sofreram a incidência de luz. Durante o processo de secagem do fotoresiste, é muito importante que a temperatura da placa quente seja mantida constante, pois uma oscilação na temperatura faz com que a subsequente remoção do resiste não seja uniforme.

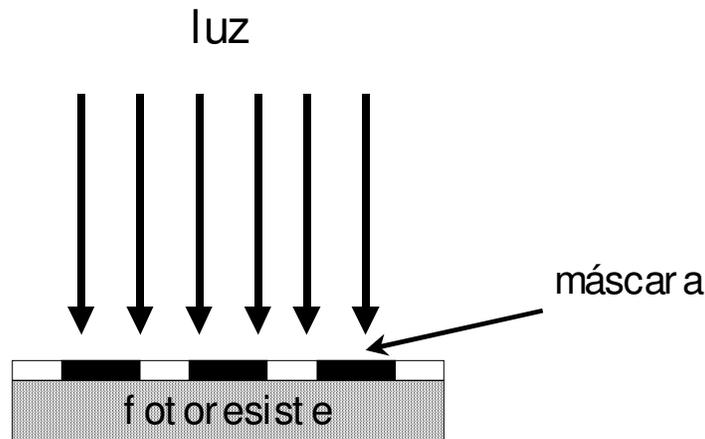


Figura 2.2 Desenho esquemático da fotolitografia de contato.

C. Ataque químico

Para a limpeza de resíduos no substrato anterior ao processamento, como por exemplo, a remoção de óxidos, utilizamos ataques químicos. A maioria dos ataques de GaAs [10, 11, 12, 13, 14] age da seguinte forma: primeiro oxidam a superfície para depois dissolverem o óxido, removendo os átomos de gálio e arsênio. O ataque mais utilizado para os materiais de GaAs é: $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (DI). A água oxigenada é o agente oxidante; o ácido sulfúrico dissolve o óxido resultante. Nas proporções adequadas, este ataque dissolve rapidamente o GaAs. Outros agentes oxidantes usualmente utilizados são: Br_2 [15], H_2O_2 [16], HNO_3 [17]. A camada oxidada é usualmente insolúvel em água, e se faz solúvel com a ajuda de um reagente como, NH_4OH , [18], NaOH [19], H_2SO_4 [20,] e HCl [21].

Existem dois tipos de processos de ataque químico. O primeiro tipo é controlado pela taxa com que os produtos reagentes chegam, e os produtos da reação são removidos, da superfície sendo corroída. Esta condição é chamada de ataque limitado por difusão. Neste caso, o coeficiente das espécies no líquido é muito pequeno da ordem de $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$. [22] O segundo mecanismo de ataque é limitado pela taxa com que as reações químicas ocorrem na superfície. Definimos esta situação como, ataque limitado por reação. O regime de limitação é uma função da composição e da temperatura.

- **Ataque preferencial (anisotrópico)**

Para as ligações tetragonais nos materiais semicondutores, como por exemplo, Si e Ge, que se mantêm ligados através de ligações covalentes, a maioria dos planos cristalográficos, expostos a uma superfície, possuem diferentes números de ligações que podem ser quebrados. Logo, as taxas de oxidação em cada superfície estão relacionadas ao número de sítios reativos disponíveis. Para um ataque limitado por reação, a taxa de ataque é proporcional à densidade por área de ligações livres na superfície semicondutora. No caso do GaAs, pelo fato de ser uma superfície polar com ionicidade 0.31 [23] seu comportamento é bem diferente. A superfície $\{111\}\text{Ga}$ possui átomos de Ga fortemente ligados abaixo de 3 átomos de As, então a valência 3 do Ga está satisfeita. Ainda que a oxidação envolva a perda de elétrons, os átomos presentes na superfície $\{111\}\text{As}$ reagem mais facilmente com o agente oxidante que os átomos de Ga, presentes na superfície $\{111\}\text{Ga}$. Uma vez que o átomo de As da superfície $\{111\}\text{As}$ é removido através de oxidação, o átomo de Ga no plano abaixo, o qual está conectado a outro plano subjacente de átomos de As através de uma ligação simples, é removido mais facilmente através do processo de oxidação. Conseqüentemente, a taxa de ataque no plano $\{111\}\text{As}$ é mais alta no GaAs para os ataques limitados por reação. Para os

processos de ataques limitados por difusão, a dependência da taxa de ataque em função da orientação quase desaparece.[24]

A natureza anisotrópica do ataque do GaAs, como foi visto anteriormente, é devido à falta de simetria da rede de GaAs e à dependência da taxa de ataque em função da orientação cristalina. No GaAs, a família dos planos $\{111\}$ contém somente um único tipo de átomo, ou Ga ou As. Dos oito planos da família $\{111\}$, 4 são $\{111\}A$ e contêm somente átomos de Ga e 4 são $\{111\}B$ e contêm somente átomos de As. A letra A ou B designa o plano que contém apenas um determinado átomo. Esta distinção é importante, pois os planos A e B têm diferentes comportamentos químicos, taxa de ataque e taxa de crescimento.

A figura 2.3 apresenta um gráfico dos degraus traçados por perfilômetro para duas concentrações de ataque.

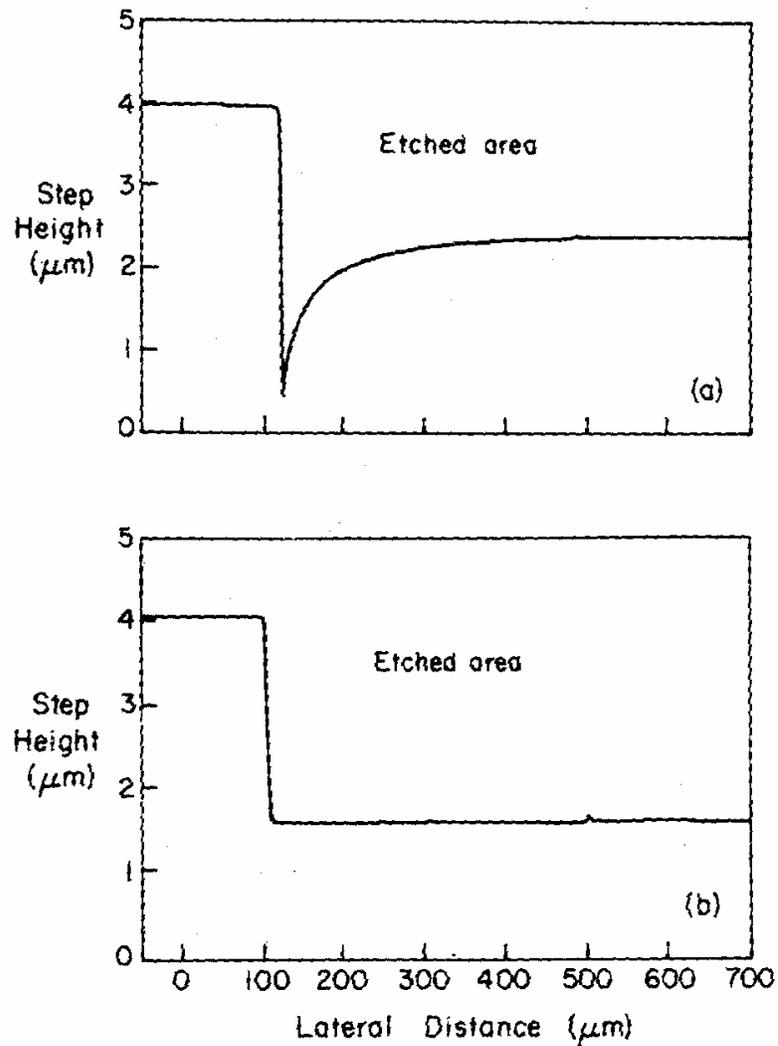


Figura 2.3 Degraus traçados por perfilômetro para duas concentrações de ataque, $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (a) 10:1:1, limitado por difusão (b) 1:1:16, limitado por reação.[25]

A tabela 2.1 apresenta uma lista com alguns exemplos de ataques limitados por difusão e por reação. Para todos estes exemplos, a taxa de ataque na superfície $\{111\}\text{As}$ é mais rápida que na superfície $\{111\}\text{Ga}$. O entendimento das características destes ataques será muito importante para o estudo que apresentaremos no capítulo 7.

Concentrações utilizadas $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$	Taxa de ataque ($\text{\AA}/s$)				Razão entre as taxas de ataque Tipo de ataque ^(a)	Ref.
	{111}As	{100}	{110}	{111}Ga		
8:1:1	195	190	167	115	1/0.97/0.86/0.63 (D/R)	[26]
1:8:1	1670	1325	1250	390	1/0.79/0.73/0.23 (R)	[27]
1:8:40	239	200		96	1/0.86/0.4 (R)	[28]
1:8:80	104	90		49	1/0.84/0.4 (R)	[28]
1:8:160	43	43		26	1/1/0.6 (D)	[28]

Tabela 2. 1 Taxas de ataque para os planos cristalinos.[25]

(a) R:ataque limitado por reação

D:ataque limitado por difusão

ACID	VOLUME RATIOS *	CONCENTRATION (mol. l)		RATIO OF UNDERCUT TO ETCHED DEPTH			RELATIVE ANISOTROPY	ETCH RATE (100) ($\mu\text{m min}^{-1}$)	CROSS-SECTIONAL PROFILES	
		ACID	H ₂ O ₂	<011>	<011>	<100>			(011) SECTION	(011) SECTION
H ₂ SO ₄	1:8:1	1:8	8:0	0.30	0.30	0.90	1.0	14.6		
H ₂ SO ₄	1:8:40	0.36	1.6	0.89	0.68	1.2	0.55	1.2		
H ₂ SO ₄	1:8:80	0.20	0.90	0.62	0.62	0.86	0.32	0.54		
H ₂ SO ₄	1:8:160	0.10	0.47	0.71	0.71	0.93	0.27	0.26		
H ₂ SO ₄	1:8:1000	0.018	0.079	0.82	0.76	0.95	0.22	0.038		
H ₂ SO ₄	1:1:8	1:8	1:0	0.77	0.53	1.0	0.61	1.3		
H ₂ SO ₄	4:1:5	7:1	1:0	0.49	0.29	0.70	0.83	5.0		
H ₂ SO ₄	8:1:1	14:0	1:0	0.52	0.43	0.61	0.35	1.2		
H ₂ SO ₄	3:1:1	11:0	2:0	0.44	0.44	0.53	0.19	5.9		
HCl	14:4:0	0.27	0.87	0.51	0.28	0.97	1.1	0.22		
HCl	1:1:9	1:1	0.89	0.22	0.18	0.37	0.69	0.20		
HCl	40:4:1	10:6	0.87	0.54	0.54	0.54	~0	>5.0		
HCl	80:4:1	11:2	0.46	0.7	0.7	0.7	~0	1.1		

* ACID (CONCENTRATED) H₂O₂(30%) H₂O

Tabela 2.2 Alguns exemplos de ataques para GaAs .[25], [28]

A tabela 2.2 apresenta alguns exemplos de perfil de ataques para GaAs. Vemos que, para o caso do ataque com uma alta concentração de H₂O₂, como por exemplo, 1:8:1 obtém-se um alto valor de anisotropia relativa. Enquanto que, para o caso do ataque com um alto valor de concentração de H₂SO₄ obtém-se um valor de anisotropia relativa baixa.

A. Limpeza das amostras

Nesta seção, apresentaremos técnicas de limpeza das amostras para o crescimento. Faz-se necessário um procedimento extremamente cuidadoso pois a limpeza das amostras é muito importante para que haja reprodutibilidade na fabricação de dispositivos. O efeito das

partículas na superfície da amostra gera defeitos, o que impossibilita o processo de fabricação de dispositivos.

Os solventes orgânicos são extremamente eficientes para a remoção de materiais orgânicos. Os mais utilizados são TCE (tricloroetano), acetona, metanol ou isopropanol. O TCE é utilizado para limpeza de gordura, a acetona para a limpeza do fotoresiste e de resíduos de TCE, e para a limpeza da acetona podem ser utilizados o metanol ou isopropanol.

Outra técnica utilizada para a limpeza das amostras é o plasma de O_2 . O plasma de O_2 remove materiais orgânicos superficiais. O plasma causa a dissociação do O_2 através de moléculas de oxigênio altamente energético que reagem com o carbono e com o hidrogênio dos materiais orgânicos gerando produtos voláteis, como: CO , CO_2 e H_2O . O plasma de O_2 é geralmente utilizado para remoção de fotoresiste.

B. Procedimento básico para o preparo das amostras pré-gravadas

As etapas básicas consistem em:

- I. Limpeza e preparação das amostras antes da litografia**
- II. Litografia e ataque químico**
- III. Limpeza após a litografia e ataque químico**
- IV. Preparo pré - crescimento**

Fizemos vários estudos para a obtenção da otimização da morfologia do crescimento. Aqui apresentaremos os três principais.

Em nosso primeiro estudo, devido ao fato de que os substratos eram do tipo “epi-ready”, ou seja, prontos para o crescimento, não foi feito nenhum procedimento de limpeza antes do processo de pré-gravação.

A seqüência deste processo foi a seguinte: primeiramente, depositamos em todas as amostras o fotoresiste 5214 a 4000 rpm por 30 segundos à temperatura ambiente, resultando em 1,4 μm de espessura. Após a deposição do resiste, a amostra foi colocada numa placa quente a 118 $^{\circ}\text{C}$ por 2 minutos. Em seguida, realizamos a fotolitografia, utilizando uma alinhadora Karl-Zuss modelo MJB 3 com potência de 10mW/cm 2 e o tempo de exposição de 40 segundos. O revelador AZ400 foi utilizado para o processo positivo e finalmente obteve-se faixas de largura de 100 μm alinhadas ao longo da direção cristalina $[01\bar{1}]$. Após a fotolitografia, foi feito um ataque químico úmido no substrato GaAs com $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (8:1:1) com taxas de ataque de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ com objetivo de formar o padrão da estrutura pré-gravada. Este ataque era finalizado em água de-ionizada. Em seguida, a amostra é limpa com acetona, seguido de metanol e água. Por fim, realiza-se um plasma de O_2 por 2 minutos quando a amostra é imersa em metanol e conduzida para a câmara de crescimento. A figura 2.4 apresenta um desenho esquemático das etapas de processamento.

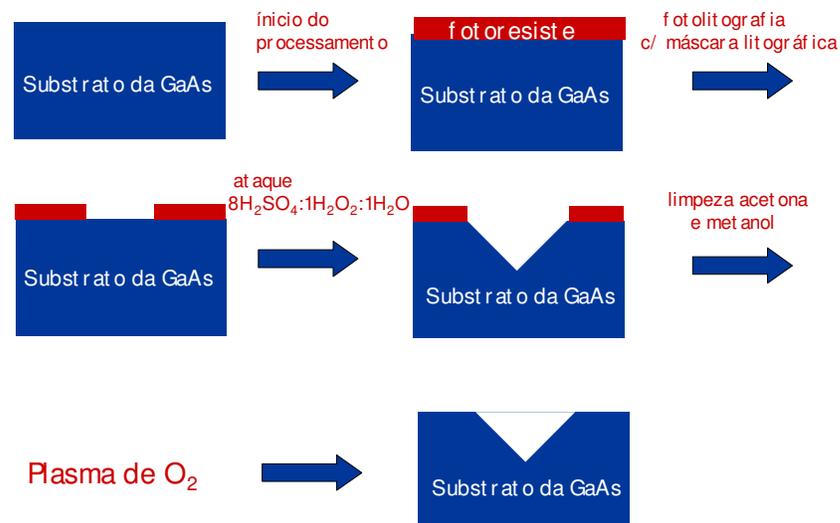


Figura 2.4 Desenho esquemático das etapas de processamento

Antes de colocarmos as amostras na câmara de crescimento, um ataque químico de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (de-ionizada) com a seguinte proporção 8:1:1 por 10 segundos é realizado com o objetivo de remover impurezas ou uma camada de óxido que poderia ter sido formada nas paredes do cristal. Neste primeiro estudo realizado, não se obteve uma boa morfologia no crescimento.

Foi feito um segundo estudo, onde se utilizou basicamente o mesmo procedimento do estudo anterior, a menos, da inclusão da etapa I, que consiste na limpeza do substrato antes do processo de pré-gravação, pois o substrato era “epi-ready”. Esta limpeza era realizada com solventes: TCE, acetona e metanol a frio. A figura 2.5 mostra a morfologia do crescimento através da seção transversal de uma camada de InGaP crescida sobre planos (111)A (inclinado) e (100) (horizontal) para este estudo. Observou-se uma morfologia muito melhor nas paredes (111)A, obtidas com o ataque do que nas superfícies horizontais. Estas corrugações ou imperfeições, provavelmente são devido a resíduos (solventes ou fotoresiste) que não foram devidamente removidos durante o processo de limpeza.

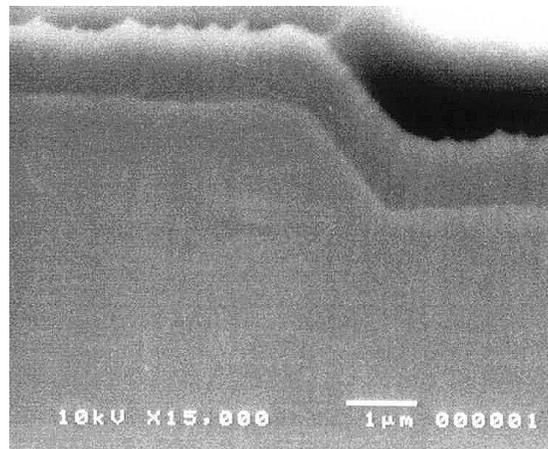


Figura 2.5 Micro-fotografia por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de amostras crescidas em substratos pré-gravados

No terceiro estudo, várias etapas sofreram modificações. Na primeira etapa, a limpeza orgânica foi realizada da seguinte maneira: as amostras eram imersas em TCE, acetona e metanol e aquecidas durante 5 minutos. Além disso, decidiu-se eliminar 9000Å de material com o intuito de excluir danos e resíduos causados pelo preparo do substrato *epi-ready*. Desta forma, foi realizado um pré-ataque de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (5:1:1) por 1 minuto. Lembremos que este é o procedimento típico para o preparo de substratos convencionais para o crescimento. Na etapa III, fase da limpeza após a fotografação, foram realizadas limpezas intensas no sistema de plasma de O_2 . Além disso, eliminou-se a água DI, após a limpeza com metanol. Na etapa IV, preparo pré-crescimento, o ataque $8\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{H}_2\text{O}$ (DI) que, nos estudos anteriores, era realizado em uma capela próxima ao reator de crescimento, passou a ser realizado na sala limpa. Este procedimento foi relevante como veremos a seguir.

A figura 2.6 apresenta uma micro-fotografia por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da camada de InGaP. Nesta amostra foram realizados os procedimentos de limpeza do terceiro estudo. Estes novos procedimentos foram fundamentais para a obtenção sistemática de boa morfologia

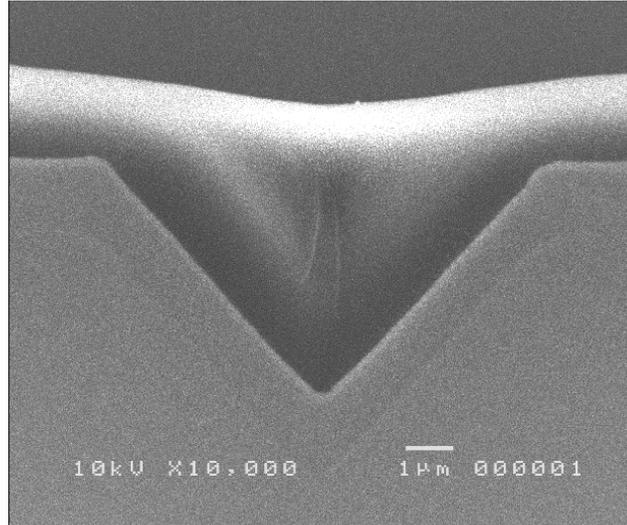


Figura 2. 6 Micro-fotografia por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de amostras crescidas em substratos pré-gravados. Preparo final.

Após a otimização das técnicas de preparo das amostras, estávamos prontos para aplicar estes resultados no estudo do crescimento em substratos pré-gravados para, posteriormente, utilizá-los no crescimento de estruturas do tipo laser.

Técnicas Experimentais Utilizadas:

1. Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência consiste essencialmente na criação de pares elétrons-buracos por incidência de um feixe luminoso na superfície de um semiconductor. Posteriormente os pares elétrons e buracos se recombinam, emitindo fótons característicos do material. O feixe incidente deve conter fótons com energia maior do que a banda proibida do semiconductor, suficiente para levar elétrons da banda de valência para a banda de condução.

A recombinação dá-se entre os elétrons do fundo da banda de condução e os buracos do topo da banda de valência, com emissão de fótons com energia em torno de E_g .

▪ Montagem Experimental para a medida de Fotoluminescência

A montagem experimental para a medida de FL a 77K era a seguinte: Utilizávamos um laser de argônio (5145\AA) da Spectra-Physics (modelo Stabilite 2016), cujo feixe era modulado por um interruptor ou pá mecânica (“chopper”) e colimado sobre a amostra. Esta amostra encontrava-se dentro de um criostato, imersa em nitrogênio líquido. O sinal de FL é recolhido por uma lente que focaliza o sinal emitido na fenda de entrada do espectrômetro Spex (modelo 1702). Na fenda de saída, encontra-se um detector de Si, cujo sinal de saída é medido num amplificador síncrono (um *lock-in*). Para a aquisição de dados, utilizou-se um computador. A figura 2.7 apresenta um desenho esquemático da montagem experimental.

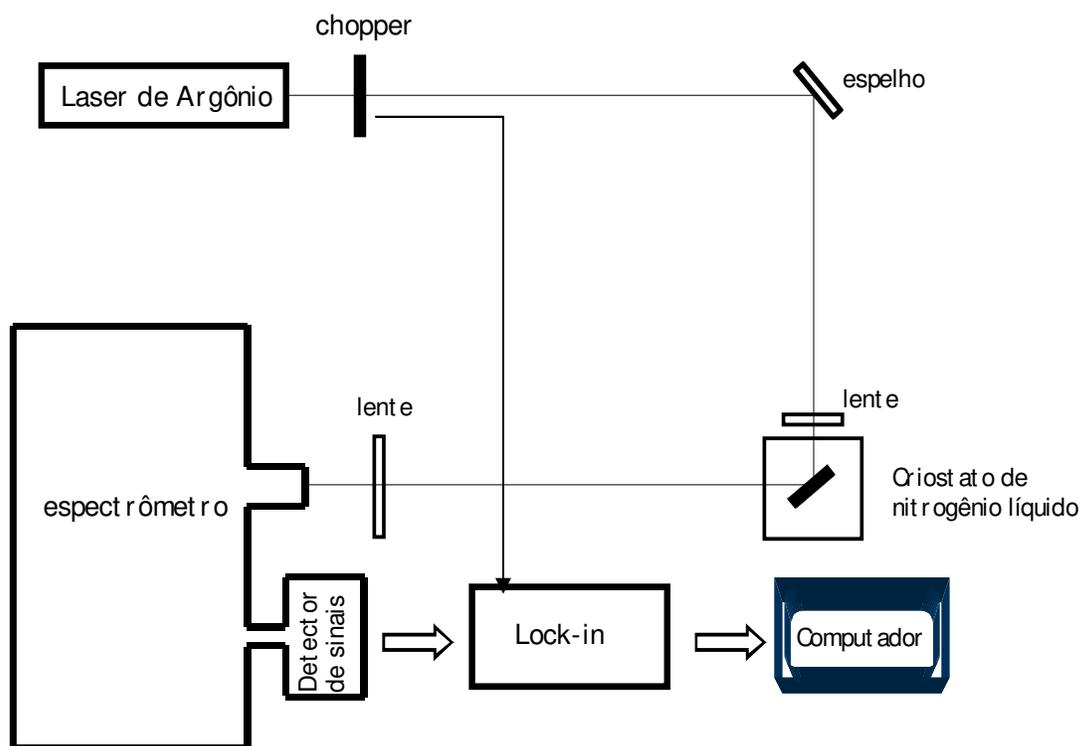


Figura 2.7 Desenho esquemático da montagem para medida de FL.

2. Fotoluminescência Seletiva

Para as medidas de fotoluminescência seletiva, utilizamos um sistema de lentes que descreveremos a seguir. Este sistema consistia em uma lente convergente e uma objetiva de microscópio com uma distância focal reduzida ($f_1= 0.25\text{cm}$). O feixe do laser de diâmetro $d\sim 0.06\text{ cm}$ é focalizado e filtrado espacialmente com um diafragma. Este diafragma posiciona-se no foco de uma segunda lente convergente com $f_2=19.0\text{cm}$. Após a expansão do feixe para um diâmetro de $D\sim(f_2/f_1)d\sim 5\text{ cm}$, o feixe incidia paralelamente em uma terceira lente (também convergente) com foco $f_3=15.1\text{cm}$. O objetivo da utilização deste conjunto de lentes era reduzir a área do feixe do laser.

Para estimarmos esta área temos que: [29]

$$a = \frac{f_3}{D} 1,22 \lambda$$

Com este arranjo, pudemos focalizar o feixe a um diâmetro em torno de $2.0\ \mu\text{m}$.

Finalmente, a imagem da amostra e a luz incidida nela eram ampliadas num anteparo, onde era possível, focalizar o feixe na região de interesse.

A figura 2.8 apresenta um desenho esquemático desta montagem

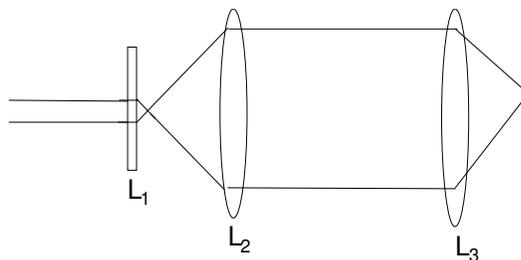


Figura 2. 8 Desenho esquemático da montagem utilizada na fotoluminescência seletiva

3. Microscopia eletrônica de varredura:

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) pode ser dividido em 2 partes: a coluna óptica eletrônica que proporciona a iluminação da amostra com o feixe de elétrons, e a segunda parte, que consiste em um coletor de sinal e um sistema de formação de imagens.

O primeiro componente óptico é o canhão eletrônico. A fonte de elétrons é geralmente um filamento de tungstênio com emissão termoiônica. Os elétrons emitidos pelo catodo são acelerados pelo campo elétrico produzido por um anodo, geralmente ligado a um potencial negativo em relação à terra, da ordem de dezenas de kilovolts.

Uma vez acelerados, os elétrons passam por lentes magnéticas que têm por finalidade produzir uma imagem reduzida do filamento sobre a amostra. Diafragmas de diâmetros cada vez menores à medida que se aproximam da amostra têm a função de reduzir o tamanho e dar forma ao feixe na superfície da amostra (*spot size*), melhorando a resolução das imagens.

As bobinas de focalização permitem, em conjunto com os diafragmas, um controle preciso do *spot-size*, sendo as responsáveis pela resolução do equipamento.

O feixe eletrônico “varre” a superfície da amostra graças às bobinas defletoras do sistema eletrônico de varredura, cobrindo uma área que depende da magnificação da imagem. Esta magnificação é exatamente a relação entre o comprimento de uma das dimensões da área da imagem e a correspondente área varrida sobre a amostra, que pode variar de 20 vezes até 150.000 vezes. A figura 2.9 apresenta um desenho esquemático do SEM.

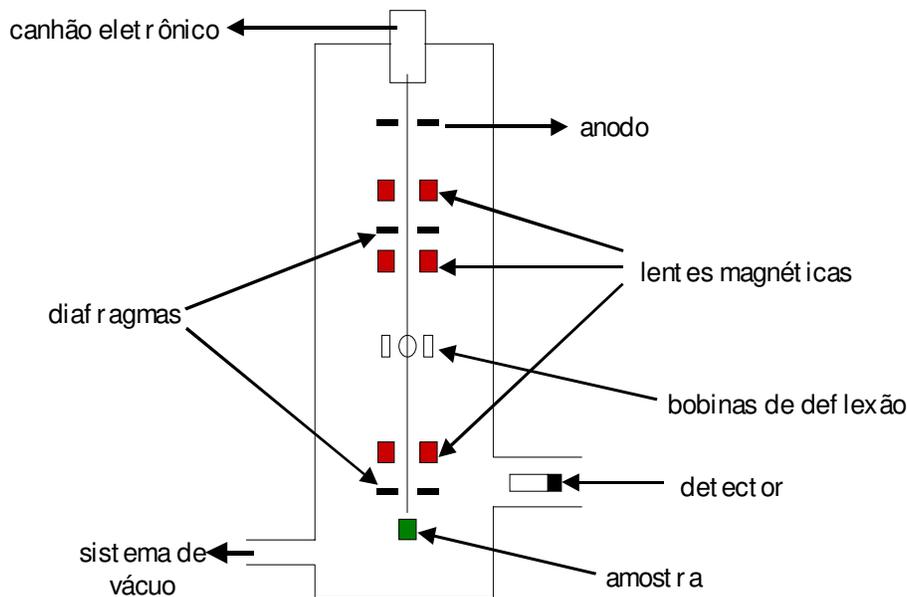


Figura 2. 9 Desenho esquemático do SEM

O brilho em qualquer ponto da tela depende da intensidade de sinal do ponto correspondente na amostra. Desta forma, uma imagem da amostra é construída no tubo de raios catódicos ponto a ponto. A detecção de sinal é feita de acordo com a informação que se deseja obter da amostra analisada. Para imagem topográfica, coletam-se os elétrons secundários através de um cintilador acoplado a uma fotomultiplicadora. O sinal de saída deste fototubo modula o sinal de vídeo, ou seja, o brilho da tela.

4. EPMA (Electron Probe Microanalysis – Análise por micro sonda)

A técnica de análise por micro sonda é muito importante para o estudo de determinação da composição e análise estrutural de materiais como: ligas, filmes finos, cerâmicas, etc. O estudo estrutural é realizado pela irradiação com um feixe de elétrons na amostra, focalizado num diâmetro da ordem de $1\mu\text{m}$ na superfície da amostra. A análise da composição é feita através da medição de raios X que permitem uma análise qualitativa e quantitativa da composição de zonas de difusão ou composição química de precipitados.

Os elétrons retroespalhados são capazes de distinguir variações na topografia (através da microscopia de varredura), variações no campo elétrico ou variações do número atômico médio.

A técnica de análise por micro sonda é uma poderosa ferramenta por causa das propriedades e reações da maioria dos materiais que dependem, não somente da composição média mas, particularmente, da localização dos elementos dentro do material. Afortunadamente, o grau de localização é sempre da ordem de microns, o qual está próximo ao limite dos tamanhos das fontes de raio X.

A figura 2.10 apresenta um desenho esquemático dos componentes do **EPMA**:

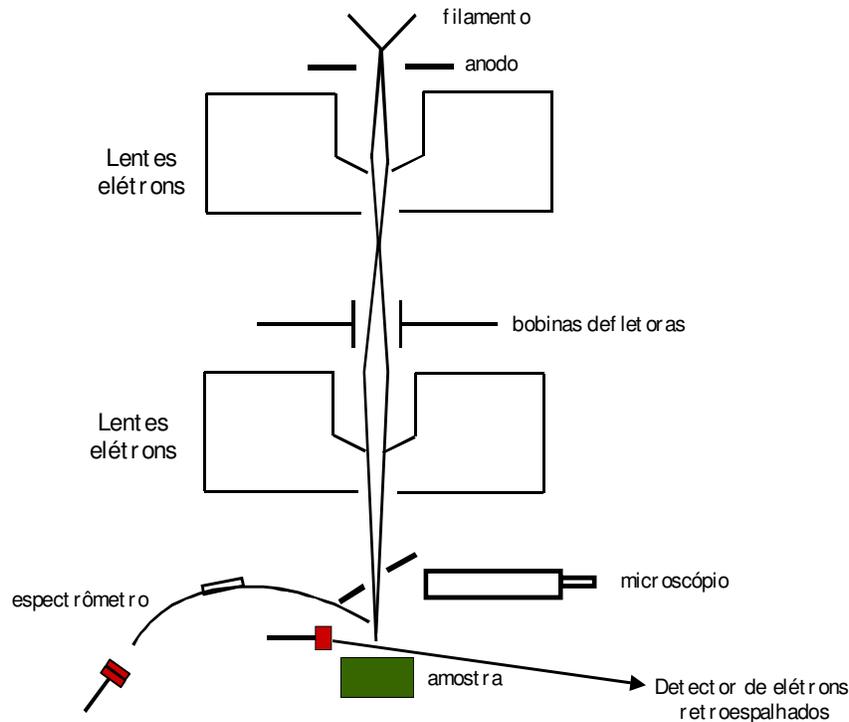


Figura 2. 10 Desenho esquemático dos componentes do EPMA

Podemos resumir o sistema da seguinte maneira:

Um sistema óptico que consiste em um canhão de elétrons acoplado a um detector de raios X.

Um sistema de visualização, usualmente um microscópio eletrônico de varredura, que permite selecionar uma área genérica a ser examinada. Os detectores dos elétrons emitidos que podem ser utilizados sem grades de aceleração e retardamento para medir os elétrons de baixa energia (elétrons emitidos secundários) ou de alta energia (retroespalhados). Detectores de raio X, ou espectrômetros de raio X para alta resolução das linhas de raio X selecionadas.

5. Difração de raios X

O sistema de difração de raios X compreende, basicamente, gerador de raios X, um cristal monocromador de GaAs (100) que produz um feixe colimado com divergência angular da ordem de 8 segundos de arco, um detector, um colimador com fenda, um suporte para cristal, um motor de passo que, conectado ao micrômetro, permite a rotação da amostra e um computador.

A figura 2.11 apresenta um desenho esquemático do sistema.

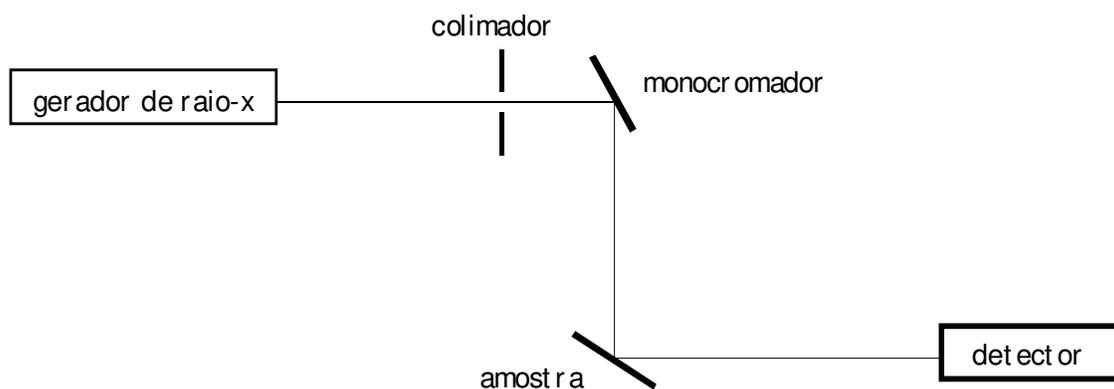


Figura 2.11 Desenho esquemático do sistema.

A amostra é fixada no suporte com o uso de graxa de vácuo. Este suporte permite girar a amostra em todas as direções, possibilitando otimizar o posicionamento da amostra visando o aumento do sinal detectado.

O gerador de raio X possui um anodo de cobre (Cu). As medidas de difração foram efetuadas utilizando a linha $K\alpha_1$ (1.54056 \AA) do cobre. Para a aquisição dos dados, utilizou-se uma interface com o computador. Através das medidas do ângulo de espalhamento é possível obter o deslocamento relativo $\Delta a/a$, onde a o parâmetro de rede do GaAs.

Referências:

- [1]W.T. Tsang, J.Cryst. Growth, **105**, 1 (1990)
- [2]W. T. Tsang, J. Cryst. Growth **95**, 121 (1989).
- [3]AY.Cho, Thin Solid Films **100**, 291 (1983)
- [4]W.T. Tsang, IEEE J. Quantum Electron (Oct. 1984)
- [5]H.M. Manasevit, Appl. Phys. Letters **12**, 156 (1968)
- [6]G.B. Strin fellow, in Semiconductor and Semimetals, **22A** (Academic Press, NewYork), 209 (1985)
- [7]R.D. Dupuis, in Proc. Symp. on III- V Optoelectronic Epitaxy Device Related Process (1983), 175.
- [8]D.P. Dapkus, Ann. Rev. Mater Sci. **38**, 73 (1978)
- [9]M. Knudsen, Ann. Phys. **4**, 999 (1909)
- [10]B. Tuck, Journal of Material Science, **10**, 321 (1975)
- [11]D.J. Stirland e B.W. Straughan, Thin Solid Films, **31**, 139 (1976)
- [12]W. Kern, RCA Review, **39**, 278 (1978)
- [13]W. Kern e C.A. Deckert,in Thin Film Process, J.L Vossen and W. Kern, eds., Academic Press. New York. 1978 p.401.
- [14]S. Adachi e K. Oe, J. Electrochem. Soc., **130**, 2427 (1983).
- [15]Y.Tarui, Y. Komiya, e T. Yamaguchi, J. Jap. Soc. Appl. Phys., Suppl. ,**42**, 78 (1973).
- [16]M.Otsubo, T.Oda, H.Kumabe, e H.Miiki, J. Eletrochem. Soc, **125**, 1510 (1976)
- [17]B. Tuck, J.Mater. Sci, **10**, 321 (1975)
- [18]J.J. Gannon e C.J. Nuese, J. Eletrochem. Soc., **121**, 1215 (1974)

-
- [19]I. Shiota, K. Motoya, T. Ohmi, N. Miyamoto, e J.Nishizawa, J. Electrochem. Soc., **124**, 155 (1977)
- [20]E. Kohn, J. Electrochem. Soc., **127**, 505 (1980)
- [21]D.Shaw, J. Electrochem. Soc., **128**, 874 (1981)
- [22]A.H.P. Skelland, “Diffusional Mass Transfer, Wiley-Interscience, New York (1984).
- [23]J.C.Phillips, “Bonds and Bands in Semiconductors, New York, Academic Press (1973).
- [24]Y. Mori, e N. Watanabe, J. Electrochem. Soc., **125**, 1510 (1978)
- [25]S. D. Mukherjee and D. W. Woodard, in “Gallium Arsenide Materials, Devices, and Circuits”, capítulo 4, edited by M. J. Howes and D. V. Morgan, John Wiley & Sons Ltd, (1985)
- [26]M.Otsubo, T.Oda, H. Kumabe, e H.Miiki, J. Electrochem. Soc., **123**, 676 (1976)
- [27]S. Ida e K.Ito, J. Electrochem. Soc., **121**, 1215 (1974)
- [28]D.W. Shaw, J. Electrochem. Soc., **768**, 874 (1971)
- [29]Eugene Hecht e Alfred Zajac,*Optics* , 3^a Edição (Addison-Wesley) (1974)

Capítulo 3

Estudo do crescimento de camadas de InGaP sobre os planos cristalinos de GaAs (111)A e (100)

3.1 Introdução

Neste capítulo, apresentaremos o estudo do crescimento de camadas de $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ sobre substratos pré-gravados de GaAs, através da técnica de CBE. Mostraremos, também, uma análise experimental do crescimento dos planos (100) e (111)A em função da temperatura de crescimento e, também, da dimensão das estruturas pré-gravadas. Além disso, propomos um modelo de crescimento baseado na cinética da superfície que permite a determinação do comprimento de difusão, o tempo de incorporação e o tempo de vida das espécies livres em ambos os planos cristalinos. Observou-se que à medida que a temperatura de crescimento aumenta, a incorporação no plano (111)A diminui, o que indica a existência de uma relação entre os tempos de incorporação e os sítios de nucleação nestes planos.

O crescimento epitaxial em substratos pré-gravados e o crescimento seletivo têm sido muito úteis na fabricação de dispositivos.[1, 2, 3, 4, 5] Através destas técnicas, estruturas como guias de onda (“wave-guides”), fios quânticos (“quantum-wires”) foram obtidas por MBE [6, 7, 8] e CBE [9] por meio do controle da superfície de migração entre os planos cristalinos. Esta migração permite a obtenção de diferentes valores de espessura e composição para as camadas crescidas em diferentes facetas. Guha et al [6] demonstraram que uma diferença no comprimento de migração entre *Al* e *Ga* entre as facetas (ou melhor, nas regiões do topo da mesa e paredes), permite o crescimento de ligas ternárias cuja composição e taxa de crescimento dependem da orientação das dimensões destas mesmas facetas. Dzurko et al [10] mostraram que a variação na taxa de crescimento pode ser alcançada pelo controle da

temperatura de crescimento, para se obter estruturas laser em uma única etapa de crescimento. Frateschi et al [11] demonstraram que é possível obter dispositivos lasers de poços quânticos de InGaAs/GaAs crescidos sobre substratos pré-gravados com valores de eficiência quântica altos com o estudo das propriedades de crescimento em substratos pré-gravados. Portanto, o estudo de camadas de InGaP em substratos pré-gravados, e, por conseguinte, o entendimento do comportamento do crescimento e sua dependência com a temperatura de crescimento para os átomos de *In* e *Ga* nos diferentes planos cristalinos é extremamente relevante para este trabalho de tese.

3.2 Condições de crescimento

Em nosso estudo de crescimento epitaxial utilizamos um sistema Riber 32, conforme foi descrito no capítulo 2. As fontes utilizadas foram TMI_n e TEGa como fontes do grupo III e AsH₃ e PH₃ como fontes do grupo V. As garrafas dos organometálicos foram mantidas imersas num banho térmico a 30⁰C. As condições de crescimento foram as seguintes: 0.3sccm de TMI_n, 0.78sccm de TEGa, e 10sccm de PH₃ com a razão III/V de 9 e a taxa de crescimento de aproximadamente de 1μm/h.

O substrato foi colado com índio num bloco de molibidênio. Durante o crescimento, o bloco gira a 20 rpm com o eixo de rotação essencialmente paralelo aos feixes das fontes. Três casos foram estudados: no primeiro, a temperatura de crescimento foi mantida a 500⁰C, no segundo, a 520⁰C e no último, a 540⁰C, sempre sob as melhores condições de crescimento para o substrato planar (100). Todas as amostras foram crescidas com uma camada tampão de GaAs de espessura de 3000Å, seguida por uma camada de InGaP de aproximadamente 1μm de espessura. Conforme foi descrito no capítulo 2, nos substratos semi-isolantes de GaAs foi

feita uma fotolitografia de linhas orientadas na direção $[01\bar{1}]$ e, após este procedimento, realizou-se um ataque químico úmido com o objetivo de formar as mesas de 100 μm de largura com espaçamento centro a centro de 500 μm .

A composição do ataque foi a seguinte: 8H₂SO₄:1H₂O₂:1H₂O. O tempo de ataque foi controlado para que as paredes com planos (111)A tivessem seus comprimentos variando de 1 μm a 6 μm . O procedimento de limpeza foi o mesmo descrito no capítulo 2. Após o crescimento as amostras eram examinadas, tanto no microscópio óptico quanto no microscópio eletrônico de varredura onde foram observadas suas seções transversais. Com o objetivo de melhorar o contraste entre as camadas que seriam observadas no microscópio eletrônico de varredura, foi realizado um ataque químico com a seguinte proporção: 3HCl:1H₂O por 10 segundos.

Para o estudo de composição nas paredes e no topo da mesa foram realizadas medidas de EPMA (ver capítulo 2). Estimamos que a resolução espacial do nosso equipamento permite a análise em amostras com comprimento de paredes maiores que 1 μm .

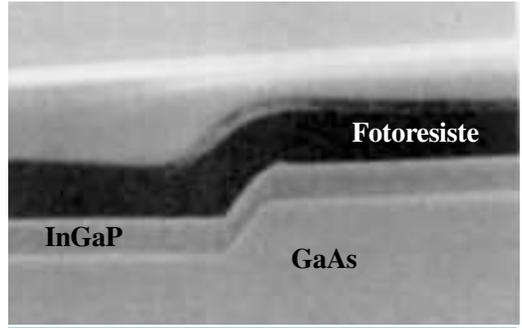
3.3 Análise e discussão dos resultados obtidos

A figura 3.1 mostra uma foto da seção transversal de uma camada de InGaP crescida sob os seguintes valores de temperatura: 500, 520 e 540⁰C. Nosso primeiro interesse é saber se existe uma diferença da taxa de crescimento entre as paredes laterais e o topo da estrutura, e, mais ainda, observar se esta diferença é dependente da temperatura, o que já havia sido observado no crescimento por MOCVD.[12]. A figura 3.1(a) apresenta o crescimento a 540⁰C. Através de uma análise simples da fotografia do SEM (microscópio eletrônico de

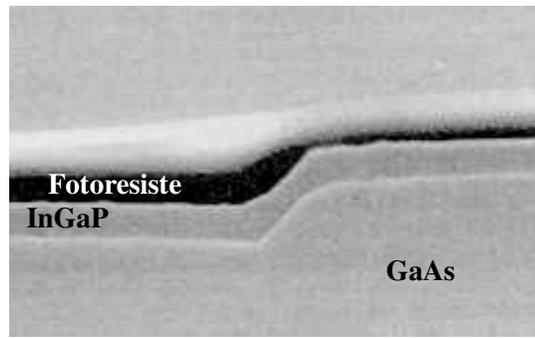
varredura) podemos observar que a taxa de crescimento nas paredes é menor que na região plana.

Notamos, também, que os planos de crescimento estão bem definidos, e são os planos (111)A. Os planos (111)A formam as paredes laterais com um ângulo de 54.7° em relação ao plano (100). Para o caso da temperatura de crescimento de 520°C , mostrada na figura 3.1(b), observa-se o início do crescimento de um conjunto de pequenas distorções na região da borda inferior próxima aos planos (100). A figura 3.1(c) apresenta o crescimento à temperatura de 500°C , onde as distorções mencionadas anteriormente aumentam e estão presentes, tanto na região do topo quanto na borda formada entre os planos (100) e (111)A e no topo da mesa.

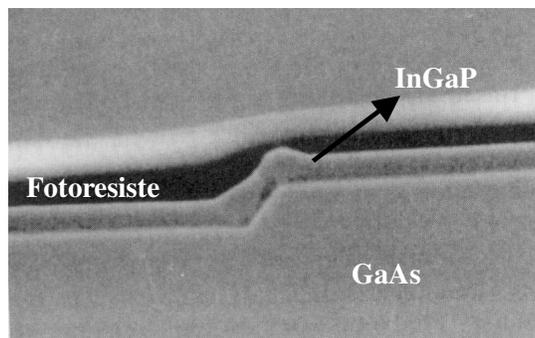
Aparentemente, estas distorções resultam da formação dos planos (311)A com um ângulo de 48.5° com respeito ao plano (100). A partir de uma primeira análise da taxa de crescimento na parede lateral e sua razão com a taxa de crescimento na região plana (R_{12}), conclui-se que R_{12} apresenta um valor sempre maior do que a razão entre os fluxos do CBE que é aproximadamente $\cos(54.7^{\circ}) \sim 0.6$. Isto pode ser resultado de uma alta razão de crescimento nas paredes ou a um fenômeno de migração oriundo dos planos (100).



(a)



(b)



(c)

Figura 3 1 : Foto obtida no microscópio eletrônico de varredura das camadas de InGaP crescidas em substratos pré-gravados de GaAs a diferentes temperaturas de crescimento.(a) 540^oC (b)520^oC (c) 500^oC

Com objetivo de entendermos melhor o processo da dependência da taxa de crescimento entre os planos em função da temperatura, foram crescidas várias amostras onde variamos as dimensões das paredes laterais das estruturas pré-gravadas (chamaremos de a) de $0.5\mu\text{m}$ até $6\mu\text{m}$, aproximadamente.

Na figura 3.2, apresentamos os resultados da razão R_{12} obtidos para diferentes valores de a para temperaturas de crescimento de 520°C e 540°C . A linha pontilhada representa a razão entre os fluxos que chegam nas paredes e na região do topo. Para todos valores de a , R_{12} supera esta razão em todas as amostras. Também pode-se observar nesta figura que quando o valor de a aumenta de 1 para $6\mu\text{m}$, ocorre uma redução em torno de 17% e 21% no valor de R_{12} para os valores de temperatura 520°C e 540°C , respectivamente. Além disso, observa-se que estas curvas pontilhadas são paralelas e parecem tender a um comportamento assintótico para valores grandes de a .

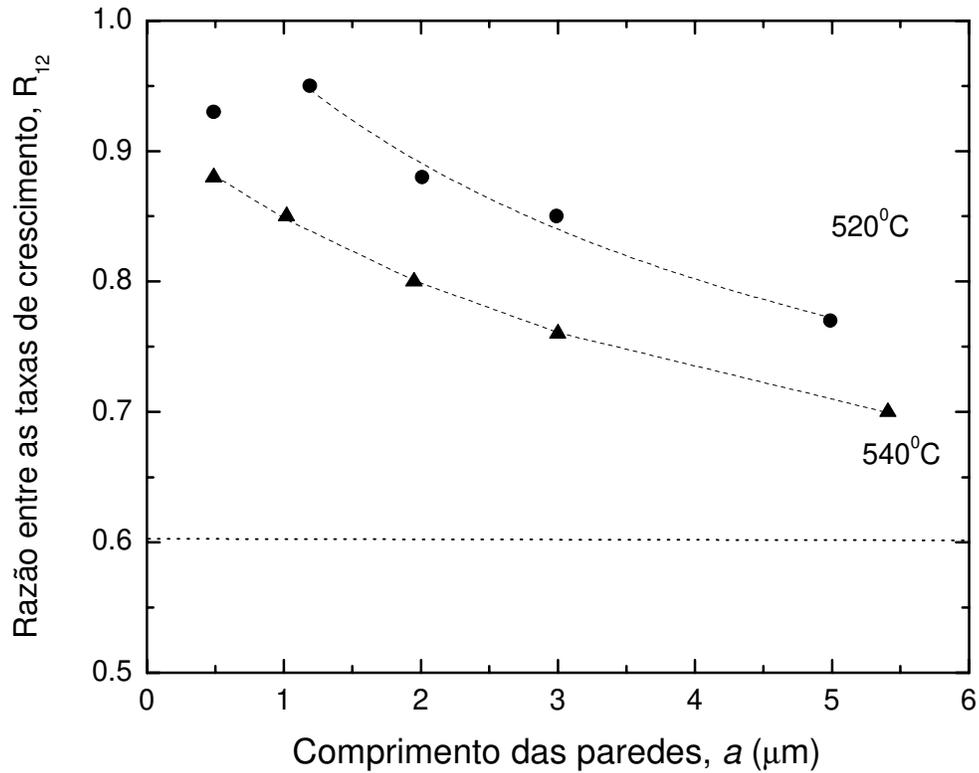


Figura 3 2: Razão entre as taxas de crescimento das paredes e a região do topo da mesa, R_{12} , para diferentes comprimentos das paredes, a , para diferentes temperaturas de crescimento 520°C e 540°C . A linha pontilhada representa a razão entre os fluxos que chegam nos planos (111)A e (100). A linha tracejada apresenta os resultados do modelo da cinética da superfície.

Para o caso de a com valores menores que $1\mu\text{m}$ foi difícil observar um comportamento semelhante para ambas as curvas. De acordo com as discussões anteriores, acreditamos que para a amostra com $0.5\mu\text{m}$ esta distorção é relevante. Acreditamos também que o valor reduzido de R_{12} para esta amostra ($a=0.5\mu\text{m}$) seja possivelmente resultado da depleção de espécies da parede causada pela formação dos planos (311)A. Para estruturas com valor de $a > 1.5\mu\text{m}$ as dimensões destas distorções são pequenas se comparadas com as do tamanho da parede.

A incorporação de espécies em um determinado plano ocorre devido a incorporação pelo fluxo das espécies oriundas das fontes do CBE ou através de espécies que estão migrando de um plano para outro. No nosso caso, a dependência de R_{12} com a dimensão do degrau indica que, possivelmente, estão ocorrendo processos de migração de espécies *In* e *Ga* entre os planos. Com o objetivo de entendermos este processo, utilizaremos um modelo para o crescimento baseado na cinética de superfície onde poderemos extrair parâmetros importantes para sua compreensão.

3.4 Modelo Unidimensional

Com o objetivo de examinarmos a influência da geometria no crescimento em substratos pré-gravados, propomos um modelo da cinética da superfície unidimensional. A figura 3.3 apresenta um desenho esquemático utilizado para o cálculo.

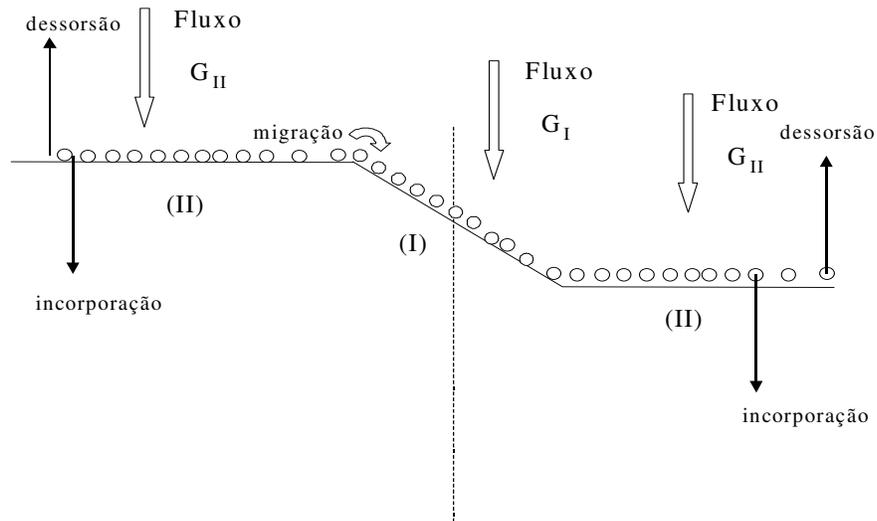


Figura 3 3: Desenho esquemático utilizado para o modelo da cinética de superfície

A concentração superficial das espécies livres $C(x)$ é obtida através da equação (3.1):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} + G - \frac{C(x,t)}{\tau(T)} \quad (3.1)$$

onde t é o tempo, x é a posição na superfície, T é a temperatura de crescimento, D é o coeficiente de difusão, G é fluxo de espécies que chegam à superfície e τ o tempo de vida das espécies livres na superfície. Ou seja, a variação da concentração dos portadores em função do tempo é proporcional a o coeficiente de difusão, D , somado ao fluxo de espécies que chegam à superfície (G) subtraídas da concentração de portadores (em função da posição) dividida pelo tempo de vida desta espécie.

O tempo de vida (τ) está relacionado com o tempo de incorporação (τ^i) e com o tempo de dessorção (τ^d), através da seguinte equação:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^i} + \frac{1}{\tau^d} \quad (3.2)$$

Definimos o tempo de incorporação como o tempo que a espécie livre gasta para incorporar-se ao cristal. Quanto ao tempo de dessorção, é o período que as espécies livres gastam para evaporar. Consideramos que as espécies incorporadas não podem ser evaporadas ou tornarem-se livres novamente. Também consideramos que as espécies evaporadas não voltam para superfície. Todas as propriedades mencionadas referentes às espécies são consideradas como uma média. Qualquer diferença significativa entre elas pode resultar numa variação da composição ao longo da estrutura. É importante ressaltar que este estudo só será válido desde que não resulte em descasamento do parâmetro de rede e em tensão. Só

aplicaremos este estudo unidimensional para os crescimentos de 520⁰C e 540⁰C, pois para à temperatura de 500⁰C há a formação de novos planos cristalinos.

No próximo capítulo, iremos apresentar, com maiores detalhes, os resultados obtidos para a temperatura de crescimento de 500⁰C. Para as outras temperaturas, medidas de EPMA foram realizadas nas estruturas com $a > 2\mu\text{m}$. Nestas amostras, nenhuma diferença de composição - a menos do erro experimental - foi encontrada. Para o crescimento à 500⁰C, encontramos uma composição rica em *Ga* em torno de 7% nas paredes.

Estes resultados serão discutidos no capítulo seguinte. Em resumo não há aparentemente uma variação de composição apreciável para as amostras crescidas nas temperaturas acima de 520⁰C. Esperamos, então, que para altas temperaturas as propriedades de migração das espécies de *In* e *Ga* sejam bastante similares.

A equação (1) para o estado estacionário pode ser resolvida para duas regiões: paredes, chamada região I e topo da mesa, região II. Os índices 1 e 2 são denominadas as regiões I e II, respectivamente. Nós assumimos que $C(x)$ e $dC(x)/dx$ são contínuas (condições de contorno). Para $x \rightarrow \infty$ $C_2(x) \rightarrow G_2 \tau_2$. A primeira condição reflete a continuidade na taxa de crescimento observada em todas as amostras. A segunda permite uma situação não física da difusão finita e a terceira, é a concentração do crescimento no substrato planar (100).

Sob estas condições as soluções para as regiões 1 e 2 são dadas por:

$$C_1(x) = A_1 \cosh(k_1 x) + \tau_1 G_1 \quad (3.3)$$

$$C_2(x) = A_2 \exp(-k_2 x) + \tau_2 G_2 \quad (3.4)$$

onde $k_i = \sqrt{1/\tau_i D_i}$ inverso do comprimento de difusão na região i

Os coeficientes A_1 e A_2 são obtidos através das condições de contorno. Com a taxa de crescimento num dado x dada por $C(x)/t^i$, obtemos:

$$R_{12} = \frac{C_1(0)/\tau_1^i}{C_2(\infty)/\tau_2^i} \tag{3.5}$$

O resultado nós dará:

$$R_{12} = \frac{\tau_2^i}{\tau_1^i} \left(\frac{1 - \frac{G_1 \tau_1}{G_2 \tau_2}}{\cos(k_1 a) + \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \sinh(k_1 a)} + \frac{G_1 \tau_1}{G_2 \tau_2} \right) \tag{3.6}$$

É interessante observarmos as situações limite para esta equação. Ou seja, quando o tamanho das paredes “ a ” tende a ser muito maior ou muito menor que o comprimento da difusão destas espécies. No primeiro caso podemos dizer que quando $k_1 \rightarrow \infty$:

$$R_{12} = \left(\frac{G_1 \tau_1}{\tau_1^i} / \frac{G_2 \tau_2}{\tau_2^i} \right) \tag{3.7}$$

Como era esperado, quando a é muito maior que o comprimento de difusão, o crescimento se comporta como se os dois planos cristalinos estivessem separados e R_{12} se aproxima do valor das razões entre as taxas de crescimento entre os dois planos. Com a muito pequeno, a razão

$R_{12} \rightarrow \tau_2^i / \tau_1^i$ torna-se totalmente independente da razão entre os fluxos entre os 2 planos, e

esta razão nos dá uma informação sobre o processo de incorporação. A diferença entre os fluxos é completamente “apagada” através da difusão. E quanto maior o tempo de incorporação, menor é a taxa de crescimento. Com o objetivo de obtermos os valores específicos para os parâmetros de crescimento dos nossos resultados experimentais, realizou-se um ajuste das curvas apresentadas na figura 3.2 com os resultados da equação (2). A linha tracejada na figura 3.2 mostra o melhor ajuste para os nossos resultados experimentais. Como já discutimos anteriormente, a amostra com $a=0.5\mu\text{m}$ crescida à 520°C não foi incluída no ajuste pois a taxa de crescimento nas paredes pode ter sido afetada pela formação de outros planos.

A tabela 1 mostra os resultados para os parâmetros obtidos do ajuste.

Temperatura de crescimento	Razão entre os tempos de incorporação τ_2^i / τ_1^i	Razão entre os tempos totais de vida τ_2 / τ_1	Comprimento de difusão para o plano [111]A, L_{d1} (μm)	Comprimento de difusão para o plano [100], L_{d2} (μm)
520 ^o C	1.1	0.9	3.8	9.1
540 ^o C	0.9	1.0	4.5	10

Tabela 3 1 Resultados das constantes de tempo a partir dos parâmetros de ajuste da curva experimental.

Conforme mostra a tabela 3.1, os comprimentos de difusão para os planos (111)A obtidos foram de 3.8 μm e 4.5 μm estão dentro da nossa faixa de erro experimental. Portanto, esperamos que estes resultados sejam representativos para o processo, sendo usados para indicar a tendência do comportamento do crescimento em diferentes planos sob diferentes valores de temperatura. Nós observamos que a razão τ_2^i / τ_1^i muda de 0.9 a 1.1 quando a temperatura reduz de 540^oC para 520^oC. A incorporação no plano (111)A é mais rápida sob baixas temperaturas. À temperatura de 520^oC, a incorporação em (111)A é mais rápida que a incorporação em (100). Entretanto, a razão entre os tempos totais de vida τ_1 / τ_2 das espécies livres aumenta com a redução na temperatura.

Com uma taxa de reação mais rápida nas paredes sob baixas temperaturas de crescimento, as espécies livres permanecem mais tempo nestes planos. Em outras palavras, um tempo de dessorção longo é compensado por uma rápida incorporação no cristal nestes planos. Se esta hipótese está correta, é possível sugerir que exista uma relação entre o aumento no tempo de dessorção e o aumento da taxa de incorporação. Este efeito tem que ser mais forte nas paredes do que no topo da mesa. Este comportamento é similar ao que foi publicado para o crescimento de AlGaAs por MOCVD em diferentes planos cristalinos. Neste último caso, uma redução na temperatura de crescimento aumenta o tempo de evaporação das espécies ou, mais provavelmente, a evaporação de espécies ligadas a radicais metil geram rugosidades atômicas nos planos (111)A que aumentam a taxa de crescimento localmente.[13] Em outras palavras, um aumento no tempo de evaporação para espécies nas paredes resulta num aumento nos sítios de nucleação e, portanto, uma redução nos tempos de incorporação.

3.5 Conclusões

Camadas epitaxiais de InGaP foram crescidas em substratos pré-gravados de GaAs. A influência de temperatura de crescimento e o tamanho do degrau foram investigados. Observou-se uma alta razão de crescimento para as paredes sob todas as condições experimentais investigadas. Além disso, observou-se que sempre ocorre migração dos planos (100) para os planos (111)A.

Um modelo para análise quantitativa e qualitativa da cinética na superfície foi proposto. Foram encontrados valores para comprimento de difusão (médios) nos planos

(111)A para as espécies de *Ga* e *In* são 3,8 μm e 4,5 μm para as temperaturas de crescimento de 520 $^{\circ}\text{C}$ e 540 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

Para os planos (100), o comprimento de difusão aumenta de 9.1 μm para 10 μm para temperaturas de crescimento de 520 $^{\circ}\text{C}$ e 540 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Foi observado que para baixas temperaturas ocorre a formação de outros planos (311)A. Medidas de EPMA não mostraram uma diferença significativa de composição entre as paredes e topo da mesa para temperaturas acima de 520 $^{\circ}\text{C}$. À temperatura de crescimento de 500 $^{\circ}\text{C}$, foi observada uma composição rica em *Ga* nas paredes. Nossos resultados experimentais, aparentemente, confirmaram a hipótese que o número de sítios de nucleação nas paredes aumenta com a redução da temperatura de crescimento. A redução no tempo de incorporação nas paredes pode estar relacionada a um aumento no tempo de desorção, similar aos resultados obtidos pelo o crescimento de AlGaAs em substratos pré-gravados através da técnica MOCVD.

Referências:

- [1]M.D. Scott, J.R. Riffat, I. Griffith, J.I. Davies e A.C. Marshall, *J. Crystal Growth* **93**, 820 (1988).
- [2]Y. Takahashi e S. Skai, M.Umeno, *J. Crystal Growth* **68**, 206 (1984)
- [3]M.J.Yoo e Y.S. Kwon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, LA31 (1988)
- [4]J.B.D. Soole, M. Schumacher, H.P. leBlanc, R. Bhat e M.A. Kosa, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1518 (1990).
- [5]W. T. Tsang, L. Yang, M. C. Wu e Y. K. Chen, *Electron. Letters* **27**, 3 (1991).
- [6]S.Guha, A. Madhukar, K. Kaviani, L. Chen, R. Kapre, M. Hyugaji e Z. Xie, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **145**, 27 (1989).
- [7]D.J. Arent, S. Nilsson, Y.D. Galeuchet, H.P. Meir e W. Walter, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2611 (1989).
- [8]M. Krahl, E. Kapon, L.M. Schiavone, B.P. Van der Gaag, J.P. Harbison e L.T. Florez, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 813 (1992).
- [9]H. Sugiura, T.Nishida, R. Iga, T. Yamada e T. Tamamura, *J. Crystal Growth* **121**, 579 (1992).
- [10]K.M. Dzurko, E.P. Menu, C.A. Beyler, J.S. Osinski e P.D. Dapkus, *IEEE J. Quantum Electron* **25**, 1450 (1989).
- [11]N.C. Frateschi, J.S. Osinski, C.A. Beyler e P.D. Dapkus, *IEEE Photon. Lett.*, **4**, 209 (1992).

[12]K.M. Dzurko, E.P Menu, C.A. Beyler, J.S. Osinski e P.D. Dapkus, Appl. Phys. Lett. **54** (2), 105 (1989).

[13]D.H. Reep, S.K. Guandhi, J. of Crystal Growth **61**, 449 (1983).

Capítulo 4

Heteroestruturas laterais por crescimento sobre substratos pré-gravados de GaAs

Neste capítulo, apresentaremos a investigação da formação de novos planos cristalinos para o crescimento de InGaP. Nosso interesse está na possibilidade de haver, devido à formação destes novos planos, uma diferença nas propriedades de crescimento entre as espécies de *In* e *Ga*. Também é de nosso interesse analisar como esta formação de novos planos pode estar relacionada com uma possível variação de composição.

4.1 Condições de crescimento

O procedimento experimental foi essencialmente o mesmo utilizado no capítulo 3. O crescimento no substrato (311)A foi feito nas mesmas condições do crescimento dos substratos planos (100). Nos substratos semi-isolantes de GaAs, foi feita uma fotolitografia de linhas e, após este procedimento, realizou-se o ataque químico úmido. As linhas fotogravadas tinham 100µm de largura e o espaçamento centro a centro foi de 500µm. A orientação das linhas foi ao longo da direção $[01\bar{1}]$. Após o crescimento, as amostras foram examinadas tanto no microscópio ótico quanto no microscópio eletrônico de varredura (SEM), onde foram observadas as seções transversais. Através da técnica de difração de Raios-x, foi feita a análise do casamento do parâmetro de rede nos substratos planos. Para o estudo de migração das espécies de *In* e *Ga* foram feitas medidas de fotoluminescência espacial seletiva e EPMA. As medidas de fotoluminescência foram feitas utilizando-se um laser de Argônio com 10mW de potência. As amostras ficavam imersas em nitrogênio líquido a uma temperatura de 77K. A

imagem da amostra era ampliada e projetada em um anteparo para possibilitar a visualização da região (topo da mesa ou nas paredes) onde o feixe do laser estaria incidindo. Apesar da difusão dos portadores foto-gerados e da dimensão do feixe, o que levaria a crer que não haveria uma resolução espacial adequada, esta técnica mostrou uma seletividade de aproximadamente $3\mu\text{m}$ de comprimento, sendo esta razoável para o estudo nas paredes, ou seja, apesar da sua simplicidade, demonstrou ser uma ferramenta eficiente para nossas análises. Com o objetivo de aperfeiçoarmos esta técnica, foi realizada uma deposição de titânio nas regiões indesejáveis utilizando fotolitografia e a técnica de lift-off. As medidas de EPMA apresentam uma resolução espacial e de profundidade de $1\mu\text{m}$ com uma precisão de composição aproximadamente de 1%.

4.2 Análise e discussão dos resultados obtidos

No capítulo anterior, apresentamos um estudo prévio do crescimento de InGaP em substratos pré-gravados de GaAs através da técnica de CBE que indicou que o valor da razão de crescimento R_{12} , entre as paredes da estrutura pré-gravada, planos (111)A, e o topo da mesa, planos (100), sempre excede a razão entre os fluxos que chegam nestas faces para as temperaturas de crescimento de 500°C a 540°C [1]. A razão entre os fluxos destes dois planos é dada por $R_{ab} = \cos(\phi_a)\cos(\phi_b)$, onde $\phi_{a(b)}$ é o ângulo entre os planos a(b) e os planos (100). Esta expressão é válida para quando o substrato está girando, sem levar em consideração os efeitos de sombreamento e, também, negligenciando qualquer não uniformidade dos fluxos. O efeito de sombreamento é muito pequeno para valores de ϕ menores que o ângulo complementar à posição de crescimento.[2] É importante também ressaltar que a não uniformidade espacial nos fluxos é muito pequena para amostras de 1cm^2 que foram utilizadas neste trabalho.

A figura 4.1 mostra R_{12} para diferentes valores de a , onde a é o comprimento do degrau. Esta figura é praticamente igual à figura 3.2 do capítulo anterior, o que difere é que, nesta nova figura, acrescentamos ao gráfico as medidas efetuadas nas amostras crescidas a 500°C . Como pode-se observar, para a temperatura de crescimento de 540°C , a razão entre as taxas de crescimento aumenta à medida que o tamanho do degrau, a , diminui. Isto se deve ao fato de que espécies procedentes do plano (100) estarem migrando para este plano, conforme diminui o tamanho da estrutura pré-gravada. No capítulo anterior, apresentamos um modelo unidimensional da cinética da superfície que foi desenvolvido com o objetivo de estimar o comprimento de difusão das espécies do grupo III para o crescimento nesta temperatura (em torno de $4,5\mu\text{m}$) [1]. Esta migração pode ser resultado de uma variação espacial de composição, no caso das espécies de In e Ga migrarem diferentemente.

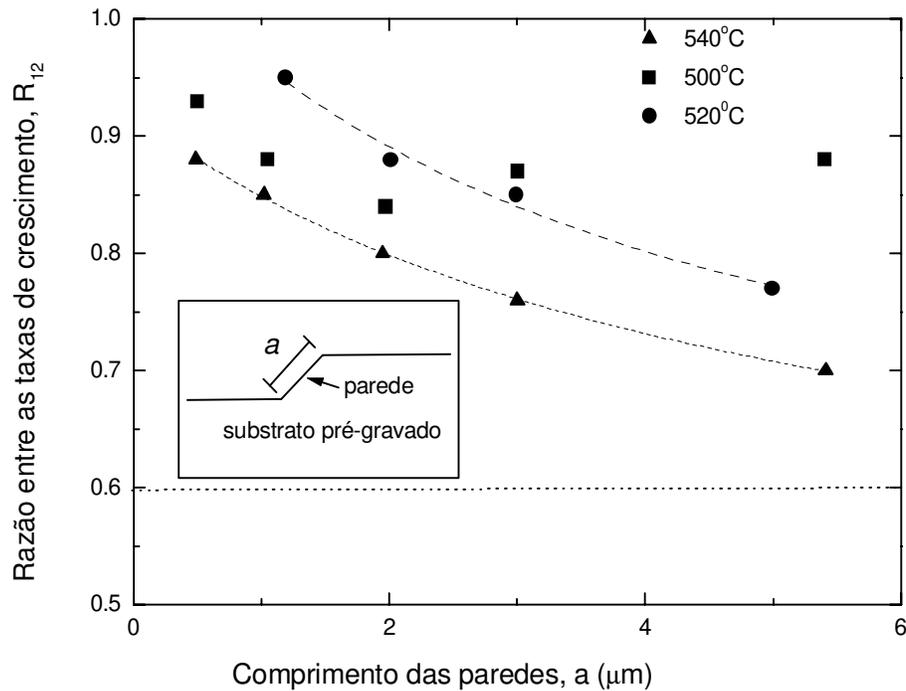


Figura 4 1: Razão entre as taxas de crescimento entre as paredes e as regiões planares para diferentes valores de comprimento das paredes e temperaturas de crescimento (500°C e 540°C). A linha pontilhada indica a razão entre os fluxos dos planos (111)A e (100). A linha tracejada representa os resultados do modelo de cinética de superfície para os crescimentos a 540°C.

A figura 4.2, tanto para o caso (a) quanto para o caso (b), apresenta o resultado das medidas de fotoluminescência seletiva de uma estrutura pré-gravada da camada de InGaP. A figura 4.2(a) apresenta o resultado das medidas de fotoluminescência seletiva na região do topo da estrutura pré-gravada, enquanto que a figura 4.2(b) apresenta o resultado na região das paredes para as amostras crescidas a 540°C, onde o tamanho das paredes, a , é, aproximadamente, de 3 μm . É importante notar que, em ambos os casos, foi observado um único pico de emissão de 1,95eV.

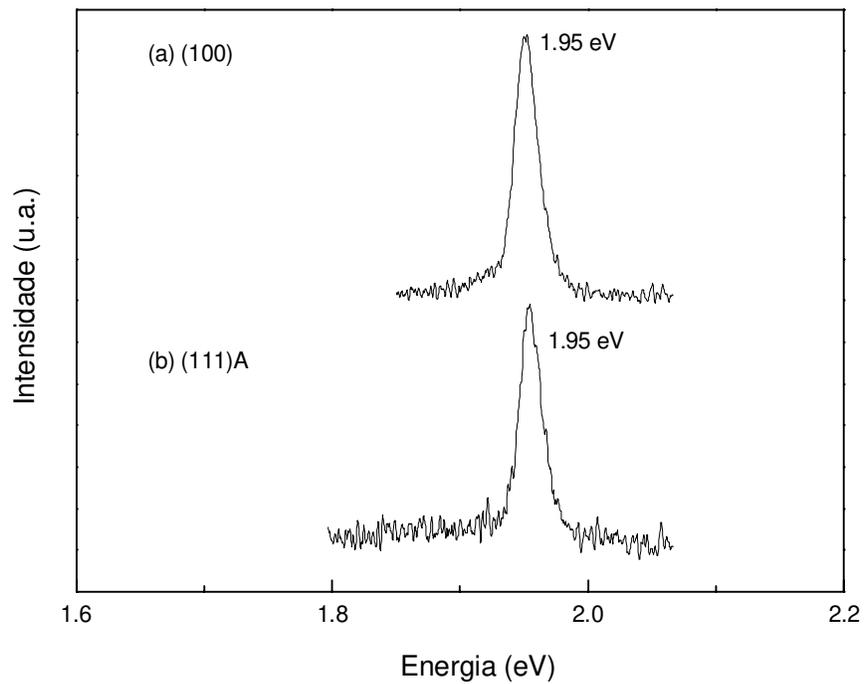


Figura 4.2: Espectro de fotoluminescência da estrutura pré-gravada da camada de InGaP. Caso(a), regiões do topo da mesa, planos(100). Caso (b), região das paredes, ou seja, planos (111)A . Para ambos os casos a temperatura de crescimento foi de 540°C e o valor de a igual a 3 μ m.

Este resultado está de acordo com os resultados obtidos nas medidas de EPMA, como pode-se observar na tabela 4.1

Temperatura de crescimento 540 ⁰ C		
Percentual do grupo III		
	Topo da mesa (100)	Paredes laterais (111)A
<i>In</i>	45.64 ± 0.50	44.42 ± 0.70
<i>Ga</i>	55.00 ± 0.40	55.08 ± 1.34

Tabela 4.1 Resultados EPMA dos valores de composição para as espécies de *In* e *Ga*.

A partir destes resultados, nota-se um valor de composição rico em Ga, em relação a uma camada crescida totalmente casada. No entanto, este descasamento é pequeno, e não se mostra evidente nas medidas de Raios-x . Portanto, nós acreditamos que este excesso de Ga não tem qualquer influência no comportamento do crescimento descrito acima.

Ao analisarmos os valores de R_{12} para o crescimento a 500⁰C na figura 4.1, observamos um comportamento mais complexo com respeito às dimensões das paredes. Claramente, o modelo utilizado no capítulo anterior não poderá ser aplicado a este caso devido ao fato de não levarmos em conta a dependência das espécies com relação à incorporação, dessorção e migração no caso do estudo de dois planos. A figura 4.3 apresenta a micro-fotografia tirada no microscópio eletrônico de varredura da seção transversal da amostra crescida a 500⁰C. Inserido nesta figura, observa-se um desenho esquemático mostrando os planos (311)A nas paredes e formação dos planos (n11), próximos à borda entre as paredes e ao topo da mesa. Estas formações (n11) estão separadas do topo da mesa e dos planos (311)A, através dos planos (111)A. Com o objetivo de investigarmos uma possível variação de

composição espacial, foram feitas medidas de EPMA e fotoluminescência seletiva nesta amostra. Esta medida foi realizada conforme está descrito no início deste capítulo.

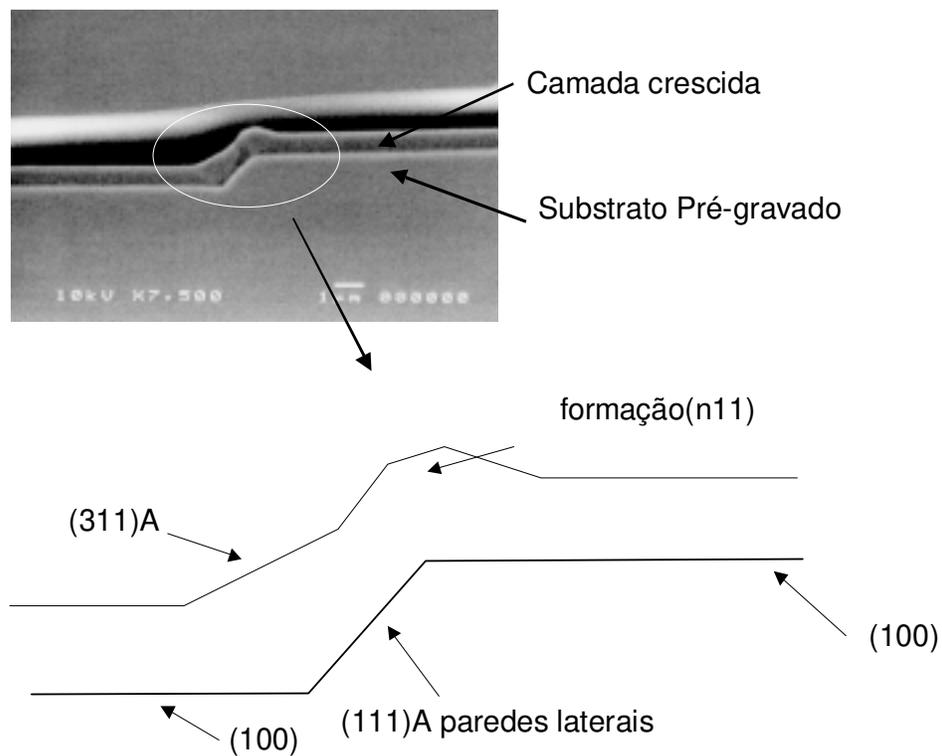


Figura 4.3: Micro-fotografia do microscópio eletrônico de varredura da seção transversal da amostra crescida a 500⁰C. O desenho esquemático mostra os planos (311)A e as facetas (n11)A nas paredes.

A tabela 4.2 apresenta os resultados das medidas de EPMA para as paredes.

Temperatura de crescimento 500⁰C		
Percentual do grupo III		
	Topo da mesa (100)	Paredes laterais (311)A
<i>In</i>	49.48 ± 0.58	37.56 ± 1.38
<i>Ga</i>	49.06 ± 0.90	63.80 ± 0.80

Tabela 4.2 Resultados EPMA dos valores de composição para as espécies de *In* e *Ga*.

No caso dos planos (311)A obteve-se valores de composição rica em Gálio, 63.8 ± 0.8 e $37.4 \pm 1.4\%$ para espécies de *In* e *Ga*, respectivamente. Já, para o plano (100) (medidas feitas no topo da mesa próximo à formação (n11) não foi observada uma variação de composição com respeito ao substrato planar. A migração de espécies de Ga da mesa para as paredes é improvável devido ao fato que as espécies teriam que vir de uma região rica em *In*.

A figura 4.4(a) mostra os resultados das medidas de fotoluminescência para a amostra crescida a 500⁰C. As medidas foram feitas na região das paredes de comprimento em torno de $a = 3\mu\text{m}$. Foram observados picos de emissão de 2.04 e 1.92eV com “ombros” de 1.96 e 1.85eV. A figura 4.4(b) apresenta um espectro de fotoluminescência da mesma estrutura com a excitação na região do topo da mesa. Pode-se observar que os picos em 2.04 e 1.85eV diminuíram drasticamente de intensidade, o que poderia nos levar a crer que a emissão destes picos está relacionada com a região das paredes. Por outro lado, as emissões em 1.92 e 1.96eV aumentaram de intensidade quando a medida foi feita no topo da mesa. A presença dos picos

1.92 e 1.96 eV no espectro, no caso da medida realizada nas paredes, é devido à impossibilidade de separarmos perfeitamente os planos na medida de fotoluminescência seletiva. A priori, estes dois picos (1.92 e 1.96 eV) devem estar relacionados com a emissão do topo da mesa.

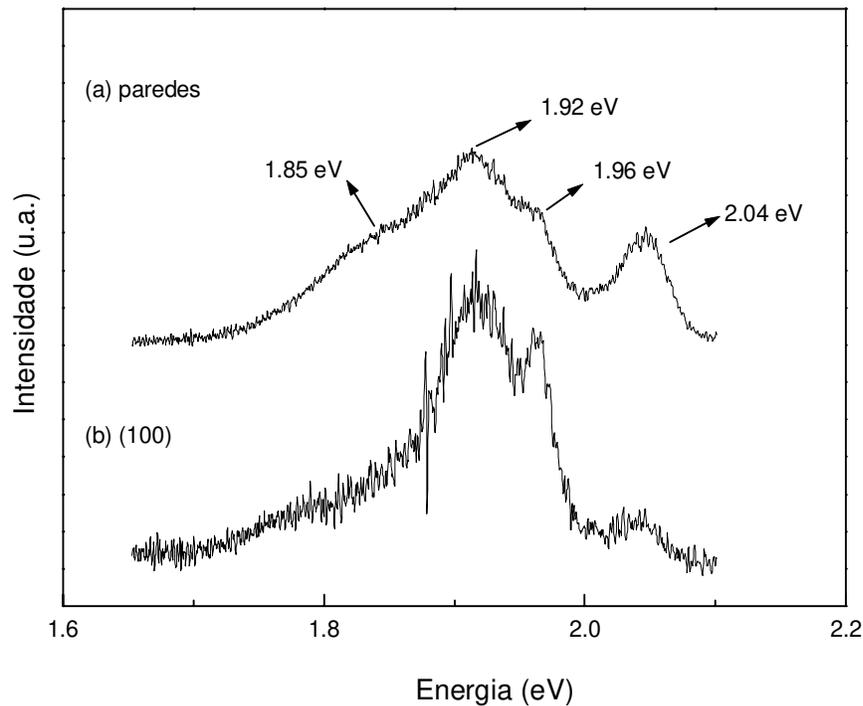


Figura 4.4: Espectro de fotoluminescência da região do topo da mesa, planos (100), e da região das paredes para a amostra crescida a 500⁰C com o comprimento das paredes de 3 μ m.

Iniciamos, então, um estudo para identificação dos vários picos de emissão obtidos na medida de fotoluminescência da amostra crescida a 500⁰C. A figura 4.5 apresenta um espectro de fotoluminescência para uma amostra crescida no substrato plano (orientação (100), temperatura de crescimento de 500⁰C). É importante notar que, apesar da presença de dois

picos de emissão no espectro de fotoluminescência, este resultado confirma que os picos de emissão em 1.92 e 1.96eV seriam devido à emissão da região do topo da mesa. Também, pode-se observar no gráfico inserido na figura 4.5, um espectro de Raios-x onde há o casamento dos parâmetros de rede das camadas crescidas. A razão da presença dos picos não é clara e está sendo investigada pelo nosso grupo. Nestes estudos, observou-se que, à medida que o casamento de parâmetro de rede diminui, somente o pico em 1.92eV é observado. Estes estudos não são apresentados aqui por não serem pertinentes ao tema central do nosso trabalho.

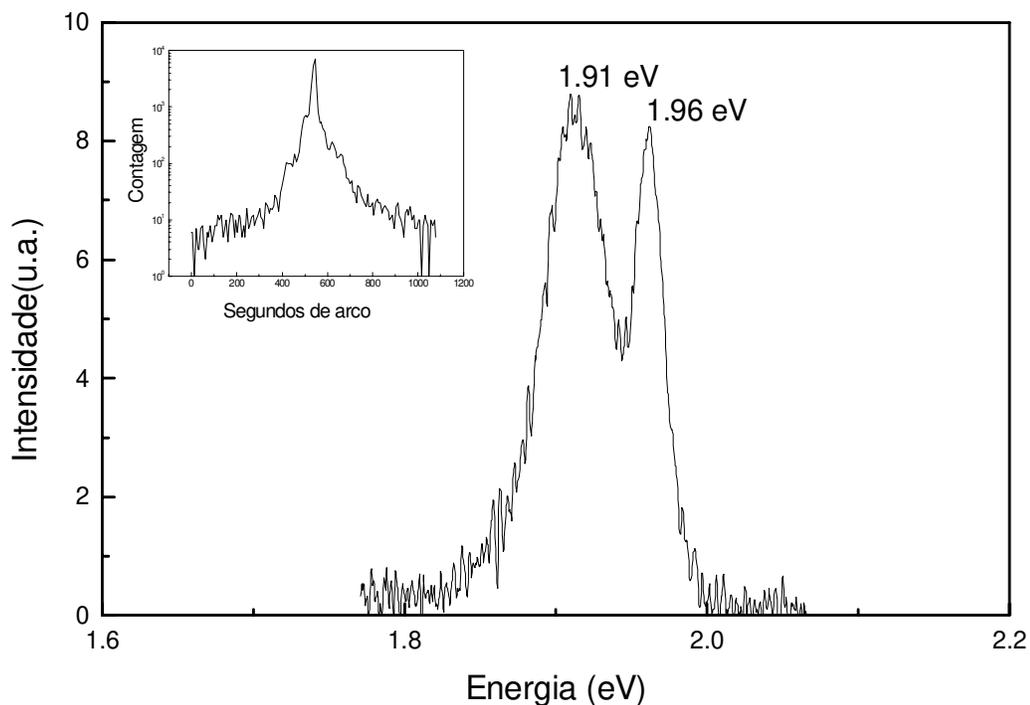


Figura 4.5: Espectro de fotoluminescência para amostra crescida em substrato plano, (100), crescida a 500°C. A figura inserida apresenta os resultados de difração de Rx.

De qualquer forma, os dois picos observados no substrato planar são bem similares aos que foram observados na região do topo da mesa no substrato pré-gravado. Pode-se concluir que as condições de crescimento do substrato plano são similares ao crescimento na região do topo da mesa no substrato pré-gravado.

Para identificação do pico em 2.04eV, podemos dizer que os resultados obtidos para a emissão em 2.04eV na região das paredes estão bem próximos dos resultados de EPMA (tabela 4.2) feitos no plano (311)A, caso levarmos em consideração os efeitos de tensão causados devido ao descasamento de parâmetro de rede com o substrato de GaAs. Se considerarmos que o gap de energia de uma camada InGaP não tensionada é dado por $E_g(77K) = 1.414 + 1.452x + 0.758x(x-1)$, [3] onde x é a fração de Gálio na liga, os resultados de EPMA, onde obtivemos $x=0.638$, resultam em gap de $E_g=2.16$ eV. No entanto, baseados nos resultados obtidos por Ozasa et al, para uma camada de $In_{0.362}Ga_{0.638}P$ elasticamente tensionada, obteríamos um valor de pico de emissão 2.04eV.[4]

Com o objetivo de entendermos melhor o crescimento da camada de InGaP no plano (311)A, foram crescidas amostras em substrato plano na orientação [311]A à temperatura de crescimento de 500⁰C sob a taxa de crescimento em torno de 1.1 μ m/h. A figura 4.6 apresenta o espectro de fotoluminescência para uma camada de InGaP de 1.1 μ m de espessura crescida no substrato planar sob orientação [311]A, sob as condições otimizadas para o crescimento em um substrato [100]. Devido ao fato das condições de crescimento serem ótimas para o crescimento num substrato [100], observa-se a existência de um “ombro”, à esquerda do pico. Observamos o pico de emissão em 2.06eV, resultado este bastante similar ao pico de 2.04eV obtido nas medidas de fotoluminescência na região das paredes, no substrato pré-gravado (figura 4.4). Também devemos acrescentar que, baseados nos resultados da morfologia

superficial e nos resultados de difração de Raios-x, não foram observadas deslocções (“misfit dislocations”) nesta amostra.

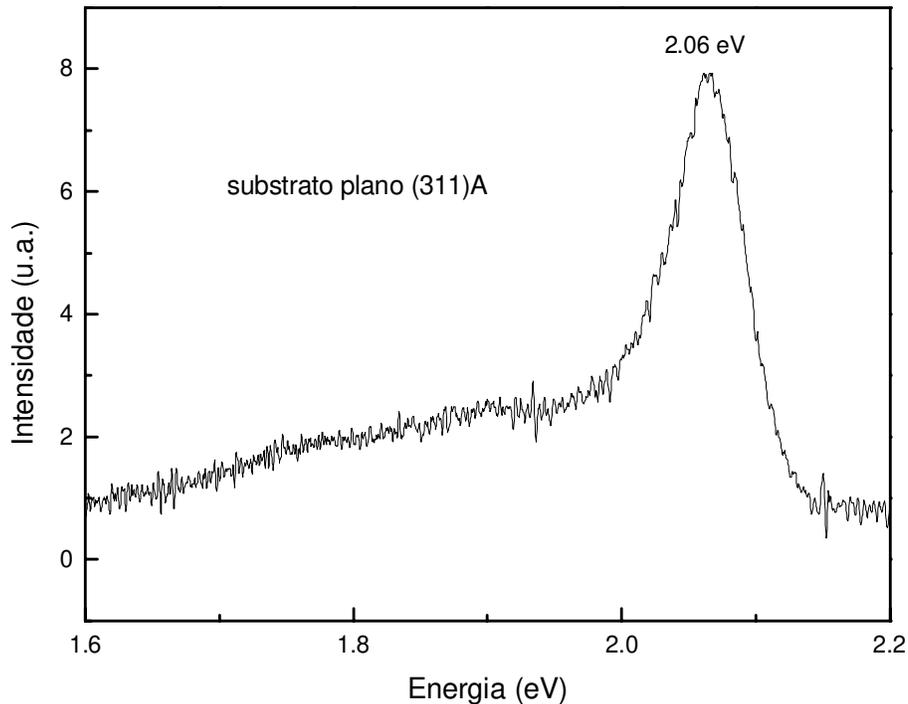


Figura 4.6: Espectro de fotoluminescência para o crescimento em substrato plano (311)A crescido a 500^oC

Resumindo, acreditamos que o pico de emissão em 2.04eV seja devido ao crescimento do plano (311)A nas paredes do substrato pré-gravado. Este pico de emissão origina-se de uma camada elasticamente acomodada e, que na ausência de deslocções na interface do substrato, esta estrutura poderá vir a ser utilizada para a fabricação de dispositivos.

Finalmente, o pico de emissão em 1.85 eV, também relacionado com a emissão nas paredes, possivelmente está sendo gerado na região onde há a formação das facetas (n11). Esta hipótese foi confirmada a partir dos resultados de PL e EPMA seletiva onde toda a

amostra foi coberta por uma máscara de Ti e só o plano (n11) foi exposto. Depositamos 300Å de Ti em toda a amostra, exceto na região da formação (n11), como pode ser visto na figura inserida na figura 4.7.

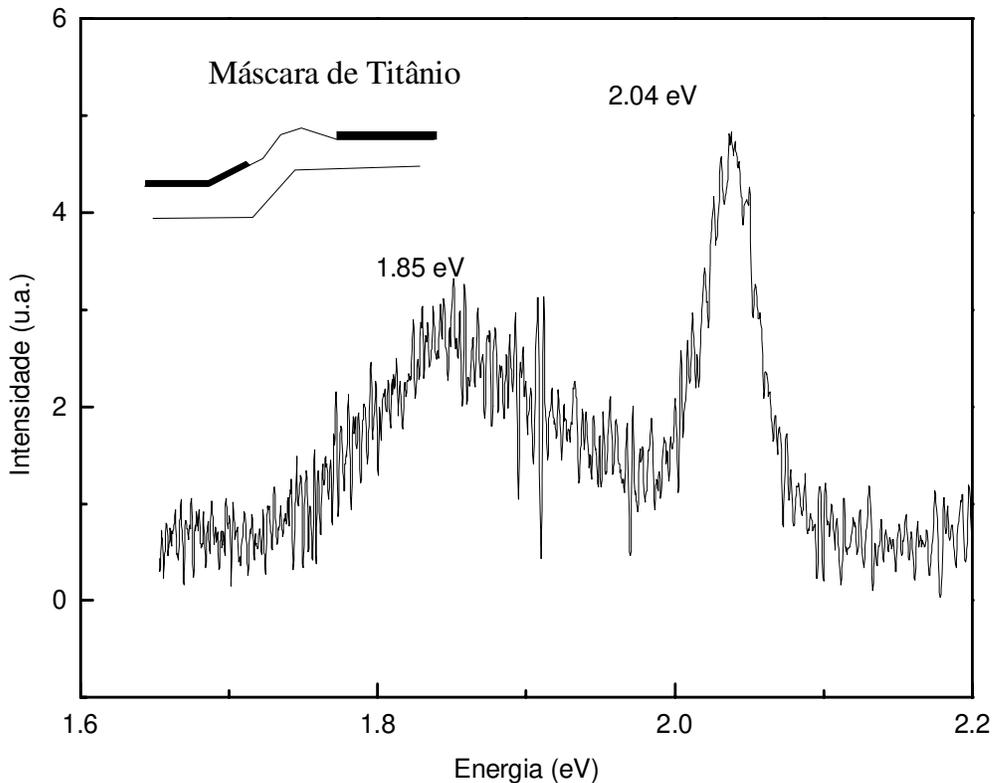


Figura 4.7: Espectro de fotoluminescência da amostra crescida a 500⁰C com comprimento da parede em torno de 3µm A máscara de Titânio está cobrindo toda a amostra exceto a região da formação (n11). Como se pode observar na figura inserida.

O espectro de fotoluminescência para a amostra com a máscara de Titânio também pode ser visto na figura 4.7, onde o pico de emissão de 1.85 eV foi revelado, enquanto que o pico em 2.04 eV diminuiu de intensidade. Nesta mesma amostra, também foi realizada a medida de EPMA, com o objetivo de determinarmos sua composição, somente na formação

(n11). Foram obtidos os valores: 36+/-0.2% para espécies de In e 64+/-0.2% para as espécies de Ga. A morfologia das camadas crescidas a 500⁰C é pior que das amostras crescidas a 540⁰C. Entretanto, parece-nos que isto se deve mais ao fato da não uniformidade do crescimento ao longo das linhas (ou faixas) do que de defeitos na interface. Se os planos (n11) estão elasticamente acomodados, o pico de emissão em 1.85eV corresponde a uma camada rica em In com In_{0.615}Ga_{0.385}P de composição [4]. Portanto, podemos dizer que estes resultados concordam com os obtidos pela técnica de EPMA. Sendo assim, na ausência de defeitos de deslocações poderíamos utilizar esta estrutura para a fabricação de heteroestruturas de alta qualidade com uma descontinuidade de gap em torno de 190meV entre a região das paredes (311)A e a formação (n11).

Na discussão em seguida, consideramos que as espécies do grupo III que chegam à superfície do cristal podem permanecer livres para se moverem para um sítio de nucleação onde poderão incorporar-se ao cristal, ou talvez antes de incorporar-se, estas espécies livres possam adquirir energia cinética suficiente para dessorção. Pode-se dizer que o reduzido valor de composição de In nos planos (311)A pode ser ,à princípio, devido a um longo valor do tempo de incorporação ou a um curto valor de tempo de dessorção das espécies de In com respeito às espécies de Ga. No primeiro caso, a migração fora da região dos planos (311)A pode estar sendo estimulada pela acumulação localizada de espécies livres. No segundo caso pode-se dizer que o valor do tempo de vida é tão reduzido que interfere sobre qualquer migração que ocorra antes da dessorção das espécies de In da superfície. No crescimento em substratos planos, é impossível separar estes dois processos. Entretanto, no caso do crescimento em substratos pré-gravados, observar-se um comportamento diferente, pois

diferentes planos cristalinos existem dentro de uma distância comparável ao comprimento de migração das espécies.

O crescimento nos planos (111)A a 500⁰C, provavelmente, está relacionado com rugosidades induzidas por baixa temperatura, geradas pela presença das espécies livres do grupo III que se ligam com os radicais metil que, efetivamente, aumentam os tempos de incorporação e desorção. À medida que o crescimento se desenvolve, a rugosidade induzida transforma-se em degraus na direção (100) com ligações pendentes de átomos de fósforo e terraços com ligações pendentes de *In* e *Ga*. Este arranjo alternativo de terraços e degraus transforma-se nos planos (311)A.[5] Dessa forma, a borda inferior entre o início do plano (111)A e o plano (100) é o degrau inicial para os planos (311)A se desenvolverem. Durante o crescimento, o plano (311)A vai tomando cada vez mais espaço nas paredes do plano (111)A. De acordo com os nossos resultados para o crescimento em substrato planar (311)A, a composição nestes planos é rica em Gálio e tem aproximadamente a mesma taxa de crescimento que no substrato pré-gravado. Uma vez que o plano (311)A esteja formado, obtém-se um excesso de espécies de *In* livres. Portanto, podemos dizer que este conjunto de planos (n11), rico em espécies de *In*, é uma indicação de que as espécies de *In* nos planos (311)A possuem um tempo de incorporação maior que para as espécies de Gálio, ou seja, o aparecimento da formação (n11) pode estar associado à migração preferencial das espécies de *In* direcionada dos planos (311)A para o topo da mesa. Esta migração preferencial já foi observada no crescimento por MBE e foi explicada em termos da orientação dos orbitais pendentes dos átomos da superfície com respeito à borda da mesa.[6,7] A difusão superficial também pode colaborar com esta migração preferencial. A borda entre a parede e o topo da mesa é usualmente arredondada devido ao transporte de massa e/ou perda próximo a esta

borda, durante a desoxidação no substrato antes do crescimento. As espécies de *In* que migram para a borda das paredes encontram vários planos nesta região curva e em seguida são capturadas pelo plano mais favorável para sua incorporação. Uma vez que estes planos se desenvolvem, eles facilmente poderão incorporar novas espécies de *In* procedentes dos planos (311)A. Esta incorporação gera uma depleção nas espécies livres de *In* na vizinhança das facetas (n11) que continuamente dirige e domina a migração dos planos (311)A, provocando um rápido crescimento na formação (n11) e deixando o crescimento do topo da mesa praticamente inalterado.

É importante observar que como a formação dos planos (311)A e (n11) vem do plano (111)A, deve haver uma região de transição enterrada na camada lateral da parede. Dadas as dimensões físicas desta estrutura, é difícil estimar a variação de composição em relação à profundidade com o objetivo de estudarmos a região de transição. Para estimarmos a espessura a partir da qual ocorre a formação das facetas, fizemos um crescimento com marcadores de camadas. Com isto, através de uma simples análise da micro-fotografia no SEM, foi possível estimar a espessura inicial da formação dos planos (311)A pelo contraste das camadas. A camada com marcadores tem a seguinte estrutura: 1 camada de GaAs de 500Å de espessura, seguida de 1 camada de InGaP de 3000 Å de espessura à temperatura de crescimento de 500⁰C para que os planos (311)A e (n11) fossem formados. Esta mesma estrutura foi crescida 3 vezes seguidas. A Figura 4.8 mostra a microfotografia tirada do microscópio eletrônico de varredura do crescimento desta estrutura.

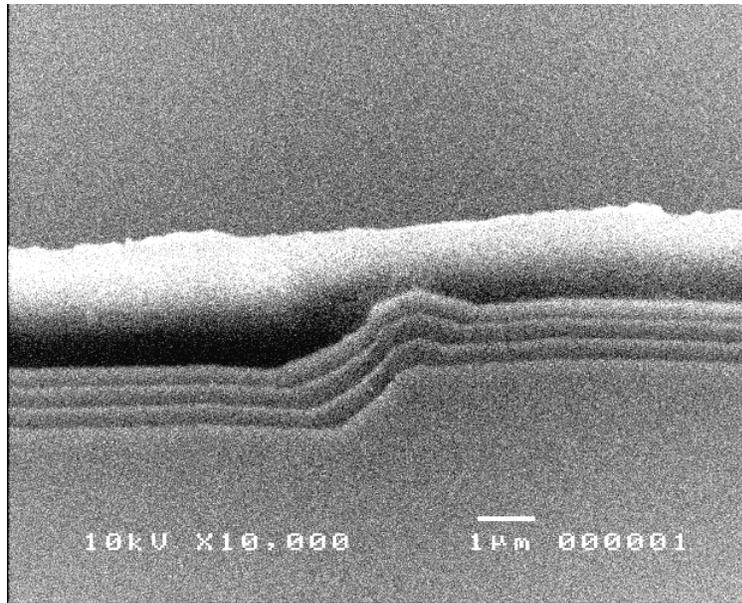


Figura 4.8: Micro-fotografia obtida no microscópio eletrônico de varredura da seção transversal do crescimento das camadas de InGaP com os marcadores de GaAs crescidas à temperatura de 500⁰C.

A partir de um valor de espessura de 3300Å, observa-se o início da formação dos planos (311)A e (n11) nas regiões das paredes. Ou seja, como utilizamos um comprimento de onda 514,5 nm que corresponderia a um valor de profundidade de penetração em torno de 1000Å, isto nos leva a crer que as medidas de fotoluminescência para estimar o valor de composição na camada foram adequadas.

4.3 Conclusões

Neste capítulo nós apresentamos um estudo de variação de composição espacial no crescimento de camadas de InGaP em substratos pré-gravados pela técnica de CBE. Para os crescimentos à temperatura de 540⁰C não foi observada nenhuma formação de novas facetas, enquanto que a 500⁰C observou-se a formação de novos planos e, além disso, demonstrou-se que esta formação está relacionada com a variação de composição. Para o crescimento a

500⁰C, obtivemos um valor de composição das espécies de Ga em torno de 63.8% nos planos (311)A, enquanto que, para as facetas (n11), obteve-se um valor de composição em torno de 64% para as espécies de In. Já no caso da região do topo da mesa, nenhuma variação de composição foi observada. As camadas das paredes não são relaxadas e, aparentemente, não apresentam deslocamentos. Esta variação de composição relacionada com a formação de novos planos cristalinos deve-se provavelmente à diferença das propriedades de incorporação das espécies de In e Ga.

Referências:

- [1]M.P.P de Castro, N.C. Frateschi, J. Bettini e M.M. de Carvalho, J. Crystal Growth **193**, 510 (1998).
- [2]D. Jahan, F. Alexandre e J. L. Benchimol, J. Crystal Growth **188** (1998) 176.
- [3]R. J. Nelson e N. Holonyak Jr, J. Phys. Chem. Solids **37**, 629 (1976).
- [4]K. Ozasa, M. Yuri, S. Tanaka e H. Matsumani, J. Appl. Phys. **68**, 107 (1990).
- [5]M. Takahashi, M. Hirai, K. Fujita, N. Egami e K.Iga, J. Appl. Phys. **82**, 4551 (9) (1997).
- [6]S. Guha e A. Madhukar, J. Appl. Phys. **73**, (12) 8662 (1993).
- [7]T. Kitada, A. Wakejima, N. Tomita, S. Shimomura, A. Adachi, N. Sano, e S. Hiyamizu, J. Crystal Growth **150**, 487(1995).

Capítulo 5

Estudo de dopagem seletiva em substratos pré-gravados

5.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos a análise das propriedades elétricas de camadas de InGaP dopadas com berílio crescidas em substratos pré-gravados. O objetivo deste estudo é analisar as propriedades elétricas das camadas de InGaP na presença de dopantes nos diferentes planos cristalinos de crescimento.

A dopagem seletiva em substratos pré-gravados já foi investigada em camadas de GaAs crescidas por MBE dopadas com silício. [1] Neste estudo foi observado que a condutividade dependia da orientação cristalina. Constatou-se que a condutividade para os planos (111)B era do tipo p, enquanto que para os planos (100) era do tipo n. Este resultado foi utilizado para a fabricação de uma junção lateral do tipo n-p-n. Um estudo semelhante foi realizado em camadas de InGaAs dopadas com carbono, onde observou-se uma inversão de condutividade. A concentração de portadores diminuía com o aumento da temperatura de crescimento.[2] Esta inversão de condutividade foi atribuída à segregação de espécies de índio e aos processos de incorporação e de decomposição das espécies do grupo III na superfície dependentes da temperatura de crescimento.

O berílio é usualmente utilizado como dopante para camadas com compostos III-V, tanto por MBE como CBE. Especialmente no caso da técnica CBE, o comportamento do berílio como aceitador ainda não está bem entendido. Para valores de concentração altos, o berílio causa uma degradação na superfície [3,4] e, para compostos com fósforo, uma pequena redução no parâmetro de rede foi observada. [5] Isto pode estar relacionado com a

formação de aglomerados de Be_3P_2 . A consequência da formação destes aglomerados é um consumo de fósforo que está altamente relacionado com a formação destes micro-cristais que provocam uma alta densidade de ligações livres de fósforo na camada semicondutora. Observou-se que, para altos valores de temperatura de crescimento (acima de 520°C), a incorporação do Be como dopante torna-se extremamente ineficiente.[6]

Iniciamos então a investigação da qualidade da dopagem, através das técnicas de efeito Hall, nos crescimentos de InGaP dopado com Be (sob diferentes temperaturas de crescimento) em substratos planos, com o objetivo de compararmos as propriedades elétricas deste material com os crescimentos em substratos pré-gravados.

A figura 5.1 apresenta dois desenhos esquemáticos das estruturas das camadas utilizadas neste estudo. Em ambos os casos as amostras foram crescidas com uma camada tampão de GaAs com espessura de 2000 \AA , seguida de uma camada de InGaP não dopada com 5000 \AA de espessura. No primeiro caso, além das camadas mencionadas anteriormente, foi crescida uma camada de InGaP dopada com Be com 5000 \AA de espessura ($T_c=500^\circ\text{C}$) e, finalmente, uma camada de GaAs dopada com Be, para o estabelecimento do contato ôhmico. No segundo caso, uma estrutura semelhante foi crescida porém a temperatura de crescimento da camada de InGaP dopada com Be com 5000 \AA de espessura foi de 540°C .

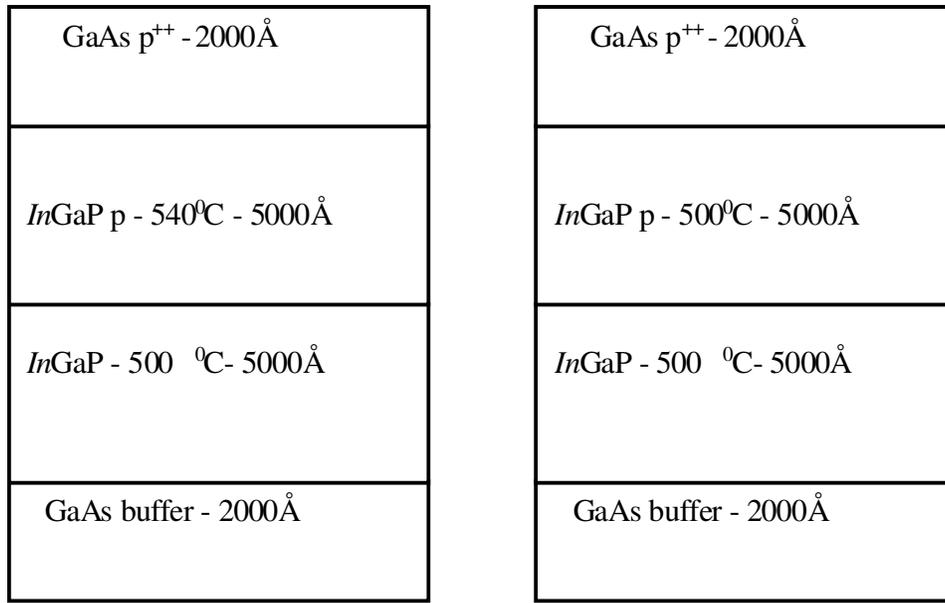


Figura 5.1 Desenho esquemático mostrando as estruturas das amostras utilizadas no estudo do crescimento das camadas dopadas.

A temperatura de crescimento para as camadas não dopadas foi mantida constante em torno de 500^oC para que em todas as amostras crescidas fossem formados os planos (311)A e (n11) sobre os substratos pré-gravados. Para o caso das camadas dopadas, a temperatura de crescimento foi de 500^oC e 540^oC. Em todos os crescimentos, junto às amostras pré-gravadas, foram colocados substratos planos (100). A temperatura da célula de berílio foi mantida constante a 810^oC para uma dopagem de aproximadamente 5x10¹⁸cm⁻³.. Nos substratos semi-isolantes de GaAs foram fotolitografadas linhas de 7µm de largura com espaçamento de centro a centro de 40µm orientadas na direção $[0\bar{1}1]$, seguidas do ataque químico, conforme descrito no capítulo 2. O ataque químico foi feito para obter uma profundidade de 4µm. A limpeza foi realizada, conforme descrito no capítulo 2.

A concentração de portadores das camadas de p-InGaP crescidas nos substratos planos foi investigada através de medidas de efeito Hall após a remoção da camada de

GaAs p^{++} . Já para o caso das amostras pré-gravadas, devido à dimensão da área a ser analisada, a concentração dos portadores é obtida através de medidas de resistividade com analisador de parâmetros Hewlett Packard 4142. Para analisarmos eletricamente a condução nos diferentes planos cristalinos, foi realizado um processamento após o crescimento. As figuras 5.2(a) e 5.2(b) apresentam um desenho esquemático dos contatos depositados nos planos (111)A (de região das paredes) e (100) (região do topo da mesa), respectivamente, para que as medidas de condutividade fossem efetuadas.

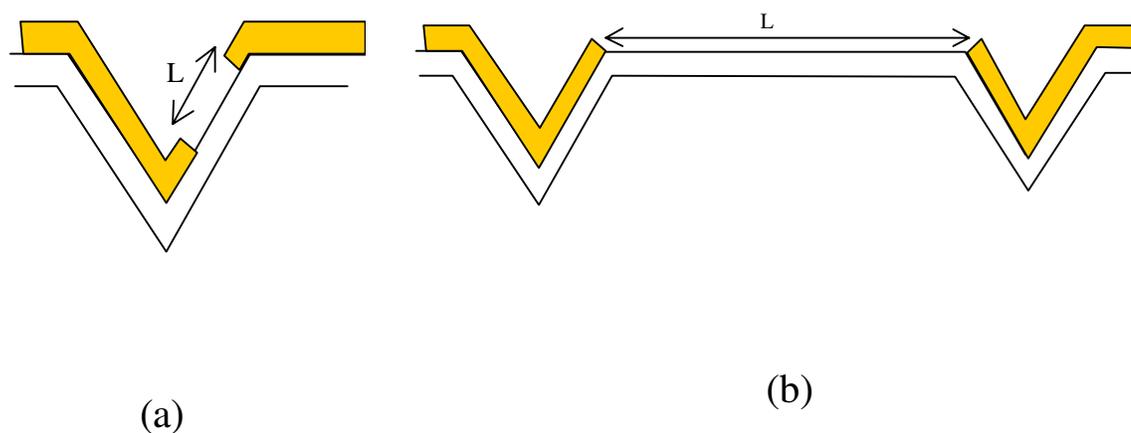


Figura 5 2 Desenho esquemático dos contatos depositados na região das paredes e na região do topo da mesa

Os contatos de Ti/Pt/Au foram depositados, através da técnica de “*lift-off*” nas extremidades dos planos a serem estudados. Após a metalização, a camada de GaAs p^{++} foi removida, através de um ataque químico ($1H_2SO_4:8H_2O_2:40H_2O$), onde os contatos metálicos foram utilizados como máscara. Para que os contatos tivessem um comportamento ôhmico, foi feito um tratamento térmico a 420^0C por 20 segundos em atmosfera de 4% de H_2 / 96% de N_2 . Chamaremos de L a separação entre os eletrodos. No

caso da região das paredes $L=5\mu\text{m}$, e para a região do topo da mesa L variou de $40\mu\text{m}$ e $250\mu\text{m}$ para os valores de temperatura de crescimento de 540°C e 500°C , respectivamente.

A figura 5.3 mostra a microfotografia da seção transversal do crescimento das camadas dopadas ($T_c=500^\circ\text{C}$, figura (a) e $T_c=540^\circ\text{C}$, figura (b)).

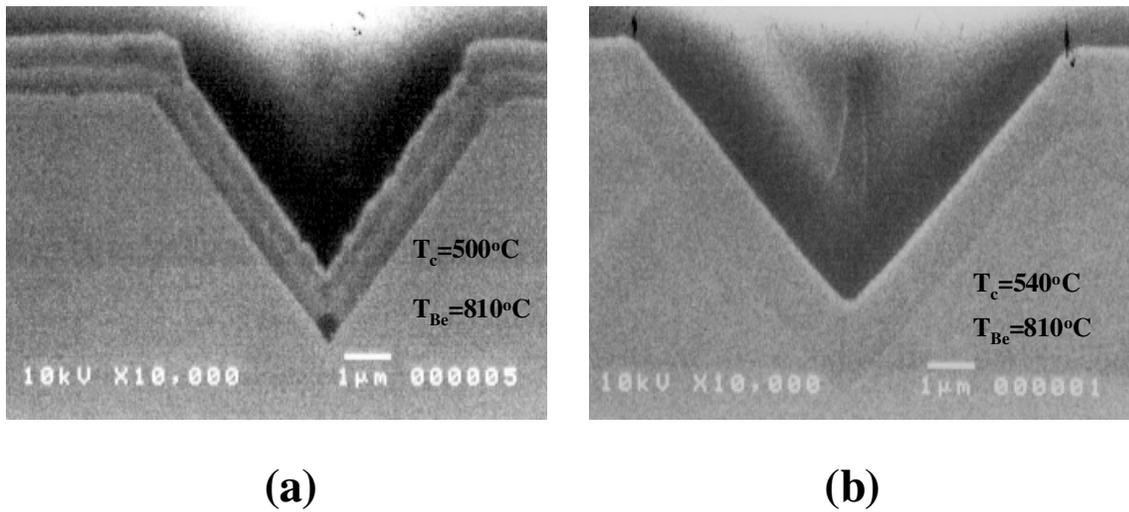


Figura 5.3 Microfotografia da seção transversal do crescimento das camadas dopadas (a) $T_c=500^\circ\text{C}$, (b) $T_c=540^\circ\text{C}$

Como pode-se observar nesta figura, a camada de InGaP dopada, crescida a 540°C , não segue o crescimento da camada não dopada, crescida a 500°C , ou seja, não segue o crescimento dos planos (311)A. Observa-se também nesta figura que a camada crescida à 540°C não apresenta problemas com morfologia, enquanto que no crescimento a 500°C , ocorre uma deterioração na camada devido à presença da dopagem de Berílio.

A partir das medidas de efeito Hall encontradas para as amostras crescidas em substratos planos a 500°C , foi obtido um valor de densidade de portadores em torno de $6.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Já no caso das amostras crescidas, a temperatura de 540°C foi estimado um valor de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, o que dificultou a medida desta amostra. Como já mencionamos,

anteriormente, esta diferença nos valores de concentração de portadores pode ser explicada através de um reduzido valor de eficiência de incorporação das espécies de Be para altos valores de temperatura de crescimento.

A figura 5.4 apresenta os resultados do fluxo de corrente vezes a separação L (JxL) em função da voltagem aplicada, para a região das paredes e para as temperaturas de crescimento de 500°C e 540°C. Pode-se observar nesta figura um comportamento ôhmico para ambos valores de temperatura. Através deste gráfico, estimamos o valor de resistividade de $3.1 \times 10^{-2} \Omega m$ e $4.5 \times 10^{-2} \Omega m$ para amostras crescidas a 500°C e 540°C, respectivamente. Baseados nos valores de mobilidade extraídos das medidas de efeito Hall para as amostras crescidas em substratos planos, estima-se valores de densidade de portadores na ordem de $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ para ambas as amostras. Em suma, para o crescimento à temperatura de 540°C, os resultados de efeito Hall mostraram que não é possível obter valores apreciáveis para medição de densidades de portadores em substrato planos, enquanto que, através das medidas de resistividade nas paredes (111)A, estimamos valores de densidade de portadores em torno de 10^{18} para a região das paredes.

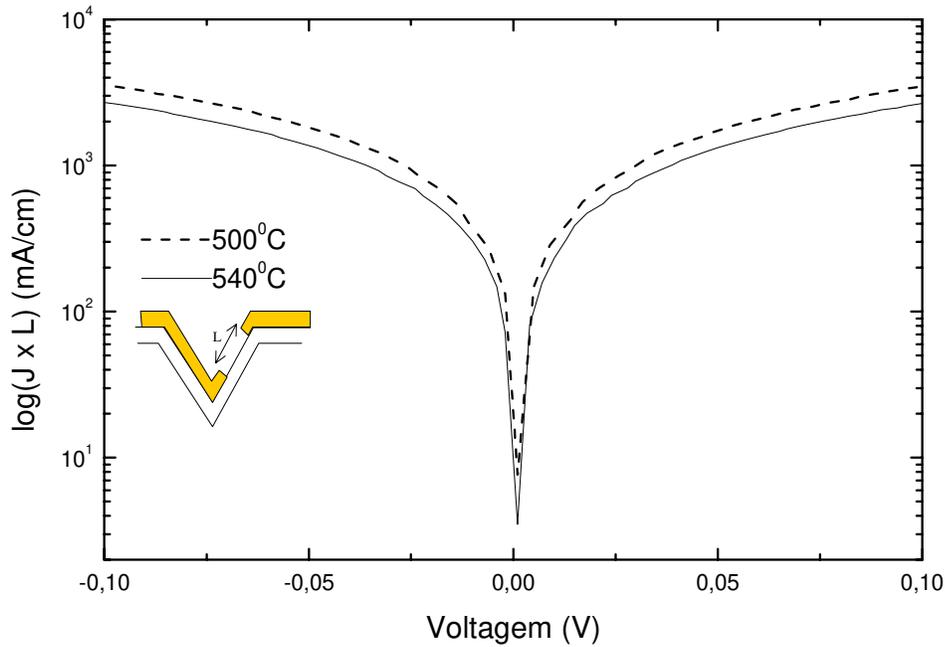


Figura 5 4 Medida do fluxo de corrente vezes o comprimento L em função da voltagem aplicada para os planos (111)A para as temperatura de crescimento de 500 e 540°C

A figura 5.5 apresenta os resultados obtidos da medida de JxL em função da voltagem aplicada para os planos (100) sob temperaturas de crescimento de 500 e 540°C. Novamente pode-se observar um comportamento ôhmico para ambas as amostras. Os contatos foram depositados na região das paredes entre duas linhas subsequentes. Se estas camadas estão altamente dopadas, a corrente de injeção será obtida sem maiores problemas. Os valores de JxL para as amostras crescidas a 500°C mostraram ser 5 ordens de grandeza maiores que nas amostras crescidas a 540°C. Os valores de resistividade obtidos para a amostra crescida a 540°C foram de $1.9 \times 10^5 \Omega m$, enquanto que, para a amostra crescida a 500°C, foi de $0.9 \Omega m$. A partir destes resultados, pode-se grosseiramente estimar os valores de densidade de portadores de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ e $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para as amostras crescidas a 540°C

e 500°C, respectivamente. Estes valores estão razoavelmente de acordo com os valores das medidas de efeito Hall para os substratos planos.

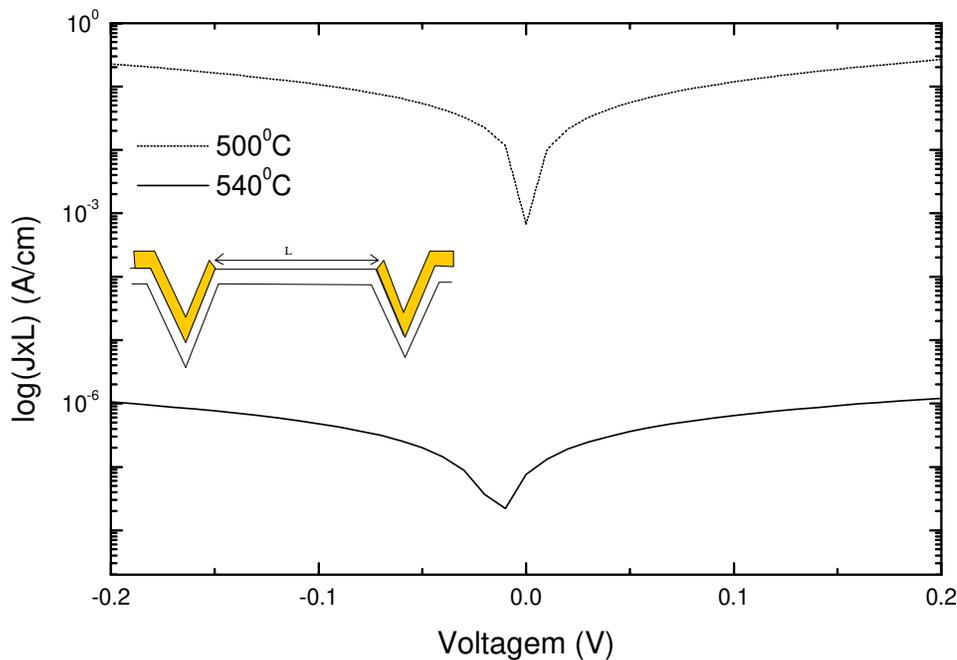


Figura 5 5 Medida do fluxo de corrente vezes o comprimento L (JxL) em função da voltagem aplicada para os planos [100] para as temperatura de crescimento de 500 e 540°C

Sendo assim, parece que estamos observando a ocorrência de uma dopagem seletiva para as amostras crescidas a 540°C onde uma alta densidade de portadores é obtida para os planos (111)A, enquanto que para os planos (100) não há dopagem. Como este efeito está sendo observado para o caso de altas temperaturas onde os substratos plano (100) não são dopados, devido à formação do Be_3P_2 , acreditamos que a formação de tais aglomerados seja menos provável nos planos (111)A.

5.2 Conclusão

Os resultados obtidos para o crescimento de camadas de InGaP dopadas com *Be* mostraram a existência de uma dopagem seletiva. Observamos que para as amostras crescidas à temperatura 500⁰C, tanto os planos (100) como (n11) ficam dopados tipo p, enquanto que para as amostras crescidas a 540⁰C, somente os planos (n11) ficam dopados. Isto parece estar relacionado com os resultados, recentemente, produzidos pelo nosso grupo onde se observa a formação de aglomerados de Be₃P₂ para o crescimento de InGaP a temperaturas acima de 520 °C.[6]

Referências:

- [1]D.L. Miller, Appl. Phys. Lett. **47**, 12 (1985).
- [2]J.R. Ro, S.B. Kim, S. J. Park e E. H. Lee, J. Crystal Growth **175/176**, 1231 (1997).
- [3]W.T. Tsang, J. Cryst. Growth **105**, 1 (1990).
- [4]T. Uchida, N. Yokouchi, F. Koyama e K. Iga, J. Cryst. Growth **129**, 275 (1993).
- [5]M.A. Cotta, M.M.G. Carvalho, M.A. Pudenzi, K.M.I. Landers, C.F. de Souza, R. Landers e O.Teschke, Appl. Phys. Lett. **67**, 1124 (1995).
- [6]M.M. G de Carvalho, J. Bettini, M.A.A. Pudenzi, L.P.Cardoso e M.A. Cotta, Appl. Phys. Lett. **74**, 3669 (1999).

Capítulo 6

Proposta de um modulador a partir do acoplamento de guias de onda amplificadores à porta de laseres de 3 terminais.

Neste capítulo iremos apresentar a proposta de fabricação de um novo dispositivo em que se acopla um guia de ondas à porta de um laser de 3 terminais. Assim, pode-se opticamente controlar a saída do laser de tal forma a obtermos amplificação e regeneração de sinais óticos. Nesta seção, apresentaremos de forma breve uma revisão dos conceitos básicos de funcionamento de um laser de 3 terminais. Finalmente, apresentaremos nossos resultados de simulação do dispositivo final estabelecendo-se parâmetros para seu desenvolvimento.

6.1 Laser de 3 Terminais

O laser de três terminais possui 3 regiões: anodo, catodo e a porta. Um laser de 3 terminais pode ser tratado como um laser com absorvedor óptico inserido na cavidade óptica. A figura 6.1 apresenta um desenho esquemático de um laser com um modulador intracavidade, ou porta.

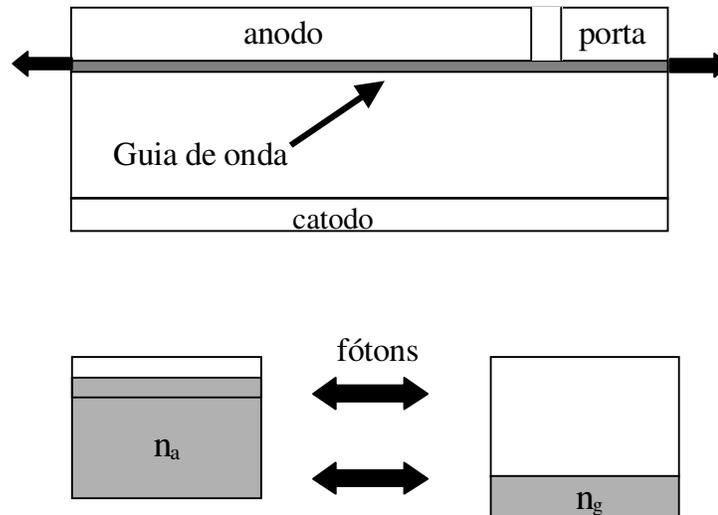


Figura 6.1 Desenho esquemático do laser de 3 terminais

Dois seções de bombeamento são definidas através do processamento, desta forma, dois reservatórios de portadores, o anodo (região de ganho) e a porta (região absorvedora) são formados.

A voltagem aplicada na porta é utilizada para o controle da separação dos quasi-níveis de Fermi nesta região, resultando em uma modulação da densidade de portadores. A seção laser do guia de onda, ou anodo, é mantida sob corrente constante, mantendo a inversão de população nesta região. Os dois reservatórios trocam portadores por dois possíveis caminhos. Um desses é puramente eletrônico enquanto o outro optoeletrônico, envolvendo a recombinação dos portadores gerando fótons em uma região e sua absorção em outra região. Deve-se observar que o aumento de portadores na porta ou no anodo está intimamente relacionado com o quasi nível de Fermi da região correspondente, e, portanto, com a queda de tensão através dela. O estado de absorção óptica do material é controlado, por sua vez, por esta voltagem. Quando a diferença entre os quasi níveis de Fermi da banda

de condução e de valência é igual à energia do fóton, $E_{fc} - E_{fv} \sim E_{fóton}$ na região da porta, o absorvedor se torna transparente e se inicia uma realimentação óptica ao anodo, através dos espelhos nas faces da estrutura. Uma vez que a população de portadores no anodo torna-se adequadamente invertida, estabelece-se a condição para emissão estimulada. Uma segunda maneira de trocar portadores entre as duas regiões é através de uma resistência espúria, R_p , entre elas. Esta resistência permite um fluxo de portadores entre as duas regiões dependendo da diferença de potencial entre elas, que por sua vez depende dos níveis de Fermi e das correntes injetadas ou absorvidas nelas.[1]

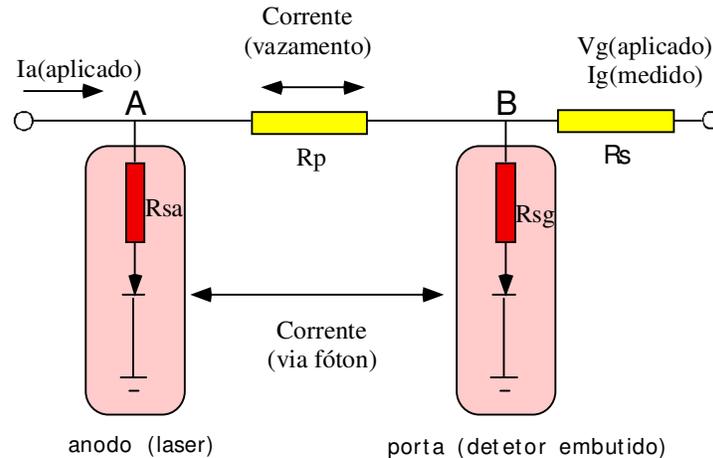


Figura 6.2 Esquema opto-eletrônico do laser de três terminais.

Com o objetivo de entendermos o funcionamento deste laser, examinaremos o comportamento dinâmico deste dispositivo. Para isto temos que utilizar as equações de taxa para as concentrações de portadores nas duas regiões do laser e para a concentração de fóton na cavidade.

$$\frac{dp}{dt} = v[\alpha_a \gamma_a(n_a) + \alpha_g \gamma_g(n_g)]p - \frac{p}{\tau_p} + R_{sp}(n_a, n_g)$$

$$\frac{dn_a}{dt} = \frac{(I_a - I_p)}{eVol_a} - R_a^{rad}(n_a) - R_a^{nrad}(n_a) - v\gamma_a(n_a)p$$

$$\frac{dn_g}{dt} = \frac{(I_a + I_p)}{eVol_g} - R_g^{rad}(n_g) - R_g^{nrad}(n_g) - v\gamma_g(n_g)p$$

$$I_p = \frac{(V_a - V_g)}{R_p}$$

$$V_{g,a} = \frac{E_{fc}(n_{g,a}) - E_{fv}(n_{g,a})}{e}$$

Onde n_g e n_a são as concentrações de portadores, Vol_g e Vol_a são os volumes, α_g e α_a são os volumes fraccionais da porta e do anodo, respectivamente, E_{fc} e E_{fv} são os quasi níveis de Fermi, γ_g e γ_a são os ganhos modais para as regiões da porta e do anodo, p é a densidade de fótons, τ_p é o tempo de vida dos fótons, v é a velocidade de grupo da luz e e é a carga do elétron. Os índices g e a são referentes às regiões da porta e do anodo respectivamente.

Considerando que a densidade de fótons é uniforme no anodo e porta, a primeira equação descreve a variação da densidade de fótons no sistema em função da emissão estimulada e espontânea das regiões da porta e do anodo. As equações seguintes descrevem a concentração de portadores nas regiões da porta e do anodo. A quarta equação relaciona a corrente de fuga I_p com as voltagens da porta e do anodo de acordo com o circuito

equivalente da figura 6.2. R_p é a resistência entre a porta e a fonte de voltagem, V_{ap} é a voltagem aplicada na porta, V_g é voltagem na porta, I_g é a corrente na porta e I_a é a corrente no anodo. V_g e V_a podem ser obtidas da última equação de maneira autoconsistente já que os quasi-níveis de Fermi em ambas as regiões (anodo e porta) são funções da densidade de portadores.

6.2 Proposta de integração de guias de onda integrados a lasers de 3 terminais.

Nossa proposta é obter um dispositivo baseado na integração de um laser de 3 terminais a um guia de onda para a condução de luz à sua porta. Tal modulador então teria o controle óptico da porta para uma saída, também óptica, amplificada no laser. Mais ainda, a possibilidade de operação do laser em multi-estabilidade pode levar à regeneração e amplificação de um sinal ótico.[2,3]

A estrutura típica de um laser é apresentada na figura 6.3. A região ativa é composta de um poço quântico de InGaAs com barreiras de GaAs. O guia de ondas é formado com camadas confinantes de InGaP. O contato elétrico é feito por camadas p++ de GaAs no topo e o substrato tipo n. A junção p-n é formada com a dopagem das camadas confinantes de InGaP.

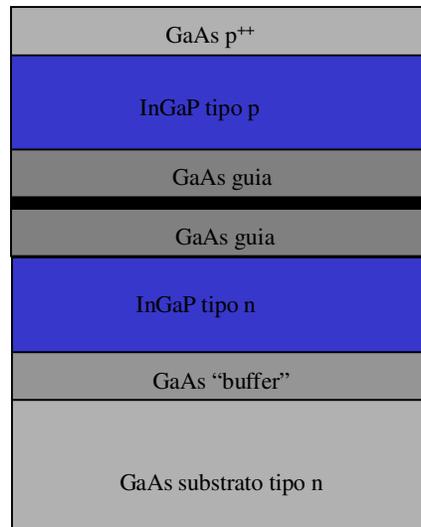


Figura 6.3 Desenho esquemático das camadas epitaxiais do laser

O problema essencial para o crescimento do guia de ondas e do laser em uma única etapa epitaxial é a necessidade da diferenciação das regiões ativas dos dois dispositivos, dado que propriedades de ganho e /ou absorção devem ser distintas. Uma vez que a porta do laser deve absorver os fótons conduzidos pelo guia de onda, tanto condições de inversão de população, como a separação dos sub-níveis da banda de condução e valência (E_g) devem ser diferentes. Particularmente, deseja-se a epitaxia com menor E_g para a porta e, portanto, maior composição de In e/ou maior espessura do poço de InGaAs são necessários. A figura 6.4 mostra esquematicamente como isto pode ser obtido através do crescimento epitaxial num substrato pré-gravado onde a região do guia de onda é alinhada na direção [011], perpendicular ao modulador, alinhado na direção $[0\bar{1}1]$.

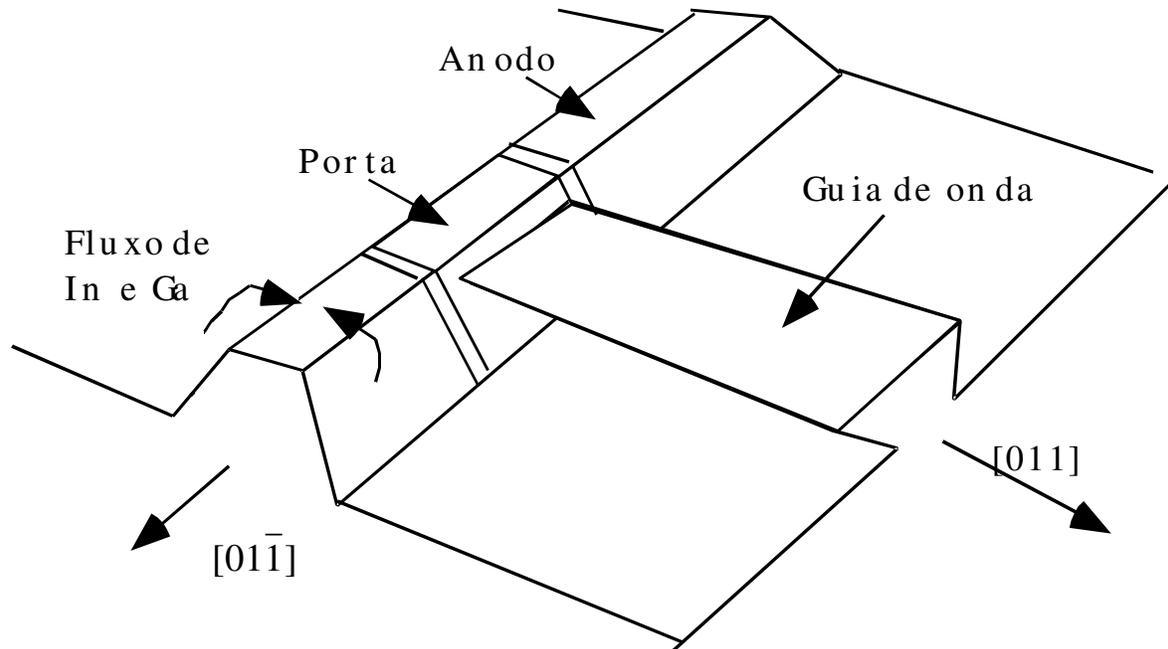


Figura 6.4 Desenho esquemático do dispositivo

As paredes de ambas estruturas são os planos (111)A obtidos por ataque úmido limitado por reação conforme descrito no capítulo 1. Observamos que na região do guia os planos (111)A formam um ângulo obtuso com o plano do substrato resultando em fluxo direto nulo de espécies. No modulador temos a inclinação de $\theta = 54.7^\circ$ que resulta numa redução de fluxo de espécies químicas de somente um fator de 0.6 em relação ao plano no topo da estrutura.

Se fizermos a largura do modulador menor ou comparável com o comprimento de difusão dos elementos formadores da região ativa, *In* e *Ga*, então na condição de crescimento onde há migração dos planos (111)A ao (100), a taxa de crescimento do poço de InGaAs/GaAs no topo do guia terá influência desta migração. Como na região do guia o fluxo às paredes (111)A é muito reduzido, esta contribuição será mínima e, portanto, obter-

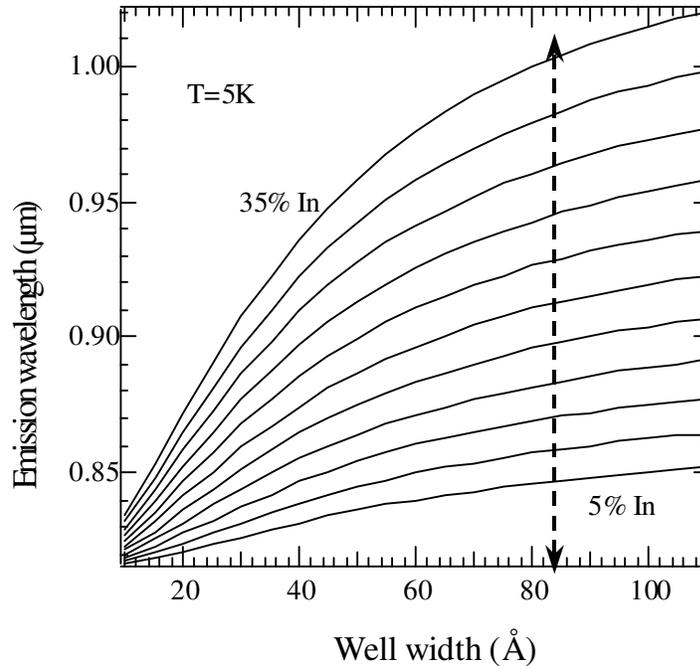
se-á uma grande diferenciação na espessura do poço de InGaAs entre as regiões do guia e do modulador. Neste último caso a espessura será maior.

Como a separação de níveis no poço varia inversamente com a largura do poço, podemos esperar que o guia de onda seja transparente a uma região espectral absorvida ou amplificada no modulador. Mais ainda há na literatura diversas indicações de maior mobilidade de *In* no crescimento [4,5] e, portanto, os poços devem se tornar ricos em *In* na região de migração o que contribui para a diminuição da separação entre os níveis do poço do modulador, aumentando a diferença das propriedades óticas do modulador e do guia de onda. Portanto, encontrando-se as condições cinéticas de superfície adequadas para uma geometria pré-gravada é possível que praticamente anulemos efeitos de absorção de luz no guia de onda utilizando esta luz para o bombeio da porta do laser de 3 terminais.

6.3 Modelagem do dispositivo proposto.

Nesta seção, iremos apresentar resultados uma avaliação analítica do desempenho potencial do dispositivo obtido da integração do laser de 3 terminais e um guia de onda para o chaveamento puramente fotônico. No próximo capítulo iremos demonstrar as condições de crescimento necessárias para a implementação do mesmo.

A figura 6.5 apresenta os resultados do cálculo do comprimento de onda de emissão em função da largura do poço quântico para diversos valores de composição de *In* (5% até 35% com intervalos de 3%). Este gráfico é baseado no cálculo das energias de transição entre as bandas de valência e condução para o primeiro sub-nível quântico.[5]



N.C.Frat eschi, PHD Thesis

Figura 6.5 Cálculo das energias de transição entre as bandas de valência e condução ($n=1$) como função da largura do poços quânticos de InGaAs/GaAs para várias composições de In.

Conforme observamos acima, o comprimento de onda aumenta tanto com a composição de *In* como com a espessura do poço. Observa-se também que para poços com valores de largura maiores que 70Å a curva satura-se levemente tornando-se mais fácil variar o comprimento de onda com a composição de *In* que com a espessura.

Baseados em valores de comprimento de onda de emissão obtidos em nossos estudos preliminares de crescimento de poços quânticos de InGaAs em substratos pré-gravados, escolhemos os valores de emissão em torno de 9240Å para a porta e para o guia 9150Å . Estes valores são valores típicos e facilmente obtidos conforme descrito no próximo capítulo.

Com base nos resultados da figura 6.5 e desejando-se o comprimento de onda acima, observa-se que um poço com espessura de 80Å corresponderia aos seguintes valores de composição de *In*: na região da porta, 16.5% e na região do guia, 15.5%. Observamos que nos limitamos ao caso de variação de composição neste estudo. A inclusão da variação de espessura pode ser facilmente realizada e tem pouca influência no ganho ótico uma vez que sob polarização direta, a matriz de transição entre os sub-níveis da banda de condução e valência varia pouco.

A partir destes valores de composição das duas regiões, iniciamos os cálculos dos valores de ganho ótico baseados nos cálculos desenvolvidos na referência [6]. A figura 6.6 apresenta os resultados do ganho para as duas regiões em função do comprimento de onda de luz incidente. Dado que uma variação de 1% na composição resulta em insuficiente variação de ganho entre as regiões, é necessário também considerar as condições de inversão de população nestas regiões. O guia de onda é mantido a $2 \times 10^{18} \text{ cm}^3$ e a porta a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^3$.

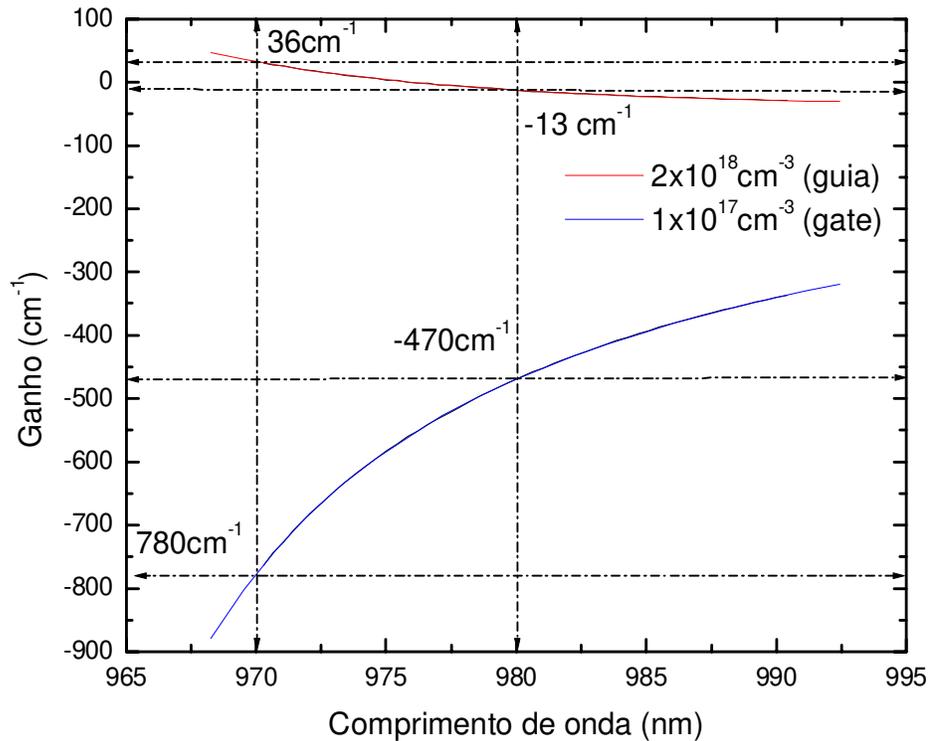


Figura 6.6 Ganho nas regiões do guia e do modulador em função do comprimento de onda de luz incidente.

A operação do laser de três terminais é projetada para a emissão a 980 nm.. Escolhemos para exemplificação o bombeio a 970 nm pelo guia de onda.. Considerando este comprimento incidente no guia de onda, encontra-se amplificação de 36 cm^{-1} e o mesmo atua como amplificador óptico. No entanto, na porta do laser a luz neste comprimento de onda é absorvida por 780 cm^{-1} gerando portadores necessários para variar a condição de transparência desta região. No laser, o comprimento de onda de 980nm resulta num valor de ganho de -467 cm^{-1} , ou seja absorção.

Nosso próximo passo é obter a variação de portadores na porta em função da intensidade de bombeio. O procedimento é simples considerando ausência de saturação de ganho. Nesta caso, a intensidade de luz ao incidir na porta na é:

$$I_{porta} = I_o \exp(g_g . L_g)$$

onde I_{porta} é a intensidade de luz chegando à porta, I_o intensidade de entrada no guia de ondas; g_g é o ganho calculado na região do guia e L_g é o comprimento do guia. O valor baixo do ganho na região do guia nos permite desprezar efeitos de saturação contanto que potências abaixo de 10dBm (10 mW) sejam injetadas.

Considerando a taxa de recombinação na porta somente radiativa, a densidade de portadores na porta, n_p , deve satisfazer a seguinte equação:

$$\frac{dn_p}{dt} = -An_p^2 + \frac{P_0 e^{g_g L_g}}{h\nu\sigma w} \left(1 - e^{g(n_p)L_p}\right)$$

que expressando-se o ganho como $g(n) = g_0 \ell n(n/n_{tr})$ [7] resulta na equação transcendental para n_p quando em equilíbrio estacionário:

$$n_p^2 = \frac{P_0}{h\nu\sigma} \frac{e^{g_g L_g}}{Bw} \left[1 - \left(\frac{n_p}{n_{tr}}\right)^{g_0 w}\right]$$

onde P_0 é a potência de entrada, $h\nu$ é a energia do fóton a 970 nm (bombeio), σ é a seção transversal do modo ótico, B é o coeficiente de emissão espontânea. O ganho diferencial g_0 e a densidade de portadores de transparência n_{tr} usadas são obtidas em 980 nm.

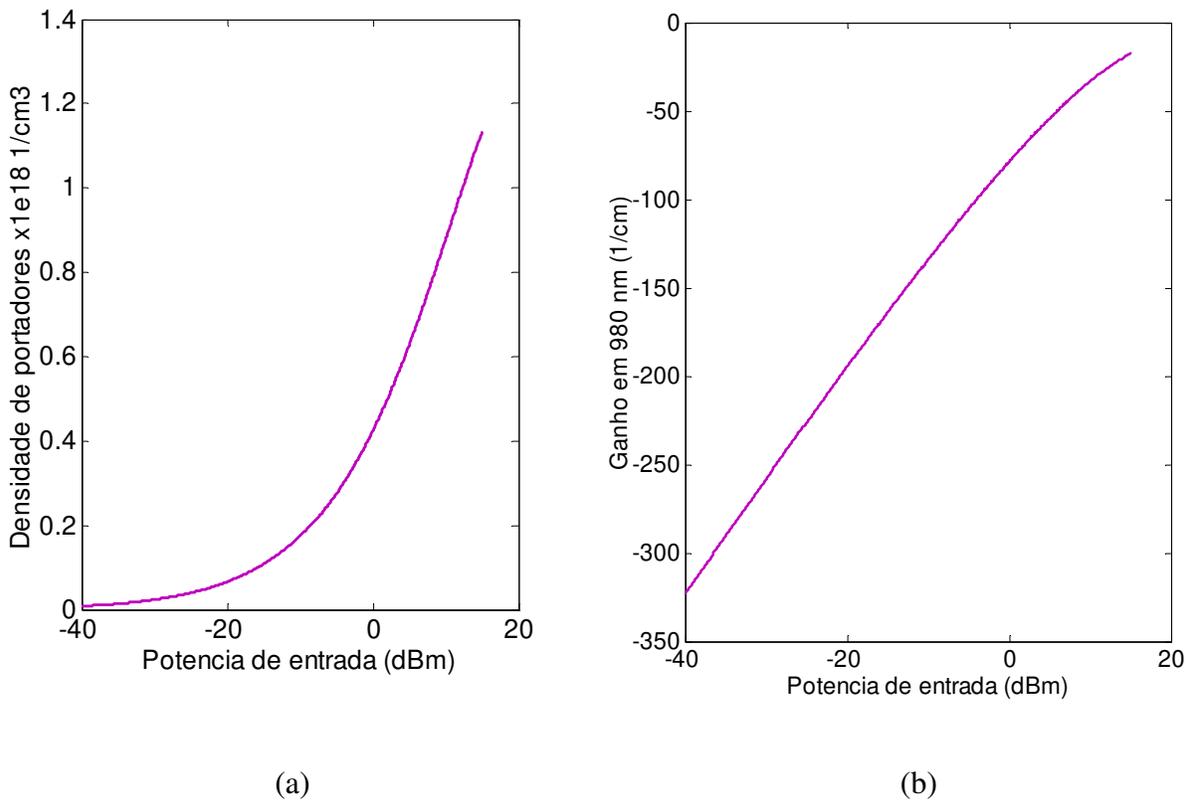


Figura 6.7 Propriedades da porta na porta em função da potência de bombeio no guia (a) Densidade de portadores; (b) ganho.

A figura 6.7 mostra o ganho e a densidade de portadores em função da potência de bombeio obtidos a partir da resolução da equação acima. As constantes utilizadas foram: $\sigma=3 \mu\text{m}^2$, $B=1 \times 10^{-10} / \text{cm}^3 \text{ s}$, $g_0=31131 / \text{cm}$ e $n_{tr}=1.5 \times 10^{18} / \text{cm}$. A densidade de portadores tende a saturar no valor de transparência quando nenhuma absorção ocorre. Uma variação de ganho modal de até 300 cm^{-1} pode ser obtida.

É interessante examinar se este controle do ganho na porta pode alterar o comportamento do laser de 3 terminais quando este colocado próximo à condição de limiar.

Podemos simplificar a análise do laser de 3 terminais considerando nenhuma troca de portadores através da resistência de fuga. Mais ainda, razoavelmente próximo ao limiar,

podemos desprezar os termos de emissão estimulada das equações para a densidade de portadores na porta e no anodo. Desta forma o problema pode ser desacoplado e resolvido em cada região independentemente.

No anodo, o problema se reduz em obter a densidade de portadores, n_a , para uma corrente de bombeio I . Na condição estacionária, sob a aproximação de somente recombinação radiativa, temos:

$$n_a = \sqrt{\frac{I}{eL_a t_{QW} wB}}$$

onde e é a carga do elétron, L_a é o comprimento do anodo e t_{QW} é a espessura do poço quântico.

Obviamente, a densidade de portadores na porta, n_p , é uma função da potência de entrada P_0 , $n_p(P_0)$, definida pela solução da equação transcendental acima.

Sendo o ganho na porta e anodo dado pela aproximação logarítmica $g_{p,a} = g_0 \ln\left(\frac{n_{p,a}}{n_{tr}}\right)$, a

densidade fotônica e a potência total de emissão à 980 nm pelo laser são dadas por:

$$P = \frac{\beta B(L_a n_a^2 + L_p n_p^2)}{v_g [\alpha_{espelho}(L_a + L_p) - g_a L_a - g_p L_p]}$$

$$P = p v_g \alpha_{espelho} h \nu \sigma$$

onde $\alpha_{espelho}$ são as perdas no espelho dada por $\alpha_{espelho} = \left(\frac{1}{L_a + L_b}\right) \ln(1/R)$, R é a

refletividade das facetas clivadas, v_g a velocidade de grupo, $h \nu$ é a energia do fóton a 980 nm e β é a fração de emissão espontânea no modo fotônico.

A figura 6.8 mostra o cálculo da potência total de saída do laser a 980 nm em função da potência de entrada a 970 nm no guia para diversas correntes de anodo. $L_a=300 \mu\text{m}$, $L_p=5 \mu\text{m}$, $R = 0.3$, $\beta = 10^{-5}$.

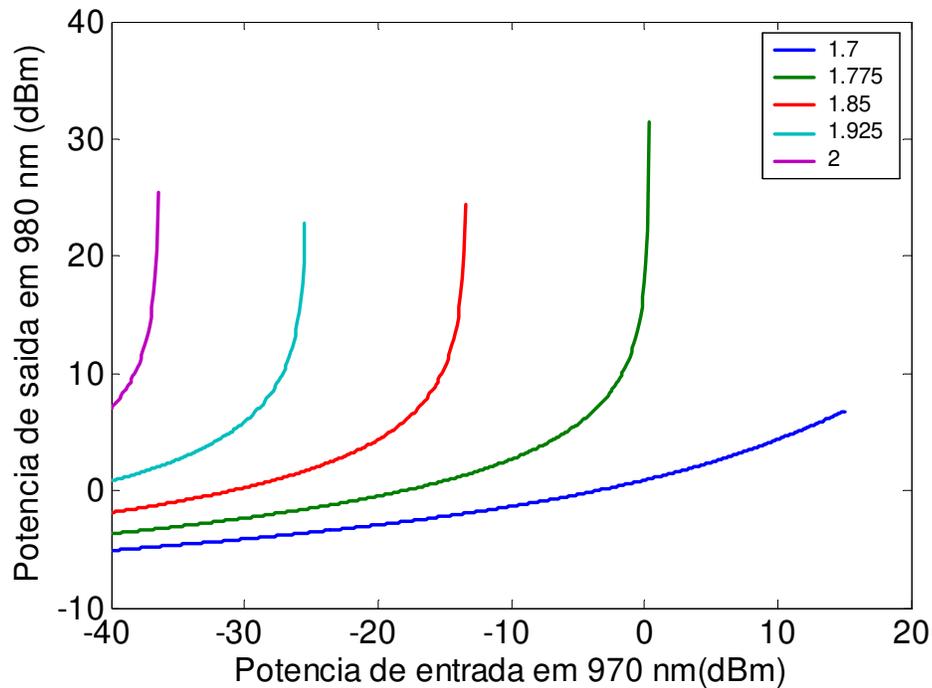


Figura 6.7 Potência ótica de saída a 980 nm no laser de 3 terminais em função da potência de entrada a 970 nm no guia de ondas.

Pode-se observar com a operação próximo ao limiar com o bombeio do anodo, $I \sim 2 \text{ mA}$, grande amplificação e controle ótico são obtidos pela potência de entrada no guia. Obviamente, não é interessante operarmos dispositivo de tal forma que ruído possa torná-lo instável. Considerando ruído típico da ordem ou menor que -20 dBm e a saturação de ganho em 10 dBm , a operação com P_0 de -10 dBm a 10 dBm parece ser bem adequado para obter-se grande amplificação dos símbolos digitais pré-modulados e conduzidos ao guia.

Concluimos, portanto que com a utilização do crescimento em substrato pré-gravado é possível obter-se um novo dispositivo que acopla um guia de ondas à porta de um laser de 3 terminais para a amplificação e regeneração de sinais óticos. Para tal se faz necessário o crescimento com diferentes valores de composição para as regiões da porta e do anodo. No próximo capítulo mostraremos experimentalmente como isto é possível. Devemos salientar também que um estudo final e completo deste dispositivo deve incorporar a espúria modulação de frequência obtida com o chaveamento dado que esta resulta em alargamento de largura de linha da portadora em 980 nm reduzindo a distância máxima de interconexão.

Referências

- [1]N. C. Frateschi, H. Zhao, J. Elliot, S. Siala, M. Govindarajan, R. N. Nottenburg, e P. D.Dapkus, “High Efficiency three terminal laser array for optical interconnect”, Proceedings of the SPIE - Laser Diode Technology and Applications V, Los Angeles, CA, January (1993).
- [2]Tese de Mestrado, Adenir da Silva Filho, “Moduladores ópticos baseados em lasers de três terminais integrados com transistores de controle”, (2002).
- [3]N.C Frateschi,. H. Zhao, J.Elliot, S. Siala, M. Govindarajan; R.N Nottenburg e P.D. Dapkus, IEEE Photon. Lett., **5**, 275 (1993).
- [4]M.P.P de Castro, N.C. Frateschi, J. Bettini e M.M. de Carvalho, J. Crystal Growth **193**, 510 (1998).
- [5]S.Guha, A. Madhukar, K. Kaviani, L. Chen, R. Kapre, M. Hyugaji e Z. Xie, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **145**, 27 (1989).
- [7] G. Jones, A. D. Smith, E. P. O’Reilly, M. Silver, A. T. R. Briggs, M. J. Fice, A. R. Adams,D. Greene, K. Scarrot, and A. Vranic, IEEE J. Quantum Electron. **34**(5), 822 (1998)

Capítulo 7

Crescimento de poços de InGaAs em substratos pré-gravados

7.1 Introdução

Neste capítulo, apresentaremos o estudo do crescimento de poços quânticos tensionados sobre substratos pré-gravados. O objetivo deste estudo é investigar a possibilidade da fabricação do dispositivo proposto no capítulo 6. Na primeira seção, faremos uma breve introdução da importância do crescimento de poços quânticos em substratos pré-gravados para a aplicação na fabricação de lasers e a integração com outras estruturas. Nas seções seguintes, primeiramente trataremos de um breve resumo das características do processamento. Em seguida, apresentaremos as condições de crescimento para este estudo. Finalmente, apresentaremos os resultados de fotoluminescência.

O crescimento epitaxial em substratos pré-gravados para o controle lateral das propriedades do material vem sendo bastante estudado. Crescimento por MOCVD de substratos pré-gravados resultam na formação de novos planos cristalinos que dependem das características dos planos formados por ataque químico. A formação de facetas e suas taxas de crescimento demonstraram ter um comportamento complexo com a temperatura de crescimento, com a composição do material e com a orientação da superfície que foi feito o ataque [1,2]

Dispositivos lasers com confinamento tanto óptico como elétrico na região ativa são de grande interesse para a aplicação em telecomunicação, pois estes dispositivos apresentam baixos valores de limiar, estabilidade e a possibilidade de operação em um único modo. As técnicas de corrosão e recrescimento têm sido muito usadas para obter o confinamento óptico e

de corrente na região ativa em várias estruturas. [3] Devido à complexidade destas técnicas e a tendência de uma contaminação de oxigênio nas interfaces crescidas, tem-se observado uma redução no desempenho e na uniformidade dos lasers. Uma solução encontrada para minimizar estes problemas é o crescimento de estruturas lasers em uma única etapa epitaxial. Com crescimento epitaxial em substratos pré-gravados, é possível a obtenção de novas estruturas lasers em uma única etapa de crescimento. Dispositivos lasers com baixos valores de limiar e altos valores de eficiência quântica foram fabricados com excelente performance e uniformidade. [4, 5, 6, 7] O crescimento de lasers semicondutores em substratos pré-gravados também demonstrou ser muito útil na integração de lasers com outras estruturas tais como moduladores, guias de onda e amplificadores devido à natureza seletiva do crescimento não planar.

7.2 Crescimento de poços de InGaAs em substratos pré-gravados

Iniciamos esta etapa com o projeto de máscaras para a litografia. O projeto desta máscara consistia em faixas (*stripes*) de 2,4,6,8,10 e 14 μm . Cada faixa era repetida oito vezes. O objetivo da utilização desta máscara é que ao efetuarmos as medidas de fotoluminescência seletiva, o feixe do laser estivesse incidindo em faixas com uma única largura. Após esta fase, realizou-se a pré-gravação. Os substratos de GaAs foram pré processados sob a orientação $[01\bar{1}]$ e $[011]$. O processamento das amostras aqui descrito foi detalhado no capítulo 2.

Antes de efetuarmos as medidas de fotoluminescência, foi realizado um pós-processamento onde as regiões do topo dos *stripes* (mesas) foram cobertas com fotoresiste para que fosse feito um ataque em toda a amostra, deixando uma janela praticamente da

mesma largura dos stripes (a menos de $1\mu\text{m}$ em cada lado). O objetivo deste pós-processamento era enfatizar a emissão dos poços fosse somente das regiões das mesas.

O crescimento de poços quânticos tensionados de $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}/\text{GaAs}$ em substratos pré-gravados foi realizado sob as mesmas condições otimizadas para substratos planos. Estas condições de crescimento foram determinadas a partir de estudos do crescimento de poços em substratos planos do nosso grupo baseados na largura de linha de fotoluminescência sob baixa temperatura. As condições de crescimento foram as seguintes: para crescimento da camada de GaAs: 3,6 sccm de TEGa, 5 sccm de AsH_3 e, para a camada de InGaAs: 0,8 sccm de TMIIn, 4,0 sccm de TEGa e 1 sccm de AsH_3 . Para ambas camadas, a temperatura de crescimento foi de 540°C . As garrafas dos organometálicos foram mantidas imersas num banho térmico para que a temperatura fosse mantida a 30°C

A figura 7.1 apresenta um espectro de fotoluminescência do poço quântico crescido sobre um substrato plano sob as mesmas condições de crescimento utilizadas no estudo do crescimento em substratos pré-gravados. Este poço possui emissão em torno de 9275\AA com $\Delta E=14.4\text{meV}$.

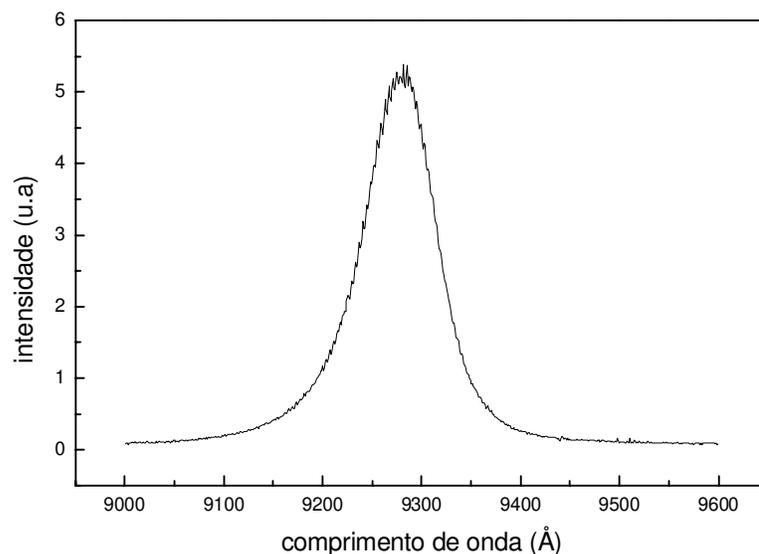


Figura 7. 1 Espectro de fotoluminescência de um poço quântico de InGaAs/GaAs crescido sobre substrato plano

A estrutura do crescimento era composta por duas camadas de GaAs de aproximadamente 1000\AA de espessura como barreiras do poço quântico de $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ com aproximadamente 70\AA .

Neste ponto apresentaremos mais detalhadamente nosso estudo para dois casos distintos: (1) alinhamento das mesas na direção $[0\bar{1}1]$ e (2) Na direção $[011]$. Como vimos nos capítulos 1 e 6, distintos perfis de mesa são obtidos nestas duas orientações e, as propriedades de crescimento no topo da mesa deveriam ser distintas contanto que durante o crescimento os processos de migração sejam importantes.

Caso 1 (orientação $[01\bar{1}]$)

Neste primeiro caso, o processamento foi realizado sob a orientação $[01\bar{1}]$, o ataque químico utilizado para a formação das estruturas pré-gravadas foi o $8\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{H}_2\text{O}$. Este ataque é um exemplo de ataque intermediário limitado entre difusão e reação devido à alta concentração de H_2SO_4 , este ataque tende a ser mais isotrópico com respeito à orientação cristalina. Com este ataque obtivemos perfis com paredes laterais consistindo nos planos (111)A. A largura das “mesas” variou de 2, 4, 6, 8, 10, e $14\mu\text{m}$.

A figura 7. 2 apresenta uma microfotografia obtida no microscópio eletrônico de varredura dos poços crescidos sob esta orientação, para vários valores de largura de “mesas”. Como pode-se observar, para todos os casos há o aparecimento de novos planos na borda entre as regiões do topo da mesa (plano (100) e as paredes (planos (111)A).

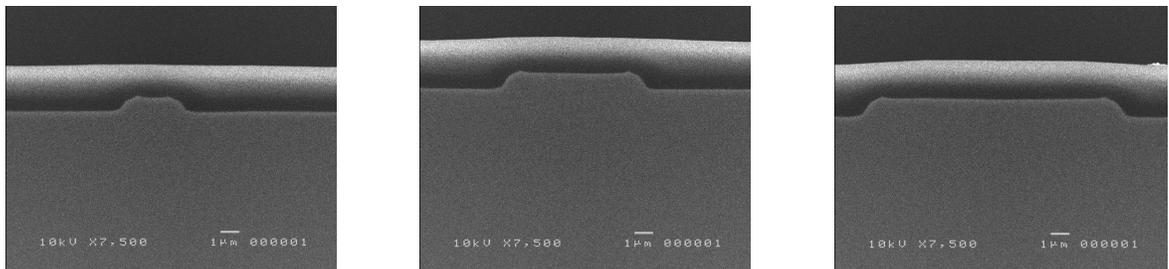


Figura 7. 2 Fotografia obtida microscópio eletrônico de varredura do crescimento dos poços em substratos pré-gravados para várias tamanhos de mesas

Também, observa-se que devido ao aparecimento destes novos planos, ocorre uma diminuição do tamanho das mesas em relação à dimensão estimada na etapa de processamento. Podemos notar que para valores de largura de *stripes* pequenos, as regiões do

topo da mesa são praticamente da mesma dimensão que as regiões das paredes. Por exemplo, para um valor de largura de *stripe* de $4\mu\text{m}$, na realidade, o valor da largura da mesa seria em torno de $2\mu\text{m}$. A figura 7.3 mostra os desenhos esquemáticos dos tamanhos das mesas e o tamanho dos *stripes* na etapa do processamento.

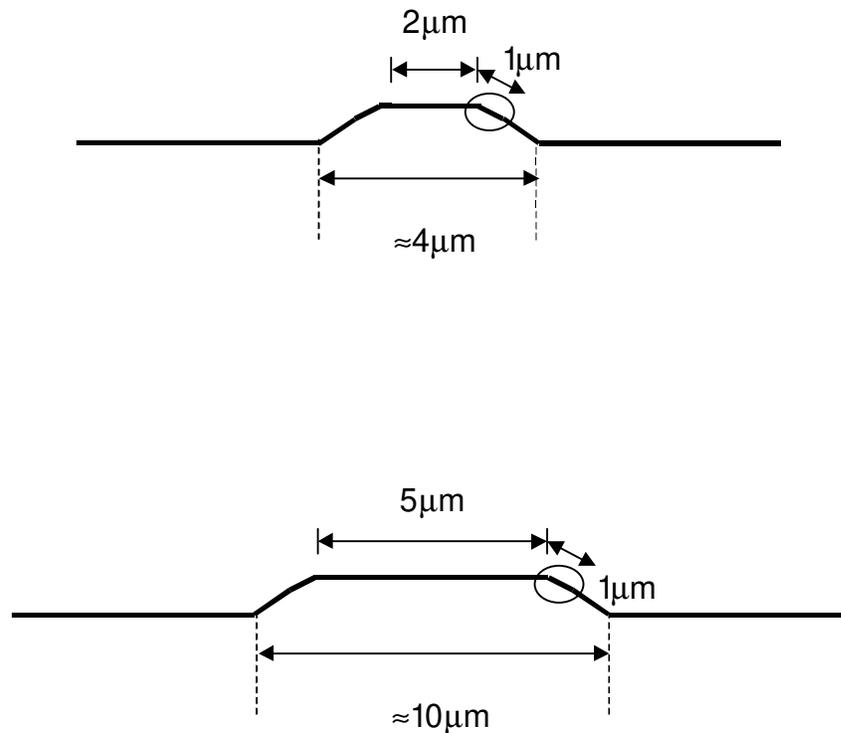


Figura 7. 3 Desenho esquemático das estruturas pré-gravadas

A figura 7.4 apresenta os resultados de fotoluminescência seletiva para os valores de largura de “mesa” de 4 e $6\mu\text{m}$. A descrição detalhada da técnica de fotoluminescência foi feita no capítulo 2. Observamos nesta figura, a presença de um pico de emissão aparentemente mostrado da convolução entre as emissões com comprimentos de onda distintos. Para a mesa de $4\mu\text{m}$ estima-se os seguintes valores de comprimento de onda, $\lambda_1=9145\text{\AA}$ e $\lambda_2=9230\text{\AA}$. Para as mesas de $6\mu\text{m}$, $\lambda_1=9135\text{\AA}$ e $\lambda_2=9235\text{\AA}$, e, conforme comentamos acima, torna-se muito

difícil separar a emissão do topo, das paredes e das bordas das mesas. Decidimos então, nos concentrar nas mesas com largura maior que $10\mu\text{m}$.

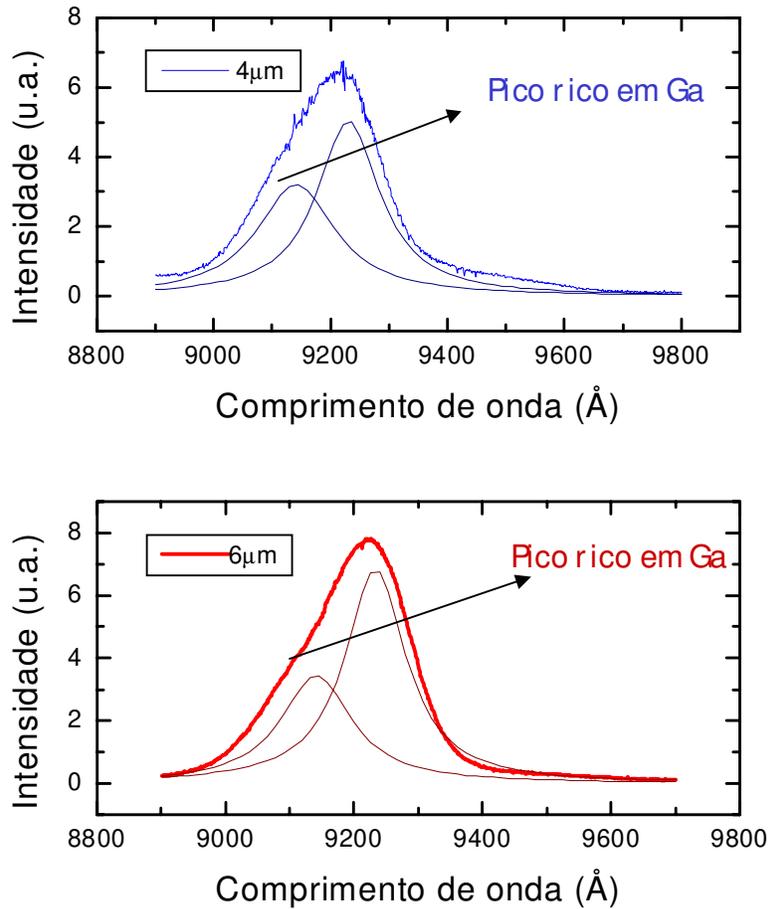


Figura7. 4 Medidas de fotoluminescência para mesas de larguras de 4 e $6\mu\text{m}$

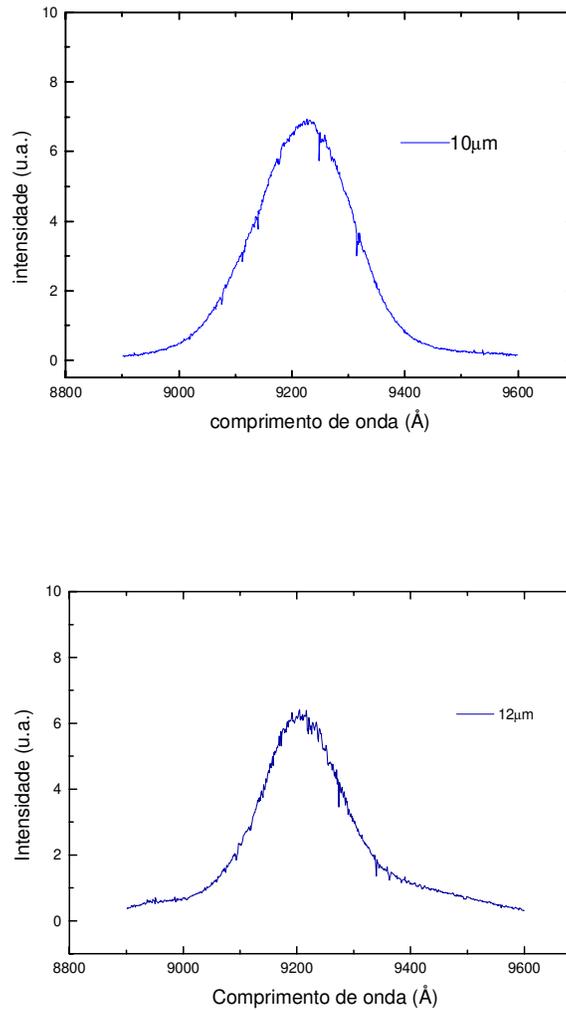


Figura 7.5 Medidas de fotoluminescência para várias larguras de mesa de 10 e 12 μm

A figura 7.5 apresenta os resultados para as larguras de mesa de 10 e 12 μm . Observa-se a presença de um único pico para todos os casos. Notamos que o pico de emissão desloca-se para comprimento de onda menores conforme aumentamos a largura das mesas. Para visualizarmos melhor este fato, a figura 7.6 apresenta um gráfico do comprimento de onda de emissão em função do largura das mesas.

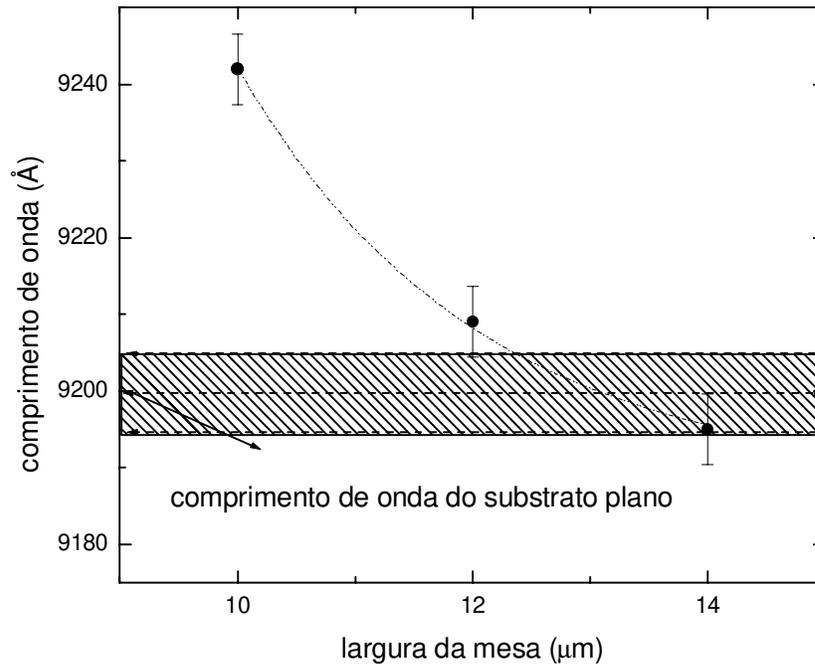


Figura 7. 6 Comprimento de onda de emissão em função da largura das mesas

Nesta figura, vemos que a medida que aumentamos a largura das mesas, o valor do pico de emissão se aproxima do valor do pico de emissão do substrato plano crescido junto às amostras pré-gravadas. Estimamos um erro na uniformidade e determinação de λ em torno de 5\AA .

Uma hipótese para explicar este fato seria que para valores de largura menores que $10\mu\text{m}$, poderiam estar ocorrendo processos de migração de *In* da região das paredes para o topo. Portanto, à medida que aumentamos a largura das mesas, os processos de migração tornam-se não tão evidentes pois a largura das mesas seria maior que o comprimento de migração das espécies e a contribuição ao crescimento, assim como a emissão do poço, cada

vez menos influenciada pelas espécies vindas das paredes laterais. A figura 7.7 apresenta um desenho esquemático dos possíveis processos migração, mencionados anteriormente.

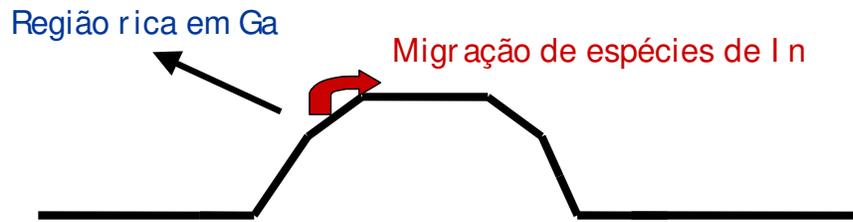
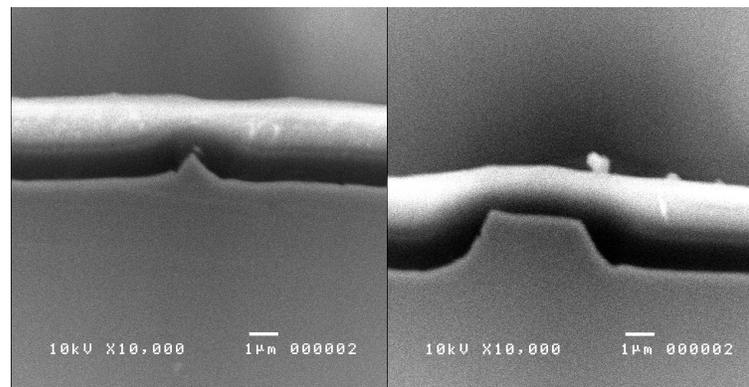


Figura 7. 7 Desenho esquemático dos possíveis processos de migração

Caso 2 (Orientação [011])

Iniciamos então, o estudo do crescimento sob a orientação [011]. O primeiro ataque que utilizamos para definir a pré-gravação foi o $(8\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{H}_2\text{O})$. A figura 7.8 apresenta a microfotografia tirada no microscópio eletrônico de varredura do crescimento dos poços sob esta orientação.

Estudo da morfologia: ataque químico utilizado (8:1:1)



Orientação [011]

Figura 7. 8 Microfotografia tirada no microscópio eletrônico de varredura da seção transversal do crescimento dos poços quânticos de InGaAs/GaAs em substratos pré-gravados de GaAs sob orientação [01-1]

Como foi mencionado, anteriormente, este ataque é do tipo intermediário. Apesar deste ataque ter definido os planos (111)A para o alinhamento $[01\bar{1}]$, ele não funciona satisfatoriamente no caso do alinhamento $[011]$. Como podemos observar nesta figura, os planos formados nas paredes parecem ser $[111]B$ e não muito bem definidos. Estes planos são conhecidos como planos de difícil incorporação. [8]. Para o caso de valores de largura de mesa pequenos (observar figura 7.8), observamos que o topo da mesa quase não se formou. Neste caso, é provável que observemos nas medidas de PL apenas a emissão da região das paredes. A figura 7.9 apresenta os resultados das medidas de fotoluminescência para o caso do valor de largura de mesa de $4\mu\text{m}$.

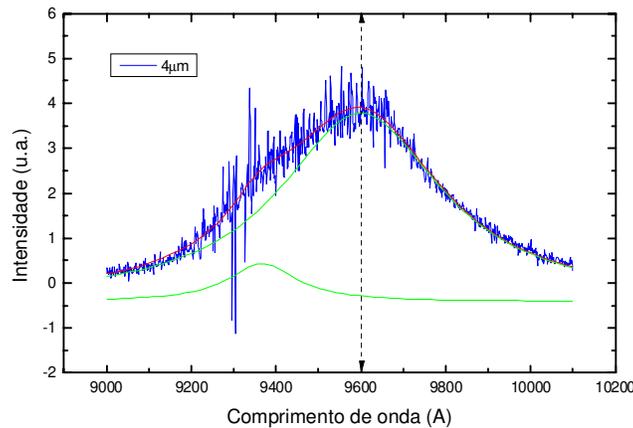


Figura 7.9 Medidas de fotoluminescência para o caso da larguras da mesa igual a $4\mu\text{m}$.

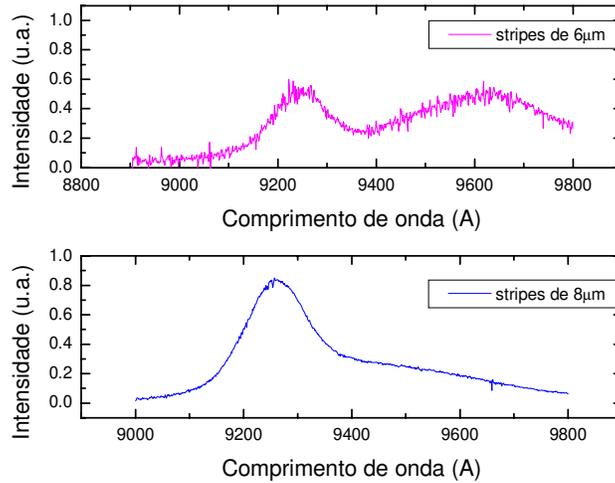


Figura 7.10 Medidas de fotoluminescência para larguras de mesa 6 e 8 μm .

Pode-se observar que para valores de largura de mesa de 4 μm , a emissão é praticamente da região das paredes. Da convolução entre os picos de emissão para esta medida, observamos a existência de dois picos de emissão, um, aproximadamente entre 9200 e 9400 e outro, em 9600 \AA , muito rico em *In*.

A figura 7.10 mostra os resultados de fotoluminescência para mesas de 6 e 8 μm . Observamos que à medida que aumenta a largura das mesas, o pico de emissão da região planar começa a competir com a emissão das paredes. Já para o caso das mesas com largura de 8 μm , o pico em 9600 \AA está praticamente suprimido. A figura 7.11 apresenta o gráfico do comportamento dos comprimentos de onda de emissão em função do tamanho das mesas. Pode-se observar nesta figura que para o pico de emissão de 9600 \AA , obtém-se um comportamento razoavelmente homogêneo. Enquanto que, ao analisarmos o segundo pico de emissão, constatamos que aparentemente não existe um comportamento claro de dependência com a largura da mesa.

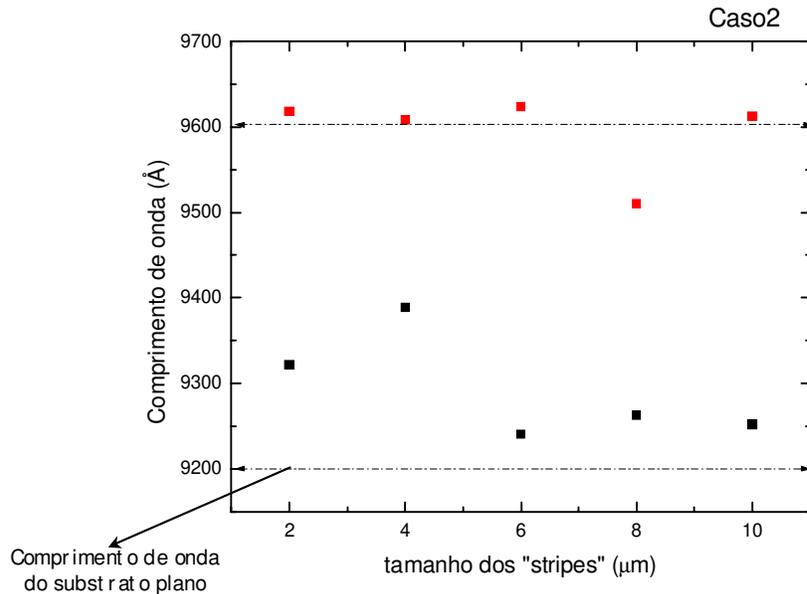


Figura 7.11 Comprimentos de onda de emissão em função do tamanho dos degraus

A figura 7.12 apresenta um desenho esquemático da estrutura pré-gravada e uma ilustração dos possíveis processos de migração. Dado que o pico em 9600Å é visto para todos os casos de largura de mesa, inclusive para os valores de 2 e $4\mu\text{m}$, onde basicamente não existe o plano (100), parece-nos correto supor que tal emissão seja da região das paredes laterais (111)B. Ao mesmo tempo, observa-se que para valores de largura de mesa maiores que $6\mu\text{m}$ nota-se que o segundo pico de emissão tende ao valor de emissão do substrato plano. Portanto, podemos concluir que existe migração da região das paredes para a região do topo da mesa. O comportamento pouco claro da emissão do segundo pico com a largura da mesa deve advir do fato que a migração é sensível ao plano da parede que neste caso, não é bem definido, conforme comentamos acima.

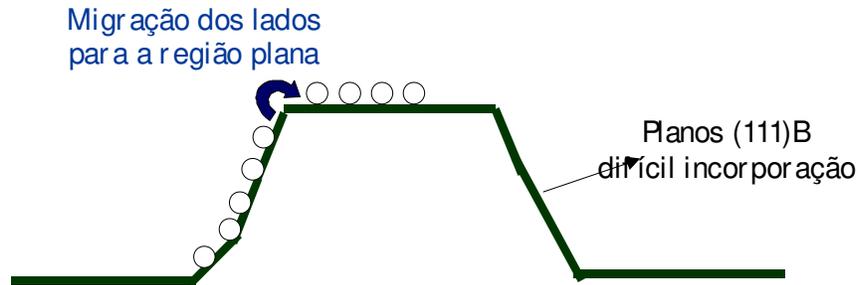


Figura 7.12 Desenho esquemático dos possíveis processos migração

Vemos que devido aos resultados de FL obtidos para este ataque e esta orientação, não poderíamos utilizar este perfil para a aplicação que desejamos, isto é, para a fabricação do dispositivo proposto.

Considerando a forte influência dos planos laterais nos picos de emissão partimos para o estudo do crescimento sob orientação [011], mas agora utilizando o ataque $1\text{H}_2\text{SO}_4:8\text{H}_2\text{O}_2:1\text{H}_2\text{O}$, menos viscoso, limitado por reação. Obteve-se um perfil de estrutura pré-gravada bem definido bastante próximo ao perfil que desejamos para a região do guia conforme mencionamos no capítulo 6. As paredes agora são os planos (111)A que diferentemente dos planos (111)B, não apresentam dificuldade para incorporação. A figura 7.13 apresenta os resultados das medidas de fotoluminescência, e inserida nesta figura, também apresentamos o perfil da estrutura pré-gravada para este caso.

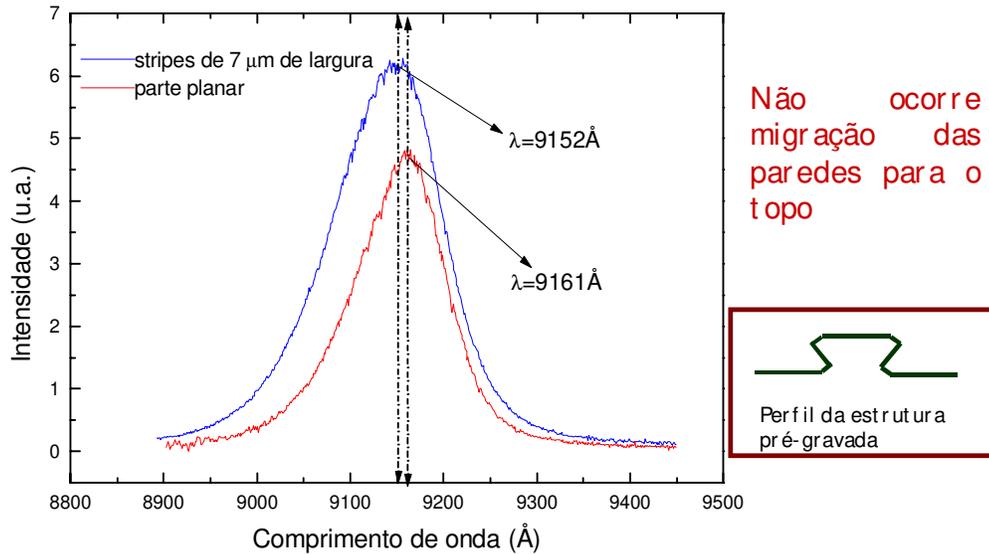


Figura 7.13 Espectro de fotoluminescência para o caso da orientação [011] e ataque 1:8:1.

Podemos observar que neste caso há um único pico de emissão e que não há um deslocamento significativo do pico de emissão do crescimento em substrato pré-gravado em relação ao pico de emissão do crescimento no substrato plano. Diferentemente do perfil de estrutura pré-gravada que vimos anteriormente, este novo perfil não permite a ocorrência de processos de migração entre as regiões da paredes e as do topo de mesa. Esta pode ser a razão de não haver um deslocamento significativo entre os picos de emissão do substrato plano e o pico de emissão da estrutura pré-gravada.

7.3 Conclusões

De posse destes resultados, nos parece propor que fizéssemos a região da porta com uma largura de 5 μm (tamanho real da mesa de 10 μm , utilizando-se o ataque 8:1:1 sob

orientação $[0\bar{1}\bar{1}]$) para obter um valor de pico de emissão em torno de 9240Å. Como vimos no capítulo 6, para que houvesse uma diferença de ganho apreciável entre as regiões da porta e do guia, teríamos que utilizar os resultados do crescimento na direção $[011]$, onde podemos obter o pico de emissão em torno de 9150Å. A partir destes resultados experimentais obtidos e de posse dos cálculos teóricos realizados no capítulo 6, concluímos que é possível a fabricação de um modulador acoplado ao guia em uma única etapa de crescimento utilizando-se das propriedades de crescimento dos substratos pré-gravados.

Referências

- [1]S.D. Hersee, E. Barbier, e R. Blondeau, J. of Crystal, **77**, 310 (1986)
- [2]K.M. Dzurko, E.P. Menu, e P.D. Dapkus, Proc. 15th Int Symp. GaAs e Related Compounds, Atlanta, GA Sept. **D-11** (1988).
- [3]Y.K.Sin,H.Horikawa, Y.Matsui, e T. Kamijoh, Electron. Lett, **29**, 873 (1993)
- [4]K.M. Dzurko, E.P. Menu, C.A. Beyler, J.S. Osinski, e P.D. Dapkus, IEEE J. Quantum Electron. **QE25**, 1450 (1989).
- [5]E.Kapon, S Simhony, R. Bhat, e D.M. Hwang, Appl. Phys. Lett. **55**, 2715 (1989)
- [6]N.C. Frateschi, J.S. Osinski, C.A.Beyler, e P.D. Dapkus, IEEE Photon. Technol. Lett. **PTL-4**, 209 (1992).
- [7]H. Zhao, N.C. Frateschi, M.H. MacDougal, S.Siala, P.D. Dapkus, e R.N. Nottenburg, IEEE Photon. Technol. Lett. **PTL-6**, 468 (1994)
- [8]D. Hersee, E. Barbier, e R. Blouneau, J. Crystal Growth **77**, 310 (1986).

Capítulo 8

Conclusões

Apresentamos um estudo das propriedades de crescimento de camadas de InGaP em substratos pré-gravados de GaAs pela técnica de CBE. Além disso, apresentamos uma análise das propriedades elétricas das camadas dopadas com Berílio em substratos pré-gravados e uma análise do crescimento de poços quânticos em substratos pré-gravados. A partir destes estudos, é possível entender a dependência das propriedades do crescimento em função da temperatura para diferentes espécies em diversos planos cristalinos. Este entendimento é fundamental para a aplicação à fabricação de dispositivos.

Observamos que sempre ocorre uma alta razão de crescimento para as paredes sob todas as condições experimentais investigadas. Além disso, sempre ocorre migração dos planos (100) para os planos (111)A. Para o entendimento destes processos de migração, propomos um modelo para análise quantitativa e qualitativa da cinética na superfície. Os valores encontrados para comprimento de difusão nos planos (111)A para as espécies de *Ga* e *In* são $3,8\mu\text{m}$ e $4,5\mu\text{m}$ para as temperaturas de crescimento de 520°C e 540°C , respectivamente. No caso dos planos (100), o comprimento de difusão aumenta de $9,1\mu\text{m}$ para $10\mu\text{m}$ para temperaturas de crescimento de 520°C e 540°C , respectivamente. Foram feitas medidas de EPMA para as amostras crescidas a temperaturas acima de 520°C . Estas medidas não mostraram uma diferença significativa de composição entre as paredes e topo da mesa.

Realizamos ainda um estudo da variação de composição nas estruturas pré-gravadas. Para o caso do crescimento a 500°C , foi observada a formação de novos planos cristalinos. Para os crescimentos à temperatura de 540°C não foi observada nenhuma formação de novas facetas enquanto que para o crescimento à temperatura de 500°C , demonstrou-se que esta formação está relacionada com a variação de composição. Para o crescimento a 500°C , obtivemos um valor de composição das espécies de Ga em torno de 63.8% nos planos (311)A. Para as facetas (n11) um valor de composição em torno de 64% para as espécies de In foi encontrado. Já no caso da região do topo da mesa, nenhuma variação de composição foi observada. As camadas das paredes não são relaxadas e, aparentemente, não apresentam defeitos de deslocamento. Esta variação de composição relacionada com a formação de novos planos cristalinos deve-se, provavelmente, à diferença das propriedades de incorporação das espécies de *In* e *Ga*.

Também apresentamos um estudo onde observamos a existência de uma dopagem seletiva para crescimento em substratos pré-gravados. Para amostras crescidas à temperatura de 500°C , os planos (100) e (n11) ficam dopados. Todavia, para amostras crescidas a 540°C , observamos que os planos (n11) ficam dopados porém, os planos (100) não ficam dopados, resultados estes que estão relacionados com outros, recentemente, produzidos pelo nosso grupo. Neste trabalho, observamos que a formação de aglomerados de Be_3P_2 no crescimento de InGaP sob temperaturas acima de 520°C dificulta a incorporação do Berílio como dopante.

Finalmente, propomos a fabricação de um novo dispositivo para a modulação óptica por controle também óptico, utilizando-se da integração de um guia de ondas amplificador a à porta de lasers de três terminais. A partir dos resultados do estudo

do crescimento de poços quânticos em substratos pré-gravados e de posse dos cálculos teóricos de ganho óptico e da modelagem do dispositivo, concluímos que é possível a fabricação do dispositivo em uma única etapa de crescimento, utilizando-se das propriedades de crescimento dos substratos pré-gravados. Este dispositivo é de grande relevância para a recuperação de sinais ópticos digitais. Nossas simulações mostram a possibilidade de chaveamento óptico por controle óptico de entrada a 970 nm e potência entre -10 dBm e 10dBm, para uma saída coerente à 980nm com potência de até 30 dBm, resultando num ganho de até 40 dB. A continuação deste trabalho tem como sequência natural a verificação experimental dos resultados previstos nos capítulos 6.

De forma geral, produzimos um conjunto completo de estudos englobando os aspectos necessários para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos baseados no crescimento epitaxial em substratos pré-gravados.