#### UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE

#### FÍSICA GLEB WATAGHIN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

#### ESTUDO DE LASERES SEMICONDUTORES DE CAVIDADES RESSONANTES NÃO CONVENCIONAIS OBTIDAS POR PLASMA SECO

Segundo Nilo Mestanza Muñoz

Orientador: Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para

a obtenção do título de Doutor em Física.

CAMPINAS – SP

#### BRASIL

Dezembro - 2001

Dedico este trabalho com muito

Carinho à minha adorável família :

Rosita, Luzia e Nathália.

## Agradecimentos.

Este trabalho não teria sido possível sem a colaboração e suporte de várias pessoas e órgãos de fomento à pesquisa aos quais gostaria de agradecer:

- Em primeiro lugar ao Prof. Newton C. Frateschi pelo ritmo contagiante e entusiasmado no acompanhamento desta tese, pela orientação, amizade e sobretudo, pelas idéias que renovaram meu interesse pela Física;
- Ao amigo Aristídes Pavani do ITI pela fabricação das máscaras;
- Ao Prof. Sakanaka pela amizade e a boa vontade em esclarecer as dúvidas referentes às simulações no programa Mathematica;
- Ao maestro Diniz, pela excelente amizade, apoio e disponibilidade no ensino do ECR;
- Ao Professor Stanislav pela excelente amizade, ajuda e dicas nos processos de plasma;
- Gostaria também de agradecer aos professores do grupo LPD Mônica, Márcio, Mauro, Iury, que sempre estiveram dispostos a discutir qualquer problema;
- Um agradecimento especial a minha esposa e a minha filha, pela compreensão nos momentos de ausência, pela ajuda material, e por terem tornado este trabalho possível.
- Aos grandes amigos do grupo Lisandra, Priscila, Toto, Adenir, Gustavo, pela participação, discussões durante todo este tempo e pelas correções ortográficas desta tese .
- Ao Jeferson Bettini pelo crescimento das amostras no CBE;
- Ao Humberto Gutiérrez, pela amizade, conselhos, e pelas medidas no AFM;
- Ao Edson Laureto, pelas medidas de fotoreflectância PR;
- Aos eternos amigos el guajiro Daniel, Alexis, Celso, Roberto, e Klauss, pelas sugestões, apoio e sobre tudo pelas discussões durante todo este tempo;
- A secretária do LPD Márcia, por todos este tempo de amizade;
- A secretária do grupo da ótica Carmensita, por toda essa grande amizade construída em todos estes anos que nos conhecemos;
- Ao pessoal da secretaria da CPG Maria Ignês, Armando, por todos os trabalhos nestes anos de estudo e pela atenção dispensada;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.
- Finalmente ao Instituto de Física "GLEB WATAGHIN" da UNICAMP que me deu todas as condições para a realização de uma tese de doutorado.

## FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA

BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M564e	Mestanza Muñoz, Segundo Nilo Estudo de laseres semicondutores de cavidades
	ressonantes não convencionais obtidas por plasma seco /
	Segundo Nilo Mestanza Muñoz Campinas, SP : [s.n.],
	2001.
	Orientador: Newton Cesário Frateschi.
	Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
	Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
	1. Lasers semicondutores. 2. Comportamento caótico nos
	sistemas. 3. Orbitas. 4. Plasma (Gases ionizados).
	I. Frateschi, Newton Cesário. II. Universidade Estadual de
	Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin", III, Título,



MEMBIROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE SEGUNDO NILO MESTANZA MUNOZ - RA \$35283 APRESENTADA E APROVADA AD INSTITUTO OF FISICA TO FRIWALAGHINT, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21/12/2001

#### COMISSÃO JULGADORA:

Żτ - C. . 17 6

Prol. Divinentión Cessino Fraimsche (Crientador de Candidato) -F OWNÉNIGAMP

Prof. Dr. Hugo Enroue HernandAr Higheron - FEEJUNICAMP Prof. Dr. Stanislav Alexandrovich Micritikation (#004 - Convictado da FEE/UNICAMP.

The C.Z., A Second Prot. Dr. Playlo California Cruz, A IF GWYUNICAMP

And Alberto Arabjo Putenzi- IFGWUNICAMP

## Resumo

Esta tese visa a apresentar um claro entendimento de laseres de microcavidades não convencionais, desde a fabricação do dispositivo, otimização e avaliação de danos causados pelo plasma seco e caracterização dos dispositivos. Enfatizou-se mais nas características espaciais e espectrais de emissão de luz destes laseres, por meio dos estudos de *Far-field* e de análises espectral.

Neste trabalho, mostramos pela primeira vez uma análise sobre o estudo do comportamento espectral de emissão em bilhares estádio *Buminovich*, mostrando uma forte supressão de modos ressonantes devido à interação entre órbitas *scars* (trajetórias periódicas em sistemas clássicos caóticos). Esta supressão de modos foi intensamente enfatizada pela injeção direcionada de portadores ao longo de um *scar* (losango), conseguido pela implantação iônica de He<sup>+</sup>.

Finalmente, de maneira inédita, mostramos a estreita relação entre a deformação da cavidade e a presença de órbitas *scars* em bilhares estádio.

## Abstract

A comprehensive treatment of unconventional micro-cavity lasers is presented. We explore all aspects of the development of these devices, covering from device fabrication, modeling, optimization and damage evaluation of plasma etching techniques, to device characterization. Great emphasis is placed on the spatial ad spectral characteristics of laser emission.

We present, for the first time, the spectral behavior of *Buminovich* billiards lasers, where strong resonant mode suppression is observed due to scar modes (periodical orbits from chaotic 2D billiard systems) interaction. This suppression is greatly enhanced by preferential carrier injection along a diamond *scar*, which is achieved by He<sup>+</sup> implantation.

Finally, we show the close relationship between cavity border deformation and the presence of scar orbits I stadium billiards.

## Conteúdo

	Introdução geral		
1	Processos de corrosão por plasma seco	3	
	1.1 Sistema de ressonância ciletrânica de clétrons (ECP)	1	
	1.1 Sistema de corresão por íons restivos (PIE)	4	
	1.2 Sistema de conosao por jons reativos (KIL)	/ و	
	1 4 Parâmetros do plasma de ECR	0	
	1.5 Otimização dos parâmetros do plasma de <i>ECR</i> de duas misturas de gases $BCl_2/Ar \in BCl_2/N_2$	11	
	1.6 Pesquisa de materiais para máscara nos processos de corrosão <i>ECR</i> por	12	
	$BCl_3/Ar \in BCl_3/N_2/Ar$	16	
	1.7 Otimização final do plasma de <i>ECR</i> por <i>BCl</i> <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	20	
	1.8 Parâmetros e caracterização da corrosão por RIE de GaAs / InGaP / InG	aAs	
	com a mistura de gases SiCl <sub>4</sub> /Ar	20	
	1.9 Referências	25	
2	Refletometria laser	26	
	2 1 Modelo da interferência múltipla de luz sobre um substrato em corrosão	27	
	2.2 Importância do InGaP em nossas heteroestruturas	29	
	2.3 Análises <i>SEM</i> das superfícies de InGaP após a corrosão por BCl <sub>2</sub> /Ar	32	
	2 4 Simulação da refletometria laser para nossa estrutura laser	36	
	2.5 Resultados experimentais da refletometria laser	40	
	2.6 Referências	45	
_			
3	Estudo de danos produzidos em superfícies corroídos por ataqu	le	
	quimico umido e seco	46	
	3.1 Estudo dos danos por fotoluminescência	48	
	3.2 Análises de AFM das superfícies do GaAs após a corrosão de		
	$BCl_3/Ar e H_3PO_4:H_2O_2:40H_2O-DI$	54	
	3.3 Avaliação das superfícies corroídas de GaAs por fotoreflectância	55	
	3.4 Modelo do transporte para o estudo dos danos em superfícies corroídas	57	
	3.5 Referências	65	

4	Fabricação de laser de cavidades Fabry-Perot obtidas por plasma seco para a avaliação da qualidade dos espelhos	66
	4.1 Obtenção dos parâmetros característicos das estruturas laser crescidas no LPD	68
	4.2 Modelo da corrente limiar de um laser considerando as perdas ópticas e de portadores	74
	4.3 Calculo do ganho óptico e da densidade de portadores de transparência (n <sub>tr</sub> )	76
	4.4 Resultados do modelo por perdas ópticas e portadores para um laser com um poço quântico crescido no LPD	79
	4.5 Resultados experimentais dos espelhos e guias de onda de laseres obtidos por plasma ECR usando $BCl_3/N_2$	82
	4.6 Resultados experimentais dos espelhos e guias de onda de laseres obtidos por plasma RIE usando <i>SiCl<sub>4</sub>/Ar</i>	87
	4.7 Referências	90
5	Estudo dos laseres de cavidades não convencionais obtidas por plasma seco no sistema RIE	91
	5.1 Dinâmica de bilhares: uma breve discussão	93
	5.2 Laseres microdisco	103
	5.3 Microcavidades cilíndricas com injeção de corrente uniforme: disco, elipse e estádio	104
	5.4 Microcavidades cilíndricas com injeção de corrente não uniforme: estádio	121
	5.5 Referências	138
6	Conclusões	140

## Introdução Geral

Neste trabalho, foram desenvolvidas as técnicas de fabricação de microestruturas semicondutoras por corrosões a plasma seco, para a obtenção de microlaseres de cavidades ressonantes não convencionais, para finalmente estudar suas características de emissão óptica.

No capítulo 1, avaliamos e desenvolvemos os processos de corrosão por plasma seco de duas misturas de gases (BCl<sub>3</sub>/Ar e BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>) usando o sistema de plasma de Ressonância Ciclotrônica Eletrônica (ECR) e da mistura de SiCl<sub>4</sub>/Ar usando o sistema de Corrosão por Íons Reativos (RIE). O objetivo fundamental deste capítulo é conseguir uma otimização dos parâmetros de plasma para conseguir paredes anisotrópicas e campos de corrosão de excelente morfologia. O estudo de máscaras para a corrosão também é realizado. Em suma, a base da tecnologia de corrosão por plasma é desenvolvida para a aplicação aos dispositivos desta tese.

Um dos sérios problemas que se apresentam em processos de corrosão por plasma seco de amostras formadas por multicamadas é a incerteza no controle da profundidade de corrosão, devido a fatores como não uniformidade no crescimento da amostra, assim como diferentes velocidades de corrosão das camadas. Este fato faz com que a utilização da técnica convencional de taxa de corrosão seja imprecisa. É neste contexto, que no capítulo 2, adaptamos a técnica de refletometria laser ao nosso sistema de plasma, conseguindo excelentes resultados não somente no controle da profundidade de corrosão, mas também no estudo *in-situ* sobre a qualidade da superfície corroída, na uniformidade das taxas de corrosão, na revelação de problemas das junções de camadas e defeitos no crescimento das camadas laser.

No capítulo 3, apresentamos um estudo dos danos elétricos e morfológicos produzidos pelo plasma seco em superfícies corroídas de GaAs. Para tal, comparamos nossos resultados com os das mesmas amostras usando a estabelecida técnica de corrosão úmida. A idéia é ter uma noção da natureza dos danos que levariam a uma degradação na performance e confiabilidade dos dispositivos.

No capítulo 4, com as técnicas já desenvolvidas e parâmetros de plasma otimizados no capítulo 1, aplicamos estes resultados na avaliação da qualidade dos espelhos e guias de onda de laseres de cavidades *Fabry-Perot*, usando os sistemas de plasma ECR e RIE. A refletividade nos espelhos foram avaliadas usando um modelo teórico de perdas óticas e de portadores livres, onde parâmetros de ganho são obtidos a partir da fabricação de laseres de faixa larga com espelhos obtidos por clivagem cristalina. Estes parâmetros são utilizados na análise do capítulo 5.

No capítulo 5, apresentamos o desenvolvimento das microcavidades não convencionais baseadas em ligas semicondutoras com poços quânticos de InGaAs/GaAs/InGaP. Estas estruturas são laseres de geometrias cilíndricas com seções transversais em disco, elipse e estádio. Dispositivos com injeção de corrente uniforme e não uniforme são fabricados com o objetivo principal de analisar as características espaciais e espectrais da emissão ótica destes laseres. Primeiramente, se mostra o aumento de direcionamento da emissão nestes dispositivos com o estudo de *Far-field*. Também, se relaciona o *Far-field* com possíveis órbitas periódicas dos fótons na cavidade . Finalmente, mostramos, de forma inédita, como a interação entre modos "*scar*" em cavidades de estádio levam à operação mono-modo espectral. Este resultado é de grande impacto tanto para a física de microcavidades como para a integração optoeletrônica.

## Capítulo 1 Processos de Corrosão por Plasma Seco

#### **RESUMO**

Nesta primeira parte de nosso trabalho, descrevemos o estudo de processos de corrosão assistido por plasma com as misturas  $BCl_3/Ar e BCl_3/N_2$  no sistema de ressonância ciclotrônica de elétrons (Electron cyclotron resonance - ECR). Subsequentemente, descrevemos o sistema de corrosão com íons reativos assistido por plasma (*reactive plasma etching* – RIE) utilizando tetracloreto de silício, SiCl<sub>4</sub>. Ambos processos são utilizados neste trabalho para a corrosão anisotrópica com boa morfologia de estruturas epitaxias envolvendo camadas de p e n-GaAs, p e n-In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P (com parâmetro de rede igual ao GaAs) e InGaAs.

### INTRODUÇÃO

Em tecnologia de micro dispositivos, sempre deseja-se que o modelo padrão de uma máscara seja precisamente transferido para o substrato. Em geral, corrosões como o ataque químico úmido, são isotrópicas, resultando numa distorção no substrato do padrão da máscara. No entanto, este problema pode ser reduzido pela técnica de ataque químico seco que possibilita a obtenção de perfis perfeitamente verticais, como conseqüência do bombardeio iônico e da formação de filmes que evitam a corrosão nas paredes. Entre as principais vantagens da corrosão seca em relação à úmida citamos: alta anisotropia, menor impacto ambiental, excelente reprodutibilidade, e sobretudo, a redução do número de etapas de processos de fabricação de micro estruturas. Portanto, este tipo de corrosão é indispensável nos processos de fabricação de micro dispositivos. Na fig.1.1, mostra-se o perfil destes dois processos de corrosão: seca ou anisotrópica (a), e úmida ou isotrópica (b).



Fig.1.1 Desenho esquemático de duas típicas corrosões: (a) anisotrópica; (b) isotrópica.

São diversas as fontes que podem ser usadas para gerar plasma para os processos de corrosão seca. Entre as mais comuns: *Reactive Ion Beam Etching* (RIBE), *Chemically Assisted Ion Beam Etching* (CAIBE), *Plasma Etching* (PE), *Reactive Ion Etching* (RIE), e *Electrons Cyclotron Resonance* (ECR). Atualmente, em tecnologia de microfabricação, os sistemas mais utilizados são os sistemas ECR, [1] e RIE.

Muitos autores entendem RIE como sendo um processo de plasma por corrosão de íons reativos; porém, em Física de plasma acontecem também corrosões por íons não reativos, por exemplo, o  $Ar^+$ , que faz corrosões por *sputtering*. Entretanto ele é utilizado em sistemas por RIE.

# 1.1- Fonte de plasma por ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR).

O sistema por ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR) trabalha em baixas pressões, baixas temperaturas de substrato e combina um campo eletromagnético na produção de um plasma. Seu nome procede pois os elétrons em resposta a um campo magnético começam a orbitar com uma freqüência angular  $w_e = e.B/m_e$  (ganhando energias ~ 0.03 eV/volta). Uma fonte de microonda é utilizada com a freqüência ajustada para a freqüência ciclotrônica de tal forma que ocorre ressonância ciclotrônica dos elétrons. Estes elétrons ionizam as moléculas dos gases por colisões inelásticas conseguindo-se atingir altas densidades de plasma numa grande faixa de pressão. Dispositivos semicondutores tem se tornado cada vez mais sensíveis a danos elétricos e térmicos e, por conseguinte, processos que utilizam baixas energias são requeridos. São estas necessidades que tem feito com que seja dada uma especial atenção à técnica ECR [2], [3], e [4].

A fonte ECR mostrado na figura 1.2 está incorporada a um sistema CVD (deposição química em fase vapor), juntos formam o sistema ECR-CVD da serie SLR770 da Plasma Therm. Inc., sistema que além de permitir corrosões, faz deposições de filmes finos muito uniformes, de espessuras que vão desde 40 Å (ultra-finos) até a ordem de algumas dezenas de micros, em diâmetros que podem variar até 10 cm.

Entre as características mais importantes do sistema ECR:

- 1.) Baixos danos na região do substrato, por não ficar diretamente exposta à geração do plasma .
- 2.) Trabalha em baixas pressões de processo [1-10] mTorr.
- 3.) A temperatura do substrato pode variar entre +8°C e +80°C (usando água gelada para resfriar).
- 4.) Alta densidade iônica  $<10^{12}$  cm<sup>-3</sup> (~1000 vezes maior que o RIE).
- 5.) Alto grau de ionização  $<10^{-1}$  (~ 1000 vezes maior que o RIE).
- 6.) Bom controle da energia dos Íons.
- 7.) Altas taxas de corrosão e deposição.
- 8.) Decapagem anisotrópico



Fig. 1.2 Desenho esquemático do sistema de ressonância de elétrons ECR.

Nosso sistema ECR-CVD conta com um computador que permite a comunicação entre o operador e as várias partes do sistema. A câmara cilíndrica do ECR com 15 cm de diâmetro e 16 cm de altura é fabricada especialmente em aço inoxidável especialmente tratado para resistir radicais corrosivos tais como os de cloro. Na parte superior desta câmara(fig.1.2), encontra-se

uma fonte de microondas de freqüência 2,45 Ghz ( $\lambda$ =12,2 cm), com uma potência que varia entre [0-1000]W. Esta microonda é transmitida do gerador para a câmara ECR através de um guia de onda retangular que após atravessar uma janela de quartzo, parcialmente ioniza os gases que entram pela parte superior.

Posteriormente, estes íons encontram o campo magnético criado pela bobina que completa o sistema de ressonância. Esta bobina tem uma corrente de 180 A com um campo magnético de aproximadamente 875 gauss. O campo magnético resultante é orientado axialmente, e a força do campo é ajustada de maneira que sua magnitude seja grande no extremo da entrada da microonda e diminuída para a direção de saída da cavidade. Desta maneira, os elétrons por terem menor massa, são difundidos para o interior de uma segunda câmara de processo, de 16,5 cm de diâmetro por 19 cm de altura, mais rapidamente do que os íons. O campo elétrico gerado por estes elétrons(~30 V/cm) e pelo pedestal polarizado somado à diferença de pressão entre a câmara do ECR e de processo, fazem com que os íons sejam extraídos para esta última (câmara de corrosão ou deposição). Subseqüentemente, uma segunda bobina é utilizada para a colimação dos íons. Esta segunda bobina não foi utilizada em nosso experimentos.

Nosso sistema conta com uma antecâmara que possibilita a colocação das amostras a serem processadas, sem que seja necessário a abertura da câmara principal. Desta forma, reduzse a contaminação da câmara, melhorando assim a qualidade do processo. O substrato é colocado sobre uma lâmina de suporte sem grampo ou graxa de vácuo, que logo será levada por um braço mecânico desde uma antecâmara para a câmara de processo, onde será colocada sobe um pedestal polarizado por uma fonte de rf de 13,56 MHz ( $\lambda$ =22 m), com uma potência ao redor de 100 W, sendo os valores típicos do Dc-bias entre -60V e –120V na região do substrato. Este pedestal é resfriado por água através de uma câmara de He, com temperaturas no substrato variando entre +8°C e +80°C. [5]

O tipo de lâmina de suporte a ser utilizado depende do respectivo processo a se realizar. Por exemplo, para um processo de corrosão por  $BCl_3$ , utiliza-se uma lâmina de Si revestida com  $SiN_x$  e para um processo de corrosão por  $SF_6$ , utiliza-se uma lâmina de alumínio.

#### 1.2- Fonte de plasma RIE (Reactive Ion Etching).

O sistema de corrosão RIE, é um outro sistema de corrosão por plasma muito utilizado na pesquisa e na industria de dispositivos semicondutores. Este sistema se diferencia do ECR por possuir uma única câmara onde se gera o plasma e se realiza os processos de corrosão. O sistema mostrado na fig.1.3 foi fabricado no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) [6]. Este reator possui uma geometria tipo cilíndrica de 30 cm de diâmetro e 14 cm de altura. O reator foi construído em aço inoxidável para evitar ser corroído pelo íons reativos. O sistema RIE de nosso laboratório é do tipo diodo. Possui dois eletrodos planos e paralelos de diâmetros 20 cm e 12,2 cm, separados por uma distância de 4,6 cm. Neste sistema, o eletrodo maior junto com as paredes do reator são aterrados. O eletrodo menor é acoplado por meio de um condensador ao sinal rf. O plasma é produzido entre os eletrodos com uma freqüência de 13,56Mhz e a potência da fonte rf varia entre [0-300]W. O eletrodo maior é de Al e o eletrodo menor é de Cu revestido por uma delgada camada de 3mm de Al. Utilizou-se o Cu, porque sua refrigeração é mais eficiente. A pressão na câmara pode variar de [25 - 300]mTorr.



### Sistema de plasma RIE

Fig. 1.3 Desenho esquemático do sistema de corrosão por íons reativos RIE.

#### 1.3- Tipos de reações num reator de plasma.

As reações num reator de plasma podem ser classificadas em dois grupos: homogêneas e heterogêneas. As reações homogêneas são as que ocorrem na fase gasosa no plasma. Entre as mais comuns encontra-se as colisões inelásticas dos elétrons com as espécies (átomos, moléculas, etc. ), ou colisões entre as próprias espécies. As reações heterogêneas são reações físicas, químicas, e físico-químicas que acontecem entre a superfície do substrato e as diversas espécies geradas no plasma.

#### **Reações Homogêneas:**

I. Reação entre um elétrons e uma espécie do plasma

Como os elétrons no plasma ganham energia do campo eletromagnético externo, esta energia é transferida por meio das colisões inelásticas em processos de excitação e ionização dos gases. Estas colisões inelásticas levam uma grande variedade de reações, que entre as mais importantes temos:

 Excitação.- Chama-se assim quando elétrons com suficiente energia incidem sobre uma espécie, conduzindo a ter estados excitados: em átomos (eletrônicos) ou moléculas (vibracional ou rotacional). Entre as reações mais comuns temos:

 Ligações dissociativas.- Isto ocorre quando um elétron com baixa energia (< 1eV) pode ser ligado a uma molécula de gás, resultando desta maneira numa produção de íons negativos de acordo com a seguinte equação :

$$e^{-} + AB \rightarrow A + B^{-} \dots (1.4)$$

Exemplo das possíveis reações dissociativas do BCl<sub>3</sub>, reportadas por Gilbert et al. [7]:

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow B(2p^{22}D) + Cl + Cl_{2} + e^{-} \dots (1.5)$$

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow B(2p^{22}D) + 3Cl + e^{-} \dots (1.6)$$

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow B(3s^{2}S) + Cl + Cl_{2} + e^{-} \dots (1.7)$$

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow B(3s^{2}S) + 3Cl + e^{-} \dots (1.8)$$

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow BCl(A^{1}\pi) + Cl_{2} + e^{-} \dots (1.9)$$

Possíveis reações dissociativas ionizadas do BCl<sub>3</sub>.

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow B(2p^{22}D) + Cl_{2} + Cl^{+} + 2e^{-} \qquad (1.11)$$

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow B(2p^{22}D) + 2Cl + Cl^{+} + 2e^{-} \qquad (1.12)$$

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow B(3s^{2}S) + Cl_{2} + Cl^{+} + 2e^{-} \qquad (1.13)$$

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow B(3s^{2}S) + 2Cl + Cl^{+} + 2e^{-} \qquad (1.14)$$

$$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow BCl(A^{T}\pi) + Cl^{-} + Cl^{+} + 2e^{-} \qquad (1.15)$$

A reação descrita na equação (1.4) é chamada também de captura dissociativa, enquanto que as equações (1.5) e (1.6) são também chamadas de reações de formação de íons.

 Jonização - Isto acontece pela colisão de elétrons com uma espécie, produzindo desta maneira espécies ionizadas (moleculares ou atômicos):

$e^{-} + A_2 \rightarrow A^{+}_2 + 2e^{-}$	(1.16)
$e^{-} + BCl_{3} \rightarrow BCl_{3}$	(1.17)
$e^{-} + A_2 \rightarrow A^{+} + A + 2e^{-}$	(1.18)
$e^{-} + AB \rightarrow A^{+} + B + 2e^{-}$	(1.19)

#### II. Reação Homogêneas entre espécies:

 Transferencia de elétrons.- Este tipo de reação consiste na transferencia de elétrons entre duas espécies neutras, tendo como resultado a formação de duas espécies ionizadas. Em plasmas frios é um caso muito raro de acontecer, porque as moléculas precisariam ter altas energias cinéticas.

$$A + B \rightarrow A^+ + B^- \qquad (1.20)$$

 Ionização.- Como consequência da colisão de duas espécies neutras, causa a ionização de uma dela.

$$A + B \rightarrow A^+ + B + e^- \qquad (1.21)$$

3.) Dissociação *Penning*.- Este é o tipo de reação mais importante e comum em física de plasma, e consiste na colisão de uma espécie meta-estável (*He*<sup>\*</sup>, *N*<sub>2</sub><sup>\*</sup>, *Ar*<sup>\*</sup>) com uma molécula neutra, tendo como resultado uma ionização ou dissociação da referida molécula neutra. Escolhe-se preferencialmente estes gases porque a probabilidade de ionizar é muito pequena devido a seu alto potencial de ionização (maior que 11,5 e.V) [8]. A seguir, mostramos dois exemplos típicos da dissociação *Penning* para a molécula de BCl<sub>3</sub>.

Dissociação da molécula de BCl<sub>3</sub> por N<sub>2</sub>, Breitbarth et al. [9]:

$$BCl_3 + N_2^* \rightarrow BCl^* + N_2^* + 2Cl$$
 ...... (1.22)

$$BCl_3 + N_2^* \rightarrow BCl_2 + N_2^* + Cl$$
 ...... (1.23)

$$BCl_3 + N_2^* \rightarrow BCl_3^+ + N_2^* + e^-$$
 (1.24)

Dissociação da molécula de BCl<sub>3</sub> por Ar, Geoffrey et al.[10].

$$BCl_3 + Ar^* \rightarrow BCl(X^1\Sigma^+) + Ar + 2Cl + 3, 1 ev \qquad (1.26)$$

$$BCl_3 + Ar^* \rightarrow BCl_3^+ + Ar - 0,1 \text{ ev} \rightarrow BCl_3^+ + e^- \rightarrow BCl(A^1\pi) + 2Cl - 1,4 \text{ ev} (1.29)$$
  
$$\rightarrow BCl_2 + Cl(3p^44p^4D^{\theta}) - 3,6 \text{ ev}$$
  
$$\rightarrow B(3s^2S) + 3Cl - 7,2 \text{ ev}$$

#### **Reações Heterogêneas:**

Este tipo de reação acontece como resultado da interação das espécies do plasma com a superficie do substrato, podendo ser classificado por três mecanismos de corrosão: Físico, Químico, e Físico e Químico. A corrosão física conhecida também como *sputtering*, consiste no processo de remoção do material por colisões dos íons acelerados com a superficie do substrato. Este processo de corrosão é anisotrópica, não seletiva, com baixas taxa de corrosão, e causa danos (erosões) ao substrato devido ao bombardeamento e implantação dos íons. Por outro lado, os mecanismos químicos diferem do físico porque os íons alcançam o substrato com energias muito baixas (da ordem da energia da rede). Após a reação com a superfície do substrato formam-se produtos cuja volatilidade determina a taxa de remoção. O processo de corrosão química caracteriza-se por ter perfis anisotrópicos, exceto que em alguns casos pode ser altamente seletivo. O terceiro tipo processo é uma combinação dos dois anteriores, e esta é a forma mais comum de encontrar um processo de corrosão seco.

## 1.4- Parâmetros do plasma de ECR.

Os pesquisadores em processamento de semicondutores por plasma sempre procuram encontrar fontes de corrosão com alta seletividade às máscaras e às camadas que se encontram em baixo da superfície corroída, evitando desta maneira o *undercut*. Também, busca-se perfís anisotrópicos, boa morfologia e corrosões livre de danos físicos (erosões) e elétricos (implantação). Uma maneira de controlar estas características de corrosão é encontrar os gases adequados para o processo e, então otimizar os parâmetros do plasma tais como: razão de fluxos dos gases, pressão, potência da rf, potência da microonda, e temperatura.

A primeira parte de nosso trabalho foi pesquisar a melhor fonte de gases que possa ser usado para corroer ligas como: GaAs, InGaAs, e InGaP que estão presentes em nossas estruturas laser. Segundo a literatura, os primeiros trabalhos em pesquisa de corrosão dos compostos III-V estavam dirigidas em encontrar fontes de gases que formara compostos voláteis com o material do substrato. Estudos preliminares na literatura de possíveis compostos voláteis formados na corrosão, indicam que o flúor seria o mais indicado, embora descobriu-se que unicamente forma compostos voláteis com o As e P. No entanto, estudos posteriores encontraram que espécies de cloro forma compostos voláteis com o In, Ga, As e P. Foi assim que um dois primeiros gases a ser utilizado foi o freon-12 CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, que além de ter espécies como cloro e flúor, é fácil de conduzir e não é toxico, embora hoje saiba-se de seus danos ambientais [11]. Trabalhos

posteriores mostraram que gases contendo espécies de carbono como CH<sub>4</sub>, também corroem compostos III-V, mas têm a tendência em depositar polímeros, causando morfologias rugosas, além de reduzir a taxa de corrosão. *Sonek et al.*[12] foi um dois primeiros em reportar fontes de gases (BCl<sub>3</sub> e Cl<sub>2</sub>) sem conter carbono. Em seu trabalho, reporta que corrosões somente com BCl<sub>3</sub>, tem uma tendência de produzir perfís isotrópicos. Entretanto usando a mistura de BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>, além de resultar em bons perfís anisotrópicos, faz incrementar dramaticamente a taxa de corrosão no GaAs. Porém, *Pang et al.* [13] fazem uma análise da morfologia das superfícies com estes gases, observando que corrosões somente com Cl<sub>2</sub> são muito mais rugosas que quando usa-se o gás BCl<sub>3</sub>. Uma explicação que se outorgava a estes resultados é que o BCl<sub>3</sub> remove com mais facilidade o oxido nativo que o Cl<sub>2</sub>. No entanto, *Scheller et al.* [14] mostrou que em processos de corrosão com BCl<sub>3</sub>/Ar, o Ar tem dois papéis nesta mistura: estabilizar o plasma, assim como realçar significativamente a dissociação *penning* do BCl<sub>3</sub>. Trabalhos posteriores como Kuo *et al.* [15] reportam que as morfologias das superfícies corroídas de GaAs e InGaP resultam menos rugosas quando utiliza-se a mistura de BCl<sub>3</sub>/Ar que quando usa-se somente o gás BCl<sub>3</sub>.

# 1.5- Otimização dos parâmetros do plasma de ECR de duas misturas de gases BCl<sub>3</sub>/Ar e BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>.

Com as informações obtidas anteriormente, observamos que a mistura de gases como BCl<sub>3</sub>/Ar, seria a mais apropriada para os processos de corrosão de nossa estrutura laser contendo compostos e ligas de GaAs, InGaP, InGaAs. Logo, como primeiro passo de nosso trabalho, otimizamos os parâmetros de plasma no processo de corrosão (pressão, temperatura, potência de rádio freqüência, potência da microonda, razão de fluxos dos gases na mistura) para resultar numa boa morfologia com altas taxas de corrosão. As taxas de corrosão foram calculadas pela profundidade de corrosão medida num perfilômetro e dividida pelo tempo de corrosão. Estudos complementares da seletividade às máscaras e danos morfológicos à superfície corroída foram realizados com a ajuda de um microscópio óptico e eletrônico de varredura (SEM).

# 1.5.1 Dependência da taxa de corrosão com a porcentagem de Ar na mistura BCl<sub>3</sub>/Ar

Na fig. 1.4 observa-se a variação da taxa de corrosão, como uma função da razão dos fluxos do BCl<sub>3</sub>/Ar. Neste experimento, mantivemos fixos os seguintes parâmetros: fluxo total BCl<sub>3</sub> + Ar = 20sccm, pressão 3mTorr, 500W potência ECR, 100W potência rf, sendo a temperatura do substrato 20°C. Nestes resultados, podemos observar pouca dependência da taxa de ataque com a composição da mistura e que as ligas que contem Índio (InGaP, InGaAs) apresentam taxa de corrosão ~ 10 x menores que as de GaAs. A interpretação que propomos é que em baixas temperaturas e, mesmo variando a razão de fluxos, estaria acontecendo corrosões químicas e *sputtering* preferencial pelos átomos de Ga, As, e P deixando ao substrato rico em In. Desta maneira, espécies como as de InCl<sub>3</sub> que são menos voláteis, estariam limitando a taxa de corrosão. Neste gráfico também observamos um contínuo aumento no *DC-bias* (–85v até -105v) com o aumento de BCl<sub>3</sub> na mistura BCl<sub>3</sub>/Ar. No que tange o comportamento do GaAs neste gráfico, os resultados são análogos aos reportados por *Lee et al.* [16]. Dos resultados encontrados, escolhemos 8BCl<sub>3</sub>/12Ar, por ter um alto *DC-bias*, e taxas relativamente altas para o GaAs.



Fig.1.4 Dependência da taxa de corrosão com a razão de  $BCl_3/Ar$  (mantendo-se constante  $3mTorr /W_{ECR} 500W /W_{rf} 100W/T=20^{0}C$ ).

## 1.5.2 Dependência da taxa de corrosão com a potência da rf na mistura BCl<sub>3</sub>/Ar

Na fig. 1.5, apresentamos os resultados da taxa de corrosão em função da potência rf, onde manteve-se constante os seguintes parâmetros: pressão de 3mTorr, razão de fluxos  $8BCl_3/12Ar$ , potência ECR 500W, temperatura do substrato 20°C. Nestes resultados, observa-se pouca variação na taxa de ataque. Um aumento na corrosão de compostos de In e também uma tendência de redução da taxa de corrosão de GaAs com o aumento da potência rf são observados. Em acordo com nossos resultados, *Pearton et al.* [17] observou um aumento na taxa de corrosão de GaAs e InGaAs, com o aumento do *Dc-bias* para potências ECR menores (~200W). A partir destes resultados, nós escolhemos a potência rf = 100W por ter o valor da taxa de corrosão mais alta nos três substratos.



Fig.1.5 Dependência da taxa de corrosão com a potência de rf (3mTorr /8BCl<sub>3</sub>/12Ar /W<sub>ECR</sub> 7500W /T=20<sup>0</sup>C).

## 1.5.3 Dependência da taxa de corrosão com a potência ECR na mistura BCl<sub>3</sub>/Ar

Na fig.1.6 apresentamos os resultados da taxa de corrosão como função da potência ECR. Neste experimento, mantivemos constante os seguintes parâmetros: pressão de 3mTorr, razão de fluxos 8BCl<sub>3</sub>/12Ar, potência rf de 100W, temperatura do substrato 20°C. Nestes resultados observa-se um continuo aumento da taxa se corrosão do GaAs com o aumento da potência ECR. Enquanto que para as estruturas ternárias como o InGaP e InGaAs a taxa de corrosão aumenta até um valor máximo( $W_{ECR}$ =750W), e depois se reduz. Esta redução poderia ser atribuída a dois fatores: (1) com o incremento no grau de dissociação, se atinge uma saturação dos íons ativos que posteriormente dá origem a uma desorção das espécies de cloro antes de reagir com a superfície do substrato, produzindo desta maneira uma queda na taxa se corrosão. (2) o segundo fator seria que em baixas temperaturas e em altas densidades iônicas, as espécies de cloro se tornam mais seletivas aos átomos de Ga, As, P que os de In. Desta maneira as espécies de InCl<sub>3</sub> que são menos voláteis levaria a uma redução da taxa se corrosão Também é observado que o *Dc-bias* é inversamente proporcional ao aumento da potência ECR.



Fig. 1.6 Dependência da taxa de corrosão com a potência ECR (3mTorr /8BCl<sub>3</sub>/12Ar /W<sub>rf</sub> 100W /T=20<sup>0</sup>C)

Uma possível hipótese que explicaria os resultados das fig 1.3, 1.4, e 1.5 onde a taxa de corrosão dos substratos binários é sempre maior que os ternários, é que esta dependa mais dos defeitos de crescimento do que dos parâmetros do plasma. Logo como resultado final desta otimização, a melhor condição obtida foi:

#### 3mTorr / 8BCl<sub>3</sub> / 12Ar / 750W ECR / 100W rf / 20°C/Dc-bias –125(V) ...... (I)

A fig.1.7 mostra uma microfotografia (SEM), de um substrato de GaAs corroído nestas condições. Nesta figura podemos observar uma boa morfologia de campo corroído, enquanto que às bordas não foram bem definidas, fato que atribuímos mais a problemas de litografia que ao próprio plasma.



Fig.1.7 Corrosão de GaAs com a mistura BCl<sub>3</sub>/Ar, nela pode-se observar a limpeza do campo corroído.

Testes com os parâmetros acima porém reduzindo-se a pressão para 1 mTorr foram realizados onde observou-se que a taxa de corrosão reduz 27% em relação à de 3 mTorr. Esta redução da taxa de corrosão com a pressão faz sentido com o previsto por *McLane et.l.* [18]. No entanto, o campo corroído do substrato em 1 mTorr foi muito melhor que o corroído a 3 mTorr. A partir deste resultado, decidiu-se utilizar a pressão mais baixa.

# 1.6 Pesquisa de materiais para máscara nos processos de corrosão ECR por BCl<sub>3</sub>/Ar e BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>/Ar.

Uma das etapas mais importantes em física de dispositivos, é tentar conseguir uma boa transferência do desenho padrão da máscara para o substrato. Para isso é preciso encontrar bons materiais para que as máscaras não sofram degradação em tempos prolongados de corrosão. A degradação das máscaras gera um número de características indesejáveis no substrato corroído

como: defeitos nas camadas, paredes inclinadas, *undercut* e rugosidade das paredes. Estes problemas de transferências de defeitos da máscara para o substrato tornam-se significativos na fabricação de guias de onda e espelhos para laser por causar redução da eficiência quântica e aumento de perdas de fótons nas faces dos espelhos. Neste trabalho nós pesquisamos dois tipos de matérias que nos poderiam servir como máscaras para os processos de corrosão por plasma seco: Fotorresiste e SiN<sub>x</sub>.

#### 1.6.1 Fotorresiste:

Nossos primeiros experimentos de analises de máscaras, começaram avaliando dois tipos de fotorresistes: AZ-5214 e SPR-3012.

- AZ-5214 A grande vantagem de trabalhar com este tipo de fotorresiste é que podemos fazer fotogravações positivas e invertidas sendo comumente utilizada em diversos processamentos. Este fotorresiste apresenta certa dificuldade para o controle de seu perfil. Espessuras típicas de 1,5 µm se obtém após espalhar centrifugamente a 4000 RPM.
- SPR-3012 Paredes perfeitamente verticais com perfis bem definidos são obtidas. Este fotorresiste é mais resistente que o 5214 nos processos de corrosão por ECR. Este fotorresiste não possibilita inversão de imagem. A espessura conseguida à 4000 RPM é similar ao 5214. Considerando os resultados da morfologia destes dois fotorresistes observados no microscópio óptico, escolhemos SPR-3012 para realizar nossos estudos de corrosão.

Exaustivos estudos foram realizados visando-se refinar nossos parâmetros de plasma para o menor dano às máscaras e a otimização da transferência do padrão para a amostra. Essencialmente, observa-se grande dificuldade com processos muito longos. O fotorresiste arrancado se espalha na superfície da amostra criando uma morfologia muito ruim. Mais ainda, nota-se sinais de abrasão por íons de Ar. Pode-se minimizar tais efeitos com a adição de N<sub>2</sub> aos processos. De fato, existem trabalhos como *Ren et al.* [19], que reportam a mistura BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>. Porém num outro trabalho, Ren *et al.* [20] justifica que para a proporção de 75% de BCl<sub>3</sub> e 25% de N<sub>2</sub>, é possível se obter taxas de corrosão mais altas em InGaP, InP, e InAlP. Segundo seus estudos em espectroscopia de emissão óptica, sugerem que o papel do nitrogênio adicionado, é realçar a dissociação do  $BCl_3$  assim como à formação de filmes de  $BN_x$  (nitreto de boro) sobre as paredes permitindo obter excelentes anisotropias. Por fim, partimos para a investigação das máscaras de  $SiN_x$  com misturas gasosas contendo  $N_2$ .

#### 1.6.2 Nitreto de silício:

Em geral, os filmes de  $SiN_x$  são depositados por CVD utilizando-se a mistura dos gases silana SiH<sub>4</sub> (pura ou diluída em Ar ou He) com amônia (NH<sub>3</sub>). No ECR, o poder de ionização deste sistema permite utilizar-se diretamente a mistura de SiH<sub>4</sub> com o gás de N<sub>2</sub>. NH<sub>3</sub> é muito mais fácil de ser ionizado que N<sub>2</sub>. Entretanto, NH<sub>3</sub> resulta em incorporação de mais radicais de H<sub>2</sub> no filme, tornando os filmes mais porosos. Na fig. 1.14, mostramos uma máscara de SiN<sub>x</sub> feita por SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> não otimizada após corrosão seca. Nela, pode-se observar, as bordas perdem sua definição resultando em paredes não verticais e completamente amorfas. Uma das reação de deposição mais comum que acontece entre silana e NH<sub>3</sub> é dada pela seguinte equação:

 $3SiH_4 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12H_2 \dots (1.30)$ 



Fig. 1.14, Máscara de SiN<sub>x</sub>, feito com NH<sub>3</sub>.

O emprego de  $N_2$  na formação de  $SiN_x$  exige uma potência ~5 x maior que quando trabalha-se com NH<sub>3</sub>. Em contrapartida, os filmes são mais uniformes devido à pouca

incorporação do  $H_2$ . Isto pode ser evidenciado pela eq. 1.31 com a reação de deposição silana e  $N_2$ .

$$3SiH_4 + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4 + 6H_2 \dots (1.31)$$

A quantidade de  $H_2$  incorporado no filme pode também ser controlada de duas maneiras: aumentando-se a temperatura, ou adicionando Ar à mistura de SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>.

Os filmes de SiN<sub>x</sub> depositados a partir de plasma remoto são amorfos, e as características destes filmes são avaliados pela razão Si/N, quociente que é dependente dos parâmetros utilizados no plasma. Em geral os filmes ricos em N<sub>2</sub> (Si/N  $\leq$  0,75) apresentam melhores características em uniformidade, que os ricos em Si.

A partir dos dados [21], [22], e de *Diniz et al.*, [23] procurou-se uma receita ideal para as máscaras de SiN<sub>x</sub>, de maneira que esta seja resistente aos processos de corrosão por plasma seco de BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>. Segundo os trabalhos de nosso colega Diniz, em baixas potências rf ~ 1W no ECR, os filmes de SiN<sub>x</sub> não devem ultrapassar os 20% de H<sub>2</sub> incorporado ao filme, que dependendo do tipo de processo, é de muito fácil remoção com HF. Porém, a grande dificuldade que apresenta este filme é que não é resistente a elevadas temperaturas. Alternativamente, quando o filme SiN<sub>x</sub> é feito com uma potência rf de 10 W no ECR (maior aquecimento do substrato), fica mais denso, uniforme, mais resistente às elevadas temperaturas e com melhor morfologia. Estes filmes são excelentes isolantes usados em tecnologia de dispositivos. No entanto, quando são utilizados como máscaras trazem grande dificuldade de sua remoção em corrosões como: úmida (usando HF), ou seca (usando RIE). Em particular nós também encontramos dificuldade com sua retirada por ECR, precisando de tempos prolongados de corrosão com SF<sub>6</sub>.

Finalmente, após exaustivos experimentos de deposição e remoção de  $SiN_x$ , assim como de ataques prolongados para a corrosão de semicondutor, chegamos a seguinte receita que nos pareceu muito satisfatória.

- Fluxo de SiH<sub>4</sub>(diluída em 2% de Ar) = 200 sccm;
- Fluxo de  $N_2 = 20$  sccm;
- Fluxo de Ar = 20 sccm;
- Potência ECR = 750W;
- Potência rf = 5W;

- Pressão de processo = 4 mTorr;
- Temperatura de processo =  $20^{\circ}$ C.

Com esta receita, obtivemos uma taxa de deposição do  $Si_3N_4 \approx 125$  Å/min. A espessura do filme usado para as máscaras de  $SiN_x$  foi de ~ 3000Å (medido no perfilômetro).

## 1.7 Otimização final do plasma de ECR por $BCl_3/N_2$ .

Todos os resultados até aqui mostram taxas de corrosão adequadas para GaAs, porém muito reduzidas para InGaP. Isto aumenta o tempo de corrosão e portanto enfatiza os danos tanto à superfície como à máscara. Diversos relatos na literatura mostram que o aumento da temperatura de processo resulta num aumento substantivo das taxas de corrosão. Como o InGaP constitui 80% de nossa estrutura, desejamos incrementar a taxa de corrosão para este composto. Mantendo-se os mesmos parâmetros acima, mas com a temperatura aumentada a 70 °C, pudemos obter taxas de ataque de centenas a milhares de angstroms por minuto para compostos de InGaP. No entanto, esta taxa de ataque é extremamente sensível ao nível e tipo (p ou n) de dopagem do composto e às condições do crescimento epitaxial, sendo praticamente impossível obter-se uma calibração confiável do sistema. Por exemplo, camadas de InGaP crescidas na estrutura laser têm taxa de ataque até 3 x maior que quando crescidas isoladas numa estrutura para calibração. Mais ainda, a taxa de corrosão de GaAs aumentou para ~ 60  $\mu$ m/min. tornando-se impossível o controle prévio desta corrosão. Fica óbvio, a necessidade de alguma técnica in situ de monitoramento da corrosão. No capítulo 2 desta tese, descrevemos detalhadamente o desenvolvimento da técnica de refletometria a laser, expondo nossos resultados finais das características fundamentais da corrosão por ECR.

# 1.8 Parâmetros e caracterização da corrosão por RIE de GaAs/InGaP/InGaAs com a mistura de gases SiCl<sub>4</sub> /Ar.

No inicio dos anos 80, um dos primeiros pesquisadores a reportar o tetracloreto de silício(SiCl<sub>4</sub>) como uma excelente fonte de gás para a corrosão dos elementos III-V (Al), foi *Sato et al.* [24] O gás de SiCl<sub>4</sub>, muito utilizado em sistemas de plasma como o RIE, é uma fonte alternativa ao BCl<sub>3</sub>. As características destes dois gases são similares: não formam polímeros durante os processos de corrosão e são altamente seletivos na decapagem do material com respeito às máscaras (fotorresiste). Em termos do processo, uma das diferenças é que o BCl<sub>3</sub> é mais reativo permitindo taxas de corrosão mais altas. Entretanto, em termos operacionais: é mais tóxico e, por ter ponto de ebulição baixo, necessita sistemas e processos de purga muito eficientes. Sua condensação nos fluxômetros de massa os tornam inoperativos. Também, armadilhamento de BCl<sub>3</sub> na câmara e o inevitável contato com vapor de água da atmosfera, levam à formação de HCl cuja corrosão é extremamente danosa. Ressalta-se também que atualmente não existe transportadora que aceita o envio deste gás para o Brasil.

Para melhorar as características reativas do plasma de SiCl<sub>4</sub>, é muito comum adicionar Ar o que resulta em perfis anisotrópicos e boa morfologia para ataques de razoável profundidade. Trabalhos reportados na literatura, mostram que com esta mistura consegue-se maior verticalidade em substratos de InP que em GaAs *Stern et al* [25].

As duas típicas dissociações *Penning* para a molécula de SiCl<sub>4</sub> por Ar são:

$$SiCl_4 + Ar^* \rightarrow SiCl_3 + Ar^* + Cl^\circ \dots (1.32)$$
$$SiCl_4 + Ar^* \rightarrow SiCl_4^+ + Ar^* + e^- \dots (1.33)$$

A otimização dos parâmetros de plasma para nossos processos de corrosão utilizando o sistema RIE começou a partir dos bons resultados obtidos em estruturas de GaAs e InP por nosso técnico de laboratório (A. C. S. Ramos).

Na fig. 1.15(a) mostramos os resultados de otimização da taxa de corrosão dos compostos binários GaAs e InP em função da pressão, sob as seguintes condições: 5SiCl<sub>4</sub>/10Ar/Wrf 30W. Após estes resultados, o valor de pressão de 30mTorr foi escolhido devido a três motivos: primeiro, porque foi obtida uma boa morfologia e segundo, porque, as taxas de corrosão dos compostos são mais similares e terceiro, porque é obtido um alto valor de Dc-bias. A fig. 1.15(b), mostra a taxa de corrosão em função do fluxo de SiCl<sub>4</sub> para um fluxo total de SiCl<sub>4</sub>+Ar 15 sccm. As condições foram mantidas a 30mTorr/Wrf 30W. Segundo estes resultados, observase que, com o aumento do fluxo de SiCl<sub>4</sub>, as taxas de corrosão aumentam para o InP e diminuem

para o GaAs. O que deve ocorrer neste processo é que a corrosão do InP é predominantemente química devido ao aumento dos íons de *Cl*. Entretanto, a diminuição da taxa de corrosão para o GaAs estaria mais associada com a corrosão física (*sputtering*), que com uma diminuição do fluxo de Ar, que também afetaria a taxa de corrosão. Segundo estes resultados, escolheu-se 5SiCl<sub>4</sub>/10Ar por proporcionar uma excelente superfície de corrosão e alto Dc-bias.



Fig.1.15 Dependência da taxa de corrosão de GaAS e InP com: (a) ca pressão para a seguinte condição (5SiCl<sub>4</sub>/ 10Ar / Wrf 30W, (b) o fluxo de SiCl<sub>4</sub>, para a seguinte condição (30mTorr / Wrf 30W / Fluxo total 15sccm ).

A partir destes resultados, encontramos, para os processos de corrosão de nossas estruturas de InGaP, GaAs no sistema RIE, a melhor condição de corrosão:

#### 30mTorr / 5SiCl<sub>4</sub> / 10Ar / Wrf 75W ...... (II)

Utilizando estas condições, a fig. 1.16 apresenta a variação da taxa de corrosão como função do tempo para os substratos de GaAs. Nela, podemos observar que a profundidade de corrosão tem um comportamento linear com o tempo de processo, mesmo com tempos prolongados de corrosão. A taxa de corrosão para o GaAs é ~ (1330 +/- 80) Å/min, com um Dcbias ~ 596 –V (aproximadamente 10 x maior o ECR).



Fig. 1.16 Dependência da taxa de corrosão com o tempo (3mTorr /5SiCl<sub>4</sub>/10Ar /W<sub>rf</sub> 75W)

Calibrações similares para substratos de InGaP resultam numa taxa de corrosão aproximadamente constante de ~ 870 Å/min com típico Dc-bias ~ 654 (-V).

Finalmente, com estes resultados, tornou-se bem factível a implementação de RIE para a corrosão de laseres. A maior parte deste trabalho foi desenvolvida pelo técnico de laboratório A. A. Von Zuben. Como exemplo da qualidade morfológica deste processo, mostramos na fig. 1.17, uma microfotografia por SEM de nossa estrutura laser corroída após a utilização do fotorresiste SPR - 3012 como máscara. Nesta figura pode-se observar a excelente morfologia do campo corroído. Também pode-se observar que as máscaras de fotorresiste utilizadas tinham excelente qualidade, pois mantiveram bem definidas as bordas, permitindo a obtenção de perfis perfeitamente anisotrópicos. A camada mostrada no topo da estrutura, é o contato ôhmico Ti/Pt/Au obtida pela técnica de *Lift-off*. Sendo assim, a técnica de RIE mostrou-se de alta qualidade para o desenvolvimento de nosso trabalho.



Fig. 1.17 Microfotografia SEM da estrutura laser corroída com 30mTorr/5SiCl<sub>4</sub>/10Ar/Wrf 75W no sistema de plasma RIE.

## Conclusões

Utilizamos compostos de InP, GaAs, InGaP e InGaAs, em substratos ou crescidos em nosso laboratório, para otimizar processos do plasma. Encontramos parâmetros ideais de máscara e de plasma para nossos sistemas de corrosão ECR e RIE, com taxas de corrosão relativamente aceitáveis, produzindo paredes verticais e superfícies suaves.

Inicialmente, para as corrosões no ECR, utilizamos  $BCl_3/Ar$ . Porém, este plasma resulta danos à superfície da amostra. Após um estudo mais detalhado, chegamos à conclusão que trocando o Ar por N<sub>2</sub>, na mistura  $BCl_3/N_2$ , conseguimos obter uma melhor anisotropia e excelente morfologia, mesmo após tempos prolongados de corrosão. Na utilização desta fonte, descobrimos que o melhor material para as máscaras de proteção das estruturas é o nitreto de silício.

No caso do sistema RIE, utilizamos SiCl<sub>4</sub> para a corrosão. Numa mistura otimizada com Ar, consegue-se paredes perfeitamente verticais e boa morfologia. A principal vantagem em utilizar esta fonte de gás, é poder utilizar simplesmente fotorresiste como máscara de proteção. Um detalhe importante a ser levado em consideração é que tem sido demostrado que o sistema de corrosão RIE produz aproximadamente 10 x mais danos que o sistema de corrosão ECR.

### 1.9 Referências

- H. R. Kaufman, NASA Tech. Note TND-585, January 1961; H. R. Kaufman, Advances in Electronics and Electron Physics, J. Vac. Sci. Technol. 15, 272 (1978).
- [2] A. J. Van Roosmalen, J. A. G. Baggerman, and S. F. H. Brader, Dry etching for VLSI, (Plenum Press, New York, 1991), Cap. 5, pp. 92 98.
- [3] James M. E. Haaper, Plasma etching, editado por D. M. Manos, and D. L. Flamm (Academic Press Inc., London, 1989), Cap. 6, pp. 391-404.
- [4] Alfred Grill, Cold plasma in materials fabrication, (IEEE Press, New York, 1994), pp. 43,169, 202, 207.
- [5] Manual do equipamento SLR 770, Refrigerated bath / circulator, RTE 140, editado pela Plasma-Therm, Inc., V. 2
- [6] A. C. S. Ramos, Construção e caracterização de um equipamento de corrosão iônica reativa e sua aplicação na corrosão de Tungstênio e fotorresiste, tese de mestrado, F.E.E., UNICAMP, 1993.
- [7] P. G. Gilbert, R. B. Siegel, and K. Becker, Physical Review A, 41(10), 5594, (1990).
- [8] Alfred Grill, Cold plasma in materials fabrication, (IEEE Press, New York, 1994), pp. 46-85.
- [9] F. W. Breitbarth, Plasma Chem. Plasma Process. 12(3), 261, (1992).
- [10] R. Geoffrey, R. Sheller, A. R Gottscho, T. Intrator, and D. B. Graves, J. Appl. Phys. 64(9), 4384 (1988).
- [11] E. L. Hu and R. E. Howard, Appl. Phys. Lett. 37(11), 1022 (1980).
- [12] G. J. Sonek and J. M. Ballantyne, J. Vac. Technol. B 2(4), 653 (1984).
- [13] S. W. Pang, and K. K. Ko, J. Vac. Sci. Technol. B 10(6), 2703 (1992).
- [14] G. R. Scheller, R. A. Gottscho, T. Intrator, and D. B. Graves, J. Appl. Phys. 64, 4388 (1988).
- [15] C. W. Kuo, Y. K. Su, H. H. Lin, and C. Y. Chin, J. Vac. Sci. Techno. B 16, 3003 (1998).
- [16] J. W. Lee, J. Hong, E. S. Lambers, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, W. S. Hobson, and F. Ren, Plasma Chem. Plasma Process. 17, 155 (1997).
- [17] S. J. Pearton, W. S. Hobson, C. R. Abernathy, F. Ren, T. R. Fullowan, A. Katz, and A. P. Perley, Plasma Chem. Plasma Process 13(2), 311, (1993).
- [18] G. F. McLane, M. C. Wood, D. W. Eckart, J. W. Lee, K. N. Lee, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. Vac. Sci. Technol. A 15(3), 622, (1997).
- [19] F. Ren, W. S. Hobson, J. R. Lothian, J. Lopata, J. A. Caballero, S. J. Pearton, and M. W. Cole, Appl. Phys.Lett. 67(17), 2497, (1995).
- [20] F. Ren J. R. Lothian, J. M. Kuo, W. S. Hobson, J. Lopata, J. A. Caballero, S. J. Pearton, and M. W. Cole, J. Vac. Sci. Technol. B 14(3), 1758, (1996).
- [21] Process Specifications of SLR 770, Electron Cyclotron Resonance (ECR), Cap. 2.15, pp. 38, editado pela Plasma-Therm.
- [22] W. C. Mariano, Obtenção de filmes finos isolantes de SiO<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por CVD –auxiliada por plasma remoto, tese de mestrado, F.E.E, UNICAMP, 1996.
- [23] J. A. Diniz, L. E. M. de Barros Jr., R. T. Yoshioka, G. S. Lujan, I. Danilov, J. W. Swart, Proceedings - 1999 Spring Meeting - Materials Research Society/MRS - Symposium: Compound Semiconductor Surface Passivation and Novel Device Processing, Vol. 573 (1999) – San Francisco – U.S.A.
- [24] M. Sato, and H. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol., 20(2), 186, (1982).
- [25] M. B. Stern and P. F. Liao, J. Vac. Sci. Technol. B 1(4), 1053, (1983).

## Capítulo 2 Refletometria Laser

#### **RESUMO**

Neste capítulo, nós desenvolvemos a técnica de Refletometria Laser *in-situ* (RL), com aplicações nos estudos dinâmicos dos processos de corrosão por plasma seco em estruturas laser de multicamadas que contêm ligas de InGaP. Nós encontramos fortes discrepâncias entre as taxas de corrosão do material de  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  ( $p \in n$ ) que encontra-se dentro de nossa estrutura laser e uma monocamada de  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  ( $p \in n$ ) usada para livre calibração. De nossa análise, deduzimos que esta forte discrepância na taxa de corrosão está relacionada às condições do crescimento e, sobretudo, à concentração de Berílio na camada de InGaP-p. A partir dos diagramas de oscilações da RL, obtivemos evidências de que a grande redução na taxa de corrosão ocorre para regiões próximas à junção p++-GaAs/p++-InGaP, o que pudemos explicar pela difusão do Berílio por aproximadamente 200 Å no material de InGaP, com a subseqüente formação de *clusters* de Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub> no p-InGaP durante o crescimento.

#### INTRODUÇÃO

A tendência de se fabricar laseres de semicondutor utilizando estruturas de microresonadores com altos valores de fator de qualidade da cavidade (Q), e com uma grande variedade de modelos geométricos, requer condições de processamento extremamente complexas [1]. Freqüentemente, para os processos de fabricação de tais dispositivos são usadas fontes de plasma seco, tais como ECR, que além de apresentar inúmeras vantagens, apresenta duas dificuldades: danos ocasionados sobre a superfície decapada [2], [3] e incerteza no controle das camadas corroídas (profundidade de corrosão).

- Quanto aos danos por plasma seco, nossos resultados do capítulo 3 mostram que são mais de origem elétrica que morfológicos, e com uma boa escolha do gás e a otimização dos parâmetros do plasma, consegue-se minimizar estes danos.
- 2.) O segundo fator pode ser superado usando três técnicas: Refletometria Laser (LR), [4], [5],
  [6] espectroscopia de emissão óptica (OES) e espectrômetro de massa (MS) [7].

Nós escolhemos a técnica de refletometria laser por ser versátil, apresentar baixos custos, alta eficiência na medida da profundidade de corrosão, permitir trabalhar em áreas pequenas e, sobretudo, por ser uma técnica muito sensível às mudanças na superfície.

A técnica de refletometria laser está baseada na interferência múltipla de luz que parcialmente se reflete no topo da amostra. A luz transmitida é posteriormente refletida nas interfaces das camadas internas da amostra.

## 2.1- Modelo da interferência múltipla de luz sobre um substrato em corrosão

Nesta seção, apresentamos um modelo simples que nos proporciona uma informação quantitativa sobre a taxa e profundidade de corrosão. Este modelo está baseado na interferência múltipla de feixes de luz devido à diferença de caminhos ópticos.

#### Considerações:

- As amostras estão formadas por camadas uniformes, planas, e perfeitamente paralelas entre suas faces;
- Em nossos cálculos, consideramos unicamente o feixe refletido na primeira camada d do topo da amostra, porque, como a intensidade da luz do laser é muito baixa (~ 3mW), ao chegar à seguinte camada, assumimos que é totalmente absorvido;
- O plano de interferência múltipla dos feixes de luz no detetor se encontra no infinito, e este plano é paralelo ao topo da superfície *p*.

A fig. 2.1 mostra um esquema da refletividade (múltipla de ondas) entre dois raios  $E_i$  e  $E_{i+1}$  que, posteriormente, interferem num plano, no infinito, que é paralelo ao topo da superfície corroída.  $\alpha_i$  e  $\alpha_r$  são os ângulos de incidência e de refração, respectivamente;  $n_i$  e  $n_r$  são os índices de refração, e *d* é a distância entre o topo da amostra e a interface da seguinte camada.


Fig. 2.1: Esquema de refletividade de dois raios que posteriormente interferem num plano no infinito.

### Cálculo da profundidade de corrosão (d)

Na fig.2.1 nós observamos que a diferença de caminhos ópticos ( $\Delta r$ ) entre os feixes consecutivos  $E_i$  e  $E_{i+1}$  é dada por:

$$\Delta \mathbf{r} = 2 \Delta \mathbf{X} \dots (2.1)$$

Do triângulo retângulo AOB temos:

$$Cos\alpha_r = \frac{d}{\Delta X} \implies \Delta X = \frac{d}{Cos\alpha_r}$$
 ..... (2.2)

Substituindo (2.2) em (2.1) temos:

Usando a condição da lei de Bragg teremos:

$$K\Delta r = m2\pi \implies \frac{2\pi}{\lambda_r}\Delta r = m2\pi \implies \Delta r = m\lambda_r = m\frac{\lambda_o}{n_r} \dots \dots \dots \dots (2.4)$$

$$d = \frac{\lambda_o Cos \alpha_r}{2 n_r} \quad \dots \qquad (2.5)$$

Cálculo do período de corrosão (T)

Seja G a taxa de corrosão, o período de oscilação (T) da reflexão do feixe será dado por:

$$d = GT \qquad \Rightarrow \qquad T = \frac{m \lambda_o \cos \alpha_r}{2 n_r G} \dots (2.6)$$

Portanto, pode-se obter a taxa de corrosão instantânea medindo-se o período instantâneo do sinal refletido.

### 2.2- Importância do InGaP em nossas heteroestruturas.

As excelentes propriedades ópticas e elétricas de compostos semicondutores baseados em ligas com Índio (In) têm gerado um avanço significativo na realização de grandes comprimentos ópticos e alta rapidez nos dispositivos optoeletrônicos. Em particular, as ligas ternárias de  $In_xGa_{1-x}P$  usadas em nossas estruturas laser são caracterizadas por ter o mesmo parâmetro de rede do GaAs (~5,65Å) com a seguinte composição  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$ . Estas ligas são atrativas porque possuem características importantes como: Gap de energia de ~ 1,96'eV ( $\lambda$ ~718nm) a 300K, o que lhe permite operar na faixa do visível; tem menos problemas de oxidação; contém poucos estados de níveis profundos; tem baixas velocidades de recombinação próximo à superfície e, sobretudo, é um excelente substituto para o AlGaAs, [8], [9] do ponto de vista de dispositivos. As aplicações desta liga são de grande interesse em diversas áreas da Física. Por exemplo, na fabricação de laser de InGaP/GaAs/InGaAs, utilizado como fonte de bombeamento do Érbio em amplificadores de fibras dopadas com Érbio (EDFA) [10], assim como nos processos de fabricação de nossos dispositivos de cavidades não convencionais.

Como já mencionamos anteriormente, os sistemas de plasma seco são fontes muito utilizadas para os processos de fabricação de dispositivos. Porém, corrosões da liga de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P com espécies de *Cl*, apresentam problemas sérios de morfologia devido à reduzida volatilidade das espécies de InCl<sub>3</sub>. Sabe-se que em condições atmosféricas, estas espécies de InCl<sub>3</sub> são voláteis em torno de 600°C, sendo três vezes menos voláteis que o GaCl<sub>3</sub>, e nove vezes menos voláteis que o PCl<sub>5</sub>. Mas, em condições normais de processo por ECR (~ 1mTorr), a temperatura de disorção do InCl<sub>3</sub>, reduz-se à faixa de 130 à 150°C [11]. Com este aumento na temperatura do processo, consegue-se basicamente duas coisas fundamentais: aumentar a taxa de corrosão e obter uma boa morfologia.

Nesta parte de nosso trabalho, nós basicamente enfatizamos as diversas informações que nos proporciona a LR sobre: efeitos de crescimento, dopagem e controle da profundidade de corrosão de nossa estrutura laser que contém compostos de In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P(p-n). Técnicas complementares como a utilização de Microscópio de força atômica (AFM) e Microscópio eletrônico (SEM) nos ajudam nesta análise.

A estrutura do laser utilizada para nosso estudo de refletometria laser (mostrada na tabela 2.1) foi crescida usando a técnica epitaxial de feixes químicos (CBE) sistema *Riber* 32. As camadas confinantes do n-InGaP e p-InGaP, o guia de onda de i-GaAs e o poço quântico de InGaAs foram crescidas usando trimetil-indio, trietil-galio, arsina e fosfina. A temperatura de crescimento utilizada foi de 500°C para p-InGaAs, de 500°C para p-InGaP e p,n-GaAs e de 480°C para o poço quântico. Os dopantes são Berílio e Silício para tipo p e n, respectivamente. O crescimento foi realizado sobre substrato de GaAs, tipo n (~  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>), orientado na direção [001].

Material	Espessura (µm)	Concentração de impurezas (cm <sup>-3</sup> )	
GaAs	0.1	$p^{++} = 5x10^{19}$	Camada de contato
GaAs	0.1	$p^+ = 3x10^{19}$	0,2 μm
InGaP	0.19	$p = 1 \times 10^{18}$	Camada confinante p
InGaP	0.91	$p = 6x10^{17}$	1
InGaP	0.15	$p = 2x10^{17}$	1,25 μm
GaAs	0.1	Ι	Guia de onda e poço
InGaAs	0.008	Ι	Quântico
GaAs	0.1	Ι	0,2 μm
InGaP	0.15	$n = 1 \times 10^{17}$	Camada confinante n
InGaP	1.05	$n = 5x10^{17}$	1,20 μ
GaAs	Buffer 0.3	$n^+ = 1 \times 10^{18}$	Substrato e <i>buffer</i>
GaAs	Substrato	$n^+ = 1 \times 10^{18}$	

### Estrutura de camadas epitaxiais do Laser

Tabela 2.1

Para o processamento de estruturas de microcavidades, foi necessário desenvolver condições de corrosão que apresentem um bom controle de profundidade de corrosão, boa morfologia e alta anisotropia. Logo, taxas de corrosão suaves, com reduzida potência de rf, e reduzidas temperaturas na região do substrato, melhoram o funcionamento do dispositivo. Na literatura, [12] são reportados resultados muito bons nos processos de corrosão de InGaP com típicas misturas de BCl<sub>3</sub> / Ar. Nós encontramos taxas de corrosão suaves, para baixas potências da rf em tempos prolongados para a mistura de BCl<sub>3</sub> / N<sub>2</sub> [13]. As condições de plasma utilizadas neste trabalho são as otimizadas no capítulo 1 desta tese:

7,5 sccm BCl<sub>3</sub> / 2,5 sccm N<sub>2</sub> / 1mTorr / W<sub>ECR</sub> 750 W / W<sub>rf</sub> 120 W / T = 70°C.

Dentro do sistema de multi-camadas da estrutura laser a ser corroída, demos maior atenção à camada de  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$ , devido à presença de espécies pouco voláteis,  $InCl_3$ , provenientes da reação com o Cloro, fazendo com que as superfícies apresentem características rugosas. É assim que nesta primeira parte de nosso trabalho, começamos avaliando as corrosões de três amostras com mono-camadas de  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  (espessura ~ 1µm) crescidas sobre substrato de GaAs, quando trabalha-se em temperaturas de 20°C na região do substrato. Chamaremos de amostra (*A*) ao  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  tipo *n* (1x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>), amostra (*B*) ao  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  tipo *p* (3x10<sup>17</sup> cm<sup>-</sup> <sup>3</sup>), e amostra (*C*) ao In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P sem dopagem. Nossos resultados mostraram que a taxa de corrosão para a amostra *A* era de ~ 400 Å/min, enquanto que para as amostras *B* e C, as taxas de corrosão são de ~ 500 Å/min e ~ 600 Å/min, respectivamente. Destes resultados observamos que, mesmo trabalhando em temperatura ambiente, pareceria ser que o nível da dopagem tem uma forte influência sobre a taxa de corrosão.

Posteriormente, elevando a temperatura nominal para 70°C, além de melhorar muito a morfologia de corrosão das amostras  $A \in B$ , suas taxas de corrosão foram elevadas para 1000 Å/min e 2660 Å/min, respectivamente. Após a obtenção destes resultados, em todas as corrosões subseqüentes que aparecerão neste trabalho, a temperatura do porta-amostra sempre foi mantida em 70°C. Nesta temperatura, nós acreditamos que a temperatura da superfície do In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P alcance a temperatura necessária (perto dos 130°C) para fornecer a disorção da espécie InCl<sub>3</sub> da superfície do In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P. Trabalhos similares da dependência da taxa de corrosão com o tipo de dopagem, têm sido reportados também em camadas de GaAs ricas em As, quando são corroídas por BCl<sub>3</sub> no sistema RIE [14]. A nosso conhecimento, resultados similares para In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P ainda não tinham sido publicados na literatura, e os mecanismos que explicam este tipo de comportamento ainda não são muito claros para nós.

## 2.3- Análises SEM das superfícies de InGaP após a corrosão por BCl<sub>3</sub>/Ar

A fig. 2.2 mostra o mapeamento de AFM para as amostras de  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$ , (A) e (B), após uma corrosão simultânea de 3,5 minutos. Rugosidades quadráticas médias de 35,2 Å e 190,0 Å para profundidades de corrosão de 3500 Å e 9300 Å são encontradas nas amostras tipo n e tipo p, respectivamente. Foram realizadas várias medidas sobre diferentes áreas da amostra, resultando em desvios menores que 5% dos valores mencionados anteriormente. Também observou-se que a razão entre a rugosidade e a profundidade de corrosão para a amostra tipo p é duas vezes a razão para a amostra n . A razão entre o máximo pico- altura e a profundidade de corrosão é de 12% e 16% para as amostras tipo n e tipo p, respectivamente. Assumindo um incremento linear da rugosidade em relação à profundidade de corrosão, a morfologia para a amostra tipo p é pior que para a amostra tipo n. Assim também o valor grande de altura máxima pico-vale, nos sugere a presença de efeitos de micro-máscara.





Fig. 2.2: Varredura da superfície (AFM) das amostras  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  (*A* e *B*), após corrosão de 3,5 min. na mistura de gases de 7,5 sccm BCl<sub>3</sub>/2,5 sccm N<sub>2</sub>, numa pressão de 1mTorr, com uma potência ECR de 750W, a uma potência rf de 120W, a uma temperatura de 70°C. A fig (a) apresenta a amostra *A* com uma profundidade de corrosão de 3500Å, a rugosidade rms foi de 35,2 Å, sendo a máxima altura pico-vale de 429 Å; A fig (b) apresenta a amostra *B* com uma profundidade de corrosão de 9300Å, a rugosidade rms foi de 190 Å, sendo a máxima altura pico-vale de 1517 Å.

Durante as primeiras corrosões das estruturas laser (tabela 2.1), nós encontramos muita dificuldade no controle da profundidade de corrosão. Um exemplo destas dificuldades é descrito abaixo. Uma mesma amostra crescida e clivada, é submetida aos mesmos parâmetros de corrosão, em tempos aproximadamente iguais só que em momentos diferentes, a fig. 2.3(a) nos mostra uma micro-fotografía SEM de uma típica estrutura laser corroída com as condições otimizadas no capítulo anterior. O tempo de corrosão foi de 9,5 min., nela pode-se observar uma boa morfologia, para uma profundidade de corrosão da amostra de 1,5 µm. Também podemos observar que durante a corrosão do n-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P, na região do guia de onda de GaAs, se produz o efeito de *undercut*, em torno de 0,2 µm. Nesta figura, ao lado direito, podemos observar uma face clivada, que nos serve como boa referência na comparação com a face corroída, mostrando que as paredes conseguidas são de uma excelente anisotropia. A fig. 2.3(b) adianta um pouco o objetivo deste capítulo, e nos mostra um diagrama de oscilações da RL para esta mesma estrutura após corrosão completa de todas as camadas epitaxiais.



Fig.2.3: (a) micro-fotografia (SEM) de uma estrutura parcialmente corroída por 9,5 min. (b) Resultados de RL para uma amostra similar.

A maioria dos experimentos realizados nesta estrutura resultaram em comportamentos similares, com uma variação típica da taxa de corrosão dentro de uns 20%. Entretanto, o processamento de uma outra amostra de um mesmo substrato crescido epitaxialmente, nos conduz a resultados totalmente diferentes, como é mostrado na fig. 2.4 (a). Esta figura nos mostra a micro-fotografia SEM de uma mesma amostra, corroída por 9,7 minutos. Nesta microfotografia, nós podemos observar que na região plana da esquerda, defeitos da estrutura foram descobertos pelo plasma. E na fig. 2.4(b) mostramos um diagrama de oscilações para esta corrosão. Neste diagrama, notamos todas as oscilações correspondentes à estrutura, no entanto compressas no tempo. Isto indica uma rapidez do ataque. Em geral, poderíamos dizer que a morfologia de corrosão desta amostra foi muito ruim em relação à amostra da fig.2.3(a), com uma taxa de corrosão muito mais rápida, corroendo inclusive 5,7 µm do material do substrato de GaAs. Atribuímos este resultado anômalo à não uniformidade composicional e estrutural do crescimento da estrutura laser, fazendo com que esta anomalia aumentasse sua taxa de corrosão e afetasse a morfologia. O fato mais importante mostrado nestes primeiros resultados é que utilizando-se a refletometria laser, podemos identificar estes problemas de variação de taxa de corrosão durante o processo. Fica claro também que a técnica convencional de calibração da taxa de corrosão é inaceitável neste caso.



Fig.2.4: (a) micro-fotografía (SEM), onde observa-se a corrosão anômala após 9,7 min. de processo com o plasma de BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>. (b) Diagrama de oscilações para corrosão desta amostra.

A fim de investigar as mudanças drásticas nos processos de corrosão das estruturas laser, sem a complicação de ajustar parâmetros de processo, é que nos vimos na necessidade de empregar a técnica RL, como uma técnica de monitoramento *in-situ* no controle da espessura das camadas corroídas que, sem dúvida, a convertem numa ferramenta muito importante. Entre as principais vantagens desta técnica, ela nos permite uma observação direta das mudanças dinâmicas nos processos de corrosão tais como: uniformidade, rugosidade e profundidade de corrosão.

O primeiro laser que utilizamos no desenvolvimento desta técnica foi o de He-Ne. Encontramos uma grande interferência entre o laser He-Ne com a fonte de rf, dificultando muito sua utilização nesta técnica. Este problema foi resolvido com a utilização de um simples laser semicondutor, tipo caneta, com emissão em  $\lambda_0 = 674$  nm, potência óptica de emissão de 3 mW, um *spot* na amostra de ~ 4 mm<sup>2</sup>. O feixe de laser é injetado e detectado através de duas janelas de quartzo de 5/8<sup>°</sup> situada na câmara principal, formando um ângulo incidente com a normal ao substrato de ~ 40°, como mostra a fig. 2.5. Fotodetetor de Si com seção transversal ~ 1 cm<sup>2</sup> foi utilizado para medir o feixe refletido.



Fig. 2.5: esquema da montagem do acoplamento da técnica de refletometria laser ao sistema do ECR.

# 2.4- Simulação da refletometria laser para nossa estrutura laser

Para calcular a espessura (d) corroída no  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$ , observa-se pela equação 2.5 que precisamos conhecer o índice de refração, assim como o ângulo refletido no  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$ . Então, primeiramente calculamos o índice de refração do  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$ , considerando as respectivas concentrações de In e Ga no filme, assim como a potência do laser excitador. Para isso, nós utilizamos a fórmula semi-empírica reportada por *Afromowitz et al.* [15].

Cálculo dos parâmetros  $E_o$  e  $E_d$ , chamados de: energia do oscilador de dispersão, e de energia de dispersão, respectivamente [16].

In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>P:  $E_o = 3,391 + 0,524 + 0,595 x^2 = 3,813 eV$   $E_d = 28,91 + 7,54 x = 32,755 eV$ E = hv = 1,84 eV (energia do fotón do laser caneta)

Logo, substituindo estes valores na equação (2.7), temos:

$$n_{(In0.49Ga0.51P)} = 3,493$$
 ..... (2.8)

Utilizando a lei de *Snell*, considerando que na passagem do feixe laser do ar para o plasma de BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>, seu ângulo de incidência não muda temos que  $\alpha_{\text{plasma}} \sim \alpha_{\text{ar}} = 40^{\circ}$ .

$$n_{Ar} \operatorname{Sen}(\alpha_{Ar}) = n_{InGaP} \operatorname{Sen} \alpha_{r(InGaP)}$$

$$\alpha_{r(InGaP)} \sim 10,61^{\circ}$$
 ..... (2.9)

Finalmente, substituindo os valores obtidos em (2.8) e (2.9) na equação (2.5) obtemos que o valor da profundidade de corrosão (d) para o In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P será:

$$d_{In_{0,49}Ga_{0,51}P} = \frac{0,674 \ Cos[10,61^{o}]}{2 \ 3,493} \sim 948 \text{ Å}$$

Então, em particular para nosso diagrama de oscilação, uma oscilação completa na intensidade do feixe refletido, na região do  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$ , corresponderá a uma remoção aproximada de 948 Å de material.

Para GaAs, utilizaremos o valor experimental do índice de refração do GaAs reportado por *Palik et al.* [17], em  $\lambda = 0.6738 \,\mu\text{m}$ :

$$n_{GaAs} = 3,799$$
 ..... (2.10)

Utilizando a lei de Snell, temos:

$$n_{ar} \operatorname{Sen}(\alpha_{ar}) = n_{GaAs} \operatorname{Sen}(\alpha_{r})$$

$$\alpha_{r(GaAs)} \sim 9,74^{\circ}$$
 ..... (2.11)

Em analogia ao caso anterior, substituindo os valores de (2.10) e (2.11) na equação (2.5) obtemos que o valor da profundidade de corrosão (d) para o GaAs será:

$$d_{GaAs} = \frac{0.674 \ Cos[9.74^{\circ}]}{2 \ 3.799} \sim 874 \text{ Å}$$

Então, em particular para nosso diagrama de oscilação, uma oscilação completa na intensidade do feixe refletido, na região do GaAs, corresponderá a uma remoção aproximada de 874 Å deste material.

Prosseguindo com nosso trabalho de RL desenvolvemos a simulação da refletividade com a profundidade da corrosão. A fig. 2.6 mostra o diagrama de oscilação calculado por nosso programa para a estrutura laser mostrada na tabela 2.1. Uma simples simulação da refletividade em função da profundidade de corrosão é obtida por um algoritmo numérico de interferência em multicamadas. Os picos, contando a partir da esquerda, representam: os dois primeiros picos são da camada do GaAs-p<sup>++</sup>; os 13,5 picos seguintes do p-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P; os outros 2,5 picos de quase igual amplitude, são os de guia de onda de GaAs. Finalmente, os 10,5 picos restantes, são o resultado da interferência entre as regiões da camada n-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P e o *buffer* de GaAs. Nesta simulação, foi considerada a absorção óptica das camadas, ao considerarmos que o índice de refração é complexo. Relembramos que a espessura requerida para dar uma oscilação completa depende das propriedades do material, do ângulo de incidência e do comprimento de onda da emissão do laser incidente. Conforme discutido acima, cada período no In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P (GaAs) corresponde à remoção de 948 (874) Å de material. Após a simulação, os valores obtidos da profundidade de corrosão por RL foram comparados pelas calibrações independentes feitas no SEM e no perfilômetro, mostrando uma boa concordância.



Fig.2.6: cálculo da refletividade em função da profundidade de corrosão de uma estrutura laser. A profundidade de corrosão não uniforme e o espalhamento de luz devido à rugosidade não estão incluídos nesta simulação.

A rugosidade e a não uniformidade da superfície corroída também podem ser avaliadas qualitativamente, estimadas pela variação da linha de base e pela amplitude da oscilação, respectivamente. A rugosidade induz perdas por espalhamento, o qual faz com que estas perdas reduzam a refletividade total. A horizontalidade da intensidade é também afetada pelas mudanças no índice de refração da camada. Nós acreditamos que este efeito é insignificante, desde que a qualidade da camada epitaxial nos garante que a variação no índice de refração seja menor em 1% dentro de uma camada. Uma não uniformidade suave com uma variação máxima de  $\Delta_L$  na espessura da camada, acontece dentro da área do *spot* do laser, o que resulta numa redução na amplitude de oscilação por um fator  $\Gamma$ , que é governado pela equação:

$$\Gamma \approx \left[ \left[ \int_{0}^{2\Delta} e^{i\phi} d\phi \right] / 2\Delta \right]^{2} = \left[ \frac{\sin\Delta}{\Delta} \right]^{2} , \qquad 2\Delta = \frac{2\pi}{\lambda_{0} / n_{ref}} \Delta_{L} \quad \dots \quad (2.12)$$

onde  $2\Delta$  é a máxima variação de fase causada pela não uniformidade da espessura,  $\lambda_o$  é o comprimento de onda do laser e n<sub>eff</sub> é o índice de refração da camada. Essencialmente, o  $\Gamma$  é

obtido somando todas as contribuições da frente de onda do campo, com variações contínuas de fase. Estas frentes de onda correspondem às reflexões em diferentes partes da área iluminada.

### 2.5- Resultados experimentais da refletometria laser

A fig. 2.7 mostra os dados da RL tomados para a estrutura laser durante a remoção inteira das camadas epitaxiais. Com a exceção de seus primeiros 30s, tempo que nós identificamos como o resultado dos ajustes dos transientes do plasma, a simulação da refletometria laser deve concordar com os dados traçados na fig. 2.6 nos casos de uma taxa de corrosão constante, sem rugosidade, e pequenas não uniformidades. Consequentemente, comparando as figuras, deve ser possível revelar algumas características importantes da dinâmica de corrosão.



Fig.2.7: diagrama de oscilações de uma remoção completa do material epitaxial de uma estrutura laser. O pico observado nos primeiros 30 s de corrosão é atribuído à instabilidade do plasma.

No diagrama de oscilações mostrado na fig.2.7, pode-se observar que o material de n-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P, que encontra-se embaixo do guia de onda de GaAs, apresenta amplitudes muito menores que o predito. Na melhor das situações, considerando que as últimas oscilações do p-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P têm uma amplitude correta, observa-se que a amplitude de oscilação do n-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P mostra-se reduzida por um fator de  $\Gamma \sim 0,2$ . Neste caso, nós estimamos que a máxima não uniformidade acumulada seria da ordem de  $\Delta_L \sim 0,17$ ,  $\lambda_o = 1100$  Å, dentro do tamanho do *spot* do laser de ~ 4 mm<sup>2</sup>. A taxa de corrosão para o material de n-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P é ~ 1500 Å/min e para o p-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P é ~ 2200 Å/min. Observamos também que a taxa de corrosão para o n-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P incrementa-se com a profundidade ( o período de oscilação reduz-se 10% sobre uma profundidade de corrosão de 1µm). Este comportamento é observado em todas as camadas de n-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P, e não há nenhuma aparente correlação entre o incremento da taxa de corrosão com a concentração do Si. Provavelmente, um incremento da temperatura na superfície corroída explicaria a mudança na razão profundidade/tempo de corrosão.

Dois efeitos fundamentais de crescimento epitaxial foram observados nestas análises. Primeiramente, podemos dizer que existe uma grande discrepância entre os valores de taxa de corrosão do  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  crescido epitaxialmente para a estrutura laser e de uma monocamada de  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  crescida para uma simples calibração. Nas estruturas laser, o p- $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  tem uma redução na taxa de corrosão em até 30%, enquanto que o n- $In_{0,49}Ga_{0,51}P$  tem um aumento na taxa de corrosão de 120%. A razão para este comportamento não está clara, mas está relacionada provavelmente com alterações durante as diferentes seqüências do crescimento das camadas do laser (como acumulações do *stress* e de defeitos). Segundo os resultados da refletometria, a taxa de corrosão lenta na interface p<sup>++</sup>- $In_{0,49}Ga_{0,51}P/$  p<sup>++</sup>-GaAs é a de mais interesse, e na continuação deste capítulo, nós investigamos este efeito mais detalhadamente.

Considerando o primeiro minuto de corrosão do  $In_{0,49}Ga_{0,51}P$ , e desprezando efeitos de rugosidade e corrosão não uniforme durante este tempo, a intensidade do feixe refletido é dada por I(t) =  $I_0Cos^2[(2\pi n_{ref} / \lambda_0)x(t)]$ , onde  $I_0$  é uma constante e x(t) é a profundidade de corrosão em função do tempo. Assumindo que  $n_{ref}$  permanece invariável, de um gráfico I(t), é possível obter x(t) por um simples tratamento algébrico de dados. A fig. 2.8 mostra a profundidade de corrosão x(t), obtida dos primeiros dados do diagrama de oscilações de RL, para um típico crescimento de p<sup>++</sup>-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P abaixo da camada de contato de p<sup>++</sup>-GaAs. Durante os 0,4 minutos de corrosão, correspondendo aos primeiros 200 Å de material, é obtida uma taxa de corrosão lenta de 340 Å/min. Após o primeiro minuto de corrosão (600 Å de profundidade), a taxa de corrosão aproxima-se assintoticamente ao valor constante de 1800 Å/min. Este comportamento não é observado quando o p<sup>++</sup>-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P é crescido sobre a camada de p<sup>++</sup>-GaAs.



Fig.2.8: A linha tracejada mostra a primeira oscilação do p<sup>++</sup>-InGaP no diagrama da RL, e os quadrados mostram a profundidade de corrosão em função do tempo.

Para desvendar a dúvida de que possíveis efeitos de difusão do dopante tenham originado alterações na junção p-InGaP durante seu crescimento, nós avaliamos a corrosão de duas estruturas laser com substratos diferentes n e p: No primeiro caso, o p<sup>++</sup>-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P se encontra embaixo da camada p<sup>++</sup>-GaAs, que nós chamamos de interface D. E no segundo caso o p<sup>++</sup>-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P é crescido sobre a camada de p<sup>++</sup>-GaAs, que chamamos de interface I. As condições de crescimento para ambos tipos de interfaces foram as mesmas. A fig. 2.9 mostra em detalhe a corrosão de tais interfaces. A curva continua nos mostra a corrosão dos primeiros 5 min. da interface D, nela pode observar-se que o período de corrosão não permanece constante, prevalecendo uma maior amplitude no primeiro minuto de corrosão. Entretanto, já a curva tracejada, nos mostra os 5 minutos finais da interface I. Nesta figura observa-se que o período de oscilação permanece essencialmente inalterado durante a remoção inteira do material de p-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P.



Fig.2.9: A curva contínua representa os primeiros 5 minutos de corrosão do p-InGaP, crescido sobre substrato tipo n; a curva tracejada nos mostra os 5 últimos minutos da corrosão do p-InGaP crescido sobre um substrato tipo p.

A fim de explicar o comportamento descrito acima, recentemente alguns trabalhos tem reportado a formação de *clusters* de Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub> sob altas temperaturas de crescimento do In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P dopado com Berílio por CBE [18], [19]. Em sistema CBE como o nosso, com a finalidade de reduzir a formação de *clusters* e obter uma dopagem apropriada, a camada de In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P é crescida a 500°C. Acima desta temperatura a dopagem de *Be* torna-se muito ineficiente, e mudanças estruturais são observadas devido à formação dos *clusters* de Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. As interfaces D e I são crescidas diferentemente. No crescimento da interface D, a camada de  $p^{++}$ -In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P foi crescida a 500°C, seguida por uma interrupção no crescimento em um ambiente de fosfina, enquanto a temperatura do substrato é aumentada para 540°C para o crescido a 540°C; o crescimento é interrompido, a temperatura é deixada cair para 500°C e começa o crescimento do p<sup>++</sup>-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P. Nós acreditamos que durante o crescimento do p<sup>++</sup>-GaAs sobre a camada de p<sup>++</sup>-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P, e dada a alta temperatura do substrato, reagem com as espécies de Fósforo

formando os *clusters* de Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Estes *clusters* apresentam uma alta densidade dentro de um alcance de 200 Å de espessura, causando assim uma redução na taxa de corrosão. Certamente nós esperamos que estes *clusters* de Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub> sejam máscaras na corrosão, desde que a ligação dupla entre o Berílio e o Fósforo no Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub> é muito mais forte que a ligação covalente híbrida do s-p no In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P dopado com *Be*. Assim, as espécies de Cloro reagem muito mais lentamente com a espécie do Fósforo ligado altamente ao Berílio. Também é importante observar que o ponto de ebulição para o Be<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> está muito próximo de 500°C, que é comparável à do InCl<sub>3</sub>. Consequentemente, em uma interface com alta concentração de *Be*, o efeito da combinação de uma reação muito lenta e da reduzida volatilidade de BeCl<sub>2</sub>, deve reduzir grandemente a taxa de corrosão. Visto que as interfaces I e D devem ter a mesma concentração de Be, o efeito da reduzida volatilidade do BeCl<sub>2</sub> é enfraquecer a lenta reação causada pêlos *clusters*. Embora o crescimento de camadas *bulk* ocorra em baixas temperaturas e com baixa concentração de Be, nós esperamos uma pequena concentração de *clusters* que combinada à baixa volatilidade de BeCl<sub>2</sub> é parcialmente responsável pela pior morfologia encontrada para p-In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P.

Quanto à precisão na profundidade de corrosão, a análise quantitativa apresenta algumas difículdades. Isto deve-se ao fato de que, após a interrupção do sistema ECR, ainda por alguns segundos, a corrosão do substrato continua a ocorrer de duas maneiras: a primeira se dá pelos próprios íons que ficaram na câmara de processo  $\sim(1-3)$ s, e a segunda, pelas corrosões espontâneas, ou seja, em altas temperaturas do substrato, as moléculas (BCl<sub>3</sub>) sem ionizar, reagem com a amostra quente, produzindo-se uma dissociação e, gerando íons que continuaram a corroer o substrato  $\sim$  (1-5)s.

### Conclusões

Em conclusão, podemos dizer dos resultados mostrados anteriormente, que morfologias ruins inesperadas, assim como taxas de corrosão muito rápidas em algumas partes de um substrato, podem ser rapidamente descobertas utilizando a técnica de Reflectometria Laser. Também é evidente que, com esta técnica de monitoração *in-situ*, flutuações pequenas na dinâmica de corrosão podem ser monitoradas para permitir um alto controle na profundidade de corrosão, assim como estudos da morfologia de corrosão. As estruturas com poço quântico de InGaP/GaAs/InGaAs foram corroídas com o BCl<sub>3</sub> por ECR para produzir paredes verticais com boa morfologia. Com a refletometria laser, foi possível descobrir detalhes dinâmicos dos

processos de corrosão, além de permitir um bom controle na profundidade de corrosão ao redor de 200 Å. Deste modo, pode-se também monitorar a morfologia de corrosão durante o processo. Com esta técnica, nós conseguimos observar que as taxas de corrosão são mais lentas nas regiões de InGaP que possuem concentrações mais elevadas de Berílio.

### 2.6- Referências

- [1] Y. Yamamoto and R. Slusher, Physics Today, pp. 66, 1993.
- [2] S. N. M. Mestanza and N.C. Frateschi, J. Vac. Sci. Technol. B 19(1), pp. 192, 2001.
- [3] J. W. Lee, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, W. S. Hobson and F. Ren., Appl. Phys. Lett. 67(21), pp. 3129, 1995.
- [4] S. N. M. Mestanza, J. A. Diniz, and N. C. Frateschi "Laser reflectometry applied to the insitu etching control in an electron cyclotron resonance plasma system", IMOC'99 / Rio de Janeiro, 9 à 12 agosto 1999.
- [5] N. C. Frateschi, S. G. Hummel and P. D. Dapkus, Electron. Lett. 27, pp. 155 (1991).
- [6] G. A. Vawter, J. F. Klem, and R. E. Leibenguth, J. Vac. Sci. Technol. A 12(4), pp. 1973, (1994).
- [7] D. Field, Y. P. Song, D. F. Klemperer and A. P. Day, Vacuum, 40(4), pp. 357, 1990.
- [8] W. Ted Masselink, Martin Zachau, T. W. Hickmott, and Kristi Hendrickson, J. Vac. Sci.Technol. B 10(2), 966 (1992)
- [9] J. R. Lothian, J. M. Kuo, F. Ren, and S. J. Pearton, J. Electron. Mater. 21, 441 (1992).
- [10] D. Botez, Compound. Semiconductor. 5, 24 (1999).
- [11] S. C. McNevin, J. Vac. Sci. Technol. A, 7, pp. 914 (1989).
- [12] F. Ren, W. S. Hobson, J. R. Lothian, J. Lopata, J. A. Caballero, S. J. Pearton, and M. W. Cole, Appl. Phys. Lett. 67, pp. 2497, 1995.
- [13] F. Ren, J. R. Lothian, J. M. Kuo, W. S. Hobson, J. Lopata, J. A. Caballero, S. J. Pearton, M. W. Cole, J. Vac. Sci. Technol. B 14, pp. 1758, 1996.
- [14] M. N. Chang, C. C. Chuo, C. M. Lu, K. C. Hsieh, N. T. Yeh, and J.-I. Chyi, Appl. Phys. Lett. 75 (19), pp. 3032, 1999.
- [15] M. A. Afromowitz, Solid State Communications 15, pp. 59, 1974.
- [16] S. H. Wemple, Physical Review B 7(8), pp.3767, 1973
- [17] E. D. Palik, Handbook of optical constants of solids, edited by E. D. Palik (Academic Press Inc, London, 1985), pp. 429.
- [18] M. M. G. de Carvalho, J. Betinni, M. A. A.Pudenzi, L. P. Cardoso, and M. A. Cotta, Appl. Phys. Lett. 74, pp.3669, 1999.
- [19] J. Betinni, M. M. G. de Carvalho, M. A. Cotta, M. A. A. Pudenzi, N. C. Frateschi, A. Silva Filho, L. P. Cardoso, R. Landers, J. Cryst. Growth 208, pp. 65, 2000

# Capítulo 3 Estudo de danos produzidos em superfícies corroídas por ataque químico úmido ou seco

#### **RESUMO**

Neste capítulo, avaliamos os danos que se apresentam em superfícies de GaAs após a corrosão por plasma seco de BCl<sub>3</sub>/Ar no sistema ECR. Nosso estudo fundamenta-se nas propriedades elétricas das superfícies e seus efeitos na fotoluminescência (*PL*) de três poços quânticos (QWs) de InGaAs situados sob a interface corroída. Para poder avaliar os danos produzidos pelo corrosão seca, nossos resultados foram comparados com amostras corroídas pelo ataque químico úmido. Medidas complementares de fotoreflectância ajudaram a estimar a grandeza do campo elétrico nas superfícies corroídas por ECR ~ 90 kV/cm. Um modelo de transporte de portadores nos permite explicar qualitativamente os espectros *PL*, conseguindo-se estimar a faixa de valores de campo elétrico ~ [140-231] kV/cm, assim como de velocidade de recombinação superfícial ~  $[10^6-10^{10}]$  cm/s para uma corrosão por ECR.

### INTRODUÇÃO

Conforme descrevemos no capítulo 1, técnicas de corrosão por plasma seco por exemplo (*ECR*) são freqüentemente usadas para os processos de fabricação de dispositivos optoeletrônicos [1]. Porém, estudos em tecnologia de corrosão indicam que o bombardeamento dos íons durante a corrosão por plasma seco podem ocasionar danos à superfície do semicondutor, tais como centros de recombinação não radiativos e centros compensativos que poderiam levar a uma degradação na performance e confiabilidade do dispositivo [2], [3] e [4]. Existem diferentes técnicas de avaliação dos danos produzidos por plasma seco. Mas, em geral, estes métodos podem ser classificados em duas categorias: caracterizações elétricas (diodos *Schottky*) e análises de superfícies por microscopia eletrônica ou microscopia de força atômica

(AFM) que tornam suas pesquisas de danos baseadas em observações de morfologia, que de certo modo encontram-se ligadas à velocidade de recombinação superficial.

Para o estudo das propriedades elétricas das superfícies obtidas por ECR, usamos os efeitos da *PL* de três QWs de  $In_{0,23}Ga_{0,77}As/GaAs$  próximos à superfície corroída de GaAs. Posteriormente, estes resultados foram comparados com os espectros de *PL* das amostras corroídas por ataque químico úmido convencional. Medidas complementares de fotoreflectância (*PR*) colaboraram com a estimativa do valor de campo elétrico em nossos cálculos. A morfologia da superfície corroída foi avaliada por um microscópio *AFM*. A ênfase de nossa análise esteve direcionada em saber quais dos danos produzidos pelo plasma (morfológicos e/ou elétricos) são predominantes numa corrosão seca. A partir destes resultados reportamos um modelo teórico baseado na equação de transporte que nos permite entender os espectros observado na *PL*. Assim, podemos caracterizar a qualidade das superfícies corroídas ao determinar os valores da velocidade de recombinação e do campo elétrico na superfície.

As amostras deste trabalho foram crescidas usando a técnica de crescimento epitaxial por feixes químicos (*CBE*) sistema *Riber* 32, sobre um substrato semi-isolante de GaAs (100). As epicamadas da estrutura, contando desde o topo da amostra, são nominalmente como se segue: n-GaAs (400nm, não-dopado ~  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>), três poços quânticos de In<sub>0.23</sub>Ga<sub>0.77</sub>As (6, 10, e 15 nm não dopados), para uma emissão em  $\lambda = 920$  nm em 77 K; separadas por barreiras de n-GaAs (100nm, não-dopado ~  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>).

Para as corrosões por ataque químico úmido, usou-se  $(H_3PO_4:H_2O_2:40H_2O-DI)$ , e para a corrosão seca, usou-se BCl<sub>3</sub>/Ar no sistema ECR com os parâmetros otimizados no primeiro capítulo para o BCl<sub>3</sub>/Ar (otimização I). Os processos de corrosão nesta experiência, consistiram na remoção de camadas de GaAs (100, 200, 300) nm, tornando a superfície corroída cada vez mais próxima dos poços quânticos de In<sub>0,23</sub>Ga<sub>0,77</sub>As/GaAs, conforme é apresentado no diagrama inserido na fig. 3.1.

Após a corrosão, estudamos o espectro de *PL* das amostras. O comprimento de onda do laser de  $Ar^+$  é fortemente absorvido pelo material gerando pares de portadores (elétron-buraco) nas barreiras de GaAs e diretamente nos poços quânticos. Os portadores gerados diretamente nos poços quânticos termalizam-se em aproximadamente 0,1 ps, chegando a se recombinarem em tempos de alguns nanosegundos. Entretanto, os portadores que são gerados nas barreiras são

deslocados na direção do poço por processos de livre difusão e deriva, sendo esta última causada pelos campos elétricos das cargas residuais que encontram-se na superficie. A superficie corroída, contendo centros de recombinação não-radiativa, comporta-se como um sumidouro de portadores caracterizado por uma velocidade de recombinação superficial, que atrai os portadores por livre difusão, reduzindo, desta maneira, o fluxo de portadores que chegam ao poço. Desta forma, investigamos alterações na emissão dos poços quânticos, e tentamos correlacionar com a densidade de carga e a velocidade de recombinação superficial predominantes após uma corrosão.

As medidas de *PL* a 77 K foram feitas com um laser de Argônio na linha 514,5nm. A potência do laser é de 100 mW, com um *spot* em torno de 100  $\mu$ m de diâmetro, sendo a potência de incidência na amostra controlada por filtros de densidade neutra.

Para as medidas de PR, utilizou-se como feixe de bombeamento um laser He-Cd 441nm, com uma intensidade de  $10 \text{mW/cm}^2$ . O sinal foi captado por um fotodiodo de Si e analisado por um amplificador *lock-in*. A utilização de uma baixa intensidade, minimiza a fotoindução, permitindo, desta maneira, uma boa aproximação do campo elétrico na superfície (E<sub>s</sub>), sob condições não perturbativas. Estudos mais detalhados da técnica de modulação *PR* têm sido descritos na literatura por Shen et al [5].

### 3.1- Estudos dos danos por fotolumiscência.

A fig. 3.1 mostra os vários espectros de *PL* para as amostras corroídas por ataque químico úmido com uma taxa de corrosão de ~ 80 nm/min. Chamamos as amostras submetidas às etapas de não corrosão 0nm, 100nm, 200nm e 300nm de A, B, C e D, respectivamente. Nestes resultados observa-se a emissão do primeiro QW em  $\lambda_1$ ~ 902 nm, e do segundo QW em  $\lambda_2$ ~ 926 nm. Também observa-se nestes espectros um contínuo aumento na intensidade, e no alargamento da largura de linha de emissão conforme nos aproximamos ao poço por corrosão. Chamamos esta característica do comportamento da intensidade de *PL* de DCBA. Não foi possível medir luminescência do terceiro poço quântico. Várias razões podem explicar este fato: maior profundidade do poço e portanto menor excitação; menor eficiência de captura de portadores; ou pelo relaxamento de tensão dada sua espessura e descasamento de parâmetro de rede.



Fig.. 3.1 Espectros de fotoluminescência dos QWs de InGaAs após as amostras serem corroídas por ataque químico úmido (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:40H<sub>2</sub>O-DI). A potência de excitação do laser de Ar foi 48 mW.

Na fig.3.2 apresentamos os vários espectros PL para as amostras corroídas por ataque químico seco de BCl<sub>3</sub>/Ar no sistema ECR. Nestes resultados, observa-se sempre um alargamento da linha de emissão, e uma inversão na intensidade PL do primeiro QW unicamente para as amostras corroídas 200 e 300 nm. Tais inversões são independentes da potência óptica de excitação. Chamamos este comportamento da intensidade de PL com a profundidade de corrosão de CDBA. É interessante observar nesta figura o comportamento DCBA do segundo QW.



Fig. 3.2 Espectros de fotoluminescência dos QWs de InGaAs após as amostras serem corroídas por ataque químico seco BCl<sub>3</sub>/Ar no ECR. A potência de excitação do laser de Ar foi de 43 mW.

Uma possível explicação para os distintos comportamentos das figuras 3.1 e 3.2, é que a superfície corroída pelo ataque químico úmido teria menos danos que a superfície corroída pelo Plasma seco. O espectro DCBA na emissão do segundo QW na fig.3.2 mostra que o comportamento da emissão do primeiro QW sofre influências da proximidade da interface corroída. Os resultados mostrados nas figuras 3.1 e 3.2, foram também observados em todas as experiências quando variou-se a potência óptica de excitação do laser [1-90]mW. Efeitos de aquecimento do poço com o bombeio do laser ficam, portanto, descartados.

A fig. 3.3 nos mostra os picos máximos da intensidade *PL* em função da profundidade de corrosão para o ataque químico seco, em potências de excitação de 1 e 90 mW. Salientamos que o comportamento sublinear da intensidade *PL* com a profundidade, para potências de excitação altas, para os processos até C, pode estar relacionado com efeitos de temperatura. No entanto, do processo C ao D sempre se observa uma redução na intensidade de *PL* que possivelmente está relacionado aos danos na superfície.



Fig. 3.3 Intensidade máxima de PL em função da profundidade de corrosão para potências de excitação de 1 mW e 90 mW.

Um outro efeito que pareceria observar-se nos espectros *PL* da fig. 3.1, é um ligeiro deslocamento de  $\Delta\lambda \approx 20$  Å no comprimento de onda de emissão do primeiro poço quântico. Estes efeitos não são tão evidentes no segundo poço por talvez estar mais afastado da superfície. Uma possível explicação para tais deslocamentos é que se estaria observando um efeito *Stark* nos espectros *PL*. Considerando esta conjectura é que se fez o experimento da intensidade de emissão como uma função da potência óptica de excitação. Nós esperávamos observar que quanto maior fosse a potência óptica de excitação do laser, mais cargas seriam geradas na superfície e, portanto, maior seria o campo elétrico e consequentemente o desvio no comprimento de onda. Contudo, conforme mostra a fig. 3.4, os resultados de fotoluminescência dos poços quânticos em diversas potências de excitação do laser não apresentam nenhum desvio no comprimento de onda de emissão.



Fig. 3.4 Espectro de fotoluminescência para a amostra corroída 3000 Å por corrosão úmida sob diversas potências de excitação.

Um cálculo simples nos ajuda a avaliar o deslocamento esperado devido ao campo elétrico superficial. Para isso, utilizamos a relação de campo elétrico usada numa junção abrupta [6] para uma amostra cuja distância da superfície ao poço quântico é W<sub>i</sub>:

$$\left|\overline{E}\right| = \frac{q N_d}{\varepsilon} (W_i - X_d) \dots (3.1)$$

onde,  $X_d$  é o comprimento de deplexão devido ao campo, q é a carga elementar e  $N_d$  é a concentração de portadores em excesso. Simplificando a expressão anterior, a variação de campo elétrico entre a amostra sem corroer e a amostra corroída será:

$$\Delta \left| \overline{E} \right| = \frac{q N_d}{\varepsilon} \Delta w \quad \dots \quad (3.2)$$

onde  $\Delta w = W_0 - W_i e W_0 e$  a distância da superfície ao poço para uma amostra sem corroer.

Os resultados teóricos e experimentais reportados na referência [7] mostram que o quociente de variações entre a energia de transição 1C-1HH e o campo elétrico para uma estrutura InGaAs/GaAs/InGaP (similar à nossa), aproxima-se de um valor linear.

$$\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta |\overline{E}|} = \frac{13 \, m. eV}{50 \, kV/cm} \approx \frac{0.26 \, m. eV}{kV/cm} \implies \Delta E = \alpha \, \Delta |\overline{E}| \dots (3.3)$$

Da relação entre comprimento de onda com a energia, e substituindo a equação 3.3 temos:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \frac{\alpha \Delta |\overline{E}|}{E} \dots \dots (3.4)$$

Substituindo a equação 3.2 em 3.4 temos:

$$\Delta \lambda_{w} = \frac{\alpha \ q \ N_{d} \ \lambda \ \Delta X_{w}}{\varepsilon_{s} \ E} \quad \dots \dots (3.5)$$

Na tabela 3.1, apresentamos os valores de campo elétrico e da variação de energia com seus respectivos deslocamentos no comprimento de onda que seriam observados no espectro *PL*.

Δ X <sub>wi</sub> (Å)	$\Delta \mathbf{E} (\mathrm{kV/cm})$	$\Delta E (m.eV)$	Δλ (Å)
3000	4,14	1,10	7,24
2000	2,76	0,72	4,73
1000	1,38	0,36	2,36

Tabela 3.1

Valores dos deslocamentos do comprimento de onda devido aos campos elétricos

Dos resultados encontrados para  $\Delta\lambda$ , poderíamos dizer que encontram-se dentro da margem de erro da fotoluminescência e que dificilmente poderíamos identificar pelo espectro *PL* um deslocamento no comprimento de onda devido ao campo elétrico. Assim, concluímos que os desvios observados na emissão dos poços quânticos, não podem ser correlacionados de maneira simples com os campos na superfície. Em outras palavras, os valores do campo elétrico de nossas amostras não deslocam os espectros *PL* de emissão dos poços quânticos.

# 3.2- Análises de AFM das superfícies de GaAs após a corrosão por BCl<sub>3</sub>/Ar e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:40H<sub>2</sub>O-DI.

A fig. 3.5 mostra o mapeamento da *AFM* para as amostras de GaAs corroídas pelos ataques químicos seco (a) e úmido (b), após 3 minutos. Obtivemos uma rugosidade quadrática media (rms) de 3,5 Å e 9,0 Å nas corrosões seca e úmida, respectivamente, para a mesma profundidade de corrosão de 3000 Å. Todas as medidas foram feitas numa área de 3 x 3  $\mu$ m<sup>2</sup>, onde também obteve-se que o quociente entre a altura pico-vale e a profundidade de corrosão, é de 0,8% e 3,5% para a corrosão seca e úmida, respectivamente. Estes valores nos confirmam uma excelente morfologia da superfície corroída por ECR, em relação às corroídas por ataque químico úmido. Estes resultados nos levaram a suspeitar de que os danos que produzem as inversões observadas na fig. 3.2 não são de origem morfológica e sim, elétrica.



Fig. 3.5 Imagens AFM das superfícies de GaAs. (a) após 3,0 min. de corrosão seca com 8 sccm BCl<sub>3</sub>/ 12 sccm Ar, numa pressão de 3 mTorr, com uma potência ECR de 750W, a uma potência rf de 100W, numa temperatura de 20°C; (b) ataque químico úmido de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 40 H<sub>2</sub>O-DI. por 3 min.

## 3.3- Avaliação das superfícies corroídas de GaAs por fotoreflectância.

Tentando comprovar as conjeturas feitas anteriormente, apresentamos os resultados da técnica de espectroscopia de modulação conhecida também como fotoreflectância (*PR*), pela qual é possível estimar a ordem de grandeza dos campos elétricos das amostras corroídas pelo ataque químico seco. A fig. 3.6 mostra espectros PR para as amostras corroídas pelo plasma seco, onde mudanças na variação relativa da reflectância ( $\Delta$ R/R) são evidentes. Nestes resultados observa-se que o valor de  $\Delta$ R/R inicialmente aumenta (amostra corroída 100nm), após algum tempo seu valor diminui (amostra corroída 200nm), para finalmente aumentar até quase recuperar o valor da amostra sem corroer (amostra corroída 300nn).

O aumento inicial de  $\Delta$ R/R pode ser explicado por efeitos relacionados à retirada de óxido nativo e aos defeitos estruturais da superfície original que, por estar o laser perturbador em contato direto com o GaAs, geraria mais portadores, aumentando com isto as transições interbandas nos pontos de singularidade *Van Hove*. Isto resulta num aumento na variação da função dielétrica do GaAs, que por estar diretamente relacionada com  $\Delta$ R/R, também aumentaria [8]. Entretanto a diminuição da amplitude de  $\Delta$ R/R deve estar relacionado com danos à superfície de GaAs seja por *sputtering*, efeitos *chaneling*, ou implantação iônica do Ar ~ 40Å [9]. O aumento posterior da  $\Delta$ R/R ainda não pode ser explicado, mas comportamentos similares dele como uma função do tempo de corrosão, já foram observados em corrosões feitas pelo plasma seco de Ar em *bulk* de GaAs [10].



Fig. 3.6 Espectro de fotoreflectância, à temperatura ambiente, das amostras corroídas 0, 100, 200, e 300 nm no sistema ECR. Os números1-3 são as oscilações características *FKOs*.

Para obter o campo elétrico na superfície, utilizamos os espectros de PR e a teoria de oscilações *Franz-Keldysh* (*FKOs*). O campo elétrico na superfície ( $E_s$ ) é dado por *Aspnes et al* [11].

$$E_s = \frac{(2\mu)^{1/2}}{(3/4)e\hbar n\pi} \left[ E_n - E_g \right]^{3/2} \dots (3.6)$$

onde  $E_g$  é a energia do Gap,  $E_n$  é a energia no extremo da oscilação, n são números inteiros que numeram os máximos e mínimos da cauda exponencial,  $\mu$  é a massa reduzida efetiva do material na direção do campo  $E_s$ , e h é a constante de Planck.

Na tabela 3.2 mostramos os resultados do campo elétrico superficial calculado pela teoria  $FKO_s$ , e a partir daí calculamos o aumento da densidade superficial de carga e o número de células unitárias do GaAs por unidade de carga, na referida superfície. Observamos também nesta tabela que o valor de campo elétrico da amostra sem corroer é ligeiramente maior que nas amostras corroídas em ~ 10%. Esta pequena diferença pode ser considerada dentro da margem

de erro. Porém, *Glembocki et al* [12] já observara esta diferença muito mais pronunciada em corrosão seca de Ar e BCl<sub>3</sub>/Ar, sobre substratos *bulk* de n<sup>+</sup>-GaAs fortemente dopado.

t da
l. uc
irga

### Tabela 3.2

Características elétricas para as quatro amostras, corroídas no sistema ECR

Uma observação importante nesta tabela, é que os valores do campo elétrico calculados pela teoria *FKOs*, em média, são quase constantes (~ 90kV/cm) para as quatro amostras. Segundo o formalismo de *Shen et al* [5], este valor de campo é um valor máximo, o que nos faz supor que dependendo do modelo usado no cálculo do campo elétrico, poderia existir uma diferença entre estes valores calculados. Por exemplo, existem trabalhos reportados na literatura como *Aigouy et al* [13], onde, utilizando o método da teoria de *Quantum Confined Stark Effect (QCSE)* de transições excitônicas em QWs de In<sub>0.23</sub>Ga<sub>0.77</sub>As, determina o campo elétrico em amostras intrínsecas e idênticas às nossas de  $E_{background} \sim 70kV/cm$ , observando uma diferença de ~ 22% deste método em relação às *FKOs*.

### 3.4- Modelo de transporte para o estudo dos danos em superfícies corroídas.

Para compreender o comportamento da variação de intensidade de emissão dos poços em função da profundidade de corrosão, nós propomos um modelo teórico de transporte baseado na equação de *Boltzmann*. Neste modelo, consideramos os efeitos mais importantes no transporte de portadores de carga que são: transporte por livre difusão, geração, recombinação de portadores no GaAs e no In<sub>0.23</sub>Ga<sub>0.77</sub>As, efeitos de cargas superficiais e sua conseqüente corrente de deriva na distribuição de portadores no semicondutor [6]. As considerações realizadas foram: um caso

estacionário, baixa injeção, a iluminação do laser excitador uniforme e uma única dimensão. As equações básicas que descrevem este modelo são dadas abaixo:

$$\frac{d^2 N(x)}{dx^2} + \frac{\mu_n E(x)}{D_n} \frac{dN(x)}{dx} + \left[\frac{\mu_n}{D_n} \frac{dE(x)}{dx} - \frac{1}{D_n \tau_n}\right] N(x) + \frac{n_{po} \mu_n}{D_n} \frac{dE(x)}{dx} + \frac{G_n}{D_n} = 0 \quad \dots \dots \quad (3.7)$$

$$\frac{d^2 P(x)}{dx^2} - \frac{\mu_p E(x)}{D_p} \frac{dP(x)}{dx} - \left[\frac{\mu_p}{D_p} \frac{dE(x)}{dx} + \frac{1}{D_p \tau_p}\right] P(x) - \frac{p_{no} \mu_p}{D_p} \frac{dE(x)}{dx} + \frac{G_p}{D_p} = 0 \quad \dots \quad (3.8)$$

*N* (*P*) é concentração de elétrons em excesso (buracos), onde  $N(x) = n_p(x) - n_{po}$ ,  $D_n(D_p)$  o coeficiente de difusão dos elétrons (buracos),  $\mu_n(\mu_p)$  mobilidade dos elétrons (buracos), e  $\tau$  é o tempo de recombinação dos portadores, assumimos  $\tau_e = \tau_h = \tau \sim 10^{-9}$  seg.

$$-\frac{d^2v}{dx^2} \equiv \frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho_{(x)}}{\varepsilon_s} = \frac{q}{\varepsilon_s} [p - n + N_D^+] \approx \frac{q}{\varepsilon_s} N_D \quad \dots \dots \quad (3.9)$$

Nesta última equação, v é o potencial eletrostático, E(x) é o campo elétrico,  $\varepsilon_s$  a permissividade do material,  $\rho$  a densidade de carga, q a carga elementar, e  $N^+_D$  a concentração dos doadores.

Neste modelo, também consideraremos que a taxa de geração  $G_n(G_p)$  dos elétrons (buracos),  $G_n = G_p = G$  é dada por:

$$G = \frac{T I \alpha}{h v} e^{-\alpha x} \quad \dots \quad (3.10)$$

onde *I* é a intensidade do laser excitador,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção, *T* é o coeficiente de transmissão, e *hv* é a energia dos fótons para o laser de Ar.

Com a presença das cargas na superfície, produz-se uma região de deplexão no interior do material. Nós usamos, como uma boa aproximação, o campo elétrico de uma junção abrupta [6].

Para ter continuidade da derivada da função  $E(x = x_d)$  em nosso cálculo numérico, nós suavizamos a curva num ponto  $x_o$  muito próximo do comprimento de deplexão  $x_d \implies x_o = x_d - 10^{-7} nm$  com uma função exponencial. Desta forma, a expressão final para a função do campo elétrico E(x) é:

$$E(x) = \frac{qN_D}{\varepsilon_s} (x_o - x_d) Exp \left[ \frac{x - x_o}{x_o - x_d} \right] \quad 0 < x \le x_d \quad , \quad E(x) = 0 \quad x > x_d \quad ..... \quad (3.11)$$

As condições de contorno utilizadas foram:

1.) Consideramos a taxa de recombinação na superfície proporcional à concentração de portadores em excesso N(P), onde a constante de proporcionalidade será a soma das velocidades de recombinação na superfície  $(s_n)$ , e a velocidade de deriva. Para o caso dos elétrons, teremos:

$$D_n \frac{\partial N}{\partial x}\Big|_{x=0} = \left[s_n + \{-\mu E(0)\}\right] N(0) \quad ..... \quad (3.12)$$

2.) Consideramos o tempo de recombinação no QW muito menor que no *bulk* de GaAs; diremos que todo portador em excesso que chega ao QW é imediatamente extraído do sistema.
Seja *w* a distância da superfície ao QW, logo temos:

$$N(w) = 0$$
 ..... (3.13)

Para quantificar a emissão espontânea do poço, calculamos o produto total de portadores provenientes de três caminhos diferentes. O primeiro caminho considerado é o produto das correntes de portadores  $(J_e J_h)_A$ , que começa no topo da superfície e continua na direção do primeiro poço. O segundo caminho é o produto das correntes de portadores que se encontram entre o primeiro e o segundo QW  $(J_e J_h)_B$ , e o terceiro caminho vem da própria absorção no QW  $(Je_{Q,W}Jh_{Q,W})_C$ . Cada corrente {J<sub>e</sub>, J<sub>h</sub>}<sub>A,B</sub>, é calculada pelas equações (3.7) e (3.8). A fig. 3.7 apresenta um diagrama esquematizando estes caminhos. Nesta figura pode-se observar também a variação da concentração de portadores e da intensidade, como uma função da distância da superfície ao QW.

Aqui, utilizamos a condição para um caso estacionário  $J_e(J_h)$  proporcional a n (p), temos que a emissão expontânea  $(E_{exp}) \alpha$  np  $\alpha$   $J_eJ_h$ .



Fig. 3.7, Concentração de portadores e de fótons como uma função da distância da superfície ao poço.

Nosso cálculo da corrente de portadores estará dirigido basicamente ao primeiro poço quântico que, por estar mais próximo da superfície, é mais perturbado :

$$J_{e}J_{h}total_{(Iro.\ poço)} = (J_{e}J_{h})_{A} + (J_{e}J_{h})_{B} + (Je_{Q.W}Jh_{Q.W})_{C}$$
  
=(-D<sub>n</sub> \nabla N<sub>1</sub>)(-D<sub>h</sub> \nabla P<sub>1</sub>) + (-D<sub>n</sub> \nabla N<sub>2</sub>)(-D<sub>n</sub> \nabla P<sub>2</sub>) + (\alpha\_{Q.W} d\_{Q.W} I/h\nabla)^{2} e^{-2\alpha GaAs W}  
......(3.14)

onde  $N_1(P_1)$  = concentração dos portadores em excesso elétrons(buracos) no primeiro caminho e  $N_2(P_2)$  = concentração dos portadores em excesso elétrons(buracos) no segundo caminho;  $\alpha_{GaAs}$ é o coeficiente de absorção no GaAs,  $\alpha_{QW}$  é o coeficiente de absorção no QW In<sub>0,23</sub>Ga<sub>0,77</sub>As, e  $d_{QW}$  é a espessura do poço quântico. Neste estudo consideramos valores experimentais reportados na literatura [14].

A Fig. 3.8 mostra os resultados do produto  $J_e J_h total$  em função da velocidade de recombinação superficial para o caso de livre difusão (E=0). Nele não se prevê as seqüências DCBA e CDBA apresentadas por *PL* nos processos de corrosão úmida ou seca, respectivamente. Sem os efeitos do campo elétrico, prevemos que as referidas seqüências somente são obtidas

quando a absorção no poço quântico for de 8 a 9 vezes maior que o GaAs. Para um QW de  $In_{0.23}Ga_{0.77}As$  de 6nm de espessura, tais valores não seriam corretos. De fato, cálculos para uma absorção no poço quântico de até três vezes o valor do GaAs mostram que estes resultados variam muito pouco. A partir destes resultados anteriores, usaremos em nossos cálculos a seguir  $\alpha_{OW} = \alpha_{GaAs}$ .



Fig. 3.8 Produto total das correntes de portadores elétron-buraco em função da velocidade de recombinação para diversas profundidades de corrosão quando E=0 (livre difusão).

Para campo elétrico não nulo, nosso modelo prediz que a seqüência DCBA observada no ataque químico úmido, começa a ser observada a partir do valor mínimo de campo elétrico 62kV/cm até valores da ordem de alguns MV/cm. A fig. 3.9 mostra  $J_eJ_h$  total em função da velocidade de recombinação superficial para um campo elétrico constante (~ 90 kV/cm). A reta tracejada de inclinação ( $\alpha$ ) nos ajuda a visualisar o resultado caso um aumento na velocidade de recombinação superficial ocorresse linearmente com a profundidade de corrosão. Observamos que mesmo para grandes inclinações, não se pode observar a seqüência CDBA correspondente ao ataque químico seco. Este fato nos leva a levantar duas conjeturas:

a.) O campo elétrico não pode ser constante para as diversas etapas de corrosão.

 b.) Como a seqüência CDBA não foi observada mesmo em valores elevados da velocidade de recombinação (mais associadas a danos morfológicos), danos elétricos devem prevalecer sobre os danos morfológicos.



Fig. 3.9 Produto total das correntes de portadores elétron-buraco, como função da velocidade de recombinação, para o valor de campo elétrico obtido por PR (90 kV/cm).

Considerando a primeira conjectura por intuição (com maior tempo de exposição mais cargas estão sendo geradas), fizemos uma simulação tentando determinar o campo na amostra mais profunda que nos levaria à seqüência CDBA. A Fig. 3.10 mostra os resultados teóricos de  $J_eJ_h$  total (com  $E \neq constante$ ) como uma função da velocidade de recombinação. Observamos nesta curva o comportamento CDBA para um campo elétrico de 90 kV/cm para as amostras A-C e 140 kV/cm para a amostra D. Além disso, nossos resultados mostram que tais espectros CDBA são possíveis se o valor de campo elétrico para a amostra corroída de 300 nm varia na faixa de [140-231] kV/cm, e com valores de velocidade de recombinação  $\leq 10^{10}$ cm/s.



Fig. 3.10 Produto total das correntes de portadores elétron-buraco em função da velocidade de recombinação quando os valores de campo elétrico são de 90 kV/cm (*background*) para as amostras corroídas [0, 100, 200] nm, e 140 kV/cm para a amostra corroída 300nm.

Segundo os resultados obtidos anteriormente, a variação percentual do campo elétrico da amostra corroída 300nm com relação à amostra sem corroer foi de [56-157]%. Considerando que esta mesma variação de porcentagem seja aplicada para a velocidade de recombinação na superfície, pode-se obter com nosso modelo que as seqüências da fig. 3.10 não são alteradas. Portanto, chegamos à conclusão que os efeitos das cargas elétricas geradas em superfícies corroídas por ECR prevalecem sobre os efeitos da velocidade de recombinação. Estes resultados justificam as conjeturas feitas a partir dos resultados da fig. 3.10 e dos dados encontrados por *AFM*.

Uma possível explicação para a discrepância entre a hipótese de campo elétrico variável para as quatro amostras, com os resultados da *PR*, é que o valor calculado do campo pela teoria de *FKOs* foi inicialmente projetado para *bulk*. Porém, trabalhos mais recentes discutem a aplicação desta teoria em heterojunções. Segundo estes, os efeitos da barreira da heterojunção modificariam a amplitude e fase dos elementos de matriz das transições ópticas [5], [15]. Uma possível suspeita do que também poderia estar acontecendo nos espectros PR, é que as linhas PR
estariam vindo de transições excitônicas, onde suas energias e larguras de linha são bem descritas para baixas temperaturas. Apesar desta experiência ter sido realizada à temperatura ambiente, possíveis acoplamentos exciton-fóton estariam nos atrapalhando. Ressaltamos que existem trabalhos reportados na literatura, onde a teoria *QCSE* das transições excitônicas produzem contribuições significativas ao modelo convencional das *FKOs* [16].

Para se ter uma idéia do incremento da população de cargas na superfície de GaAs após a corrosão por ECR, avaliamos a faixa de valores do campo elétrico da amostra corroída 300 nm, e a comparamos com o valor do campo medido para a amostra sem corroer,  $E \sim 90$ kV/cm. Segundo estes resultados, podemos dizer que para se obter as inversões observadas na *PL*, deverse-ia produzir uma ocupação das cargas na superfície de 56 a 157 %. Considerando-se a densidade superfícial de átomos de GaAs ~  $10^{13}$ cm<sup>-2</sup>, e sabendo-se que a velocidade de recombinação na interface GaAs/ar é > $10^{6}$ cm/s, podemos dizer, como uma boa aproximação, que a faixa de valores da velocidade de recombinação para as amostras corroídas por ECR é de, aproximadamente, [ $10^{6} - 10^{10}$ ] cm/s [17].

### Conclusão

Apresentamos a fotoluminescência como uma técnica alternativa para monitorar os danos produzidos em superficies corroídas pelo plasma seco. Análise por *AFM* mostra grande similaridade na morfologia para amostras corroídas por ataque seco e convencional úmido. Segundo um modelo de transporte de portadores que desenvolvemos, prevemos a necessidade de variar o campo elétrico para explicar os resultados da fotoluminescência. No entanto, resultados obtidos pela teoria de *FKOs* não demonstram variação no valor do campo elétrico superficial. Questionando a validade da teoria de *FKO* para a PR próxima a poços quânticos, acreditamos que existe uma variação no campo elétrico para corrosões mais profundas e seus efeitos são muito mais visíveis na dependência de intensidade de fotoluminescência com a profundidade de corrosão. Por fim, confirmamos que nossa técnica de corrosão resulta em muito boa morfologia, campos no máximo 157 % maiores que as amostras sem corroer e velocidades de recombinação superficial de  $[10^6 - 10^{10}]$  cm/s.

## Referências

- [1] N. C. Frateschi, M. Y. Jow, P. D. Dapkus, and A. F. J. Levi, Appl. Phys. Lett 65(14), 1748 (1994).
- [2] K. K. Ko and S. W. Pang, J. Electrochem. Soc. 141, 255 (1994).
- [3] R.Cheung, Y. H. Lee, K. Y. Lee, T. P. Dmith, III, D. P. Kern, S. P. Beaumont and C. D. W. Wilkinson, J. Vac. Sci. Technol. B 7, 1462 (1989).
- [4] K. N. Lee, J. W. Lee, J. Hong, C.R. Abernathy, S.J. Pearton and W. S. Hobson, J. Electron.

Mater. 26, 1279 (1997).

- [5] H. Shen and M. Dutta, J. Appl. Phys. 78, 2151 (1995).
- [6] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, edited by John Wiley & Sonc (New York-Toronto, 1981), ed. 4, p. 66. 84.
- [7] L. Aigouy, F. H. Pollak, and G. Gumbs, Appl. Phys. Lett. 70(19), 2562 (1997).
- [8] D. E. Aspnes, Handbook on semiconductors, edited by M. Balkanski (North-Holland, New York, 1980), Vol. 2, p. 109.
- [9] T. Bicki, B. Jacobs, J. Straka, and A. Forchel, Appl. Phys. Lett. 62, 1137 (1993).
- [10] H. Nakanishi and K. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 32, part. 1, 6206 (1993).
- [11] D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. B 7, 4605 (1973).
- [12] O. J. Glembocki, B. E. Taylor and E. A. Dobisz, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 3546 (1991).
- [13] L. Aigouy, F. H. Pollak and G. Gumbs, Appl. Phys. Lett. 70, 2562 (1997).
- [14] Landolt-Bornstein, semiconductor:Physics of group IV elements and III-V compounds, edited by Madelung, springer-verlag Berlin-Heidelberg, pp. 533 (1982).
- [15] D. A. B. Miller, D. S. Chemla and S. Schmitt-Rink, Phys. B 33, 6976 (1986).
- [16] J. D. Dow, Optical properties of solids new developments, edited by B. O. Seraphin, (North Holland- New York, 1976), p. 33.
- [17] Sheng S. Li, Semiconductor Physical Electronics, edited by I. Brodie and J. J. Muray (New York and London, 1993), p. 135.

# **Capítulo 4**

# Fabricação de laser de cavidades *Fabry-Perot* obtidas por plasma seco para a avaliação da qualidade dos espelhos

### **RESUMO**

Nesta parte do trabalho, com as técnicas já adquiridas e os parâmetros de plasma otimizados, avaliamos a qualidade dos espelhos e guias de onda de laseres *Fabry-Perot* fabricados por plasma seco, em sistemas de corrosão ECR e RIE. Nossa análise começa com a avaliação de parâmetros característicos de uma estrutura laser crescida por CBE em nosso grupo LPD (Laboratório em Pesquisa de Dispositivos), utilizando-se do processamento de laser de faixa larga. Subseqüentemente, utilizamos estes resultados para estimar a refletividade dos espelhos obtidos por plasma seco.

Os resultados dos parâmetros característicos, perdas internas e eficiência quântica interna para estruturas laser crescidas no LPD foram de 32,2 cm<sup>-1</sup> e 89,3%, respectivamente. A refletividade para os espelhos obtidos por ECR e RIE foram de 3% (à temperatura ambiente) e 13,4% (à 10°C), respectivamente. Considerando que a refletividade no melhor espelho obtido por clivagem é de 30%, nós podemos dizer que os espelhos obtidos por RIE são de qualidade razoavelmente boa.

## INTRODUÇÃO

Laseres convencionais utilizados como componentes independentes, em diversos sistemas optoeletrônicos, utilizam espelhos obtidos por clivagem cristalina, realimentação distribuída (DFB) ou espelhos de Bragg (DBR) para a emissão lateral ou pela superfície (VCSEL). Diversas estruturas com laseres DFB ou DBR integrados com amplificadores ópticos, sintonizadores de comprimento de onda de emissão e moduladores de amplitude são reportados na literatura, sendo alguns até disponíveis comercialmente. Esta integração, com a função de prover fontes de luz sintonizada para sistemas de comunicações ópticas, utiliza de processos de

# Fabricação de laser de cavidades Fabry-Perot obtidas por plasma seco para a avaliação da qualidade dos espelhos Capítulo 4

fabricação complexos com múltiplas etapas de crescimento e processamento. Laseres de faces clivadas devem ser preparados individualmente e sua integração monolítica com outro dispositivo é essencialmente impossível. Com exceção dos VCSEL's que utilizam cavidades e espelhos verticais com camadas epitaxiais, todos estes laseres têm cavidades com comprimentos variando de 250 a 1000 µm. No sentido de possibilitar o processamento rápido, complexo e eficiente de sinais ópticos, sem a necessidade de transduções para sistemas eletrônicos, existe grande interesse em laseres de microcavidades para a integração monolítica com guias de onda, acopladores, moduladores, filtros, receptores, etc., num único circuito optoeletrônico (OEIC). É neste contexto que alternativas para a obtenção de espelhos e cavidades ópticas microscópicas se tornam de grande valor. Mais ainda, dado que a redução no tempo de vida de fótons é diretamente proporcional à redução das dimensões da cavidade e inversamente proporcional à refletividade dos espelhos, alta refletividade é exigida para se possibilitar a emissão laser. A obtenção de espelhos por corrosão a plasma é considerada uma das únicas alternativas potencialmente capaz de produzir paredes lisas e perpendiculares para este fim. Uma grande parte das paredes anisotrópicas são conseguidas pelo bombardeamento dos íons sobre o substrato (sputtering), portanto danos sobre a superfície e rugosidades nas paredes são esperados e, como resultado, degradação nos espelhos pode ocorrer. Em termos de avaliação óptica da qualidade dos espelhos, devemos ter dois efeitos em consideração: primeiro, as paredes deverão ser suaves para a redução de perdas por espalhamento de luz, e segundo, as paredes deverão ser verticais, pois é importante que a luz incidente no espelho seja refletida na mesma direção para realimentação [1], [2].

Nesta parte da tese, com os parâmetros de plasma já otimizados no capítulo 1, avaliamos a qualidade dos espelhos fabricados pelos sistemas de corrosão ECR e RIE. A refletividade nos espelhos corroídos é avaliada por um modelo teórico que considera as perdas óticas e de portadores livres onde parâmetros empíricos são obtidos com a fabricação de laseres de faixa larga e faces clivadas. Finalmente, como o interesse é grande em obter microlaseres com baixos limiares de corrente, nosso modelo também nos permite otimizar o número ideal de poços quânticos (QW) para futuros trabalhos em microestruturas.

# 4.1- Obtenção dos parâmetros característicos das estruturas laser crescidas no LPD

Parâmetros como a eficiência quântica interna ( $\eta_i$ ), que é definida como a taxa de elétrons que gera fótons dentro da cavidade do laser, assim como as perdas ópticas internas ( $\alpha_i^t$ ) do laser, são obtidos a partir da relação (4.1) da eficiência quântica externa como função do comprimento da cavidade [3].

$$\frac{1}{\eta_d} = \frac{1}{\eta_i} \left[ 1 + \frac{\Gamma^t \alpha_i^t}{Ln\left(\frac{1}{r}\right)} L \right] \dots \dots (4.1)$$

 $\eta_d$  é a *eficiência quântica externa*, ou seja, a razão entre o número de fótons que saem da cavidade e o número de elétrons injetados ,  $\Gamma^t$  é o fator de confinamento total do modo eletromagnético guiado na região ativa (poço quântico), r é a refletividade nos espelhos e L o comprimento da cavidade.

Na avaliação dos parâmetros característicos de nossas estruturas laser, utilizamos um laser de faixa larga com espelhos clivados por ter a razão entre as perdas de portadores livres e portadores envolvidos na inversão de população desprezível e refletividade conhecida (r = 30%). O laser de faixa larga é fabricado para uma avaliação tanto das características de ganho da região ativa quanto do crescimento de suas camadas epitaxiais. A fig. 4.1 mostra uma microfotografia por microscópio eletrônico de varredura, da seção transversal da estrutura laser crescida por nosso grupo LPD. As estruturas contêm um poço quântico (QW) de In<sub>0,23</sub>Ga<sub>0,77</sub>As de espessura 80Å, que é a região ativa que se encontra no meio de um guia de onda de GaAs de aproximadamente 0,2 µm; como camadas confinantes são utilizadas In<sub>0,49</sub>Ga<sub>0,51</sub>P de espessura ~ 1,2 µm, envolvendo o guia de onda. Neste guia de onda a luz fica confinada, tendo o máximo do modo eletromagnético no poço quântico. As camadas confinantes formam também um diodo que possibilitam os elétrons (buracos) pelo substrato(camada de contato p<sup>++</sup> GaAs) serem injetados nos poços quânticos. Nos poços, os elétrons nas sub-bandas de condução e os buracos nas sub-bandas de valência interagem com o campo eletromagnético guiado, resultando em

emissão espontânea. Esta emissão, ao ser refletida nos espelhos clivados, levam à emissão/absorção estimulada.



Fig. 4.1 Microfotografia SEM da estrutura de camadas dos laseres crescidos no LPD.

Por faixa larga entendemos uma largura de contato para injeção de portadores em geral maior que 40  $\mu$ m que torna desprezível qualquer degradação do funcionamento causada por processamento. Dos fatores de degradação em dispositivos menores, os mais importantes envolvem a perda de portadores por difusão em centros de recombinação não radiativos e a perda de fótons por espalhamento nas extremidades da faixa de contato elétrico. A figura 4.2 mostra um desenho esquemático do laser de faixa larga fabricado em nosso laboratório cuja a fabricação envolve os seguintes passos:

- a) Ataque químico para remoção da camada de contato p++ GaAs formando faixas de 50 μm alinhadas na direção [01-1] do cristal;
- b) Deposição de material dielétrico sobre toda a amostra com subsequente remoção sobre as faixas. Em geral, nitreto ou dióxido de silício.
- c) Metalização em faixas de 200 µm com Ti/Pt/Au para o contato ôhmico do lado p;
- d) Redução da espessura da amostra de 400 μm para 100 μm para permitir a clivagem.
- e) metalização Au/Ge Ni/ Au no lado n.
- f) Tratamento térmico para o estabelecimento de contato ôhmico e clivagem do cristal em cavidades de diversos comprimentos.



Fig. 4.2 Desenho esquemático do laser de faixa larga.

A avaliação principal destas estruturas é feita com as medidas de potência óptica de emissão versus corrente elétrica de injeção e espectro. Essencialmente, busca-se a corrente limiar quando inicia a emissão laser. Com laseres de diversos comprimentos de cavidade, é possível obter os dados principais para nossa avaliação: eficiência quântica externa e densidade de corrente limiar *vs* comprimento da cavidade. A *eficiência quântica externa* é facilmente obtida pela derivada da potência óptica de emissão com respeito à corrente  $\eta_d = 2 \frac{dL}{dI} \frac{e\lambda}{hc}$ , onde *e* é a carga do elétron,  $\lambda$  é o comprimento de onda de emissão, *h* a constante de *Planck* e *c* a velocidade da luz no vácuo.

A figura 4.3 mostra nosso resultado para a  $1/\eta_d$  Vs. L.



Fig. 4.3 Dependência do inverso da eficiência quântica externa com o inverso do comprimento da cavidade

Destes resultados, a partir da eq. 4.1, obtemos facilmente por regressão linear:

$$\frac{1}{\eta_i} = 1,12 \qquad \Rightarrow \qquad \eta_i = 89,3\% \quad \dots \quad (4.2)$$

e

$$\alpha_i^t = \frac{a}{b} \frac{Ln(\frac{1}{r})}{\Gamma_{QW}^t} = \frac{3x10^{-3} Ln(1/0,3)}{1,12 \ x \ 0,03} = 0,1075 \ \mu m^{-1} = 1075 \ cm^{-1}$$

Portanto, o valor das perdas internas no guia de onda ( $\alpha_i$ ) será:

$$\alpha_i = \Gamma^t \alpha_i^t = 0.03 \times 1075 = 32.2 \, cm^{-1} \dots (4.3)$$

O passo seguinte será determinar a densidade de corrente em transparência ( $J_{tr}$ ), e o coeficiente de ganho ( $G_o$ ). Como o laser utilizado é de faixa larga, uma boa aproximação para o cálculo da densidade de corrente em transparência é a igualdade entre o ganho (no limiar) e as perdas óticas [3]:

$$\Gamma^{t} g_{th} = \alpha_{i} + \frac{1}{L} Ln \left(\frac{1}{r}\right) \quad \dots \quad (4.4)$$

Análises teóricas e as observações experimentais, sugerem uma proporcionalidade logarítmica entre o coeficiente de ganho de laser de poço quântico com a densidade de portadores. Conforme será visto mais adiante, desprezando-se recombinação não radiativa e em operação abaixo do limiar, esta aproximação pode ser estendida para o comportamento do ganho com a densidade de corrente de injeção. A referida constante de proporcionalidade  $G_o$  depende do ganho diferencial na transparência ( $\beta$ ) [4], [5].

$$g = G_o \ln \left( \frac{J^t}{J_{tr}} \right) = j_{tr} \beta \ln \left( \frac{J^t}{J_{tr}} \right) \quad onde \quad \frac{dg}{dJ^t} \Big|_{J^t = J_{tr}} = \frac{G_o}{J_{tr}} = \beta \quad \dots (4.5),$$

Portanto, para o ganho no limiar teremos :

$$g_{th} = G_o Ln \left( \begin{array}{c} J_{th}^t \\ J_{tr} \end{array} \right) \dots (4.6)$$

onde  $J_{th}^{t}$  é a densidade de corrente limiar e  $J_{tr}$  é chamada de densidade de corrente de transparência. Fisicamente,  $J_{tr}$  nos representa a densidade de corrente necessária de injeção para que o ganho e a emissão estimulada se igualem [6]. Logo, substituindo 4.6 em 4.4 temos:

$$\Gamma^{t} G_{o} Ln \left( \frac{J_{th}^{t}}{J_{tr}} \right) = \alpha_{i} + \frac{1}{L} Ln \left( \frac{1}{r} \right) \dots (4.7)$$

Se a largura da região ativa for pequena  $\leq 1000$  Å, o fator de confinamento óptico total é aproximadamente proporcional ao número total dos poços. A partir desta hipótese e assumindo que os poços quânticos não estão interagindo, se faz a seguinte conjectura: se um poço produz um ganho  $\Gamma_{QW} g$  em uma densidade de corrente  $J^t$ , então os M poços produzirão um ganho  $M\Gamma_{QW} g$  numa densidade de corrente  $MJ^t$  [7], [8]. Logo, teremos:

$$J_{th}^{t} = \frac{\eta_i J_{th}^{QW}}{M}, \qquad \Gamma = M \, \Gamma_{QW} \, \dots \dots \, (4.8)$$

Substituindo 4.8 em 4.7, teremos uma expressão para o modelo de perdas óticas, que nos permite calcular a densidade de corrente no limiar para um laser com M poços quânticos.

$$J_{th}^{QW} = \frac{M J_{tr}}{\eta_i} Exp\left[\frac{1}{G_o M \Gamma_{QW}}\left(\alpha_i + \frac{1}{L}Ln\left(\frac{1}{r}\right)\right)\right] \dots (4.9)$$

Avaliando  $J_{th}^{QW}$  para um poço quântico (M=1), a eq. 4.9 pode ser escrita como:

$$J_{ih}^{QW} = \frac{J_{tr}}{\eta_i} Exp\left[\frac{\alpha_i}{G_o \Gamma_{QW}}\right] \cdot Exp\left[\frac{1}{G_o \Gamma_{QW} L} Ln\left(\frac{1}{r}\right)\right] \dots (4.10)$$

Como os comprimentos das cavidades dos laseres de faixa larga usados são razoavelmente grandes, nós fazemos uma expansão da segunda exponencial da eq. 4.10 e consideramos como uma primeira aproximação os dois primeiros termos da série, ficando a seguinte relação.

$$J_{th}^{QW} = \frac{J_{tr}}{\eta_i} Exp\left[\frac{\alpha_i}{G_o \Gamma_{QW}}\right] \cdot \left[1 + \frac{1}{G_o \Gamma_{QW}} Ln\left(\frac{1}{r}\right) \cdot \frac{1}{L}\right] \dots (4.11)$$

Comparando os coeficientes angular (*a*) e linear (*b*) da eq. 4.11 com os resultados experimentais do laser de faixa larga  $J_{th}$  Vs. 1/L, nós podemos calcular  $G_o$  e  $J_{tr}$ , a partir das seguintes relações:

$$a = \frac{b}{G_o \Gamma_{QW}} Ln\left(\frac{1}{R}\right) \qquad e \qquad b = \frac{J_{tr}}{\eta_i} Exp\left[\frac{\alpha_i}{G_o \Gamma_{QW}}\right] \dots (4.12)$$

A fig. 4.4 mostra os resultados da densidade de corrente de limiar versus o inverso do comprimento da cavidade para o laser de faixa larga. Segundo estes resultados, os coeficientes angular e linear são: a = 3,7 A/cm e b = 178,4 A/cm<sup>2</sup>, respectivamente. A partir destes coeficientes, determinamos que o valor do coeficiente de ganho é 1945,6 cm<sup>-1</sup>. O valor da densidade de corrente de transparência é de 159,3 A/cm<sup>2</sup>.



Fig. 4.4 Densidade de corrente limiar vs o inverso do comprimento da cavidade para um laser de faixa larga.

# 4.2- Modelo da corrente limiar de um laser considerando as perdas ópticas e de portadores

Começamos nossas análises considerando a equação básica da densidade de portadores apresentadas por *Agrawal et al* [9].

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{q \, w \, d \, L} + D_e(\nabla^2 n) - R(n) \qquad ..... (4.13)$$

Nesta equação, *n* é a densidade de portadores(e<sub>s</sub>), *t* é o tempo, *I* é a corrente de injeção, *d* é a largura do *stripe*, *L* é o comprimento da cavidade, *q* é a carga do elétron, *w* é *a* espessura do poço,  $D_e$  é o coeficiente de difusão(e<sub>s</sub>), e R(n) é a perda dos portadores. Fisicamente, o primeiro termo da direita da eq. 4.13 representa a taxa de geração por injeção de portadores, o segundo termo representa a difusão dos portadores ( $D_e\nabla^2 n$ ), cujo papel em laser de semicondutores é muito significativo. Na prática, este termo complica muito a análise da equação de taxa, porém muitas vezes, dependendo das características do dispositivo, seus efeitos podem ser desprezíveis, tal é o caso dos laseres semicondutores fortemente guiados por índice, onde a espessura da região ativa é freqüentemente pequena comparada com o comprimento de difusão dos portadores (n~constante). Portanto, este termo pode ser desprezível, como é o nosso caso, onde a região ativa é ~ 10<sup>-3</sup> vezes menor que o comprimento de difusão dos e<sub>s</sub>. O último termo R(n) representa a taxa de perda de portadores por recombinações radiativas e não radiativas. Logo a eq. 4.13 fica:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{q w d L} - R(n) \qquad \dots \qquad (4.14)$$

Considerando o caso estacionário, a corrente no dispositivo será:

$$I = q w d L R(n) \qquad (4.15)$$

Assumindo que o nível de dopagem na região ativa é muito baixo, a taxa R(n) será escrita como :

$$R(n) = A_{nr} n + B n^{2} + C n^{3} + R_{st} p_{fot} \quad \dots \dots \quad (4.16),$$

onde o termo  $A_{nr}n$  representa a taxa de recombinação não radiativa,  $Bn^2$  representa a taxa de recombinação radiativa espontânea,  $Cn^3$  representa a taxa de recombinação não radiativa de *Auger*, e o último termo  $R_{st} p_{fot}$  representa a taxa de recombinação radiativa estimulada, sendo  $p_{fot}$  a densidade fotônica. Como nosso objetivo é avaliar o laser em seu limiar, o termo  $R_{st} p_{fot}$  será desprezado, ficando a corrente  $(I_{th})$  e a densidade de corrente  $(J_{th})$  no limiar:

$$I_{th} = q \, w d \, L \left( A_{nr} \, n_{th} + B \, n_{th}^2 + C \, n_{th}^3 \right) \quad \dots \qquad (4.17)$$

$$J_{th} = qL \left( A_{nr} \ n_{th} + B \ n_{th}^2 + C \ n_{th}^3 \right) \quad \dots \quad (4.18)$$

Consideramos agora o comportamento logarítmico do ganho (g) com a concentração de portadores.

$$g = g_o Ln \binom{n}{n_{tr}} = n_{th} \varphi Ln \binom{n}{n_{tr}} \quad onde \qquad \frac{dg}{dn} = n_{tr} = \frac{g_o}{n_{tr}} = \varphi \quad \dots \quad (4.19)$$

ntr é a concentração de portadores na transparência. Portanto o ganho no limiar será [5]:

$$g_{th} = g_o Ln\left(\frac{n_{th}}{n_{tr}}\right)$$
 ..... (4.20)

Observamos que se  $A_{nr}$  e *C* forem desprezíveis, este comportamento se estende para a densidade de corrente pois  $J = \varphi_0 n^2$ . Substituindo a expressão 4.20 em 4.4 teremos uma expressão que nos permite calcular a densidade de portadores no limiar.

$$n_{th} = \frac{M}{\eta_i} n_{tr} Exp \left[ \frac{\alpha_i + \frac{1}{L} Ln\left(\frac{1}{r}\right)}{M g_o \Gamma_{Q.W}} \right] \quad \dots \quad (4.21)$$

Segundo *Jones et al.*[5], como o ganho mostra uma variação logarítmica para a densidade de corrente e a densidade de portadores, dentro de uma faixa de valores, pode-se assumir uma

relação de potência entre a densidade de corrente J e a densidade de portadores n como  $J^{t} = A n^{y}$ . Logo, no limiar,

$$g_{th} = G_o y Ln\left(\frac{n_{th}}{n_{tr}}\right) \implies y = \frac{g_{th}}{G_o Ln\left(\frac{n_{th}}{n_{tr}}\right)} \dots (4.22)$$

Finalmente, comparando as eqs. 4.20 e 4.22, encontramos uma relação entre as constantes  $g_o$  e  $G_o$ .

$$y = \frac{g_o}{G_o}$$
 ..... (4.23)

## 4.3- Cálculo do ganho óptico e da densidade de portadores de transparência (n<sub>tr</sub>).

Para calcular o valor de y, primeiramente determinamos os valores de  $n_{tr}$  a partir do resultado de ganho óptico, obtido pela teoria da matriz densidade de um laser semicondutor, conforme a expressão:

$$g(E) = \frac{Z_o m_r}{\mu \pi \hbar^2 L_z} \sum_{n,n'} \int_{E_{cn} + E_{yn'} + E_g}^{\infty} \langle R_{ch}^2 \rangle \frac{(f_c - f_v) \Delta E \, dE_{ch}}{(E_{ch} - \hbar w)^2 + \Delta E^2} \dots (4.24)$$

No cálculo do ganho óptico desenvolvido pelo prof. Newton C. Frateschi [10], assumiuse todas as contribuições das transições entre as sub-bandas de e<sub>s</sub> e sub-bandas de buracos. O tempo de relaxação considerado neste cálculo foi o reportado por *Asada et al.* como aproximadamente 0,1s [11],  $Z_o = (\mu_o/\epsilon_o)^{1/2}$  é a impedância do espaço livre,  $\mu$  é o índice de refração efetivo,  $E_g$  é o gap de energia do  $In_{0,23}Ga_{0,77}As$ ,  $\tau = /\Delta E$  é o tempo de espalhamento intrabanda,  $E_{ch} = E_c - E_h$  é a energia de transição, sendo  $E_c$  e  $E_h$  os referidos níveis de energia dos elétrons e buracos no poço quântico,  $f_c$  e  $f_v$  são as funções de *Fermi* para os estados das bandas de condução e de valência, respectivamente,  $L_z$  é a largura do poço,  $R_{ch}$  são os elementos da matriz inter-banda. Os níveis de energia e os fatores de *Fermi* foram calculados para as

# Fabricação de laser de cavidades Fabry-Perot obtidas por plasma seco para a avaliação da qualidade dos espelhos Capítulo 4

condições dos laseres crescidos no LPD. Em nossos cálculos assumimos que a recombinação é bimolecular e de igual concentração de portadores (n = p).

A fig. 4.5 mostra a curva de ganho como função do comprimento de onda de emissão para um poço quântico de  $In_{0,23}Ga_{0,77}As/GaAs$  de espessura de 80Å, em temperatura ambiente (T=300 K).



Fig. 4.5 Dependência do ganho com o comprimento de onda para um laser semicondutor com um poço quântico de  $In_{0,23}Ga_{0,77}As/GaAs$  de 80Å de espessura.

Segundo nossos resultados, observou-se que para uma injeção de portadores de n  $\leq 1 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> curva (*C*), o valor do ganho é negativo para todo comprimento de onda de emissão. Entretanto, com o aumento de *n*, observa-se que aumentam os valores do ganho em  $\lambda \sim 980$ nm para a recombinação 1C1HH (primeiro nível da banda de condução com o primeiro nível da banda de buracos pesados). Com o aumento da injeção de portadores, o ganho do laser tende a uma saturação em n=1, aumentando o ganho no nível n=2, em  $\lambda \sim 890$ nm, para a recombinação 2C2HH. A curva (*B*) nos mostra que, para uma densidade de  $7 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, o ganho para as duas transições se igualam. Deve-se observar que em laseres convencionais a operação é sempre abaixo deste valor e, portanto, a emissão corresponde à transição dos primeiros níveis. No entanto, se as perdas do laser forem muito grandes, como é o caso de laseres de cavidade muito curta e/ou espelhos ruins, necessita-se mais ganho que só é disponível na transição entre os níveis n = 2. Neste caso, temos a emissão em  $\lambda \sim 890$  nm.

O cálculo de n<sub>tr</sub> foi obtido a partir do gráfico do ganho máximo  $(g_{max})^*$  como função da densidade de portadores de injeção mostrado na fig. 4.6. Obtemos  $n_{tr} = 1,46 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para um *QW* de In<sub>0,23</sub>Ga<sub>0,77</sub>As/GaAs de espessura de 80Å, em T=300 K.

Conhecido o valor de  $n_{tr}$ , o seguinte passo será utilizar os dados de  $g_{max}$  e de n da fig. 4.6, e substituir na eq. 4.22, para encontrar um valor médio de y :

$$\overline{y} = 1,6$$
 com um erro de ~ 3% ..... (4.25)

Substituindo 4.25 em 4.23, temos:

$$g_o = 1.6 \, x \, G_o \implies g_o = 3113 \, cm^{-1} \, \dots \, (4.26)$$



Fig. 4.6 Dependência do ganho com a concentração de portadores para um laser semicondutor com um poço quântico de In<sub>0,23</sub>Ga<sub>0,77</sub>As/GaAs de 80Å de espessura, em temperatura ambiente.

# 4.4- Resultados do modelo por perdas ópticas e portadores, para um laser com um poço quântico crescido no LPD

Com os valores já calculados de  $n_i$ ,  $n_{tr}$ ,  $\alpha_i$ ,  $g_o$ , substituindo na eq. 4.18, a fig. 4.7 nos mostra a simulação da densidade de corrente limiar de um laser In<sub>0,23</sub>Ga<sub>0,77</sub>As/GaAs como função do comprimento da cavidade, juntamente com nossos resultados experimentais para os laseres de faixa larga. Podemos observar que nossos resultados experimentais da densidade de corrente para os espelhos obtidos por simples clivagem (curva contínua), tem uma boa concordância com o modelo que considera as perdas ópticas e de portadores. Entretanto, a curva pontilhada que representa uma simulação utilizando o simples modelo de perdas óticas, se afasta um pouco de nossos resultados experimentais do laser de faixa larga.



Fig. 4.7 Dependência da densidade de corrente com o comprimento da cavidade para os dois modelos que consideram: perdas óticas , e perdas óticas + portadores. Em ambas as simulações considerou-se refletividade r=30%. Os marcadores triangulares mostram nossos resultados experimentais para o laser de faixa larga.

Nesta simulação foram utilizados os coeficientes de perda de portadores reportados em estruturas semicondutoras similares às nossas, com poços quânticos de  $In_{0,23}Ga_{0,77}As/GaAs$ :  $A_n = 3 \times 10^8 1/s$ ,  $B = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/s$  [12], e o coeficiente  $C = 2 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/s$  [13].

De forma geral, nosso método semi-empírico mostra bom acordo para a descrição de nossa estrutura laser. Agora, utilizando os parâmetros obtidos aqui, podemos simular dispositivos reais e otimizá-los. Por exemplo, desenvolvemos um estudo de otimização para laseres com múltiplos poços quânticos que são necessários considerando as altas perdas ópticas em laseres de microcavidade. Apresentamos na fig. 4.8 a simulação da corrente limiar de laseres de múltiplos poços quânticos com espelhos clivados em função do comprimento da cavidade. Como a eq. 4.17 considera apenas um único poço quântico, no caso de M poços quânticos que não estejam interagindo, teremos que a corrente total no dispositivo será: I <sup>t</sup> = M I<sub>th</sub>. Logo, teremos:



 $I^{t} = M q w d L (A_{nr} n_{th} + B n_{th}^{2} + C n_{th}^{3}) \dots (4.27)$ 

Fig. 4.8 Dependência da corrente limiar com o comprimento da cavidade para um laser de múltiplos poços quânticos, considerando o modelo de perdas óticas + portadores, para uma refletividade r=30%.

Segundo esta simulação, observamos que podemos reduzir o mínimo de corrente limiar em comprimentos de cavidades pequenas, aumentando o número de poços. Para um número de poços superior a 5, o limiar começa a aumentar novamente devido ao aumento das perdas por recombinação não-radiativa nas interfaces do poço quântico. Destes resultados, comprovamos a importância em considerar a perda de portadores em estruturas com múltiplos poços.

De posse desta ferramenta analítica, a seguir, descrevemos a avaliação da qualidade óptica dos espelhos obtidos por corrosão de plasma.

# 4.5- Resultados experimentais dos espelhos e guias de onda de laseres obtidos por plasma ECR usando BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>

Nesta parte da tese, utilizando os parâmetros otimizados do plasma seco de  $BCl_3/N_2$  no sistema ECR, fabricamos laseres de cavidades *Fabry-Perot* para avaliar a qualidade de seus espelhos. O procedimento consiste, com os valores medidos da corrente limiar do laser, em utilizarmos o modelo de perdas óticas + portadores para o cálculo da refletividade nos espelhos. Dentro das considerações do cálculo, utilizaremos os parâmetros de ganho obtidos com o experimento do laser de faixa larga

A fig. 4.9(a) nos mostra a seqüência das diversas etapas do processamento dos laseres com espelhos fabricados por plasma seco no sistema ECR. A primeira etapa envolve a deposição de Au/Pt/Au para o contato ôhmico na camada  $p^{++}$  GaAs. Subseqüentemente, nitreto de silício é depositado e litografia seguida de corrosão define a máscara de nitreto, 1 µm mais larga que o metal. A seguir o ataque por ECR é realizado para atingir os últimos 0,2 µm do n-InGaP. Por fim, o substrato é metalizado com Au/Ge/Ni/Au e a mostra é tratada termicamente (420 °C por 20 seg. em N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) para estabelecer contato ôhmico no lado n. A fig. 4.9(b) apresenta as condições da fonte de plasma otimizadas e citadas no Cap.1, enquanto que a fig. 4.9(c) mostra uma microfotografia SEM de um destes dispositivos. Nesta última figura observa-se que uma parte do campo corroído apresenta uma seqüência de defeitos que são atribuídos à não uniformidade da composição e estrutura do crescimento no *cladding* da camada InGaP-n.



Fig. 4.9 Características de obtenção dos dispositivos por ECR: (a) etapas do processamento, (b) parâmetros de corrosão, (c) Microfotografia SEM da estrutura laser fabricada por plasma seco.

A fig. 4.10 nos mostra o gráfico da potência óptica de saída ( $P_{out}$ ), como função da corrente de injeção para os laseres de espelhos obtidos por ECR. Estas medidas foram feitas em regime pulsado com pulsos de 450ns de duração a cada 100µs (10Khz), condições que foram as mesmas para os laseres de faixa larga. Os resultados da curva 4.10(a) mostram que os laseres de cavidades L = 300µm operam numa corrente limiar de aproximadamente 200 mA, para larguras do laser de 20 e 40 µm, em temperatura ambiente.



Fig. 4.10 Potência ótica de saída versus corrente de injeção para laseres com espelhos corroídos. (a) comprimento da cavidade  $L=300\mu m$  e largura  $w=40\mu m$ ; (b) comprimento da cavidade  $L=300\mu m$  e largura  $w=20\mu m$ ; (c) comprimento da cavidade  $L=200\mu m$  e largura  $w=40\mu m$ .

Também podemos observar na curva 4.10(b), que ela apresenta uma reduzida eficiência quântica externa em relação à curva 4.10(a), o que pode ser deduzido pela menor inclinação da curva  $P_{out}$  vs. I. É difícil afirmar se este efeito poderia ser causado por: perdas ópticas, pela fuga de portadores nas paredes da estrutura, ou pela forte influência da curvatura do dispositivo mostrada na fig. 4.9 (c). Entretanto, a curva 4.10(c) mostra que os laseres com comprimento da cavidade de 200µm e largura de 40µm operam em limiares de corrente de 325 mA. Um fato que observou-se nestas cavidades é que os laseres com comprimentos de cavidade menores que 200µm não operam em temperatura ambiente.

A partir dos resultados de corrente limiar, apresentamos uma simulação na fig. 4.11, que mostra corrente limiar versus o comprimento da cavidade, para laseres de espelhos obtidos por simples clivagem ( $\Delta$ ) e pelo plasma seco (), usando o sistema ECR. Nesta figura, para tracejar a linha dos laseres de espelhos obtidos por ECR, utilizamos como uma boa aproximação os parâmetros de  $\alpha_i$  e G<sub>o</sub> dos laseres de faixa larga variando a refletividade do espelho.



Fig. 4.11 Dependência da corrente limiar com o comprimento da cavidade, para os laseres de espelhos obtidos por: plasma seco ECR e por clivagem , em temperatura ambiente.

Obtemos uma refletividade nos espelhos de 3% em temperatura ambiente. Esta refletividade efetiva leva em conta as propriedades da interface, o espalhamento de luz e também problemas de processamento que levaram a uma curvatura indesejada no espelho. De qualquer forma, é uma avaliação correta da realimentação óptica obtida com estes espelhos.

O espectro de emissão destes laseres foi obtido por utilização de um espectrômetro de aberturas de fendas de 5µm de entrada e 100 µm de saída. Nossa montagem contava com um sistema de fibra ótica multimodo para transportar a luz do laser até o espectrômetro. A fig. 4.12 nos mostra o espectro de emissão de um laser de comprimento da cavidade L=300µm e largura w=40µm. Nela observou-se que a separação dos modos é de 3 - 3,5 Å, com típico comportamento multimodo. Elevando-se a corrente acima do limiar obtemos a operação em um só modo em  $\lambda$ ~960nm com uma largura de ~ 2Å. Este comprimento de onda de emissão confirma que nossos parâmetros para o ganho, considerando a transição entre os modos fundamentais do poço quântico, é válido.



Fig. 4.12 Espectro de emissão do laser de espelhos obtidos por ECR, com comprimento da cavidade  $L=300\mu m$  e largura  $w=40\mu m$ , em temperatura ambiente.

Após estas medidas, nossas atividades no sentido de refinar este processamento para otimizar a refletividade dos espelhos foram interrompidas, dado que o sistema ECR ficou inoperante por 24 meses. Entretanto, após muitos esforços inúteis para consertá-lo, partimos para nosso outro sistema de plasma (*RIE*), que como observamos em nosso primeiro capítulo, seria uma boa alternativa para tentar conseguir nossas estruturas laser. A seguir, com a finalidade de saber se o sistema de plasma *RIE* poderia conseguir estruturas de boa qualidade, fabricamos laseres *Fabry-Perot* para avaliar os espelhos e guias de onda com a nova fonte de plasma, usando os parâmetros otimizados no capítulo1.

# 4.6 - Resultados experimentais dos espelhos e guias de onda de laseres obtidos por plasma RIE usando SiCl<sub>4</sub>/Ar

A fig. 4.13(a) nos mostra a seqüência das diversas etapas do processamento dos laseres com espelhos adquiridos por plasma seco, no sistema RIE. A única diferença neste processamento com respeito aos laseres obtidos por ECR, é o uso de fotorresiste como máscara para a corrosão dos espelhos. Portanto, o processamento é grandemente facilitado com a utilização desta técnica. A fig. 4.13(b) são as condições da fonte de plasma otimizadas e citadas no Cap.1, enquanto que a fig. 4.13(c) mostra uma microfotografía SEM de um destes dispositivos. Nesta última figura observa-se campo corroído com morfologia razoável, apresentando paredes verticais e com corrugações de  $0,2 \mu m$ .



Fig. 4.13 Características de obtenção dos dispositivos por RIE: (a) etapas do processamento, (b) parâmetros de corrosão, (c) Microfotografia SEM da estrutura laser fabricada por plasma seco.

# Fabricação de laser de cavidades Fabry-Perot obtidas por plasma seco para a avaliação da qualidade dos espelhos Capítulo 4

O método para avaliar os espelhos dos laseres F-P é o mesmo que o utilizado anteriormente para ECR. Na fig.4.14 mostramos a simulação da corrente limiar versus o comprimento da cavidade para laseres de espelhos obtidos por simples clivagem ( $\Delta$ ) e pelo plasma seco () usando o sistema RIE. As medidas foram feitas em modo contínuo. Nesta figura, para tracejar a linha dos laseres de espelhos obtidos por ECR, utilizamos como uma boa aproximação os parâmetros de  $\alpha_i$  e G<sub>o</sub> dos laser de faixa larga. Segundo estes resultados, o melhor ajuste encontrado para os espelhos obtidos por RIE, correspondem a uma refletividade de 13,4% em temperatura de 10°C. Os efeitos de temperatura no ganho foram desprezados, já que a redução para 10°C nestes dispositivos serviu para compensar o aquecimento *Joule* nos contatos ôhmicos dada a operação em modo contínuo destes laseres. Desta forma, acreditamos que estes dispositivos trabalham com a região ativa em temperaturas similares aos do laser de faixa larga e o modelo pode ser utilizado.



Fig. 4.14 Dependência da corrente limiar com o comprimento da cavidade para os laseres de espelhos obtidos por: plasma seco RIE ( ) e por clivagem ( ), em temperatura ambiente.

O espectro de emissão destes laseres, foi obtido pela utilização de um analisador espectral *HP 71450B/1B/2B Optical Spectrum Analyzers*, e a temperatura controlada por nosso equipamento LDC-3700 *Series Laser Diode Controllers*. Utilizou-se o esquema de fibras ópticas conforme descrito acima. A fig. 4.15 nos mostra o espectro de emissão de um laser de comprimento da cavidade L=300µm e largura w=40µm. Acima do limiar, o pico de emissão está num comprimento de onda  $\lambda$ ~989nm com uma largura de ~ 2,5Å e portanto também justifica os parâmetros de ganho utilizados.



Fig. 4.15 Espectro de emissão do laser de espelhos obtidos por RIE, com comprimento da cavidade  $L=300\mu m$  e largura  $w=40\mu m$ , em temperatura de  $10^{\circ}$ C.

## Conclusões

Desenvolvemos um modelo teórico semi-empírico para examinar a refletividade de espelhos obtidos por corrosão seca. Os valores empíricos são obtidos com a fabricação de laseres de faixa larga.

Os espelhos obtidos por ECR, usando a mistura  $BCl_3/N_2$ , são morfologicamente excelentes, apresentando perfis altamente anisotrópicos e superfícies morfologicamente suaves. No entanto, obtivemos valores baixos de refletividade, fato que atribuímos prioritariamente à geometria do espelho(curvo) e não à própria qualidade do espelho.

Utilizando a fonte RIE com a mistura de SiCl<sub>4</sub>/Ar, conseguiu-se obter espelhos de uma excelente morfologia, paredes verticais e suaves, com valores bons de refletividade de 13,4%. Considerando que o melhor espelho obtido por clivagem é de 30%, concluímos que os resultados foram satisfatórios e que, com o infortúnio da impossibilidade de utilização de nosso sistema ECR, a otimização desta técnica e um estudo comparativo ficaram faltando neste capítulo, mas não são essenciais para nosso estudo neste trabalho de tese.

# Referências

- N. C. Frateschi, M. Y. Jow, P. D. Dapkus, and A. F. J. Levi, Appl. Phys. Lett. 65(14), 1748 (1994).
- [2] K. K. Ko, K. Kamath, O. Zia, E. Berg, S. W. Pang, and P. Bhattacharya, J. Vac. Sci. Technol. B 13(6), 2709 (1995).
- [3] B. Saint-cricq, S. Bonnefont, R. Azoulay, and L. Dugrand, Electron Lett. 27(10), 865 (1991).
- [4] J. Z. Wilcox, G. L. Peterson, S. Ou, J. J. Yang, and M. Jansen, J. Appl. Phys. 64 (11), 6564 (1988).
- [5] G. Jones, A. D. Smith, E. P. O'Reilly, Mark Silver, A. T. R. Briggs, M. J. Fice, A. R. Adams, P. David Greene, K. Scarrott, and A. Vranic, IEEE. J. Quantum Electron 34(5), 822(1998).
- [6] C. Weisbuch, and B. Vinter, Quantum Semiconductor structures, Academic press, Inc. (New York, 1991).
- [7] Paul W. A. Mc Ilroy, Atsishi Kurobe, and Yutaka Uematsu, IEEE J. Quantum Electron. 21(12), 1958 (1985).
- [8] J. S. Osinski, Menber, IEEE, P. Grodzinski, Y. Zou, and P. D. Dapkus, Fellow, IEEE J. Quantum Electron. **29**(6), 1576 (1993).
- [9] G. P. Agrawal and N. K. Dutta, Semiconductor Laser, publicações Van Nostrand Reinhold (New York, 1993), pp. 37.
- [10] N. C. Frateschi, "Optoelectronic Devices based on strained InGaAs/GaAs quantum well lasers grown on structured substrates.", tese de Doutorado, University of Southern California, 1993.
- [11] M. Asada, A. Kameyama, and Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron. 20(7), 745 (1984).
- [12] M. S. Torre, I. Esquivias, B. Romero, K. Czotscher, S. Weisser, J. D. Ralston, E. Larkins, W. Benz, and J. Rosenzweig, J. Appl. Phys. 81(9), 6268 (1997).
- [13] J. Lee, C. Shieh, and M. O. Vassell, J. Appl. Phys. 69(4), 1882 (1991).

## **Capítulo 5**

# Estudo dos Laseres de cavidades não convencionais obtidos por plasma seco no sistema RIE

#### **RESUMO**

Nesta última parte de nosso trabalho, apresentamos o desenvolvimento dos laseres de microcavidades ópticas não convencionais. Baseadas em estruturas semicondutoras com poços quânticos de InGaAs/GaAs/InGaP conforme descrito nos capítulos anteriores, estas microcavidades são laseres de geometria cilíndrica, com seções transversais circulares, elípticas, e na forma de estádios, numa variedade de tamanhos. Estes laseres são obtidos por plasma de *Reactive Ion Etching* (RIE), utilizando a mistura de SiCl<sub>4</sub>/Ar. Nosso objetivo, basicamente, resume-se em estudar as características da emissão destes laseres, primordialmente a distribuição angular de emissão (*Far-field*) e o comportamento espectral.

Nossos resultados de *Far-field*, concordando com resultados da literatura, mostram um aumento considerável na direcionabilidade da potência óptica de emissão em bilhares integráveis, como a elipse, e dentro dos não integráveis, o estádio *Bunimovich*. Observa-se, de forma inédita, que no comportamento espectral para os dispositivos com deformação para estádio, aumenta a seletividade de modos ressonantes na cavidade devido a interação de órbitas periódicas (*scars* do sistema clássico). Isto é fortemente salientado pela injeção de portadores enfatizada ao longo de um *scar* (losango) com a utilização de implantação iônica de He<sup>+</sup>. Comportamento espectral mono-modo é obtido em todos os dispositivos com esta perturbação de injeção. Através de uma análise simples do tempo de vida dos fótons na cavidade comparado ao tempo de percurso, explicamos este comportamento espectral em termos de batimentos entre órbitas *scars*. Mostramos, portanto, de forma inédita, uma correlação entre deformação da cavidade, *Far-field* e pureza espectral. Este resultado é de grande importância, tanto em ciência fundamental, dada a evidência da presença de modos *scar* na interação fóton-matéria, como

tecnológica, dado o grande interesse em obter fontes microscópicas, monoliticamente integráveis, de luz com coerência e direcionalidade controláveis.

## INTRODUÇÃO

Conforme descrito no capítulo anterior, em escala de alguns micros, às limitações na clivagem e a refletividade dos laseres convencionais Fabry-Perot, não permitem que sejam utilizados na integração optoeletrônica; porque mesmo que se obtenha espelhos perfeitamente planos por corrosão química seca, somente conseguiriam, no melhor dos casos, atingir uma refletividade de 30%. Mas como as perdas variam com 1/L (L comprimento da cavidade), o tempo de vida dos fótons nestas cavidades se reduzem drasticamente com a redução do comprimento da cavidade, a menos que altas refletividades sejam obtidas de alguma forma nestes espelhos (Por exemplo, laseres de emissão por superfície, com cavidades de 0.2 µm requerem refletividades maiores que 99,99%). Altas refletividades poderiam ser obtidas por deposição de filmes, mas isto é impossível num circuito de alguns micros. Uma proposta para superar este problema envolve o desenvolvimento de laseres de microdisco e microcilindros [1], [2]. Estes laseres aproveitam a reflexão quasi<sup>\*</sup>-total interna da luz para alcançar uma alta refletividade nos espelhos simplesmente pela estrutura circular da cavidade. Os modos eletromagnéticos neste tipo de cavidade são os chamados Whispering-gallery (WGM) [3], [4], [5] e se propagam muito próximos à borda interna do ressonador circular, refletindo-se com um ângulo de incidência sempre maior que o ângulo crítico da reflexão total. Neste tipo de ressonadores, a luz é extraída através de tunelamento óptico que resulta da curvatura dos espelhos [1].

Os laseres de microcavidades circulares (disco) apesar de oferecerem vantagens, como baixos limiares de corrente, oferecem uma série de limitações como baixíssima potência óptica de emissão (baixa eficiência quântica externa) e não direcionabilidade da luz emitida. Uma primeira solução proposta para resolver este problema foi feita por Levi *et al* [6] adicionando assimetria aos discos. Mais recentemente, *Nockel et al* [7] propuseram o uso de cavidades ópticas com fronteiras baseadas em bilhares caóticos, particularmente um aumento na direcionalidade de luz é obtida em dispositivos com baixa excentricidade e dimensões muito maiores que o comprimento de onda da luz (limite semiclássico). Uma bifurcação na emissão

laser ao longo do eixo maior é demonstrada e relacionada com a órbita clássica "gravataborboleta". Esta órbita clássica e muitas outras foram preditas por *Heller et al* [8] e *Bogomolny et al* [9] para auto-funções de elétrons livres em fronteiras de estádio, no limite semiclássico. Este limite é análogo ao limite da óptica de raios destes dispositivos quando o comprimento de onda na matéria é muito menor que as dimensões da cavidade. Recentemente, *Backes et al* [10], também mostrou um aumento na direcionabilidade de emissão para cavidades elípticas e para discos com estruturas de espalhamento da luz. Em todos estes trabalhos, muito pouca ou nenhuma atenção é colocada no comportamento espectral da emissão destas estruturas.

Neste trabalho, investigamos o papel dos *scars* na performance de laseres com a proposta de controlar a direcionalidade com a escolha de órbitas. Mais ainda, nós mostramos como este controle das órbitas nos leva a um comportamento espectral mono-modo sendo este fenômeno resultado da interação de órbitas através do meio amplificador e alargamento de linha do sistema não dissipativo.

Primeiramente, laseres circulares, elípticos e de estádio, uniformemente bombeados são apresentados. As características espectrais e de potência de emissão são investigadas em função da corrente de injeção. Um aumento em direcionalidade é observado para laseres cilíndricos de seção transversal de elipses e estádio. Finalmente, a injeção de portadores ao longo de *scars* (losango) é forçada por implantação iônica. Maior direcionalidade e grande aumento na supressão de modos são observados.

## 5.1 Dinâmica de bilhares: uma breve discussão

Com a intenção de nos situarmos no problema, é interessante fazermos esta pequena descrição da dinâmica de bilhares e caos quântico antes de prosseguirmos para nosso trabalho com laseres. Não é nossa intenção aqui apresentar uma discussão profunda da teoria de caos, mas sim, prover o leitor de elementos básicos, com respectivas referências, necessários para uma melhor compreensão do nosso trabalho.

<sup>\*</sup> Usamos o termo quase para enfatizar a não existência de reflexão total interna em interfaces curvas

#### Dinâmica de Bilhares

O termo bilhar é usado no contexto de sistemas dinâmicos com dois graus de liberdade. Estes sistemas físicos são muito simples e podem se caracterizar por duas únicas condições de contorno:

1.) Possui um potencial infinito na fronteira. Assim, uma ou mais partículas contidas em seu interior sempre ficam confinadas.

2.) A interação das partículas com a borda são colisões especulares. Logo, utilizando o princípio de conservação do momentum linear, concluí-se que o ângulo de incidência que fazem com a normal no ponto de colisão, será igual ao ângulo refletido (Lei de *Fermat*).

Neste trabalho, fizemos duas considerações: Primeiro que a dinâmica dos raios dentro de uma cavidade será equivalente à dinâmica não linear de um ponto material que encontra-se refletindo nas paredes de um bilhar em duas dimensões, e segundo, que os bilhares são livres, ou seja, o potencial que atua sobre a partícula é apenas no momento da colisão com a borda. É devido a isso que o formato geométrico da borda terá uma forte influência no tipo de movimento que ocorre no interior do bilhar. De fato, é o formato geométrico da borda que determina a existência ou não de constantes de movimento adicionais. Ou seja, o formato geométrico da borda classificará o bilhar como integrável ou não integrável e, consequentemente, determinará quais são os aspectos qualitativos da dinâmica da partícula aprisionada [11], [12], [13].

Dentre os bilhares não integráveis, encontram-se os sistemas onde todas suas orbitas são instáveis, denominados caóticos. Entretanto, existe um outro sistema chamado "misto", onde em seu espaço de fase, ele apresenta regiões estáveis e instáveis. Fronteiras como o círculo, o quadrado e a elipse deixam o sistema completamente integrável, enquanto que bilhares como o estádio de *Bunimovich* (dois semicírculos unidos por segmentos de reta) ou bilhares de Sinai (um quadrado com um disco no centro) são sistemas totalmente caóticos [14].

#### Evolução do mapa de um bilhar

Para determinar a órbita de uma partícula que está colidindo espetacularmente com a fronteira de um bilhar, deve-se determinar os sucessivos valores do ângulo ( $\phi$ ) e do momento tangencial ( $|\mathbf{P}|_{tang}$ ) entre duas batidas consecutivas ( $\phi_n$ , Sen $\chi_n$ ) e ( $\phi_{n+1}$ , Sen $\chi_{n+1}$ ). Estes mapas são definidos unicamente por considerações geométricas, onde requeira-se o método de *Newton* para determinar o ângulo  $\phi$  ou (comprimento de arco) em forma iterativa [15]. A seguir, estabelecemos uma simples relação geométrica que nos permite construir o mapa de um bilhar.



Fig.5.1 Geometria de um bilhar

Seja o triângulo *ABC* da fig. 5.1, em geral dizemos:  $\phi = \theta + \frac{\pi}{2} \Rightarrow d\phi = d\theta$ , da circunferência,  $s = R(s).\theta \Rightarrow ds = R(s(\phi)).d\theta \Rightarrow ds = R(\phi).d\phi$ , *s* é um arco de circunferência,  $\theta$  um ângulo central, e  $R(\phi)$  é o raio de curvatura no ponto  $\phi$ , e fazendo a consideração que nosso sistema começa a evoluir partindo do ponto *O* ( $\phi_0$ ,  $\chi_0$ ), nosso seguinte passo será calcular o seguinte ponto da colisão *B* ( $\phi_1$ ,  $\chi_1$ ).

*Cálculo da coordenada*  $\phi_{1}$ .- A inclinação do segmento de reta OB da fig. 5.1, será dado pelo quociente dos incrementos em *x* e *y*, entre os pontos  $\phi_0$  e  $\phi_1$ . Estes incrementos poderão ser encontrados, usando as seguintes relações:

$$\frac{dx}{ds} = \cos\phi \quad \Rightarrow x = \int \cos\phi \, ds, \quad \frac{dy}{ds} = \operatorname{Sen}\phi \quad \Rightarrow y = \int \operatorname{Sen}\phi \, ds \quad \dots \quad (5.1)$$

Das equações (5.1), teremos:

$$Tan(\phi_{o} + \alpha) = Tan(\phi_{o} + \frac{\pi}{2} - \chi_{o}) = \frac{y(\phi_{1}) - y(\phi_{o})}{x(\phi_{1}) - x(\phi_{o})} = \frac{\int_{\phi_{o}}^{\phi_{1}} Sen(\phi).R(\phi).d\phi}{\int_{\phi_{o}}^{\phi_{1}} Cos(\phi).R(\phi).d\phi} \dots (5.2),$$

Logo, dado as condições inicias ( $\phi_0$ ,  $\chi_0$ ), numericamente será encontrado  $\phi_1$ . *Cálculo da coordenada (\chi\_1).-* No triângulo 0BC', temos:

$$\phi_{0} + \frac{\pi}{2} - \chi_{0} + \frac{\pi}{2} - \chi_{1} = \phi_{1} \qquad \Rightarrow \qquad \chi_{1} = \pi + \phi_{0} - \chi_{0} - \phi_{1} \quad \dots \quad (5.3)$$

Portanto as equações (5.2) e (5.3), nos forneceram a evolução do mapa de um bilhar.

### Estabilidade das orbitas periódicas

Um dos parâmetros mais importantes para definir a estabilidade dos bilhares é o raio de curvatura, que se define como o raio do círculo  $R(\phi)$ , tangente à curva  $\beta_{(\phi)}$  que está parametrizada em termos do ângulo  $\phi$ . Matematicamente, expressa-se como:

$$R_{(\phi)} = \frac{1}{K_{(\phi)}} \dots (5.4)$$

sendo  $K_{(\phi)}$  a curvatura que é definida como:

$$K_{(\phi)} = \frac{1}{\left|\frac{d^2 \beta_{(\phi)}}{d\phi^2}\right|} \dots (5.5)$$

Um caso particular para estudar a estabilidade das órbitas periódicas será quando o período é dois, isto é, há duas colisões com a borda. Para todo bilhar convexo existem pelo menos duas cordas de valores máximo e mínimo, sendo esta corda normal ao bilhar no ponto onde o ângulo de incidência da partícula ( $\chi_0$ ) seria  $\pi/2$ . Portanto, essa corda será uma trajetória periódica da partícula para este bilhar. Chamaremos essas trajetórias periódicas com o abuso de linguagem, de órbitas periódicas diametrais. Denotamos como  $\rho$  o comprimento da corda e a

estabilidade das orbitas periódicas pode ser estudada através de uma linearização da trajetória do bilhar chegando às seguintes relações:

$$\frac{\rho}{2R(\phi)} - 1 \begin{cases} > 0 & Instabilidade \\ = 0 & Estabilidade neutra \\ < 0 & Estabilidade \end{cases} \dots (5.6)$$

Como os bilhares são sistemas Hamiltonianos não diferenciáveis, a definição de sistemas completamente integráveis não pode ser diretamente aplicável. No entanto, estes sistemas têm uma propriedade muito importante: seu espaço fase pode se decompor em associação a um toro invariante (onde os movimentos são quase periódicos ou periódicos). De toda forma, se o referido sistema satisfizer o princípio da conservação do momento angular, como nos bilhares circulares, pode-se considerá-lo completamente integrável [16].

#### Classes de bilhares

Neste trabalho, centraremos nosso estudo em 3 tipos de bilhares: circulares, elípticos e estádio de *Bunimovich*, não considerando pelo momento, os bilhares ovalados.

**I.-Bilhares Circulares.-** Estes bilhares são completamente integráveis (tendo como constantes de movimento a energia e o ângulo  $\chi$ ). A geometria elementar deste bilhar, mostra que cada órbita consiste de uma sucessão de cordas formando ângulos  $\alpha$  *iguais* (=  $\pi/2 - \chi$ ) com a reta tangente à curva *C*, logo seu raio de curvatura  $R(\phi)$  será independente do ângulo  $\phi$ , Ver figura 5.2(a). Em conclusão, o movimento em bilhares circulares é restrito por uma simples lei de conservação de *momento tangencial (P) = constante*. Em bilhares circulares, dependendo do ângulo de colisão, podem acontecer dois casos:

1.- Quando o ângulo  $\alpha$  for um múltiplo irracional de  $\pi$ , gera-se orbitas que nunca se repetem, por conseguinte nunca se fecham (ver figura 5.2 (b)).

2.- Quando o ângulo  $\alpha$  for um múltiplo racional de  $\pi$ , gera-se órbitas periódicas de período N, que após N colisões com a fronteira, estas se fecham (ver fig. 5.2(c)).



Fig.5.2 Bilhar circular.

A fig. 5.2d nos mostra a seção de *Poincaré* no espaço de fase, usando as coordenadas de *Birkhoff* [17], [16]. No caso de dois batimentos ( $\alpha = \pi/2$ )  $\Rightarrow$  Cos( $\pi/2$ )=0 teremos unicamente 2 pontos (ou diremos que é de período 2).

Segundo a eq. 5.6, analisamos da estabilidade das órbitas periódicas diametrais para o bilhar circular,

$$\frac{\rho}{2R} - 1 = \frac{2R}{2R} - 1 = 0,$$

Destes resultados observamos que as orbitas periódicas diametrais do bilhar circular tem estabilidade neutra.

II.- *Bilhares Elípticos.*- Este é um outro tipo de bilhar integrável que tem como constante de movimento, além da energia, o produto escalar dos momentos angulares da partícula, invariante em relação aos focos da elipse. Este bilhar terá um movimento periódico como nos bilhares circulares, quando o ângulo  $\alpha$  é um múltiplo racional de  $\pi$ .

Em bilhares elípticos pode acontecer três possíveis trajetórias:

- 1.- O caso em que uma partícula não cruze o segmento de reta que une os dois focos. Neste caso a partícula estará confinada ao intervalo de duas elipses confocais, onde suas órbitas necessariamente serão tangenciais à elipse interior, ver fig. 5.3(a).
- 2.- O caso em que a partícula cruze segmento de reta que une os dois focos. Neste caso a partícula estará confinada ao intervalo de duas hipérboles onde necessariamente a cada passagem pela linha dos focos, a trajetória seguinte terá que ser tangencial à hipérbole, ver fig. 5.3(b)
- 3.- O caso que a trajetória da partícula passe por um dos focos da elipse. Após a colisão, necessariamente passará pelo outro foco e assim sucessivamente.



Fig.5.3 órbitas numa elipse.

A estabilidade das órbitas diametrais da elipse pode ser vista a seguir:

 $x = aCoshM.Cos\lambda$ 

 $y = aSenhM.Sen\lambda$ 

Logo, o raio de curvatura da elipse estará dado por:

$$R_{(\psi)} = \frac{aCoshM .SenhM}{(Cosh^{2}M.Sen^{2}M + Senh^{2}M.Cos^{2}\phi)^{3/2}}$$

1.- Estabilidade no diâmetro maior da elipse,

$$\frac{\rho}{2R} = \frac{2x(\lambda = 0)}{2R(\phi = \pi/2)} = \frac{1}{Tanh^2\phi} > 1$$

Portanto,  $\frac{\rho}{2R} - 1 > 0$  logo esta órbita diametral maior será instável.

2.- Estabilidade no diâmetro menor da elipse,
$$\frac{\rho}{2R} = \frac{2x(\lambda = \pi/2)}{2R(\phi = 0)} = Tanh^2\phi < 1$$

Portanto,  $\frac{\rho}{2R} - 1 < 0$  logo esta órbita diametral menor será estável [16].

**III.-** *Bilhar estádio Bunimovich.-* Este tipo de bilhar basicamente consiste de dois semicírculos de raio *R*, unidos por dois segmentos de reta paralelos de lado *2a*, como é mostrado na fig. 5.4.



Fig. 5.4. Bilhar de Bunimovich.

O contorno destes bilhares é governado pelo parâmetro  $\gamma \equiv a/R$ . Para o caso de um bilhar circular,  $\gamma=0$ , tendo como constantes de movimento o momento angular e a energia. As órbitas deste bilhar circular encontram-se confinadas a evoluir dentro de um anel concêntrico de raios externo e interno R e r, respectivamente. O valor de r dependerá das condições iniciais do respectivo problema. Entretanto, no caso de  $\gamma > 0$ , a presença do segmento de reta que une os dois círculos quebra a simetria circular, e com isso destrói a conservação de momento angular. Em (1974) *Bunimovich et al.* [18], mostrou *ergodicidade* [19] do estádio, mostrando que este bilhar é um sistema misto, ou seja, também apresenta orbitas periódicas [20]. Neste trabalho de tese, nós estudaremos os bilhares com  $\gamma=1$ .

A idéia dos *scars* iniciou-se quando *Berry e Voros et al.* [21], avaliando problemas quânticos cujo movimento clássico era *ergódico*. Baseados no teorema de *Shnirelmam*, fizeram a seguinte conjectura: a média do quadrado das autofunções no limite semiclássico  $\rightarrow 0$  deverá coincidir com a projeção da distribuição clássica microcanônica em coordenadas espaciais.

$$\left\langle \left| \Psi_{(q)} \right|^{2} \right\rangle = \rho_{o}(q) \ como \ \hbar \to 0 \ \rho_{o}(q) = \frac{\int d^{n} p \,\delta(E - H(p,q))}{\int d^{n} p' \,d^{n} q' \,\delta(E - H(p',q'))}$$

A forma exata da função de onda com tais propriedades é desconhecida, normalmente é considerado que tais funções eram aleatórias ou, no mínimo, irregulares. Os primeiros cálculos numéricos de McDonal e Kaufman [22] confirmam o caráter caótico das funções de onda dos sistemas *ergódicos*.

### **Teoria dos Scars**

A teoria dos *Scars* começou quando *Heller et al* [8]. examinava as soluções numéricas em altos números quânticos para equação de *Schroendinger* independente do tempo (*Helmholtz*)  $(\nabla^2 + K^2_n)\psi_n(x) = 0$ , para o problema de um bilhar estádio. Ele encontrou que um grande número de funções de onda de estados altamente excitados tinham uma grande probabilidade de encontrar-se na vizinhança das órbitas periódicas clássicas, ao que chamou de cicatrizes de órbitas periódicas (*scars*), ver fig. 5.5. Este resultado não era esperado, dado que, em problemas caóticos, todas as trajetórias periódicas resultam ser instáveis. Posteriormente, *Bogomolny* [9] *e Berry* [23] utilizando as funções de *Green*, mostraram analiticamente que uma banda de autofunções exibe efeitos dos *Scars*. Entretanto *Antosen et al* [24] mostra estatisticamente que os *Scars* estão associados com autofunções individuais de determinadas órbitas periódicas.

Em sistemas dinâmicos clássicos quase-periódicos, as autofunções semiclássicas podem ser escritas da seguinte maneira:

$$\psi_E(x) = \sum_n a_{n:E}(x) \exp[iS_n(x)/\hbar + i\phi_n]$$

 $S_n(x)$  é a ação clássica,  $\phi_n$  é a correção de fase, e  $a_{n,E}(x)$  é a amplitude real. *Heller* usa a conjectura de *Berry* (as auto-funções locais são uma superposição de um número ilimitado de ondas planas, cuja magnitude do vetor de onda é fixado, exceto que a amplitude, fase e direção das ondas são aleatórias)

$$\psi^{ran}(x) = \sum_{n} a_{n.E} \exp[ik_n x] ,$$

considera  $a_n$  um fator de fase aleatória. Pelo teorema limite central  $\psi^{rand}$  é uma gaussiana aleatória. *Berry* mostrou que as correlações das funções em coordenadas espaciais para duas dimensões está dada por:

$$C(\mathbf{x},\mathbf{x}+\boldsymbol{\delta}) = \int \psi^{rand *}(x)\psi^{rand}(x+\boldsymbol{\delta})d^{3}x = \text{cte} \, . \, J_{o}(\mathbf{k}\boldsymbol{\delta})$$



Fig. 5.5: alguns dos scars encontrados por Heller [8].

Segundo a literatura, tanto Heller como Berry construíram uma teoria semiclássica onde a função de onda é construída a partir de elementos clássicos. A fase tem dependência da ação semiclássica e é construída em termos da matriz de instável ou também chamada de monodromia. Porém, uma das contribuições mais significativas à teoria dos *scars*, foi dada por Bogomolny, pois, usando termos estritamente quânticos, construiu uma seção quântica análoga à seção de Poincare, onde todas as órbitas clássicas deveriam passar. Tecnicamente, ele assume que a função de onda deve ser conhecida em termos da função de Green exata. Mas este é um problema difícil de solucionar, embora sempre seja possível construir uma função de Green

aproximada, como bem o faria Berry ou mesmo Heller. A fig. 5.6 mostra algumas das órbitas clássicas periódicas do estádio de *Bunimovich*, preditas por *Bogomolny*.

No.	Trajectory	Т	Tr <i>M</i> – 2	No.	Trajectory	T
1	$\square$	4.00	_	10	$\bigcirc$	10.00
2	$\bigcirc$	8.00	32.00	11	$\bigotimes$	10.18
3	$\bigcirc$	8.60	44.05	12	$\square$	10.39
4	$\bigcirc$	8.94	60.00	13	$\bigotimes$	11.32
5	$\bigcirc$	8.98	- 72.35	14	$\square$	) 12.94
6	$\bigcirc$	9.24	128.00	15	$\bigotimes$	13.20
7	$\bigcirc$	9.66	54.63	16	$\square$	16.65
8		9.66	173.31	17		16.77
9	$\subset$	9.78	284.64	18		16.91

E.B. Bogomolny / Wave functions of quantum systems

Fig. 5.6 Possíveis scars do bilhar estádio de Bunimovich.

### 5.2 Laseres de microdisco.

Analogamente ao problema quântico para a obtenção de auto-funções eletrônicas neste sistemas bidimensionais, temos o problema de fótons confinados em cavidades bidimensionais. Dado que, soluções estacionárias para o campo eletromagnético resultam das equações de Helmhotz, este problema é matematicamente idêntico ao descrito acima. Também, no limite de cavidades cujas dimensões são muito maiores que o comprimento de onda, temos a situação equivalente de pacotes de onda definindo "raios" com trajetórias retilíneas sendo refletidos especularmente nas bordas da cavidade.

No início dos anos 90, foram mostrados experimentalmente os modos Wispering-Gallery em laser de micro-discos [25]. A característica apresentada por estes micro dispositivos, é que no pequeno volume da região ativa, devido à abrupta descontinuidade do índice de refração semicondutor / ar, existe um forte confinamento de seus modos ópticos dentro da região de ganho. Estes laseres consistem de uma região ativa formada por um ou vários poços quânticos. Em tais dispositivos, seus raios podem variar entre  $0.5 \mu m < R < 10 \mu m$ , enquanto que a espessura da região ativa varia entre  $0.05\mu$ m < L <  $0.3\mu$ m. Em geral, o cálculo dos modos de um fino disco dielétrico, utilizando as equações de Maxwell, são muito complicadas. Considerando que o efeito do disco fino com alto confinamento do modo eletromagnético pode ser representado por um índice de refração efetivo, podemos obter os modos da cavidade com a equação de Helmholtz em duas dimensões.  $(\nabla^2 + 4\pi^2 \eta_{eff}^2 / \lambda^2) \psi = 0$ . Aproximando-se a condição de contorno para a esta equação tem como soluções as funções de Bessel nulidade na borda,  $\psi(r) \propto J_{m,n}[(r w_{m,n} \eta_{eff})/c]$ . Lord Rayleight foi o primeiro a mostrar que, segundo as propriedades das funções de Bessel, estas soluções tendem a se concentrar próximo à borda [26], [27]. Tentando explicar o fenômeno de "sussurros" ouvidos na galeria cilíndrica da catedral de São Pedro, ele chamou estes modos de modos da galeria de sussurros. Ou seja, quanto mais alta a ordem do modo, mais confinada será a energia próxima à borda de tal forma que a onda parece girar como sussurros bem próximos às paredes. No limite da óptica de raios, estas soluções se aproximam a órbitas que seguem polígonos de ordem par inscritos no disco. Para uma melhor compreensão da obtenção dos modos em laseres de micro-discos, sugerimos o trabalho de *Frateschi et al* [1].

# 5.3 Microcavidades cilíndricas com injeção de corrente uniforme :discos, elipses e estádio.

#### 5.3.1 Fabricação.

A estrutura do laser utilizada para os processos de fabricação de nossas microcavidades está descrita no capítulo 4 quando avaliamos parâmetros de ganho e a refletividade de espelhos obtidos por corrosão a plasma em cavidades *Fabry-Perot*.

Projetamos um conjunto de máscaras litográficas contendo círculos, elipses, estádios de diversas dimensões. Uma parte destas máscaras é mostrada na fig. 5.7. A separação entre os centros das estruturas é de 400 $\mu$ m e o raio de referência (*R*) de 5, 10, 15 e 20  $\mu$ m.



Fig. 5.7 Detalhe de uma das máscaras litográficas utilizada para a fabricação das microestruturas.

O procedimento de fabricação destas estruturas segue essencialmente os passos descritos no capítulo 4 utilizando plasma de RIE de SICl<sub>4</sub>. Na fig. 5.8, repetimos a descrição destes processos básicos de fabricação das microcavidades. Primeiramente, usando a técnica de *Lift-off* se faz a metalização de Ti/Pt/Au para o contato ôhmico tipo-p conforme mostra a fig. 5.8(a). A metalização como primeira etapa numa superfície sem nenhum processamento prévio é fundamental para garantir uma resistência em série baixa, fator crucial para reduzir o aquecimento do dispositivo. Subseqüentemente, deposita-se fotorresiste (PR) 3012 (~ 1,5 µm) e através de fotogravação, consegue-se as máscaras PR mostradas na fig. 5.8 (c). Um tratamento com plasma de  $O_2$  é feito para limpeza final e definição das bordas da máscara. Utilizamos a condição otimizada de plasma para o sistema RIE (capítulo I) para a mistura de SiCl<sub>4</sub>/Ar, obtendo as microcavidades da fig. 5.8(d); posteriormente se retira a máscara PR com acetona, e finalmente se faz uma metalização tipo n Au/Ge/Ni no substrato para o contato ôhmico tipo n, resultando no dispositivo mostrado na fig. 5.8(e).



Fig. 5.8 Passos de fabricação das microcavidades

Microfogrfias por SEM das microcavidades cilíndricas são apresentadas na fig. 5.9 para três seções transversais diferentes: (a) círculo, (b) elipse, (c) estádio de *Buminovich*.



Fig. 5.9: microcavidades cilíndricas de seções transversais: a) circular, b) elíptica, c) estádio Bunimovich

Nossa análise dos laseres de cavidades não convencionais e injeção de corrente uniforme começa com a avaliação das curvas características de potência óptica de emissão versus a corrente de injeção (curvas L-I). Neste experimento, a luz é coletada por meio de um detetor de Si de seção transversal ~  $1 \text{ cm}^2$  colocado na direção perpendicular ao plano do substrato. Estas medidas foram realizadas de maneira pulsada (1µs, 1% duty cvcle), à temperatura de 10°C. Na fig. 5.10 apresentamos nossos resultados L- I para as estruturas cilíndricas de seção transversal (disco, elipse, e estádio), todas com raio de referência  $R = 20 \mu m$ . No caso das estruturas elipse e estádio, a luz foi coletada ao longo de seu eixo maior. Os valores típicos de corrente limiar observados para o disco e para a elipse são em torno de 10 -20mA. A corrente limiar para o estádio se incrementa para 24 mA. Estes resultados de corrente limiar são obtidos a partir da segunda derivada da curva L-I e também são confirmados por nossas medidas espectrais com observação da transição de emissão espontânea para modos ressonantes. É interessante notar que a eficiência quântica externa (proporcional a dL/dI) aumenta na seqüência: disco, estádio, e elipse. Este resultado não nos parece estar relacionado com a relação entre a energia emitida e a armazenada no ressonador e sim, com a maior direcionalidade da emissão. Conforme veremos a seguir, as medidas de Far-field corroboram com esta observação.



Fig. 5.10 Potência óptica de saída como função da corrente de injeção para as estruturas cilíndricas de raio 20µm.

Nos resultados que se seguem, a análise espectral e a medida de *Far-field* tiveram a luz coletada por meio de uma fibra ótica multimodo de 90µm de diâmetro terminada com lente, posicionada a uma distância de aproximadamente 1mm da estrutura laser. Tal distância minimiza a realimentação de luz nas cavidades. Todas as medidas foram realizadas de maneira pulsada (1µs, 1% *duty cycle*) à temperatura de 10°C.

Iniciando nosso estudo de emissão, a fig. 5.11(a) mostra o *Far-field* de um bilhar integrável (elipse) de raio 20µm, operando em valores de corrente de 24mA. Segundo estes resultados, nós observamos que elas sempre apresentam uma máxima emissão ao longo dos eixos de simetria. Uma outra característica típica destes bilhares, é que a luz ao longo de seu eixo maior é, aproximadamente, 10 vezes maior que no seu eixo menor, fig. 5.11(b).



Fig. 5.11. (a) o *Far-field* de uma estrutura elipse (24mA, R=20µm) ; (b) emissão no eixo maior é 10 x maior que o eixo menor.

Portanto, ao contrário do que afirmam alguns autores [28], [29] pode-se obter maior direcionamento da emissão com a distorção integrável da cavidade não havendo nenhuma necessidade de sistemas caóticos para tal.

Para tentar ilustrar estes resultados de *Far-field*, utilizamos a teoria de *M. Berry et al* [16] para bilhares elípticos. Como nossos resultados experimentais mostram emissão ao longo dos eixos de simetria, o mais provável é que os modos não cruzem os focos da elipse. Para estar em concordância com a teoria, estes modos devem ser tangentes a uma elipse confocal, onde sua trajetória mais provável seria a de formar um losango como nos mostra a figura 5.11 (b). Entretanto, uma explicação para a diferença de intensidades de emissão nos dois eixos é dada pelo ângulo de incidência dos modos sobre a borda do bilhar. No caso de incidência no ponto *b* sobre o eixo menor, o ângulo seria maior que o ângulo crítico com reflexão total interna.

A fig. 5.12(a) nos mostra o Far-field de um bilhar não integrável, estádio de Bunimovich, de raio  $R = 20\mu m$ , operando em baixos valores de corrente, em torno de 60 mA. Segundo estes resultados, nós observamos que este bilhar apresenta uma emissão similar à elipse ao longo do eixo maior. De fato, a emissão nesta direção também é 10 x maior que na direção do eixo menor. A nosso ver, a característica mais importante desta medida foi encontrada por uma micro-varredura perpendicular ao eixo menor, mostrando um mínimo de emissão no centro, e dois máximos quase simétricos a este centro. Segundo uma argumentação qualitativa, não existe um único scar que poderia explicar esta emissão. Isso nos faz suspeitar que esteja ocorrendo uma superposição de modos scars. Numa primeira tentativa de identificar quais seriam estes scars, procuramos uma coerência de nossos resultados experimentais do Far-field, com as órbitas periódicas previstas por Bogomolny. Então, levantamos a seguinte conjectura: os modos ópticos que teriam maior prioridade em sobreviver como modo de emissão estimulada seriam todos aqueles em que a vida do fóton seja maior que o tempo de percurso. O tempo de vida do fóton só faz sentido por tratarmos de sistema dissipativo, já que a refletividade nas bordas não é 1 e existe espalhamento óptico internamente à cavidade. A partir de argumentos da óptica de raios, calculamos o tempo de vida para diversos scars comparando com os respectivo tempo de percurso. É interessante antecipar nossos resultados deste cálculo para a interpretação qualitativa dos resultados de Far-field. Como ficará claro, mostraremos que somente os três scars mostrados em linhas contínuas na fig. 5.12(b) podem existir como modos laser, enquanto os de linha pontilhada, devem ser proveniente da emissão espontânea, o que está perfeitamente de acordo com o Far-field observado.



Fig. 5.12(a) Far-field de uma estrutura estádio (60mA, R=20µm); (b) 3 possíveis *scars* presentes na emissão laser;
a linha pontilhada mostra scars possivelmente relacionados com a emissão espontânea.

Com a finalidade de sustentar as conjecturas das 5 possíveis órbitas nos bilhares estádio, avaliamos o tempo de vida do fóton para os diversos *scars* citados.

#### Modelo do fator de qualidade Q de uma cavidade não convencional

Para calcularmos o tempo de vida do fóton numa trajetória fechada, periódica numa fronteira bidimensional, obtemos a intensidade do campo no regime estacionário em função da freqüência de oscilação  $I(\omega)$ . Subseqüentemente, obtemos a taxa de decaimento da energia eletromagnética, ou seja, do número de fótons numa dada freqüência  $\omega$ , a partir da transformada de Fourier de  $I(\omega)$ .

Para tal, utilizando ondas planas monocromáticas para o traçado de raios, temos a amplitude complexa do campo num certo tempo e num certo ponto da trajetória dado por:

$$E = E_{o} e^{i(\vec{K} \cdot l - \omega t)} \dots (5.7)$$

onde  $E_0$  é a amplitude complexa inicial do campo e  $\overline{k}$  é a constante complexa de propagação na cavidade incluindo termos de fase e amplitude .

Consideremos que esta onda plana completa a órbita fechada após sofrer q colisões com a fronteira e propagar-se livremente por um comprimento total  $\left|\overline{l}\right| = l$ . Dado que a refletividade é dada por  $r_c = re^{iq\theta}$ e a amplitude do vetor de onda é  $K = k + ik_0$ , temos a amplitude do campo após 1 volta é dada por:

$$E = E_{a}e^{i(kl+q\theta) + qLn r - k_{a}l} = E_{a}e^{ib + a} \dots (5.8)$$

Deve ser observado que estamos considerando a refletividade igual em todas as colisões, o que será justificado mais adiante. Considerando que nossa fonte de excitação mantém-se no ponto inicial, o campo no regime estacionário será dado após somar-se as contribuições de infinitas reincidências das ondas:

$$E_{total} = E_o \{1 + e^{(ib+a)} + \dots \} = E_o \sum_{n=0}^{\infty} e^{nZ} = E_o \sum_{n=0}^{\infty} (e^Z)^n \quad \dots \quad (5.9)$$

onde z = ib + a.

também, dado que, fora a situação de ressonância perfeita,  $|e^{Z}| < 1$ , então, esta série converge  $a \rightarrow 1/(1-e^{Z})$ 

$$\frac{E_{total}}{E_{a}} = \frac{1}{1 - e^{Z}} = \frac{1}{1 - e^{a}e^{ib}} \frac{1 - e^{a}e^{-ib}}{1 - e^{a}e^{-ib}} = \frac{1 - e^{a}e^{-ib}}{1 + e^{2a} - 2e^{a}Cos\,b} \quad \dots \dots \quad (5.10)$$

A intensidade do campo neste ponto fica:

$$\left(\frac{E_{total}}{E_o}\right)^2 = \frac{1}{1 + e^{2a} - 2e^a Cosb} = \frac{1}{1 + e^{2a} - 2e^a [2sen^2(b/2) - 1]} \dots (5.11)$$

Devemos notar que a presença da parte complexa  $k_0$  na constante de propagação garante esta convergência. Obviamente, no limite, ou no limiar de emissão laser, o ganho se aproxima da perda e  $k_0 \rightarrow 0$  (e<sup>a</sup> $\rightarrow 1$ ), quando a intensidade diverge nos modos ressonantes da cavidade, ou seja em  $b_p/2 = p\pi$  (p = 1, 2, ...). Dado que estamos trabalhando próximo à condição de ressonância, esperamos que a intensidade do campo seja considerável somente numa vizinhança destas ressonâncias. Assim, expandimos a intensidade do campo em torno destas ressonâncias. Tomando somente o primeiro termo da expansão  $sen(b/2)\sim(b-b_p)$ , temos uma distribuição lorentziana :

$$(E_{total})^{2} = \frac{E_{o}^{2}/(1+e^{2a}-2e^{a})}{1+\frac{e^{a}\eta^{2}l^{2}/c^{2}}{(1+e^{2a}-2e^{a})}}[\omega-\omega_{p}]^{2}} = \frac{c_{1}}{1+\frac{[\omega-\omega_{p}]^{2}}{A^{2}}}\dots\dots(5.12)$$

onde substituímos  $\omega = cb/l\eta \in \omega_p = cb_p/l\eta - q\phi$ , em que  $\eta$  é o índice de refração na cavidade e c, a velocidade da luz no vácuo.

Este alargamento Lorentziano  $\overline{U} = \frac{c_1}{1 + \frac{[\omega - \omega_p]^2}{A^2}}$  tem uma transformada de Fourier:  $\overline{U} \xrightarrow{T_{Fourier}} U = c_2 e^{-At} \equiv c_2 e^{-\omega t/Q}$ 

Q é o fator de qualidade de uma cavidade ressonante, definido pela relação:

$$Q = \omega_p \frac{\text{energia total armazenada}}{\text{potência perdida}} = \omega_p \frac{U}{-dU/dt} \Rightarrow U = U_o e^{-\omega_p t/Q} \quad \dots \dots \quad (5.13)$$

Portanto, o fator de qualidade para o modo p de nossas cavidades será:

$$Q = \left| \frac{(\omega_p \eta/c) e^{a/2} l}{(1 + e^{2a} - 2e^a)^{1/2}} \right| = \left| \frac{2\pi l \eta}{\sqrt{2} \lambda_{o,p} [(2Senh(a/2)]^{1/2}]} \right| = \frac{\pi l \eta}{\lambda_{o,p} Senh[qLn(r) - k_o l]} \dots (5.14)$$

onde  $\lambda_{0,p}$  é o comprimento de onda da ressonância p, no vácuo.

Com Q, o tempo de vida do fóton pode ser dado por:

$$\tau_{\rm fóton} = Q/\omega_p \dots (5.15)$$

que deve ser comparado ao tempo de percurso

$$\tau_{\text{percurso}} = l \eta / c \dots (5.16)$$

Com este resultado em mãos, iniciamos a avaliação dos possíveis scars presentes em nossa estrutura. Considerando nossos cálculos iniciais, tomamos em ordem crescente de  $\tau_{percurso}$ somente os primeiros 13 scars descritos por Bogomolny. Destes, descartamos as trajetórias sem simetria especular com respeito aos dois eixos de simetria do estádio, dada a simetria observada em nossas medidas de Far-field. Também, descartamos os scars numerados por Bogomolny de 8 a 10, dado que tais trajetórias se encontram muito próximas à borda da cavidade, sendo mais sensíveis às imperfeições de fabricação. A fig. 5.14 nos mostra o tempo de vida do fóton () e tempo do percurso () para as orbitas restantes: Fabry-Perot no eixo menor, Fabry-Perot no eixo maior, losango, gravata borboleta e duplo losango tal como é mostrado na referida figura. Obtemos que somente os scars losango, gravata borboleta e duplo losango têm o tempo de vida fotônico superior ao tempo da trajetória. Nossas análises direcionam-se a dois casos extremos de estádio: (a) estruturas de raio 10 $\mu$ m, com emissão em  $\lambda$ =890nm para a recombinação 2C-2HH e (b) estrutura de raio 20 $\mu$ m, com emissão em  $\lambda$ =990nm para a recombinação 1C-1HH. Para este cálculo, utilizamos valores de refletividade e perda interna obtidos no capítulo 4. Ou seja, naquele capítulo obtivemos a perda óptica total interna de  $\alpha = 32$  cm<sup>-1</sup> e refletividade para incidência normal nos espelhos obtidos por RIE de 13 %. Estes valores podem ser utilizados

diretamente para os dois modos *Fabry-Perot*. Para os outros modos, temos ângulos de incidência superior ao ângulo crítico. Dado que a descontinuidade do índice de refração entre o GaAs e o ar resulta numa refletividade R = 30%, consideramos que a perda observada de 30% - 13% = 17% estará presente em todas as reflexões. Portanto, para todos os outros *scars*, utilizamos R = 83%. Observamos que apesar dos *scars Fabry-Perot* apresentarem um tempo de percurso muito curto, a baixa refletividade do espelho resulta num tempo de vida fotônico menor ainda. Devemos observar também que nossos cálculos são válidos para a operação próxima ao limiar quando as ressonâncias se desenvolvem, condição na qual as medidas de *Far-field* foram realizadas.



Fig. 5.14. Tempo de vida do fóton ( ) e tempo do percurso ( ) para 5 possíveis orbitas do estádio de *Bunimovich*. (a) para emissão em  $\lambda$ =890nm (n=2), (b) para emissão em  $\lambda$ =990nm (n=1).

A fig. 5.15 nos mostra um resumo pitoresco de nossos resultados do tempo de vida do fóton e do tempo de percurso para as cinco órbitas avaliadas. Concluímos que nossa conjectura

sobre a possível coexistência destes *scars* nos laseres é bem plausível. Um fato importante observado em nossas simulações, é que as órbitas mais prováveis III, IV, V, somente podem existir ( $\tau_{fóton} > \tau_{percurso}$ ) para valores de seu coeficiente de refletividade R≥0,8. Agora, é interessante avaliar se esta coexistência de modos tem alguma manifestação no comportamento espectral destas estruturas. Mais adiante neste capítulo, abordaremos quantitativamente este problema.



Fig. 5.15. Desenho esquemático comparando o aumento no tempo de vida fotônico e tempo de percurso na cavidade.

A seguir, apresentamos os resultados espectrais da emissão obtida para diferentes valores de corrente pulsada de injeção. Em todos os resultados das medidas espectrais deste trabalho, utilizou-se como resolução de largura de banda do analisador espectral, 0,1 nm. Segundo nossos resultados, para todos os bilhares de raio 20 $\mu$ m, o comprimento de onda de emissão é observado em torno de  $\lambda$ ~1 $\mu$ m. Este comprimento de onda é associado à transição interbanda 1C-1HH dos níveis do poço quântico de InGaAs. A fig. 5.16 mostra espectros de emissão do laser de cavidades circulares de seções transversais (*a*) disco, (*b*) elipse, (*c*) estádio sob diversas condições de injeção de corrente.

Em todos os laseres, próximo ao limiar há a operação em um único modo que deve corresponder àquele em que  $k_0$  primeiro se aproxima a zero. Após passar o limiar por cerca de 25%, todos os laseres com seção transversal circular e elíptica operam com muitos modos. Chamou nossa atenção o fato de que em muitos estádios obteve-se a emissão em um único modo, conforme mostrado na fig. 5.16(c).



Comprimento de onda,  $\lambda$  (nm)



Fig. 5.16 Espectros da emissão luminosa de laseres de cilindro sob correntes de injeção abaixo, 10% e 25% acima do limiar, para seções transversais de (a) disco; (b) elipse e (c) estádio.

O comportamento multimodal é esperado tanto pela existência de diversas órbitas, como pelas múltiplas ressonâncias  $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ , de uma só órbita. Para modos de alta ordem p, que é nosso caso,  $\Delta\lambda \sim \lambda/2l$ . Cálculos simples mostram que a separação medida entre os modos para os discos (~3nm) e elipses (~2nm) correspondem a modos com trajetórias de comprimento comparável ao perímetro da fronteira. Ou seja, modos WGM para os discos e WGM distorcidos para a elipse parecem estar sendo observados. A órbita em losango mostrada para a elipse na fíg.5.11(b), portanto não parece ser uma boa descrição daquele modo e sim, polígonos de alto grau cujos lados tangenciam a elipse interna parecem mais adequados. De toda forma, o *Farfield* observado é compatível com estes novos modos. Para o estádio, conforme descrito acima, foi mais difícil encontrar emissão multi-modo, o que nos pareceu estranho à primeira vista. Um exemplo de tal caso é mostrado na fig. 5.17. Observe-se que a separação entre os modos é aproximadamente 6 nm, o que não é condizente com múltiplas ressonâncias de uma mesma órbita. Tão pouco, esperamos que tais emissões sejam provenientes de órbitas diferentes, dada a existência de uma família multi-modal de ressonâncias associada a cada órbita.



Fig. 5.17 Espectro de estádio, 25% acima do limiar mostrando comportamento multi-modo

Um outro fato importante que observou-se foi que nos bilhares de R < 20  $\mu$ m (R =15  $\mu$ m, e 10 $\mu$ m), o comprimento de onda de emissão é em torno de  $\lambda$ ~0,9 nm. Este comprimento de onda é associado à segunda transição interbanda, entre os níveis do poço quântico de InGaAs. Conforme diminui-se as dimensões da cavidade, aumentam as perdas ópticas nos espelhos

 $(\sim 1/L)$ , assim como aumentam as perdas de portadores por recombinações *Auger*. Logo, com o aumento das perdas, o dispositivo, para operar com emissão estimulada laser, necessitará de um ganho maior. Isso implicaria aumentar a injeção de portadores. No entanto, conforme mostrado no capítulo 4, para n = 1 (operação do laser) em  $\lambda \sim 1 \mu m$ , o ganho satura-se a 4000 cm<sup>-1</sup> para  $n \sim 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . No entanto, para a transição entre os níveis excitados do poço quântico, conforme aumenta-se a injeção de portadores e o quasi-nível de Fermi penetra nestes níveis, o ganho salta para 8000cm<sup>-1</sup>. Portanto, o laser só consegue operar em  $\lambda \sim 0.9 \mu m$ . Conforme comentamos naquele capítulo, este fato pode ser evitado se mais poços quânticos forem adicionados à região ativa dos laseres.

A fig. 5.18 mostra um espectro típico de emissão para um estádio de raio 15  $\mu$ m. Neste caso a corrente de operação é de 70 mA. Observamos que estes bilhares apresentam correntes limiares típicas entre 50mA e 100mA. A emissão foi multi-modo em torno de  $\lambda$ ~ 880nm em todos os dispositivos medidos, discos, elipses e estádios.



Fig. 5.18 Espectro multi-modo típico de um bilhar estádio de raio 15 $\mu$ m, com emissão em  $\lambda$ ~0,9nm, para n = 2.

Sem resolver, por hora, o problema do comportamento espectral do estádio de R = 20 µm, partimos para a parte final desta tese, onde por injeção ligeiramente não uniforme, forçamos um *scar* no laser. Desta maneira, esperamos ter mais controle das propriedades espectrais e direcionamento da emissão laser.

## 5.4 Microcavidades cilíndricas com injeção de corrente não uniforme : estádio.

#### Implantação Iônica

A implantação iônica é o processo através do qual injeta-se íons nos materiais sólidos, com a finalidade de alterar suas propriedades ópticas, elétricas, etc. Esta técnica teve início em meados dos anos 60, com aplicações na área da física nuclear. A partir de então, com o crescente envolvimento de físicos de estado sólido e da ciência de materiais, a partir dos anos 70, é que a implantação iônica passou a ser usada industrialmente e hoje está presente em processos tecnológicos de produção de semicondutores, metais, polímeros etc. O primeiro trabalho de implantação iônica em semicondutores foi introduzido na aplicação de dopantes no Si. Hoje em dia as pesquisas direcionam-se em isolamento de compostos III-V, tais como o InGaAsP, e AlGaAs. Os resultados são surpreendentes, capazes de produzir regiões altamente resistentes em camadas dopadas tipo n e p. Recentemente, nosso grupo tem feito pesquisas sobre o isolamento de camadas InGaP (p e n) em nossas estruturas laser com a implantação de He<sup>+</sup> [30]. A fig. 5.19 mostra a resistência de folha em função da dose de implantação de He<sup>+</sup> para p-InGaP. A energia dos íons foi baseada na distribuição de defeitos calculados pelo programa TRIM, onde para uma energia de implantação de 100keV, a máxima densidade de defeitos é localizada numa profundidade de 0,54µm. Desta maneira, a distribuição dos danos em nossa estrutura laser, unicamente se restringe à camada InGaP-p. Para evitar possíveis efeitos chaneling, o ângulo de incidência na implantação foi de 15º com respeito à normal da amostra. Nesta figura observa-se que a resistência de folha aumenta com a dose de implantação, atingindo um plateau em ~  $0.5M\Omega/\Box$ , que segundo *Pearton et al.* [31], este aumento da resistência nas amostras implantadas estão relacionados às armadilhas não radiativas geradas pela implantação.



Fig. 5.19. Resistência de folha de amostras de p-InGaP em função da dose de implantação.

Nossa idéia é utilizar esta implantação para restringir a passagem de portadores em áreas não desejadas. Particularmente, implantamos em 80% da espessura da camada p-InGaP no topo dos cilindros, deixando uma janela sem implantação numa região sobre o *scar* de losango. Desta forma, favorecemos levemente a injeção de portadores ao longo desta órbita (linhas de 3µm de largura). Dizemos levemente, pois os portadores estão livres para difundir quando passam pelos restantes 0,2 µm de InGaP e 0,1 µm de GaAs até chegar ao poço.

A figura 5.20 mostra as diversas etapas do processamento para a fabricação do dispositivo com injeção dos portadores ao longo de um *scar* losango. Os passos de processamento são: primeiramente, uma máscara de fotorresiste para a proteção da implantação sobre o *scar* é feita por litografia conforme mostrado na fig. 5.20(a). Uma corrosão com  $1H_2SO_4:8:H_2O_2:40H_2O$  é utilizada para retirar a camada de p++ GaAs. Este ataque também serve de marca de alinhamento para os passos seguintes, dado que a implantação não modifica visualmente a amostra. Resiste AZ-5314 de espessura 1,5 µm foi utilizado. Subseqüentemente, as amostras são irradiadas com uma dose de  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup> de íons de He<sup>+</sup>, com uma energia de 100keV. O fotorresiste resguarda uma janela sem implantação sobre o *scar*. A partir deste ponto, o processo segue identicamente ao descrito acima para os dispositivos com injeção uniforme, ou seja: metalização com Ti/Pt/Au usando a técnica de *lift-off*, conforme mostrado na fig.5.20(b). Finalmente, fazendo um realinhamento de máscaras de fotorresiste sobre a metalização p, a

corrosão com plasma seco de SiCl<sub>4</sub>/Ar no sistema RIE é feita para obter-se as cavidades mostradas na fig. 5.20(c), depois, AuGe/Ni/Au é depositado no substrato para o contato n. A fig. 5.20(d) ilustra que o direcionamento da injeção dos portadores é unicamente na camada de InGaP-p, numa região próxima do poço quântico(~ $0.3\mu$ m) e, a partir deste ponto, os portadores se difundem livremente até chegar ao poço quântico de InGaAs. Com o objetivo de avaliar os efeitos da implantação, fabricamos bilhares de estádios com e sem implantação iônica, lado a lado, com os raios de referência de R = 10, 15 e 20 µm.



Fig.5.20 Etapas da fabricação do laser de cilindro com a injeção ao longo de *scar* losango. (a) proteção de fotorresiste ao longo do *scar* losango, corrosão do p++ GaAs, seguido por uma implantação de íons de He<sup>+</sup> com uma dose de 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>, e energia de 100keV, (b) metalização Ti/Pt/Au, (c) corrosão seca da amostra com SiCl<sub>4</sub>/Ar no RIE, e (d) mostra que a injeção direcionada de portadores é até uma região próxima do guia de onda.

A fig. 5.21 mostra uma microfotografia SEM de uma estrutura estádio com o direcionamento de portadores controlado pela implantação iônica. Nota-se a alta qualidade do processamento e a boa morfologia tanto das paredes (espelhos) como do campo.



Fig. 5.21 Microestrutura com direcionamento dos portadores de injeção por meio da implantação iônica de He<sup>+</sup>

Após a fabricação, estes dispositivos foram avaliados para a determinação da corrente de limiar e constatou-se que a imensa maioria dos dispositivos emitiram luz laser, sendo que a corrente de limiar foi reduzida para os dispositivos com injeção não uniforme. Acreditamos que isto é devido à maior eficiência de injeção num volume menor da cavidade. Todas as medidas foram feitas de forma pulsada nos dispositivos refrigerados, conforme descrito acima.

A seguir, mostramos o estudo espectral destas estruturas para diferentes raios, com corrente de injeção um pouco acima do limiar. A fig. 5.22(a) mostra os resultados dos bilhares estádio sem implantação. Como era de se esperar, a operação é em geral multi-modo. Particularmente, não encontramos nem mesmo estádios de 20  $\mu$ m emitindo em mono-modo. Também, observamos que a emissão para os dispositivos de R = 15 e 10  $\mu$ m ocorre para a transição 2C2HH entre níveis excitados do poço quântico de InGaAs. A fig. 5.22(b) mostra os espectros obtidos para os correspondentes dispositivos com direcionamento forçado ao longo de um *scar* losango, conseguido pela implantação iônica. Segundo estes resultados, observamos que existe um grande aumento de supressão de modos e que consegue-se uma emissão essencialmente mono-modo. Também pode ser observado que este aumento na supressão de modos é bem maior nos bilhares pequenos. Estes resultados foram observados em todos os

dispositivos medidos. Lembremos também que nos dispositivos com injeção uniforme, <u>nenhum</u> espectro mono-modo foi obtido para as dimensões  $R = 15 \ \mu m \ e \ R = 10 \ \mu m$ . Acreditamos que o efeito visto aqui é uma manifestação controlada do que já havíamos observado nos dispositivos com injeção uniforme. Ou seja, há uma tendência dos estádios de operarem em somente um modo e enfatizando-se a corrente no *scar* losango, a operação mono-modo é garantida. Portanto, nos parece que existe uma forte correlação entre a presença de *scars* e o comportamento espectral dos laseres.



Fig. 5.22. Espectros dos bilhares estádio de raios 10, 15, e 20 μm. (a) espectro correspondentes aos estádios sem scar, e (b) espectros dos estádios com direcionamento de portadores ao longo dos scars.

Partimos para a análise do *Far-field* destes dispositivos. A fig. 5.23(a) nos mostra o *Far-field* de um bilhar estádio de *Bunimovich* com *scar* de raio 15µm, operando em valores de corrente de 60 mA. Segundo estes resultados, observamos que este bilhar apresenta uma máxima emissão ao longo de seus dois eixos menor () e maior (), sempre com a típica característica que a emissão ao longo do eixo maior é cerca de 10 x à paralela ao eixo menor. Observamos nestes bilhares que para um valor igual de corrente e medido ao longo do eixo menor, a intensidade de emissão do estádio com *scar* () é sempre menor que o bilhar estádio sem *scar* (), ver fig. 5.23(b). Nos parece plausível supor que esteja havendo uma filtragem de modos com seletividade para o losango.



Fig. 5.23 Far-field do bilhar estádio de raios 15 μm. (a) ao longo de seus dois eixos, (b) o Far-field ao longo do eixo menor, para um bilhar estádio com scar ( ), e sem scar ( ).

Na verdade, acreditamos que outros *scars* com tempo de vida adequado, conforme descrevemos acima, estejam sempre presente. No entanto, a sobrepujança do modo losango e a eficiência de injeção nesta órbita dificulta sua observação. A seguir, nosso trabalho tenta exatamente mostrar que é a presença perturbativa destes outros modos sobre o modo losango que resulta na grande supressão de modos. Entenderemos inclusive porque tal supressão é maior para os discos menores [32], [33].

#### Modelo para avaliar a taxa de supressão de modos em cavidades

A pureza espectral de um laser semicondutor é avaliada pela taxa de supressão modal ( *Mode Suppression Ratio* - MSR), e é definida como o quociente da potência do modo principal (P<sub>o</sub>), para a potência do segundo modo mais intenso (P<sub>1</sub>) [34].

$$MSR = \frac{P_o}{P_1} \dots \dots (5.17)$$

Segundo esta relação, MSR aumenta com o aumento da potência do modo principal e operação mono-modo é considerada para valores grandes de MRS. Como exemplo típico, laseres *Fabry-Perot* operam com MSR em torno de 10, porém de maneira aleatória e sem operação razoavelmente próxima ao limiar. Laseres DFB, muito utilizados em comunicação óptica têm embutido na cavidade uma grade de difração que faz aumentar a supressão para MRS≥100.

A equação de taxa para o laser é dada por :

• 
$$N = I/q - \gamma_e N - \sum_m G_m P_m \dots (5.18)$$

$$P_m = (G_m - \gamma_m)P_m + R_{sp}$$
 ..... (5.19),

N é a densidade de portadores, P a densidade fotônica, I a corrente, q a carga elementar,  $G_m/v_g$  é o ganho modal,  $V_g(=c/\mu_g)$  é a velocidade de grupo,  $R_{sp}$  é a taxa de emissão de fótons por emissão espontânea e  $\gamma_m/v_g$  é a perda fotônica modal total  $\gamma=\gamma_m=(\tau_m)^{-1}$ . Em termos de parâmetros do dispositivo,  $\gamma_m/v_g = \alpha_{scat}+\alpha_f$ , ou seja, a soma das perdas por espalhamento e nos espelhos. A equação da densidade dos fótons (5.19) para um caso estacionário fica:

$$P_m = \frac{R_{sp}}{\tau_p^{-1} - G_m} \dots \dots (5.20)$$

A densidade fotônica está associada linearmente com a potência ótica de emissão pela equação [34]:

$$P_m^{out} = \frac{1}{2} \hbar w v \alpha_m P_m = K_o P_m \quad \dots \quad (5.21),$$

 $\alpha_m$  é a perda nos espelhos, e para nosso cálculo consideramos que o valor de K<sub>o</sub> será, aproximadamente, constante para todos os modos. Logo, substituindo 5.20 em 5.21 teremos:

$$P_m^{out} = K_o P_m = \frac{K_o R_{sp}}{\tau_p^{-1} - G_m} = \frac{K_o \tau_p R_{sp}}{1 - G_m \tau_p} \ como \ G_m \tau_p <<1, \quad P_m \equiv K_o \tau_p R_{sp} \ \dots (5.22)$$

Portanto, substituindo o valor do  $\tau_p$  na eq. 5.22, podemos avaliar o *MRS* do modo principal (m=0), em relação ao segundo modo mais intenso (m=1), utilizando a eq. 5.17.

$$MSR = \frac{P_o}{P_1} = \frac{K_o R_{sp\,0} Q_o \omega_1}{K_o R_{sp\,1} Q_1 \omega_0} = \frac{\lambda_o Q_o}{\lambda_1 Q_1} \dots (5.23),$$

onde  $Q_0 e Q_1$  são os fatores de qualidade para os modos 0 e 1, respectivamente. Devemos notar que a operação num modo principal m = 0 implica que o máximo ganho do material está muito próximo à perda para este modo e portanto  $Q_0$  é muito alto.  $Q_1$ , no entanto, é reduzido devido à dependência espectral do ganho, cujo o máximo está alinhado com aquele modo.

A primeira parte de nossa análise começa com o cálculo da separação dos modos ( $\Delta\lambda$ ) de cada órbita, para os dois casos extremos de nossas cavidades, ou seja, cavidades com raios 10 e 20µm. Consideramos que a taxa de emissão espontânea é constante  $R_{sp0}=R_{sp1}$ . As órbitas a serem estudadas são: losango, gravata-borboleta, e duplo losango.

Seja *L* o comprimento da cavidade,  $\mu$  é o índice de refração do meio, *m* é um número inteiro. Então os modos que satisfazem a condição de ressonância serão:

$$\lambda_m = \frac{2 \,\mu L}{m} \quad \Rightarrow \quad \Delta \lambda \approx \lambda_m - \lambda_{m-1} = \frac{\lambda_m^2}{2 \,\mu L} \quad \dots \dots \quad (5.24)$$

Em nossa estimativa considerou-se  $\mu$ =3,6 (para  $\lambda$ =0,9 $\mu$ m), e  $\mu$ =3,5 (para  $\lambda$ =0,99 $\mu$ m) [35]. Sendo assim, a separação entre os modos para o *scar* losango para emissão em  $\lambda$ ~0,9 $\mu$ m fica:

$$\Delta \lambda = \frac{(0,9)^2}{2x4\sqrt{5}x10x3,6} = 12,6\overset{\circ}{A} \approx 13\overset{\circ}{A}$$

e para a emissão em  $\lambda=0,99\mu$ m:

$$\Delta \lambda = \frac{(0,99)^2}{2x4\sqrt{5}x20x3,5} = 7,9 \stackrel{\circ}{A} \approx 8 \stackrel{\circ}{A}$$

A separação dos modos para o *scar* de duplo losango e *e*missão em  $\lambda \sim 0.9 \mu$ m:

$$\Delta \lambda = \frac{(0,9)^2}{2x8\sqrt{2}x10x3,6} = 9,9 \overset{\circ}{A} \approx 10 \overset{\circ}{A}$$

e em λ~0,99µm:

$$\Delta \lambda = \frac{(0,99)^2}{2x8\sqrt{2}x20x3.5} = 6.3 \overset{\circ}{A}$$

Para o *scar* gravata-borboleta e emissão em  $\lambda \sim 0.9 \mu$ m:

$$\Delta \lambda = \frac{(0,9)^2}{2x6\sqrt{3}x10x3,6} = 10.8 \overset{\circ}{A} \approx 11 \overset{\circ}{A}$$

*e em λ~0,99μm*:

$$\Delta \lambda = \frac{(0,99)^2}{2x6\sqrt{3}x20x3,5} = 6,7 \overset{\circ}{A} \approx 7 \overset{\circ}{A}$$

Como em nosso cálculo de *MSR* necessitamos do valor do fator  $Q(\lambda_o)$ , e a maneira que o ganho  $g(\lambda_o)$  assintoticamente aproxima-se à perda em cada modo, consideramos uma condição razoável para um laser de semicondutor que o ganho máximo no comprimento de onda do modo principal se aproxime da perda por :

$$(g\Gamma - \alpha_{scat} - \alpha_f)l = 10^{-3}$$
 ..... (5.25)

onde, g $\Gamma$  é o ganho modal,  $\alpha_{scat}$  é a perda por espalhamento,  $\alpha_f$  são as perdas nos espelhos e *l* é o comprimento da órbita completa.

Desta expressão, determinamos o valor do ganho e a partir de nossos cálculos do ganho espectral mostrados no capítulo 4, podemos estimar qual é o ganho nos outros modos deslocados em comprimento de onda e, portanto, não alinhados com o máximo. Fazendo-se tal tratamento, e mesmo considerando-se condições de ganho mais próximas ainda da perda, obtemos um MSR insignificante para os valores de separação modal obtidos acima. Portanto, esperaria-se que os laseres operassem sempre com os múltiplos modos das diversas órbitas. Mesmo no caso da injeção não uniforme, esperávamos obter os multi-modos correspondentes à esta órbita. No entanto, este espectro não é observado.

Um efeito muito conhecido em laseres de múltiplas cavidades acopladas é o batimento entre modos ressonantes através da interação com a matéria da região ativa. Este batimento leva a um efeito *Vernier* onde somente alguns modos comuns às cavidades sobrevivem [36], [37]. Pensamos então que tal fenômeno esteja ocorrendo em nossos laseres. Ao contrário de laseres *Fabry-Perot*, para os quais existe somente uma órbita, ou em sistemas como microdisco ou elipse onde todas as órbitas tendem a se posicionar próximas à fronteira (modos WGM, soluções da equação de Helmholtz), os diferentes *scars* do estádio são razoavelmente independentes. Sendo assim, os três *scars* que discutimos acima devem estar interagindo como se fossem cavidades acopladas. No caso de injeção ao longo do *scar* losango, este modo é favorecido e os demais ocorrem como perturbação, realmente de forma muito similar a laseres de múltipla cavidade, onde sempre existe uma cavidade principal para a estabilidade da emissão. Isto explica a maior consistência de comportamento entre os dispositivos com injeção uniforme e não-uniforme.

Sendo assim, a separação entre os modos deve ser o batimento entre aqueles correspondentes às diversas órbitas. A seguir, estudamos os batimentos entre o *scar* losango e duplo losango; losango e gravata-borboleta. Ou seja, estamos estudando a pior das hipóteses, já que modos comuns aos três *scars* levam a uma separação em comprimento de onda muito maior e, portanto, um afastamento do máximo do ganho aumentado, com conseqüente maior supressão. O batimento entre os modos é obtido pelo mínimo múltiplo comum entre as separações modais, onde leva-se em consideração algarismos significativos até nossa resolução espectral 0,1 nm que é ligeiramente menor que a largura de linha observada nos espectros. Na verdade, quaisquer desses dois números poderiam ser utilizados para limitar o número de algarismos significativos. É importante observar que esta interação só é possível via o meio material da região ativa dos laseres. Também, deve-se observar que os modos só podem interagir por não serem ortogonais dado ser o sistema intrinsecamente dissipativo. Abaixo relacionamos nossos resultados.

#### 1. Losango e duplo losango, $R = 20 \ \mu m$

Entre o modo principal e primeiro modo satélite do losango:

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 8A)} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 8A)} = 1,3$$

Entre o modo principal e primeiro modo satélite do duplo losango

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 6, 3\overset{\circ}{A})} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 6, 3\overset{\circ}{A})} = 1,2$$

*Entre o modo principal e primeiro batimento dos dois scars:* 

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 50 \, A)} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 50 \, A)} = 3,6$$

## 2. Losango e duplo losango, $R = 10 \ \mu m$

Entre o modo principal e primeiro modo satélite do losango:

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 13 \, \text{\AA})} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 13 \, \text{\AA})} = 1.4$$

Entre o modo principal e primeiro modo satélite do duplo losango

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 10 \text{ Å})} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 10 \text{ Å})} = 1,3$$

Entre o modo principal e primeiro batimento dos dois scars:

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 130 \text{ Å})} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 130 \text{ Å})} = 64$$

3. Losango e gravata borboleta, 
$$R = 20 \ \mu m$$

Entre o modo principal e primeiro modo satélite do gravata borboleta:

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 7 \stackrel{o}{A})} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 7 \stackrel{o}{A})} = 1,2$$

Entre o modo principal e primeiro batimento dos dois scars:

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 60 \text{ A})} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 60 \text{ A})} = 13,3$$

#### 4. Losango e gravata borboleta, $R = 10 \ \mu m$

Entre o modo principal e primeiro modo satélite do gravata borboleta:

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 11A)} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 11A)} = 1,0$$

Entre o modo principal e primeiro batimento dos dois scars:

$$MSR = \frac{\lambda_o}{(\lambda_o - 143\dot{A})} \frac{Q(\lambda_o)}{Q(\lambda_o - 143\dot{A})} = 69$$

A tabela 5.1 nos ajuda a visualizar os resultados acima, apresentando os diversos valores de MSR para os modos de cada scar e para os batimentos.

Tabela	5.	1
--------	----	---

	$\diamond$	$\Leftrightarrow$		$<\!\!>\!$	$\diamond$
$R = 20 \ \mu m$	1,3	1,2	1,2	3,6	13,3
$R = 10 \ \mu m$	1,4	1,3	1,0	64	69

Estes valores são surpreendentemente próximos aos resultados medidos, principalmente para o batimento entre os *scars* losango e gravata-borboleta. Isto é de se esperar já que o modo de duplo losango tem seu tempo de vida fotônico muito próximo ao tempo de percurso e deve ser menos preponderante. O aumento drástico da supressão de ganho para as cavidades menores tem pequena influência do aumento da separação modal com a redução dos comprimentos das órbitas. No entanto, o fator preponderante para tal fato é o de estarmos avaliando a variação do ganho em torno de um máximo que ocorre para a transição entre níveis excitados do poço quântico. Do capítulo 4, fica claro que o ganho para estas transições varia muito mais rapidamente com o comprimento de onda que para a transição entre os estado fundamentais. Esta queda aguda do ganho faz com que um desalinhamento com o máximo de ganho em comprimento de onda, para uma mesma separação modal, resulte num fator de qualidade muito menor para a transições entre os níveis excitados e portanto um alto MSR.

#### Excentricidade e Far-field

Finalmente, conforme citado acima, as publicações recentes na literatura por *Nockel et al*, sobre o *Far-field* de laseres estádio, sempre reportam um padrão que é melhor explicado pelo *scar* gravata-borboleta. Nossos resultados nos evidenciam uma maior probabilidade de existência dos *scars* losango e da gravata-borboleta. No entanto, nossas medidas de *Far-field* são melhor relacionadas com o *scar* losango. Este fato nos chamou muita atenção e nos motivou a investigar melhor o problema. Um fator diferente da geometria de nossos laseres e os publicados na literatura é a excentricidade dos mesmos. Desta forma, desenvolvemos um estudo tentando explicar qualitativamente a relação entre estes resultados e a excentricidade do estádio. A fig. 5.24 nos mostra um diagrama geométrico para estes dois *scars* mostrando os ângulos de incidência  $\xi$  e  $\alpha$  dos *scars* losango e gravata-borboleta, respectivamente.



Fig. 5.24 Diagrama para os scars : gravata borboleta (cor vermelho), losango (cor azul).

A deformação da borda do bilhar em coordenadas polares é dada por [38]:

$$r(\phi) = k_o (1 + \varepsilon \cos 2\phi) \dots (5.26)$$

onde,  $\epsilon$  é a excentricidade,  $k_o$  uma constante,  $\phi$  é o ângulo de coordenadas polares, medido do centro do bilhar. Esta expressão descreve bem bilhares com  $\epsilon < 0,4$  e podemos estendê-la para os valores considerados nesta análise sem prejuízo algum às nossas conclusões.

Avaliando a equação 5.26 nos casos extremos do valor de  $\phi$ , teremos:

$$\frac{r_{\min}(\phi = 90^{\circ})}{r_{\max}(\phi = 0^{\circ})} = \frac{R}{R+d} \equiv \beta = \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)} \implies \frac{d}{R} = \frac{1-\beta}{\beta} \quad \dots \dots \quad (5.27)$$

A dependência dos ângulos  $\alpha$  e  $\xi$  com a excentricidade pode ser encontrada por geometria trivial, a partir da figura 5.24:

$$Tan 2\alpha = \frac{Sen 2\alpha}{Cos 2\alpha} = \frac{x+d}{H} \implies (x+d)Cos\alpha = \frac{xCos\alpha}{Sen\alpha}2Sen\alpha Cos\alpha = 2xCos^2\alpha$$

$$x = RSen\alpha = \frac{dCos2\alpha}{(2Cos^2\alpha - Cos2\alpha)} \implies \frac{d}{R} = \frac{Sen\alpha}{1 - 2Sen^2\alpha} \dots (5.28)$$

Igualando as equações 5.27 e 5.28, temos uma expressão que nos permite determinar o ângulo de incidência ( $\alpha$ ) em função da excentricidade ( $\epsilon$ ).

$$\frac{Sen\alpha}{1-2Sen^2\alpha} = \frac{1-\beta}{\beta} = \left(\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right) - 1 \quad \dots \quad (5.29)$$

Do triângulo aob e da eq. 5.27, temos que:

$$Tg\,\xi = \frac{r_{\min}(\phi = 90^{\circ})}{r_{\max}(\phi = 0^{\circ})} = \frac{R}{R+d} \equiv \beta \quad \rightarrow \quad \xi = ArcTg\left[\left(\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)\right] \quad \dots \quad (5.30)$$

Usando estas expressões, mostramos na fig. 5.25 um gráfico bem ilustrativo dos ângulos de incidência nos dois *scars* em função da excentricidade. É interessante destacar o valor do
ângulo crítico  $\alpha_c \sim 0.3$  rad para a reflexão total interna em nossa estrutura no guia de onda. Observa-se nesta figura que para excentricidades menores que  $\varepsilon = 0,15$ , a órbita gravataborboleta incide com um ângulo inferior a  $\alpha_c$ . Nesta condição, a refletividade reduz para ~ 13% e o tempo de vida fotônico reduz drasticamente para valores menores que o tempo de percurso. Ou seja, este scar não pode resultar em emissão laser. O mesmo ocorre para o scar losango para excentricidades maiores que  $\varepsilon \sim 0.5$ . Para  $0.2 < \varepsilon < 0.5$ , ambos *scars* podem resultar em emissão laser. Neste intervalo, temos que ser mais exatos quanto a refletividade em interfaces curvas. De fato, como comentamos acima, a reflexão total interna só ocorre para interfaces planas. A refletividade para a incidência acima do ângulo crítico é bem próxima a 1 se aproximando deste valor com o aumento do ângulo [39]. Estas pequenas diferenças em refletividade em meios não lineares como do laser resultam em grande influência. Portanto, esperamos que conforme se aumenta a excentricidade, os modos losango estão cada vez menos confinados à cavidade e o contrario ocorre para os modos gravata-borboleta. Ou seja, mesmo que ambos modos coexistam, conforme mostra a ilustração na figura, a eficiência quântica externa vai ser maior para o modo com refletividade um pouco menor. Portanto, o Far-field observado que corresponde aos fótons coerentes que saem da cavidade, terá a característica dos modos menos confinados. Portanto, esperamos que conforme a excentricidade aumente, o Far-field passe de gravata-borboleta para losango. Isto explica nossas observações pois todos os resultados da literatura são para estádio com excentricidades menores que 0,2 e nosso estádio tem excentricidade 0,3. É importante também notar que, para valores de excentricidade resultando em incidência menor que  $\alpha_c$ , grande quantidade de emissão espontânea correspondente a fótons nestas órbitas deverá estar presente e portanto poderão mascarar os resultados.



Fig. 5.25 Ângulo de incidência em função da excentricidade. (curva contínua) *scar* gravata borboleta, (curva pontilhada) *scar* losango.

## Conclusão

Desenvolvemos técnicas de fabricação de laseres de microcavidades ópticas não convencionais, de geometria cilíndrica com seções transversais em forma de disco, elipse e estádio numa variedade de tamanhos. Estas cavidades foram obtidas por RIE, usando a mistura SiCl<sub>4</sub>/Ar, com excelentes resultados de morfologia e paredes verticais.

Inicialmente, os laseres com seções transversais em forma de elipse e estádio apresentaram um alto direcionamento de emissão através de medidas de *Far-field*. Reiterar o fato que pode-se obter um maior direcionamento de emissão laser com bilhares integráveis simples como a elipse, sem a necessidade de recorrer a sistemas complexos como os bilhares estádio, conforme aventado na literatura.

Com injeção de corrente uniforme em laseres de microcavidades não convencionais, os resultados espectrais de emissão mostraram comportamentos multimodo típicos em bilhares disco e elipse de todas dimensões e de estádio menores. Entretanto, os bilhares estádios maiores apresentaram uma tendência em operar com emissão mono-modo.

Finalmente, fabricamos laseres de estádio com injeção de portadores enfatizada ao longo de um *scar* (losango) utilizando de técnicas de implantação de He<sup>+3</sup>. Independentemente do raio do bilhar estádio, obtivemos um alto controle em suas propriedades espectrais e direcionamento da emissão laser, conseguindo um comportamento espectral típico mono-modo em todos estes dispositivos. Explicamos este fenômeno com base no acoplamento de modos de diversos *scars*.

## Referências

- [1] N. C. Frateschi, and A. F. J. Levi, J. App. Phys. **80**(2), pp. 644 (1996)
- [2] A. F. J. Levi, R. E. Shusher, S. L. McCall, T. Tantun-Ek, D. L. Coblentz, and S. J. Pearton, Electronics Lett. **28**(11), pp. 1010 (1992).
- [3] N. Chen, and Z. L. Sun, International jornal of infrared and millimeter waves 14(9), pp. 1801 (1993).
- [4] M. K. Chin, D. Y. Chu, and S. T. Ho J. Appl. Phys. 75(7), pp. 3302 (1994).
- [5] Q. Deng, H. Deng, and D. G. Deppe, Optics Lett. 22(7), pp. 463 (1997).
- [6] A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. L. McCall, J. L. Glass, S. J. Pearton, and R. A. Logan, Appl. Phys. Lett. 62(6), pp. 561 (1993)
- [7] J. U. Nockel, A. D. Stone, G. Chen, H. L. Grossman, and R. K. Chang, Optics Lett. 21(19), pp. 1609 (1996).
- [8] E.J. Heller, Phys. Ver. Lett. 53(16), pp. 1515 (1984).
- [9] E. B. Bogomolny, Physica D **31**, pp.169 (1988).
- [10] S. A. Backes, A. P. Heberle, J. R. A. Cleaver, and K. Kohler, Phys. Stat. Sol. 204, pp. 581 (1997).
- [11] G. Benettin, and J. M. Strelcyn, Phys. Rev. A 17(2), pp 773 (1978)
- [12] S. Ree, and L. E. Reichl, Phys. Rev. E 60(2), pp. 1607 (1999).
- [13] O. F. De Alcantara Bonfim, J. Florencio, and F. C. Sá Barreto, Phys. Rev. E 58(3), pp. 2693 (1998).
- [14] E. Ott, Chaos in dynamical systems, Cambridge University Press (New York, 1993), pp. 258.
- [15] I. Triandaf, and I. B. Schwartz, Phys. Rev. E 61(4), pp. 3601 (2000).
- [16] M. V. Berry, Eur. J. Phys.2, pp. 91 (1981).
- [17] M. Robnik and M. V. Berry, J. Phys. A: Math. Gen. 18, pp. 1361 (1985).
- [18] L. A. Bunimovich, Funct. Anal. Appl. 19, pp. 254 (1974).

- [19] J. L. Lebowitz and O. Penrose, Physics Today, pp.23, february 1973.
- [20] S. W. Mc Donald, and A. N. Kaufman, Physical Review A, 37(8), pp.3067 (1988).
- [21] A. Voros, Lecture Notes in Physics 93, pp.326 (1979).
- [22] S. W. McDonald and A. N. Kaufman, Phys. Rev. Lett. 42(18), pp. 1189 (1979).
- [23] M. V. Berry, Proc. Roy. Soc. (london) A 423, pp. 219 (1989).
- [24] E. Ott, Chaos in dynamical systems, Cambridge University Press (New York, 1993), pp. 354.
- [25] A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. L. McCall, T. Tanbun-EK, D. L. Coblentz and S. J. Pearton, Electronics Lett. 21(28), pp. 1010 (1992).
- [26] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton, and R. A. Logan, Appl. Phys. Lett. 60(3), pp. 289 (1992).
- [27] R. E. Slusher, A. F. J. Levi, U. Mohideen, S. J. Pearton, and R. A. Logan, Appl. Phys. Lett. 63(10), pp. 1310 (1993).
- [28] J. U. Nockel and A. D. Stone, Nature 385, pp.45 (1997).
- [29] C. Gmachl, F. Capasso, E. E Narimanov, J. U. Nockel, A. D. Stone, J. Faist, D. L. Sivco, A. Y. Cho, Science 280, pp. 1556 (1998).
- [30] I. Danilov, L. L. Pataro, M. P. P. De Castro, and N. C. Frateschi, J. Appl. Phys. 88(12), pp. 7354 (2000).
- [31] Pearton, J. Appl. Phys. 74, pp. 11 (1993).
- [32] S. N. M. Mestanza, A. A. Von Zuben and N. C. Frateschi, "Future Trends in Microelectronics *The Nano Millennium*", *edited by* S. Luryi, J. Xu and A. Zaslavsky (John Wiley & Sons, Inc. Hoboken and New Jersey - 2002), pp. 364
- [33] S. N. M. Mestanza, A. A. G. Von Zuben, and N. C. Frateschi, "InGaAs/GaAs/InGaP quantum well microcavites with spatially controller carrier injection", Future trends in microelectronics: *The nano Millennium*, Ile de Bendor / France, on June 25-27, 2001.
- [34] G. P. Agrawal, and N. K. Dutta, Semiconductor Lasers, Van Nostrand Reinhold (New York, 1993), pp.245.
- [35] E. D. Palik, Handbook of optical constants of solids, edited by E. D. Palik (Academic Press Inc., London 1985), pp. 429.
- [36] H. Kogelnick and C. K. N. Patel, Proc. IRE **50**(11), pp. 2365 (1962).
- [37] D. A. Kleinman and P. P. Kisliuk, Bell Syst. Tech. J. 41(2), pp. 453 (1962).
- [38] J. U. Nockel, A. D. Stone, G. Chen, H. L. Grossman, and R. K. Chang, Optics Letters 21(19), pp. 1609 (1996).
- [39] M. Heiblum and J. H. Harris, IEEE J. Quantum Electro., QE-11(2), pp. 75 (1975).

## Conclusões

Dentro dos objetivos iniciais propostos neste trabalho, foi possível desenvolver técnicas de fabricação de microestruturas semicondutoras não convencionais, utilizando os sistemas de corrosão ECR e RIE. O aperfeiçoamento das técnicas de plasma com otimização de seus parâmetros, nos permitiu a obtenção de espelhos e guias de onda das estruturas laser, com uma excelente qualidade.

Numa segunda parte de nosso trabalho, mostramos como a simples técnica de refletometria laser (RL), converte-se numa ferramenta fundamental nos estudos dinâmicos dos processos de corrosão por plasma seco. Esta técnica de monitoramento *in-situ* acoplada a nosso sistema ECR, nos permitiu ter um alto controle na profundidade de corrosão, assim como nos permitiu fazer estudos de morfologia das camadas da estrutura laser. Com a redução na taxa de corrosão na junção p<sup>++</sup>-GaAs/p<sup>++</sup>-InGaP observada nos diagramas de oscilação da RL, nos permitiu evidenciar da existência dos *cluster* de Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub> na estrutura laser crescida em nossos laboratório.

Uma avaliação dos danos morfológicos e elétricos em superfícies corroídas pelo plasma seco utilizando o sistema ECR, levou a concluir que os danos elétricos devido à implantação iônica são os que produzem a degradação na performace e confiabilidade destes dispositivos.

Desenvolvemos um modelo semi-empírico para a análise quantitativa do funcionamento de laseres de semicondutores. Parâmetros empíricos de ganho são obtidos com a fabricação de laseres de faixa larga. Com este modelo foi possível avaliar a qualidade óptica dos espelhos obtidos por corrosão seca. Fabricou-se laseres *Fabry-Perot* com espelhos e guias de onda obtidos por plasma seco nos sistemas ECR e RIE. Demostrou-se que era possível fabricar microestruturas não convencionais de boa qualidade. As refletividades obtidas para as cavidades *Fabry-Perot* foram de 3% e 13%, para os processo por ECR e RIE, respectivamente. Portanto, com o sistema RIE, obtivemos uma refletividade 50% do máximo possível por clivagem cristalina.

A última e mais importante parte desta tese trata do desenvolvimento de técnicas de fabricação de laseres de microcavidades ópticas não convencionais, de geometria cilíndrica com seções transversais em forma de disco, elipse e estádio numa variedade de tamanhos. Estas cavidades foram obtidas por RIE, usando a mistura SiCl<sub>4</sub>/Ar, com excelentes resultados de morfologia e paredes verticais. Laseres com seções transversais em forma de elipse e estádio apresentaram um alto direcionamento de emissão através de medidas de *Far-field*. Reiteramos o fato que pode-se obter um maior direcionamento de emissão laser com bilhares integráveis simples como a elipse, sem a necessidade de recorrer a sistemas complexos como os bilhares estádio, conforme aventado na literatura.

Com injeção de corrente uniforme em laseres de microcavidades não convencionais, os resultados espectrais de emissão mostraram comportamentos multimodo típicos em bilhares disco e elipse de todas dimensões e de estádio menores. Entretanto, os bilhares estádios maiores apresentaram uma tendência em operar com emissão mono-modo.

Finalmente, fabricamos laseres de estádio com injeção de portadores enfatizada ao longo de um *scar* (losango) utilizando de técnicas de implantação de He<sup>+3</sup>. Independentemente do raio do bilhar estádio, obtivemos um alto controle em suas propriedades espectrais e direcionamento da emissão laser, conseguindo um comportamento espectral típico mono-modo em todos estes dispositivos. Explicamos este fenômeno com base no acoplamento de modos de diversos *scars* nos laseres de microcavidades não convencionais. Mostramos pela primeira vez, que o comportamento espectral para os dispositivos com deformação estádio, aumenta a supressão dos modos *scars*. Isto nós atribuímos à interação das orbitas periódicas. Também mostramos de forma inédita a estreita relação entre a deformação da cavidade com as características espaciais e espectrais da emissão de luz destes laseres. A confirmação experimental desta relação fica como uma sugestão para trabalhos futuros que podem levar a toda uma classe de dispositivos altamente funcionais para a integração optoeletrônica.

## Conclusão

Dentro dos objetivos iniciais propostos neste trabalho, foi possível desenvolver técnicas de fabricação de microestruturas semicondutoras não convencionais, utilizando os sistemas de corrosão ECR e RIE. O aperfeiçoamento das técnicas de plasma com otimização de seus parâmetros, nos permitiu a obtenção de espelhos e guias de onda das estruturas laser, com uma excelente qualidade.

Numa segunda parte de nosso trabalho, mostramos como a simples técnica de refletometria laser (RL), converte-se numa ferramenta fundamental nos est udos dinâmicos dos processos de corrosão por plasma seco. Esta técnica de monitoramento *in-situ* acoplada a nosso sistema ECR, nos permitiu ter um alto controle na profundidade de corrosão, assim como nos permitiu fazer estudos de morfologia das camadas da estrutura laser. Com a redução na taxa de corrosão na junção p<sup>++</sup>-GaAs/p<sup>++</sup>-InGaP observada nos diagramas de oscilação da RL, nos permitiu evidenciar da existência dos *cluster* de Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub> na estrutura laser crescida em nossos laboratório.

Uma avaliação dos danos morfológicos e elétricos em superfícies corroídas pelo plasma seco utilizando o sistema ECR, levou a concluir que os danos elétricos devido à implantação iônica são os que produzem a degradação na performace e confiabilidade destes dispositivos.

Desenvolvemos um modelo semi-empírico para a análise quantitativa do funcionamento de laseres de semicondutores. Parâmetros empíricos de ganho são obtidos com a fabricação de laseres de faixa larga. Com este modelo foi possível avaliar a qualidade óptica dos espelhos obtidos por corrosão seca. Fabricou-se laseres *Fabry-Perot* com espelhos e guias de onda obtidos por plasma seco nos sistemas ECR e RIE. Demostrou-se que era possível fabricar microestruturas não convencionais de boa qualidade. As refletividades obtidas para as cavidades *Fabry-Perot* foram de 3% e 13%, para os processo por ECR e RIE, respectivamente. Portanto, com o sistema RIE, obtivemos uma refletividade 50% do máximo possível por clivagem cristalina.

A última e mais importante parte desta tese trata do desenvolvimento de técnicas de fabricação de laseres de microcavidades ópticas não convencionais, de geometria cilíndrica com seções transversais em forma de disco, elipse e estádio numa variedade de tamanhos. Estas cavidades foram obtidas por RIE, usando a mistura SiCl<sub>4</sub>/Ar, com excelentes resultados de morfologia e paredes verticais. Laseres com seções transversais em forma de elipse e estádio apresentaram um alto direcionamento de emissão através de medidas de *Far-field*. Reiteramos o fato que pode-se obter um maior direcionamento de emissão laser com bilhares integráveis simples como a elipse, sem a necessidade de recorrer a sistemas complexos como os bilhares estádio, conforme aventado na literatura.

Com injeção de corrente uniforme em laseres de microcavidades não convencionais, os resultados espectrais de emissão mostraram comportamentos multimodo típicos em bilhares disco e elipse de todas dimensões e de estádio menores. Entretanto, os bilhares estádios maiores apresentaram uma tendência em operar com emissão mono-modo.

Finalmente, fabricamos laseres de estádio com injeção de portadores enfatizada ao longo de um *scar* (losango) utilizando de técnicas de implantação de He<sup>+3</sup>. Independentemente do raio do bilhar estádio, obtivemos um alto controle em suas propriedades espectrais e direcionamento da emissão laser, conseguindo um comportamento espectral típico mono-modo em todos estes dispositivos. Explicamos este fenômeno com base no acoplamento de modos de diversos *scars* nos laseres de microcavidades não convencionais. Mostramos pela primeira vez, que o comportamento espectral para os dispositivos com deformação estádio, aumenta a supressão dos modos *scars*. Isto nós atribuímos à interação das orbitas periódicas. Também mostramos de forma inédita a estreita relação entre a deformação da cavidade com as características espaciais e espectrais da emissão de luz destes laseres. A confirmação experimental desta relação fica como uma sugestão para trabalhos futuros que podem levar a toda uma classe de dispositivos altamente funcionais para a integração optoeletrônica.