

Universidade Estadual de Campinas

**UNICAMP**

Instituto de Química



Tese de Doutorado

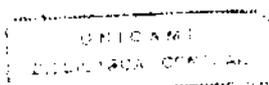
**Gravações de Microestruturas Através de Ataque  
Fotoeletroquímico de Fosfeto de Índio**

DAVID SOLTZ

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli  
Instituto de Química

Co-Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucila Cescato  
Instituto de Física

Campinas 1995



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	71 UNICAMP
V.	458,0
TEMPO BC/26	253
FEHO	4.33/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/12/95
N.º CPD	

CM-00081284-4

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Soltz, David  
So48g Gravações de microestruturas através de ataque fotoele-  
troquímico de fosfeto de índio / David Soltz. -- Campinas,  
SP : [s.n.], 1995.

Orientadores: Marco-Aurelio De Paoli, Lucila Cescato.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Química.

I. Eletroquímica. 2. Semicondutores. 3. Fosfeto de  
índio. 4. Fotoeletroquímica. I. De Paoli, Marco-Aurelio.  
II. Cescato, Lucila. III. Universidade Estadual de Campi-  
nas. Instituto de Química. IV. Título.

## **Agradecimentos:**

Este trabalho não seria possível sem a ajuda das seguintes pessoas:

**Prof.<sup>a</sup> Lucila Cescato:** pela sua orientação e sua dedicação à física e ciência em geral.

**Prof. Marco Aurelio De Paoli:** pela sua orientação e seus altos padrões de qualidade e clareza para a apresentação do trabalho científico.

**Prof. Franco Decker:** pela orientação e o interesse no projeto e na área de eletroquímica de semicondutores.

**Prof. Frank Willig:** por me ensinar as possibilidades e os limites da ciência de eletroquímica.

**Dr. Bruce Tufts:** pela sua dedicação e sua integridade como pesquisador e pela sua contagiante paixão pela química.

**Hiram Campos de Carvalho:** pela operação do microscópio de varredura (CPqD Telebrás)

**Meus Pais:** pela sua paciência e seu apoio moral e financeiro.

**Aline, Ivan, Paulo, Bernardo, Nidinalva, Agnaldo, Guerreiro e Neidenci:** pela amizade, ajuda técnica (nas áreas de computação e física) e ajuda com o português.

**Ícaro e Tica:** pela sua companhia.

**CNPq, FAPESP, RAE, UNICAMP e CPqD Telebrás:** pelas bolsas de estudo e de capacitação docente.

**FAPESP e Volkswagen Stiftung:** pelos equipamentos e materiais de consumo.

for Aline

for Maura

for my Parents

for Ron

## In Memory of Goliat:

*I have often wondered at exactly which point it is that childhood ends and adulthood begins. The older I become, the more I realize that there is no clear distinction between the two, but a transition that spans decades and may even extend throughout one's entire life. However, there are certain moments when substantial changes occur, and one's maturity must increase in order to deal with them. The transition can be painful, but one must always look forward.*

*Over the course of this project many things have happened to me. I have lived in two countries and spoken two languages, learned how define and tackle a scientific problem, and in doing so attained some degree of independence and competence as a researcher. I have twice fallen in love, and have realized a lifelong dream by earning my wings as a paraglider pilot. Yet during the course of all this I lost my closest friend, and I cannot say that the balance has been positive.*

*There are some who would not understand that relationships between different species can be as strong if not stronger than those within one's own. Words are not always necessary to express emotions and ideas. Emotional bonds, mutual respect, and a similar set of values are more than enough to overcome any genetic obstacles.*

*Goliat was willing to follow me across four continents and countless international borders. He knew what it meant when I packed my bags and left my keys on the table, and was always waiting at the door wagging his tail to be sure that he was not forgotten. We covered thousands of miles together by plane, by car, by motorcycle, and by paraglider. He never asked why. The fact that I was going was reason enough for him. We suffered through one major traffic accident and two professional degrees together. He did not make it to the end of this last one.*

*It is to him that I dedicate this work.*

# Gravações de Microestruturas Através de Ataque Fotoeletroquímico de Fosfeto de Índio

Autor: David Soltz

Tese Doutorado Instituto de Química UNICAMP

Orientador: Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Co-Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Lucila Cescato

Campinas -SP Brasil 1995

## Resumo

O tema desta tese é o estudo do ataque fotoeletroquímico (FEQ) de InP, uma área de grande interesse para a indústria opto-eletrônica. Cristais de InP foram corroídos em  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  utilizando luz homogênea com o objetivo de estudar o processo de ataque e a formação de microestruturas na superfície da amostra. Padrões gerados holograficamente foram gravados em amostras de InP, utilizando o mesmo procedimento.

A reação de corrosão de InP foi estudada e uma comparação foi feita entre HCl e vários outros eletrólitos e, entre ataque eletroquímico (tipo p, no escuro) e fotoeletroquímico (tipo n, iluminado). Um modelo foi desenvolvido para explicar a anisotropia do ataque em termos do mecanismo e da cinética da reação de corrosão fotoeletroquímica.

Para os estudos da topografia, corrosões FEQ foram feitas utilizando-se um padrão uniforme (luz homogênea) empregando uma lâmpada de tungstênio. Os ataques resultaram na formação de microestruturas, cujas formas e dimensões dependeram do potencial da reação de dissolução e da quantidade de material removido, respectivamente. Atacando com potenciais mais anódicos resultou na formação de sulcos alinhados ao eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  com perfis bastante regulares. As bordas foram definidas pelos planos lentos de ataque (etch stop planes) do índio "agudos": (111) e  $(1\bar{1}\bar{1})$ . Por outro lado, atacando com potenciais mais catódicos resultou na formação de "furos" (pits) alinhados ao eixo  $\langle 011 \rangle$ . Estes furos foram compostos de grandes planos de (111) e  $(1\bar{1}\bar{1})$  e "pseudo planos" constituídos por uma combinação dos quatro planos lentos de ataque de índio: os planos que formam um ângulo agudo com a superfície (100): (111) e  $(1\bar{1}\bar{1})$  e os planos que formam um ângulo obtuso:  $(\bar{1}1\bar{1})$  e  $(\bar{1}\bar{1}1)$ . Em ambos os casos as dimensões das estruturas aumentaram com a quantidade de material removido, mas a forma geral não foi afetada por este parâmetro. Os dois tipos de estruturas apresentaram propriedades antirefletoras interessantes, que poderiam ter aplicações na área de conversão de energia. A dependência da morfologia do ataque com o potencial foi explicada em termos do comprimento de difusão dos portadores minoritários na direção paralela à superfície, que está sendo atacada.

Para os estudos da gravação FEQ holográfica, padrões de redes (faixas claras e escuras) foram gerados através da interferência de dois feixes de luz coerente produzidos por um laser de argônio. O período destas redes depende da frequência da luz e do ângulo entre os dois feixes interferentes. Redes gravadas paralelas ao eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  desenvolveram um perfil triangular devido ao controle cinético da reação de ataque. As bordas do triângulo corresponderam aos planos cristalinos de índio de ordem maior e o aprofundamento da rede foi inibido por sua revelação. O perfil das redes gravadas paralelas ao eixo  $\langle 011 \rangle$  não foi limitado por fatores cinéticos e estas redes desenvolveram uma forma arredondada e atingiram uma profundidade maior.

Neste tipo de ataque o crescimento da rede foi monitorado através de um sistema de detecção síncrona que segue o sinal auto-difratado (a componente de um feixe refletido da amostra interferindo com o componente difratado do outro feixe). A evolução deste sinal concordou com a forma prevista pela teoria escalar de difração possibilitando seu uso para monitorar o aprofundamento dos sulcos. Este sinal de auto difração também foi utilizado para operar um sistema de estabilização para fixar o padrão projetado na rede que está sendo gravada. Desta maneira, as perturbações no sistema holográfico são corrigidas, mantendo o contraste do padrão de interferência e permitindo a gravação de períodos de alta frequência espacial ( $< 0,5\mu\text{m}$ ). Foi observado, entretanto, que a profundidade das redes gravadas com este sistema de estabilização fica limitada devido ao fato do sinal de auto-difração passar por zero.

# Photoelectrochemical Etching of Microstructures on n-InP Surfaces

Author: David Soltz

Doctoral Dissertation, Institute of Chemistry UNICAMP

Advisor: Prof. Marco-Aurelio De Paoli

Co-Advisor: Prof.<sup>a</sup> Lucila Cescato

Campinas -SP Brazil 1995

## Abstract

This work concerns the photoelectrochemical (PEC) etching of InP, an area of considerable interest to the optoelectronics industry. Crystals of InP were corroded in 1 M  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  using homogeneous light, in order to study the etching process and the formation of microstructures on the sample surface. Utilizing the same procedure, high spatial frequency patterns generated holographically were engraved onto InP samples.

The InP corrosion reaction was studied and a comparison made between etching in  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  and other aqueous electrolytes. Both electrochemical (p-type in the dark) and photoelectrochemical (n-type, in the light) etching were investigated. A model was developed which can account for the anisotropic nature of the etching process in terms of the mechanism and kinetics of the PEC corrosion reaction.

Topographical studies of PEC etching in homogeneous white light were conducted with a tungsten lamp source. The attacks resulted in the revelation of microstructures, the shape and size of which depended on the etching conditions and charge density, respectively. At more positive etching potentials grooves aligned along the  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  axis were formed. The walls of these grooves correspond to the (111) and  $(1\bar{1}\bar{1})$  indium etch stop planes, which form an acute angle with the (100) surface. Etching at more negative potentials, however, resulted in the formation of pits aligned along the  $\langle 011 \rangle$  axis. These pits are composed of large (111) and  $(1\bar{1}\bar{1})$  planes, and "pseudo planes" made up of a combination of all four indium etch stop planes; the (111) and  $(1\bar{1}\bar{1})$  acute planes, and the  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  and  $(\bar{1}\bar{1}1)$  planes, which form an obtuse angle with the (100) surface. In both cases the size of the structures increased with the charge density, but the overall form was not affected by this parameter. The dependence of the surface morphology on the etching potential was explained in terms of the diffusion length of the photogenerated minority carriers in the direction parallel to the surface. The two types of etched surfaces have interesting antireflecting properties, and could find application in the area of energy conversion.

In order to study PEC holographic etching, gratings were projected onto the samples, produced by the interference of two coherent beams from an argon ion laser. The period of the gratings depended on the frequency of light and angle between the two beams. Gratings etched parallel to the  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  axis displayed a triangular profile due to kinetic control. The sides of the grooves were composed of higher order indium etch stop planes, which limited the aspect ratio (depth over period) of the structures. Gratings aligned parallel to the  $\langle 011 \rangle$  direction were not limited by kinetic control. These structures exhibited a rounded profile, and could be etched deeper.

Optical monitoring of the holographic etching was accomplished by using a technique of synchronous detection to follow the self diffracted signal (the component reflected by the sample from one of the beams, interfering with the diffracted component from the other beam). The evolution of this signal agreed well with the form predicted by scalar theory, and it was shown to be a useful method for following the development of the etched gratings in real time. This signal was also used to operate a phase-lock loop stabilization system, which corrected for perturbations and guaranteed the contrast of the grating. The use of this technique allowed for the etching of high spatial frequency gratings (period  $< 0,5\mu\text{m}$ ), however the depth of these gratings was limited to the value at which the auto-diffraction signal passes through a second zero.

# Índice

<b>1. Introdução Geral e Objetivos</b>	<b>página: 1</b>
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Referências	4
<b>2. Fundamentos da Eletroquímica dos Semicondutores</b>	<b>5</b>
2.1 Termodinâmica da Interface: A Junção em Equilíbrio	5
2.2 Interface Fora do Equilíbrio	8
2.3 Corrosão (Foto)Eletroquímica de InP em HCl	12
2.4 Anisotropia do Ataque Químico	17
2.5 Anisotropia do Ataque Fotoeletroquímico	19
2.6 Referências	20
<b>3. Estudos Básicos sobre a Reação de Dissolução</b>	<b>21</b>
3.1 Introdução	21
3.1 Experimental	22
3.3 Resultados	25
3.4 Discussão	32
3.5 Conclusões	36
3.6 Referências	37
<b>4. A Morfologia das Superfícies Produzidas por Ataque FEQ com Luz Branca e Homogênea</b>	<b>38</b>
4.1 Introdução	38
4.2 Experimental	39
4.3 Resultados	40
4.4 Discussão	48
4.5 Conclusões	55
4.6 Referências	56
<b>5. Gravações Fotoeletroquímicas Holográficas</b>	<b>57</b>
5.1 Introdução	57
5.2 Experimental	58
5.3 Resultados	63
5.4 Discussão	71
5.5 Conclusões	78
5.6 Referências	79
<b>6. Conclusões Gerais</b>	<b>80</b>

<b>7. Perspectivas Futuras</b>	<b>81</b>
7.1 Auto-geração de Estruturas Ordenadas Durante Ataque FEQ de InP	82
7.2 A Utilidade das Redes Gravadas Fotoeletroquimicamente para Dispositivos Microeletrônicos	85
7.3 Gravação de Redes com Perfis Complexos	85
7.4 Superfícies Antireflectores para Conversão de Energia	87
7.5 Referências	88
<b>Apêndice A: Abreviações, Símbolos e Constantes</b>	<b>89</b>
<b>Apêndice B: Guia para o Programa de Controle e Monitoramento do Ataque FEQ com Luz Homogênea</b>	<b>92</b>
<b>Apêndice C: Guia para o Programa de Controle e Monitoramento da Gravação Holográfica FEQ</b>	<b>93</b>

# 1. Introdução Geral e Objetivos

## 1.1 Introdução

Os ataques químicos têm um papel essencial no processamento dos dispositivos eletrônicos semicondutores, sendo utilizados para obter superfícies perfeitamente lisas, identificar imperfeições cristalinas e regiões de diferentes densidades de dopagem.<sup>1</sup> Além disso, definem com alta precisão as áreas ativas do “bulk” para dispositivos integrados.<sup>1</sup> Portanto, devido ao crescente nível de integração e miniaturização, as técnicas convencionais de fotolitografia já estão atingindo seus limites. Por esse motivo, o estudo dos novos processos de gravação e ataques em superfícies semicondutoras é uma área de grande interesse e importância para a indústria de microeletrônica.<sup>1</sup>

Materiais do grupo III-V tais como InP e GaAs são utilizados em lasers para comunicações ópticas e células solares. Isso se deve aos “bandgaps” diretos de 1,35 eV para InP e 1,42 eV para GaAs,<sup>2</sup> que permitem a fabricação de lasers e células eficientes que aproveitam a região de mínima atenuação em fibras ópticas<sup>3</sup> e o valor de máxima conversão de energia do espectro solar,<sup>4</sup> respectivamente. A otimização do desempenho desses dispositivos pode requerer a gravação de microestruturas muito pequenas na superfície do material. No caso dos lasers de telecomunicações (tipo DFB ou DBR), estas microestruturas servem para selecionar as linhas de emissão, reduzindo o ruído na transmissão a grandes distâncias.<sup>5</sup> No caso de células solares, essas microestruturas servem para reduzir a refletância na superfície, aumentando, assim, a eficiência da conversão de luz em energia elétrica.<sup>6</sup>

Para os materiais III-V, existe a possibilidade de gravação foto-induzida diretamente na superfície da amostra, sem o uso de foto-resinas. Este método é chamado gravação fotoeletroquímica (FEQ).<sup>7</sup> Neste processo a amostra fica imersa numa solução dentro de uma célula eletroquímica, a luz incidente sobre a amostra gera pares elétron-lacuna dentro do semicondutor. Os portadores minoritários migram para a superfície, catalisando a dissolução do material, enquanto que os portadores majoritários passam para a solução via circuito externo. Desta forma, apenas as regiões da superfície iluminadas são atacadas.<sup>7</sup>

O processo de gravação FEQ tem várias vantagens sobre os processos convencionais de fotolitografia. A gravação é feita diretamente no semicondutor, eliminando três passos do processamento do dispositivo.<sup>7</sup> Além disso, a taxa de ataque, a profundidade e a qualidade da rede podem ser monitoradas e controladas em tempo real através dos parâmetros do potencial, da intensidade e da posição da luz.<sup>7</sup>

Os primeiros estudos do ataque FEQ tratam da dissolução e da “escultura” dos eletrodos semicondutores (Si e Ge)<sup>8</sup> e (GaAs, CdS, etc.)<sup>9</sup>. Os mecanismos de dissolução deste tipo de corrosão foram investigados por Gerischer<sup>10</sup> e Myamlin e Pleskov<sup>11</sup>. Quinze anos depois, a técnica foi utilizada na área de células solares fotoeletroquímicas para

reduzir as perdas de reflexão e de recombinação superficial em materiais poli e uni-cristalinos.<sup>12</sup> A primeira aplicação em microeletrônica foi realizada por Ostermeyer e colaboradores para a fabricação de lentes para diodos emissores de luz (LED's)<sup>13</sup>. Logo em seguida essa técnica foi utilizada por eles para a gravação de redes, no qual empregava-se o padrão de interferência gerado por uma montagem holográfica.<sup>14</sup> A aplicação dessa técnica nas gravações de redes de sub-mícron período foi rapidamente percebida como de grande utilidade, o processo foi patentado,<sup>15</sup> e outros grupos começaram a trabalhar na área.<sup>16</sup>

Apesar de ser um assunto muito importante e de grande aplicação, muitos aspectos do processo de gravação FEQ ainda não foram compreendidos adequadamente. Estudos mecanicistas do processo de transferência de carga e da reação de dissolução normalmente não levam em conta a topografia da superfície sendo atacada,<sup>17</sup> enquanto os estudos de gravações FEQ não tratam o mecanismo de dissolução em detalhe.<sup>14, 16, 18</sup> Estes fatores, no entanto, determinam, em uma grande parte, o perfil, a profundidade e a resolução da rede gravada. Se a reação de dissolução for lenta ou se o potencial aplicado for baixo, os portadores minoritários podem difundir lateralmente em relação à superfície do semiconductor, causando o apagamento do padrão.<sup>19</sup> Também a cinética do ataque poderia determinar o perfil e a forma das microestruturas gravadas.<sup>18</sup> Assim, um melhor entendimento da relação entre esses fatores e a topografia da superfície resultante é essencial para se conseguir melhor controle do processo de gravação, além de ser uma área bastante interessante pelo seu próprio valor científico.

## 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de gravação FEQ holográfico para amostras de InP em 1M HCl<sub>aq</sub>. Devido ao grande número de parâmetros e fatores, o trabalho foi dividido em três seções. A primeira seção se concentra nos estudos básicos sobre a dissolução FEQ do InP. Nela são examinadas as vantagens do eletrólito HCl, é estabelecida a reação geral da corrosão e também é investigada a taxa de geração de portadores não foto-gerados. A relação entre o tipo e as condições do ataque e a forma da superfície resultante é estudada com o objetivo de formular um mecanismo geral para o processo de corrosão do material.

Na segunda seção, investiga-se o processo de ataque FEQ com luz branca e homogênea. Este tipo de corrosão resulta na formação de microestruturas com formas e tamanhos variáveis (e com propriedades antirefletoras interessantes).<sup>20</sup> Os parâmetros do ataque (potencial, irradiância, densidade de corrente e densidade de carga removida) são variados para descrever o crescimento dessas microestruturas, e tentar elucidar seu mecanismo de formação.

A terceira parte do trabalho é dedicada à gravação fotoeletroquímica de redes geradas holograficamente. No sistema holográfico, a interseção de dois feixes de luz coerentes forma um padrão de faixas iluminadas e escuras, cujo período depende do comprimento de onda da luz e do ângulo entre os feixes.<sup>21</sup> Com a luz do laser de argônio (514,5/456,0 nm) e a montagem utilizada, podem ser geradas redes com períodos 1,5  $\mu\text{m}$  até 0,3  $\mu\text{m}$ .<sup>22</sup> Neste trabalho, utiliza-se o período de 0,65  $\mu\text{m}$  na maioria das experiências e variam-se as condições dos ataques para determinar sua influência na forma e na qualidade das redes gravadas. Gravações paralelas às duas orientações cristalinas foram feitas para estudar o efeito da anisotropia cristalina para esse tipo de ataque (um fator já conhecido para ataques químicos em InP e GaAs)<sup>23</sup>.

Um grande problema para gravações holográficas é o deslocamento entre o padrão de interferência projetado e a rede sendo gravada, o qual acontece durante o ataque, devido às mudanças do caminho óptico entre os dois feixes (causado por gradientes térmicos e vibrações na montagem óptica). Este deslocamento resulta no apagamento da rede sendo gravada. Uma técnica de estabilização desenvolvida no Laboratório de Óptica foi adotada no sistema de gravação fotoeletroquímico, permitindo a estabilização do padrão de interferência, assim como a monitorização da rede gravada.<sup>24</sup> Esta técnica utiliza um sistema de detecção sincronizada para fixar o padrão de luz projetada na rede que está sendo gravada, reduzindo assim seu apagamento.

Neste trabalho o sinal de detecção sincronizado é utilizado para acompanhar o processo de gravação. Com o objetivo de confirmar a precisão deste método, compara-se a teoria de autodifração escalar com as profundidades das redes. A utilidade do sistema de estabilização para gravações fotoeletroquímicas holográficas é avaliada e as vantagens e desvantagens são investigadas. Também foi detectado um sinal de auto difração na fotocorrente e a evolução deste sinal é investigada para se explicar a sua origem.

### 1.3 Referências

- <sup>1</sup> W.M. Moreau, "Semiconductor Lithography, Principles, Practices, and Materials", "Microdevices, Physics and Fabrication Technologies", J.J. Muray e I. Brodie, Editores, Plenum Press, New York, 1988. D.J. Elliott, "Integrated Circuit Fabrication Technology", McGraw Hill, New York, 1981.
- <sup>2</sup> A.L. Fahrenbruch e R.H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells, Photovoltaic Solar Energy Conversion", Academic Press, New York, 1983, p. 42.
- <sup>3</sup> S.E. Miller e A.G. Chynoweth, Editores., "Optical Fiber Telecommunications", Academic Press, New York, 1979, capítulos 1 (A.G. Chynoweth e S.E. Miller) e 2 (A.J. Marcatili).
- <sup>4</sup> S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2º Ed., John Wiley and Sons, New York, 1981, p. 798.
- <sup>5</sup> H. Kogelnik e C.V. Shank, *J. Appl. Phys.*, **43** (5), 2327 (1972). W. Streifer, D.R. Scifres, e R.D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-12** (8), 422 (1976). W. Streifer, D.R. Scifres, e R.D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-12** (8), 494 (1976).
- <sup>6</sup> P.Campbell, *Sol. Energy. Mater.*, 21, 165 (1990). S.J. Wilson e M.C. Hutley, *Optica Acta*, **29** (7), 993 (1982).
- <sup>7</sup> F. Decker, D. Soltz, e L. Cescato, *Electroquim. Acta*, **38** (1), 95 (1993). P.A. Kohl e D.B. Harris, *Electroquim. Acta*, **38** (1), 101 (1993).
- <sup>8</sup> A. Uhlir, *Bell System Tech. J.*, **35**, 333 (1956).
- <sup>9</sup> R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1505 (1960).
- <sup>10</sup> H. Gerischer. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 578 (1965).
- <sup>11</sup> V.A. Myamlin e Y.V. Pleskov, "Electrochemistry of Semiconductors", capítulo IV, Plenum Press, New York, (1967).
- <sup>12</sup> R. Tenne e G. Hodes, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 428 (1980). G. Hodes, D. Cahen, e H.G. Leamy, *J. Appl. Phys.*, **54**, 4676 (1983). R. Tenne, B. Theys, J. Rioux e C. Levy-Clement, *J. Appl. Phys.*, **57**, 141 (1985).
- <sup>13</sup> F.W. Ostermeyer Jr. e P.A. Kohl, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1), 76 (1981). F.W. Ostermeyer Jr., P.A. Kohl, e R.H.Burton, *Appl. Phys. Lett.*, **43** (7), 642 (1983).
- <sup>14</sup> R.M. Lum, A.M. Glass, F.W. Ostermeyer Jr., P.A. Kohl, A.A. Ballman e R.A. Logan. *J. Appl. Phys.*, **57** (1), 39 (1985). R.M. Lum F.W. Ostermeyer Jr., P.A. Kohl, A.M. Glass, e R.H.Burton, e A.A. Ballman, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (3), 269 (1985).
- <sup>15</sup> A.M. Glass, P.W. Kohl, R.M. Lum, e F.W. Ostermeyer, Patente norte americana (E.U.A.) n. 4,622,114 (1986). R. Matz e R. Maerz, Patente européia n. 0 198 199 A2 (1986).
- <sup>16</sup> R. Matz e J. Zirrgiebel, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3402 (1988). L. Bläcklin, *Electron. Lett.*, **23** (12), 657 (1987).
- <sup>17</sup> P.A. Kohl, C. Wolowodiuk e F.W. Ostermeyer, Jr. , *J. Electrochem. Soc.*, **130** (11), 2288 (1983). H.F. Hsieh e H.C. Shih, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (5), 1348 (1990). P. Allongue e S. Blonkowki, *J. Electroanal. Chem.* **317**, 57 (1991). P. Allongue e S. Blonkowki, *J. Electroanal. Chem.* **317**, 77 (1991).
- <sup>18</sup> M.M. Carrabba, N.M. Nguyen e R.D. Rauh, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1), 260 (1987). M.M. Carrabba, N.M. Nguyen e R.D. Rauh, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (7), 1855 (1987).
- <sup>19</sup> F.W. Ostermeyer, Jr., P.A. Kohl e R.M. Lum, *J. Appl. Phys.*, **58** (11), 4390 (1985).
- <sup>20</sup> D. Soltz, L. Cescato, e F. Decker, *Sol. Ener. Mater. and Sol. Cells*, **25**, 179 (1992).
- <sup>21</sup> M. Born e E. Wolf, "Principles of Optics", 6th Ed., Pergamon Press, Oxford (1980).
- <sup>22</sup> L.F. Mollenauer e W.J. Tomlinson, *Appl. Optics*, **16**, 555 (1977). W.J. Tomlinson e L.F. Mollenauer, *Appl. Optics*, **16**, 1806 (1977).
- <sup>23</sup> S. Adachi e H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1342 (1981). S. Adachi, Noguchi e H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1053 (1982). P.H.L. Notten *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1), 260 (1986)
- <sup>24</sup> J. Frejlich, L. Cescato e G. Mendes, *Appl. Optics*, **27** (10), 1967 (1988). P. A. A. Dos Santos, L. Cescato e J. Frejlich, *Optics Lett.*, **13** (11), 1014 (1988).

## 2. Fundamentos de Eletroquímica dos Semicondutores

Neste capítulo é feita uma breve revisão da eletroquímica de semicondutores, assim como dos mecanismos de dissolução, tanto químico, eletroquímico e fotoeletroquímico do InP (e do GaAs).

### 2.1 Termodinâmica da Interface: A Junção em Equilíbrio

#### 2.1.1 A Natureza da Junção Semicondutor/Eletrólito

As maiores diferenças entre eletrodos de semicondutores e os de metais são a existência de lacunas, o número reduzido de portadores (elétrons ou lacunas) livres e a presença de uma região de ocupação proibida entre as bandas de condução e valência, o “gap” ( $E_g$ ) de aproximadamente 0,3 a 5 eV.<sup>1</sup>

A adição de um material dopante pode introduzir um nível de doadores próximo da banda de condução, ou um nível de aceitadores próximo da banda de valência. No caso de um material do tipo n, os doadores podem ceder elétrons à banda de condução, criando os portadores majoritários.<sup>1</sup> Para materiais de tipo p, os aceitadores recebem elétrons da banda de valência, criando vagas ou lacunas com carga positiva, que neste caso são os portadores majoritários.<sup>1</sup> Para os dois materiais a energia dos portadores é fixa; elétrons ou lacunas só podem ter energia igual a da banda de condução ( $E_{cb}$ ) ou a da banda de valência ( $E_{vb}$ ) respectivamente.\* Porém, a energia média dos portadores, a energia ou nível de Fermi ( $E_f$ ), pode ter valores medianos de  $E_{cd}$  e  $E_{vb}$ . Para um material de tipo n, o nível de Fermi está próximo à banda de condução e para um material de tipo p,  $E_f$  está próximo à banda de valência.<sup>1</sup>

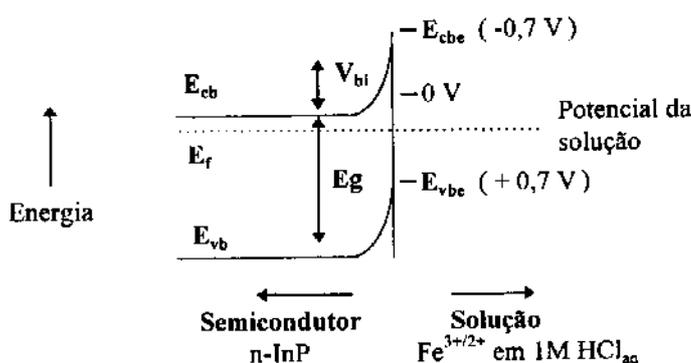
Como o número total dos portadores (elétrons ou lacunas) em uma amostra de semicondutor (concentração dos portadores  $10^{13}$  -  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>) é consideravelmente menor do que o número total das espécies redox na solução (concentração  $\geq 1$  mM), o nível de Fermi do semicondutor equilibra-se com o potencial redox da solução.<sup>2</sup> Assim forma-se uma região de carga espacial na superfície do semicondutor; uma barreira de potencial tipo Schottky, onde as bandas de condução e valência se deformam (semelhante a junção entre um metal e um semicondutor).<sup>2,3</sup> A forma desta barreira depende do tipo do material (n ou p), do valor do nível de Fermi e das posições da borda da banda de condução ( $E_{cbe}$ ) e da borda da banda de valência ( $E_{vbe}$ ) na superfície do material (veja figura 2.1).

Dois aspectos característicos de um eletrodo semicondutor em relação ao eletrodo de metal, são a capacitância e o comportamento retificante. A separação das cargas através

---

\* A presença de elétrons ou lacunas quentes, com energia maior do que a banda de condução ou de valência, não será considerada nesta tese.

da região de carga espacial, resulta em uma capacitância em série à da camada de Helmholtz.<sup>2</sup> A capacitância da região de carga espacial é muito importante em medidas de transientes (a evolução da corrente induzida por pulsos de luz ou de potencial). No caso da ausência de espécies na solução capazes de receber elétrons ou lacunas do semicondutor, a superfície vai se carregando resultando no deslocamento das bordas das bandas de condução e de valência (veja seção 2.1.2) tornando viáveis outras reações na interface. O comportamento retificante assemelha-se ao de uma barreira Schottky ou de um diodo PN e será tratado na seção 2.2.4.<sup>3</sup>

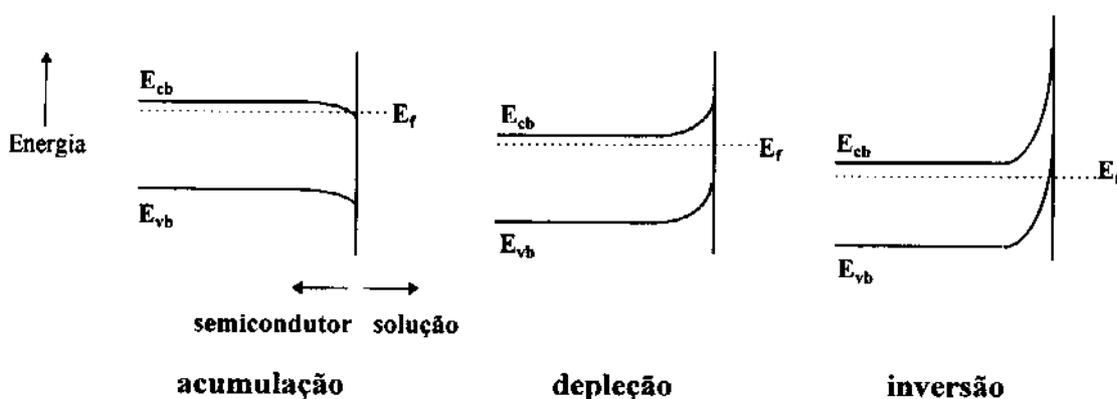


**Figura 2.1:** A junção semicondutor-eletrólito entre uma amostra de InP-n e uma solução de  $\text{Fe}^{3+/2+}$  em  $1\text{M HCl}_{\text{aq}}$ .  $V_{bi}$  é a altura da barreira na região de carga espacial em condições de equilíbrio. As posições das bordas da banda de condução ( $E_{cbe}$ ) e da banda de valência ( $E_{vbe}$ ) na superfície são dadas em volts (V) versus um eletrodo de calomelano saturado (SCE).

### 2.1.2 A Posição das Bordas das Bandas de Condução e Valência

No vácuo, a energia das bandas de condução e de valência na superfície de um semicondutor dependem do material e da face cristalina exposta.<sup>1</sup> Porém, esta energia é fortemente afetada por diversos fatores, tais como: cargas presentes na superfície (estados de superfície) espécies adsorvidas na superfície e o decaimento de potencial na região de Helmholtz.<sup>2</sup> Mesmo sem o conhecimento absoluto destes fatores é possível a formação de interfaces com comportamento reprodutível.<sup>2</sup> A posição energética das bordas na interface pode ser determinada usando-se espectroscopia de impedância (na forma de um gráfico de Mott-Schottky),<sup>4</sup> curvas de (foto)corrente/voltagem ( $i$ - $V$ ),<sup>5</sup> e eletrorefletância.<sup>6</sup> Estas técnicas fornecem o valor do potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ); o potencial onde as energias das bandas de condução e de valência no interior do material são iguais ao das bordas na superfície, ou seja, a altura da barreira igual a zero. A partir deste potencial  $V_{fb}$ , da posição do nível de Fermi ( $E_f$ ) no interior do semicondutor e do potencial redox da solução, a posição das bordas das bandas de condução e valência na interface podem ser calculadas.

A natureza e a altura da barreira de energia podem ser facilmente reguladas através do potencial redox da solução ou aplicando-se uma voltagem externa.<sup>2,3</sup> Na condição de acumulação, o nível de Fermi aproxima-se ou passa a borda da banda de condução ou a borda da banda de valência (para material do tipo n e p, respectivamente) e os portadores majoritários podem atingir a superfície.<sup>2,3</sup> Na condição de depleção a altura da barreira ( $V_{bi}$ ) é menor de que  $E_g$  e os portadores majoritários se difundem para o “bulk” do material enquanto que os portadores minoritários (lacunas no caso de material de tipo n, ou elétrons no caso de material de tipo p) migram para a superfície.<sup>2,3</sup> Na condição de inversão  $V_{bi} > E_g$  e o campo na superfície é tão grande que os portadores minoritários tornam-se majoritários. Estes três casos estão ilustrados na **figura 2.2** para um semicondutor tipo n.



**Figura 2.2:** Os três estados da barreira entre um semicondutor tipo n e a solução. **acumulação** (potencial catódico), **depleção** (zero ou baixo potencial anódico) e **inversão** (alto potencial anódico).

É interessante notar que, entre os limites de acumulação e inversão as energias dos portadores minoritários e majoritários disponíveis na interface são fixadas pelos valores de  $E_{cb}$  e  $E_{vb}$ . Se não houver deslocamento das bordas das bandas de condução e valência, a voltagem aplicada ao sistema semicondutor/eletrólito afetará a população dos portadores na interface (entropia) em vez de sua energia (entalpia).<sup>2</sup>

## 2.2 A Interface Fora do Equilíbrio

### 2.2.1 Cargas Fotogeradas

A exposição do semiconductor a fótons com energia acima da  $E_g$  resulta na criação de pares elétron/lacuna. Em condições de depleção, os portadores minoritários migram para a superfície.<sup>2,3</sup> Este fluxo depende de muitos fatores; intensidade e frequência da luz, coeficiente de absorção da luz pelo semiconductor (naquele comprimento de onda), altura da barreira de energia e comprimento de difusão dos portadores minoritários no semiconductor ( $L_p$ , para material tipo n).<sup>3</sup> Materiais III-V (InP, GaAs) têm um alto coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) devido ao “bandgap” direto, então quando luz de alta frequência (visível) e material de boa qualidade (baixa concentração de defeitos; grande  $L_p$ ) são empregados, os portadores minoritários são gerados perto da superfície e o recolhimento é quase completo.<sup>7,8</sup> Neste caso o fluxo dos portadores minoritários para a superfície só dependerá da intensidade de luz e poderá ser aproximado pelo fluxo dos fótons ( $\Gamma(\lambda)$ )<sup>7,8</sup> dado por:

$$\Gamma(\lambda) = I(\lambda) h^{-1} c^{-1} \lambda \quad (2.1)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz (m),  $I(\lambda)$  é a irradiância do feixe incidente em função do  $\lambda$  ( $W\ cm^{-2}$ ),  $h$  é a constante do Plank ( $6.626 \times 10^{-34}$  J s) e  $c$  é a velocidade da luz ( $2,998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>).

Uma fotocorrente eficiente é produzida somente se a barreira for suficientemente alta para evitar a difusão dos portadores majoritários para a superfície, que resultará na aniquilação dos portadores minoritários através da recombinação superficial. Devido à emissão termiônica, o fluxo dos portadores majoritários para a superfície é apreciável, mesmo em condições de depleção, se a barreira for menor de 0,3 eV.<sup>3,8</sup> A concentração dos portadores majoritários na superfície é descrita pelas seguintes equações:<sup>3,8</sup>

$$\text{Para o tipo n:} \quad n_s = N_c \exp(\phi_b / kT) \quad (2.2)$$

$$\text{Para o tipo p:} \quad p_s = N_v \exp(-\phi_b / kT) \quad (2.3)$$

Onde  $N_c$  e  $N_v$  são as densidades de estados nas bandas de condução e valência respectivamente ( $cm^{-3}$ ),  $kT$  é o produto da constante de Boltzmann e a temperatura em graus Kelvin (0,0257 eV para 298°K) e  $\phi_b$  é a altura efetiva da barreira (eV) dada por:

$$\phi_b = V_{bi} + V_{app} \quad (2.4)$$

Onde  $V_{bi}$  é a altura da barreira no estado de equilíbrio (eV) e  $V_{app}$  é o potencial aplicado na junção através do circuito externo (eV).

### 2.2.2 Transferência de Carga para a Solução

Os portadores presentes na superfície do semicondutor podem passar para a solução se existirem espécies capazes de aceitar ou doar cargas presentes na mesma. A densidade de corrente majoritária na junção semicondutor/eletrólito depende da concentração dos portadores, das espécies na interface e da constante de transferência ( $k$ ),\*<sup>9</sup> como descrito pelas seguintes equações:<sup>2,10</sup>

$$\text{Para o tipo n:} \quad j_{\text{maj}} = qk_{\text{Ox}}N_c(\exp(\phi_b/kT))[\text{Ox}] \quad (2.5)$$

$$\text{Para o tipo p:} \quad j_{\text{maj}} = -qk_{\text{Re}}N_v(\exp(-\phi_b/kT))[\text{Re}] \quad (2.6)$$

Onde  $q$  é o valor da carga elementar ( $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $k_{\text{Ox}}$  e  $k_{\text{Re}}$  são as constantes das reações de redução e oxidação nas bordas das bandas de condução e valência, respectivamente ( $\text{cmM}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) e  $[\text{Ox}]$  e  $[\text{Re}]$  são as concentrações das espécies oxidantes e redutoras, respectivamente (M).

De maneira análoga, a densidade de corrente minoritária fotogerada, sob condições de depleção pode ser descrita por:<sup>8,9</sup>

$$\text{Para o tipo n:} \quad j_{\text{min}} = qk_{\text{Re}}p_s[\text{Re}] \quad (2.7)$$

$$\text{Para o tipo p:} \quad j_{\text{min}} = -qk_{\text{Ox}}n_s[\text{Ox}] \quad (2.8)$$

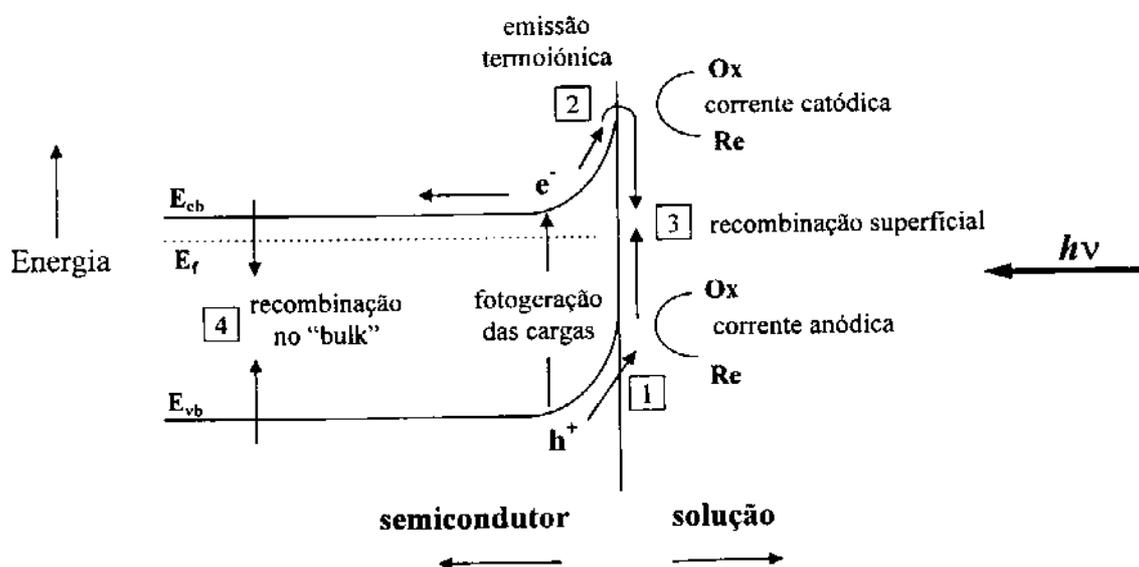
Neste caso  $p_s$  e  $n_s$  são as concentrações dos portadores *minoritários* fotogerados na superfície do semicondutor.<sup>†</sup> Entretanto, como foi discutido na seção 2.2.1, sob condições de iluminação baixa e alta concentração das espécies redox na solução ( $> 1\text{mM}$  por  $\text{mA cm}^{-2}$  de fotocorrente), o recolhimento dos portadores fotogerados pode ser considerado completo e então  $j_{\text{min}}$  pode ser descrita por:<sup>8,9</sup>

$$\text{Para os tipos n e p:} \quad j_{\text{min}} = q\Gamma(\lambda) \quad (2.9)$$

A figura 2.3 ilustra os processos de fotogeração das cargas, fluxo para a superfície, recombinação e transferência de carga para um sistema semicondutor (tipo-n) /eletrólito sob iluminação em condições de depleção.

\* O valor do  $k$  (a constante de transferência) depende de vários fatores (como a distância entre a superfície do semicondutor e a espécie e a energia de reorganização da camada de solvatação). Porém, uma descrição mais completa está fora do alcance desta tese. Para maiores informações a respeito deste assunto, veja as referências citadas em (9).

† Veja a equação 4.2 para uma expressão completa de  $p_s$  (ou  $n_s$ ) em um material tipo n (ou tipo p) iluminado.



**Figura 2.3** Interface semicondutor (tipo-n) /eletrólito sob iluminação, onde  $e^-$  são os elétrons (portadores majoritários) e  $h^+$  são as lacunas (portadores minoritários fotogerados) Os processos esboçados são: 1) transferência de portadores minoritários fotogerados para a solução, 2) emissão termoiónica; transferência de portadores majoritários para a solução, 3) recombinação superficial e 4) recombinação dentro do "bulk".

### 2.2.3 A Curva $i-V$

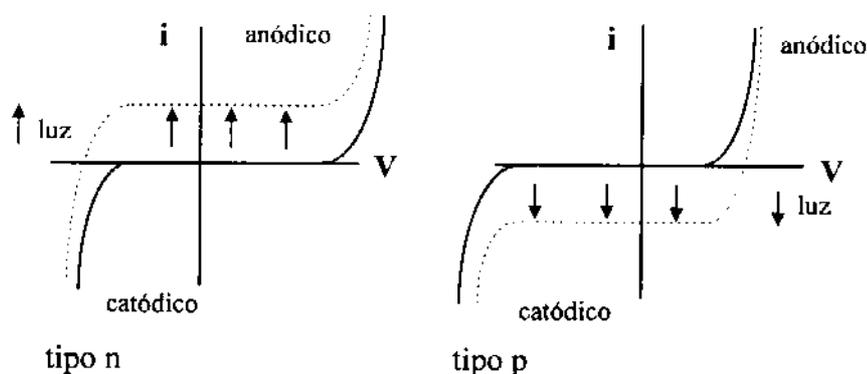
A curva de corrente/voltagem ( $i-V$ ) de um sistema semicondutor/eletrólito sob iluminação, é a soma das contribuições de todos os processos ilustrados na **figura 2.3**. Desprezando a recombinação no "bulk" a densidade de corrente total é dada pela **equação 2.10**; a soma dos fluxos dos portadores majoritários e minoritários para a superfície.

$$\text{Para tipo n e p:} \quad j = j_{\text{maj}} - j_{\text{min}} \quad (2.10)$$

e a corrente medida no circuito externo ( $i$ ) é dada por:

$$i = j a \quad (2.11)$$

Onde  $a$  é a área do eletrodo semicondutor. As curvas  $i-V$  de amostras tipo n e tipo p são ilustradas na **figura 2.4**. (Para uma explicação mais completa sobre o efeito da polarização no comportamento  $i-V$  para uma barreira tipo Schottky veja a referência (3).)



**Figura 2.4** Curvas  $i$  - $V$  para sistemas semicondutores (tipos n e p) /eletrólito no escuro (linha contínua) e sob iluminação (linha tracejada).

### 2.2.4 Injeção de Cargas da Solução

De maneira análoga ao deslocamento das cargas do semicondutor para a solução, os portadores podem também ser "injetados" da solução (ou da interface) para o semicondutor.<sup>2,3</sup> Os processos são similares porém a direção do movimento das cargas é inversa. A velocidade deste processo depende do fator  $k$  de transferência, da concentração das espécies redutoras [Re] ou oxidantes [Ox], da densidade de estados na banda de condução ou valência ( $N_c$  ou  $N_v$ , respectivamente) e da altura da barreira ( $\phi_b$ ), conforme descrito pelas seguintes equações:<sup>2</sup>

$$\text{Para o tipo n:} \quad j_{\text{injeção}} = qk_{\text{Re}}N_c(\exp(\phi_b/kT))[\text{Re}] \quad (2.12)$$

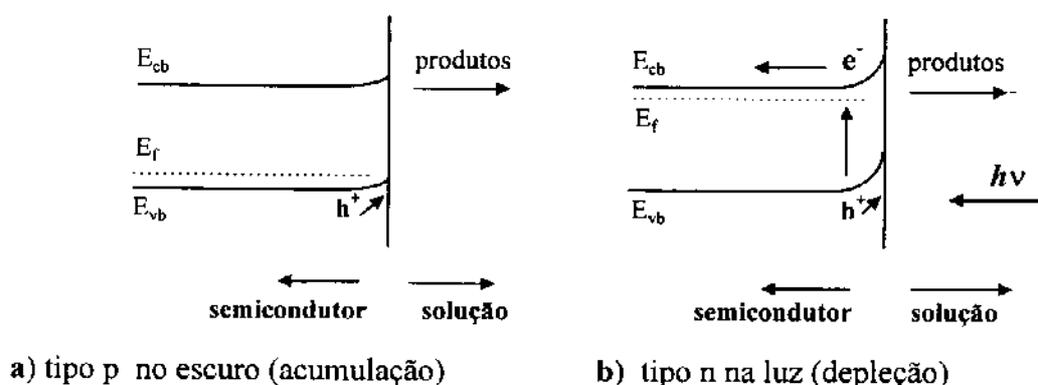
$$\text{Para o tipo p:} \quad j_{\text{injeção}} = -qk_{\text{Ox}}N_v(\exp(-\phi_b/kT))[\text{Ox}] \quad (2.13)$$

## 2.3 Corrosão (Foto)eletroquímica de InP em HCl

### 2.3.1 Dissolução FEQ de InP

A disponibilidade de portadores na superfície pode catalisar a dissolução do próprio semicondutor, principalmente se não houver uma espécie redox disponível para aceitar a carga na solução.<sup>11</sup> Da mesma maneira espécies doadoras de carga na solução podem fornecer portadores para a superfície do semicondutor efetuando assim a sua corrosão.<sup>11</sup> Estes processos são diferentes da dissolução química devido à participação de cargas individuais e das bandas do semicondutor. Os mesmos podem ser isolados como reações individuais eletroquímicas, cada um com seu potencial característico.<sup>11</sup>

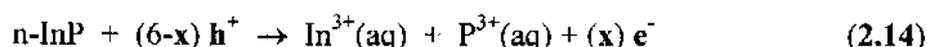
Gerischer e Mindt foram os primeiros a estudar a corrosão de materiais III-V em solução.<sup>11</sup> A corrosão catódica (polarização negativa) consome elétrons e resulta na deposição do componente metálico do material (índio no caso de InP), bloqueando assim o eletrodo.<sup>11</sup> A corrosão anódica (polarização positiva) envolve a participação de lacunas e os dois componentes (In e P) se dissolvem. Isso acontece no escuro para eletrodos do tipo p, mas, só na presença de luz para eletrodos do tipo n.<sup>11</sup> A corrosão anódica para os dois tipos de semicondutores está esquematizada na **figura 2.5**.



**Figura 2.5:** Corrosão anódica para amostras de: a) tipo p no escuro e b) tipo n na presença de luz.

Kohl e cols. estudaram a corrosão anódica na presença de luz para n-InP com três orientações cristalinas diferentes em HBr e HCl.<sup>12</sup> Eles concluíram que a dissolução envolve 6 cargas positivas por molécula de InP embora uma parte destas cargas não sejam lacunas fotogeradas e sim elétrons injetados na banda de condução do semicondutor. O fenômeno é conhecido como “current doubling” (duplicação da corrente) porque o número total de cargas que passam no circuito externo é maior do que o número de fótons absorvidos pelo semicondutor.<sup>11</sup>

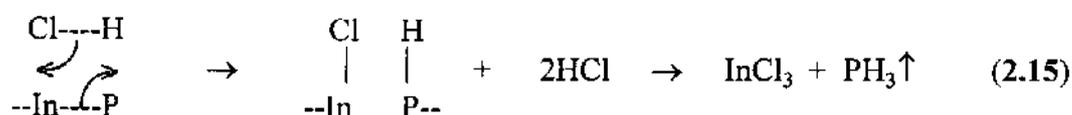
A seguinte reação de dissolução foi proposta<sup>12</sup>:



onde  $h^+$  e  $e^-$  são as lacunas (fotogeradas) e elétrons (injetados), respectivamente, o valor  $x$  se refere a fração molar de elétrons injetados por mole de InP dissolvido (entre 0 e 2) e as interações com o solvente e as reações subsequentes dos produtos foram desprezadas. A percentagem dos portadores injetados depende da orientação inicial da superfície do eletrodo.<sup>12</sup> É interessante notar que, quanto maior a razão de portadores injetados sobre a carga total, maior o grau de rugosidade resultante na superfície.<sup>12</sup> Entretanto, deve ser considerado que, uma vez que a superfície fica rugosa, a mesma não é mais um plano cristalino homogêneo e sim composta de várias facetas com orientações cristalinas diferentes.

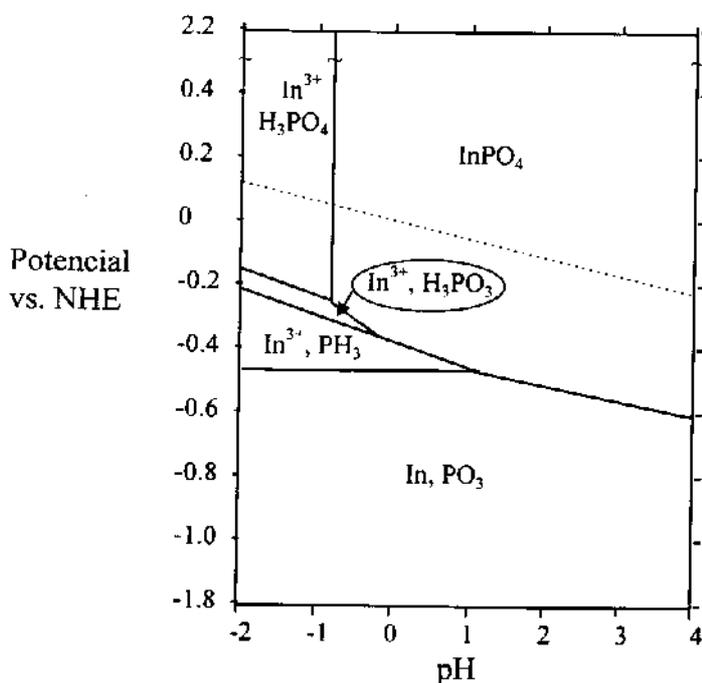
### 2.3.2 Mecanismos de Dissolução de InP em HCl

Existem alguns estudos sobre o papel do eletrólito HCl nas reações de dissolução do InP. Notten investigou a dissolução química e eletroquímica do p-InP no escuro em várias soluções de HCl.<sup>13</sup> Em soluções com concentrações menores que 5M a velocidade da reação de dissolução química é desprezível. Acima desta concentração existe uma dependência exponencial com a concentração.<sup>13</sup> Para soluções de HCl em ácido acético a velocidade de dissolução segue uma relação linear com a concentração de HCl.<sup>13</sup> Notten atribuiu este fato a uma reação de natureza puramente química, onde a velocidade de dissolução é proporcional à quantidade de HCl não dissociado em solução. Fosfine foi detectada como o único produto do fósforo e o seguinte mecanismo foi proposto<sup>13</sup>:



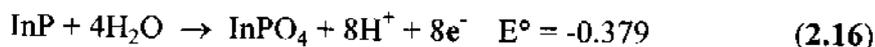
das Neves e De Paoli confirmaram a presença de fosfine como produto da dissolução de InP em HCl, sem a presença de um circuito externo e mediram uma energia de ativação para este tipo de dissolução.<sup>14</sup>

Por outro lado, Hsieh e Shih contestaram a conclusão que a reação procede por um mecanismo puramente químico.<sup>15</sup> No seu trabalho a dissolução anódica de n-InP foi estudada na presença de luz e no escuro em HCl e em HNO<sub>3</sub>. Um diagrama de potencial/pH foi montado para os possíveis produtos da reação de dissolução, incluindo os óxidos dos dois elementos (**figura 2.6**).<sup>15</sup> Eles mediram o potencial do circuito aberto ( $V_{oc}$ ) do eletrodo de n-InP, para determinar as reações mais favoráveis através da teoria do potencial misto<sup>16</sup>. As superfícies foram analisadas por difração de raios X e compostos mistos de In<sup>I</sup>-In<sup>III</sup> e cloro e o InPO<sub>4</sub> foram identificados.<sup>15</sup> Reações com HNO<sub>3</sub> resultaram na formação do InPO<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O, nesse caso bloqueando a dissolução.



**Figura 2.6:** Diagrama potencial-pH, para os possíveis produtos da reação de dissolução de InP em soluções ácidas. Potenciais dados em relação a um eletrodo de hidrogênio normal (NHE).

Como Notten, Hsieh e Shih acharam uma relação muito forte entre a concentração do HCl e a velocidade de dissolução, sugeriram um mecanismo com um efeito sinérgico entre as lacunas (nesse caso fotogradadas) e os ânions  $\text{Cl}^-$  da solução. A dependência com o pH é devido à formação e a solubilidade do fosfeto. A seguinte reação foi proposta<sup>15</sup>:



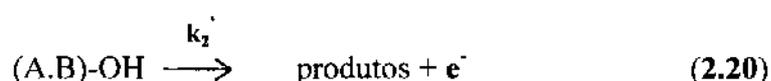
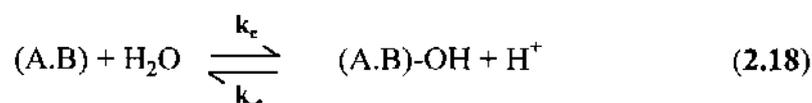
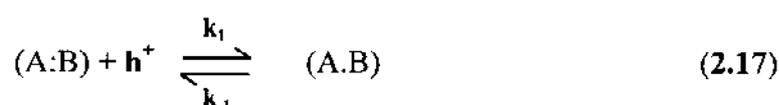
Uma dissolução de natureza (foto)eletroquímica não necessita da presença de eletrodos separados e um circuito externo. Reações anódicas e catódicas que ocorrem simultaneamente (mas não necessariamente no mesmo local) poderiam manter a neutralidade elétrica, como, por exemplo, os processos de “electroless etching” empregado para gravações em InP e GaAs.<sup>17</sup> É difícil visualizar uma reação puramente química (como foi proposto por Notten), devido a problemas geométricos de aproximação da molécula de HCl em relação à superfície do cristal do InP<sup>18</sup>. A reação proposta por Notten não explica a formação do óxido misto  $\text{InPO}_4$  e dos compostos de cloro e  $\text{In}^{\text{I}}\text{-In}^{\text{III}}$ . Ele também não levou em conta o efeito do pH na formação dos produtos. Cabe ressaltar que só eletrodos do tipo p foram investigados, então etapas envolvendo injeção de elétrons não poderiam ter ocorrido na região de potencial investigada.

Por outro lado, o efeito proposto por Hsieh e Shih em relação à sinergia entre o ânion cloreto e as lacunas é bastante lógico. A interação entre o ânion e a carga positiva facilita a chegada da próxima lacuna porque a repulsão eletrostática é eliminada. Um mecanismo parecido foi proposto por Gerischer para dissoluções anódicas de semicondutores em geral.<sup>2,11</sup>

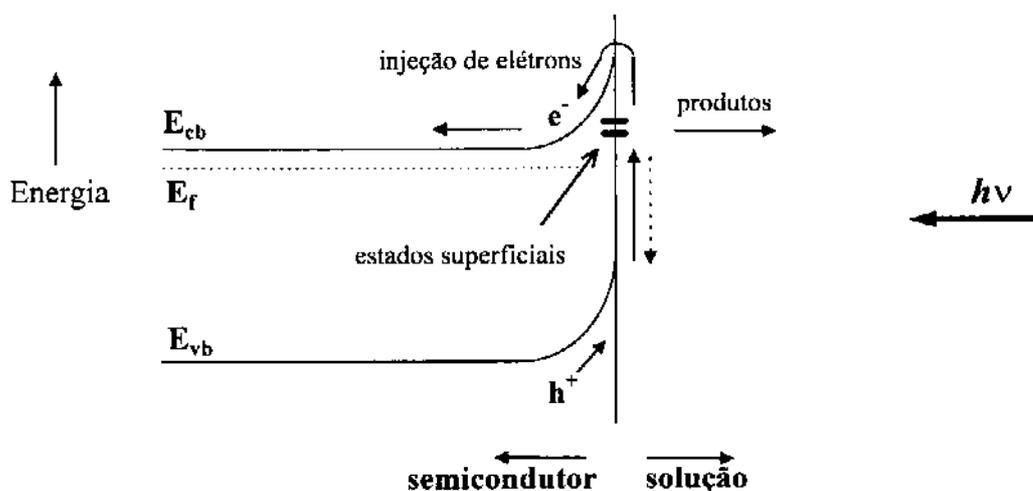
As seguintes observações experimentais: formação dos produtos ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{InPO}_4$ ) e dos compostos mistos de cloro e  $\text{In}^{\text{I}}\text{-In}^{\text{III}}$ , forte dependência da velocidade da reação com a concentração do  $[\text{Cl}^-]$  e o bloqueio do eletrodo quando  $\text{HNO}_3$  foi empregado, podem ser explicadas através do diagrama potencial-pH e da interação sinérgica entre  $\text{Cl}^-$  e as lacunas proposta por Hsieh e Shih.<sup>15</sup> Este modelo assume uma forma de dissolução eletroquímica (“electroless”). Entretanto, nenhuma das duas reações (de Notten e Hsieh e Shih) concordam com o número de 6 cargas participando por molécula de  $\text{InP}$  dissolvido (medido por Kohl e cols.). A presença de um circuito externo e a separação das reações catódica e anódica deve afetar o esquema completo das reações que compõem a dissolução anódica.

### 2.3.3 Tratamento Energético do Mecanismo de Dissolução Anódica

Um esquema completo do mecanismo deve levar em conta a energia das bandas e dos passos intermediários na reação de dissolução. Como os intermediários não são completamente dissolvidos estes podem ser detectados como estados de superfície, cada um com sua própria energia.<sup>2</sup> Allongue e col. estudaram a energia dos estados usando espectroscopia de impedância, (medidas de capacitância).<sup>19</sup> O mecanismo proposto por eles assumiu uma sequência geral de pelo menos 3 passos para a dissolução anódica, descritas em seguida<sup>20</sup>:



Os dois intermediários ( $\text{A}.\text{B}$  e  $\text{A}.\text{B}\text{-OH}$ ) correspondem aos dois estados superficiais (de energias 0.15 e 0.4 eV abaixo da  $E_{\text{cbe}}$ , respectivamente), ilustrados na **figura 2.7**.<sup>20</sup>



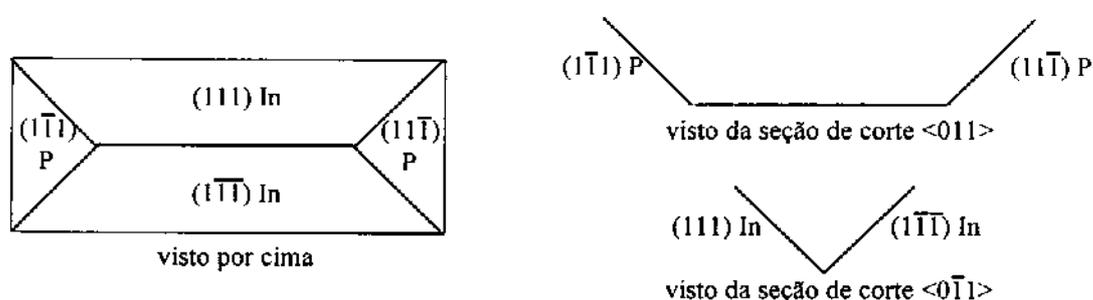
**Figura 2.7:** Diagrama energético da reação de dissolução. Os dois passos intermediários; (A.B) e (A.B)-OH estão apresentados como estados superficiais com energia próxima a da borda da banda de condução. O passo da dissolução de (A.B)-OH (equação 2.20) envolve a injeção de um elétron na banda de condução.

A figura 2.7 ilustra, de uma maneira bastante clara, o processo de injeção dos elétrons na banda de condução; “current doubling”. O primeiro passo da reação de dissolução forma um composto intermediário cuja energia é próxima à borda da banda de condução. Este composto intermediário pode reagir para formar o próximo composto intermediário (que neste caso é chamado “produto”) via a aceitação de uma lacuna ou via a injeção de um elétron para a banda de condução. Devido a seu nível de energia, o passo de injeção é bastante favorável, resultando em uma corrente (no circuito externo) maior do que o fluxo de fótons para a amostra (“current doubling”).

Os passos 2.19 e 2.20 são quase irreversíveis. O primeiro devido à posição de energia e o segundo devido à injeção do elétron e a dissolução dos produtos. É interessante notar que, o passo de injeção de elétrons seria improvável ou totalmente proibido para dissolução de InP tipo p se o entortamento das bandas fosse pequeno (estado de depleção em baixas taxas de reação, veja figura 2.5a).

## 2.4 Anisotropia do Ataque Químico

A anisotropia do ataque químico do InP foi primeiro estudada por Gatos e Levine.<sup>21</sup> Eles notaram a formação de furos (etchpits) e colinas (hillocks) durante o ataque de InP em HCl e  $[\text{Fe}^{3+}]$ . Os planos foram identificados como o (111) e o  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  de índio e o (111) e o  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  de fósforo. Os planos cristalinos de índio foram maiores do que os planos de fósforo, devido à maior reatividade do último (os ataques tendem a expor sempre os planos mais lentos). Resultados similares foram obtidos por Tuck e Baker.<sup>22</sup> A forma interpretada dos furos é ilustrada na **figura 2.8**.

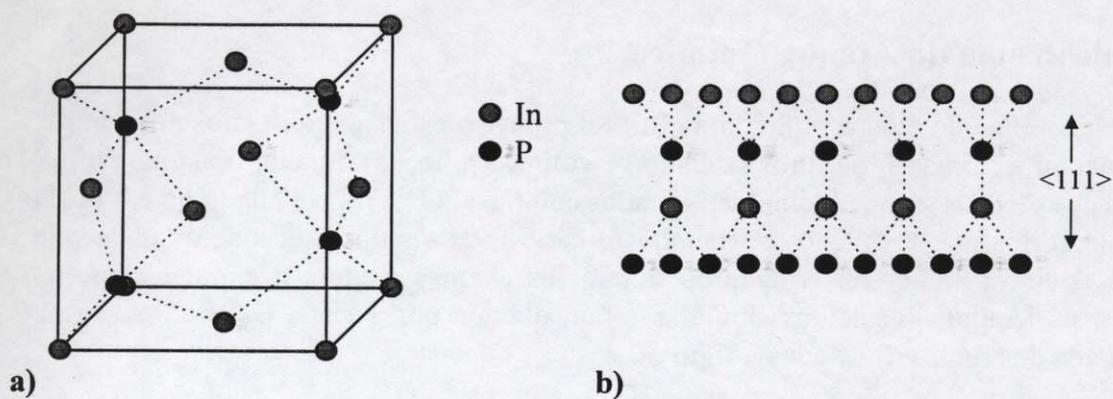


**Figura 2.8:** Designação dos planos cristalinos expostos por ataque químico de InP, feito por Tuck e Baker.<sup>22</sup>

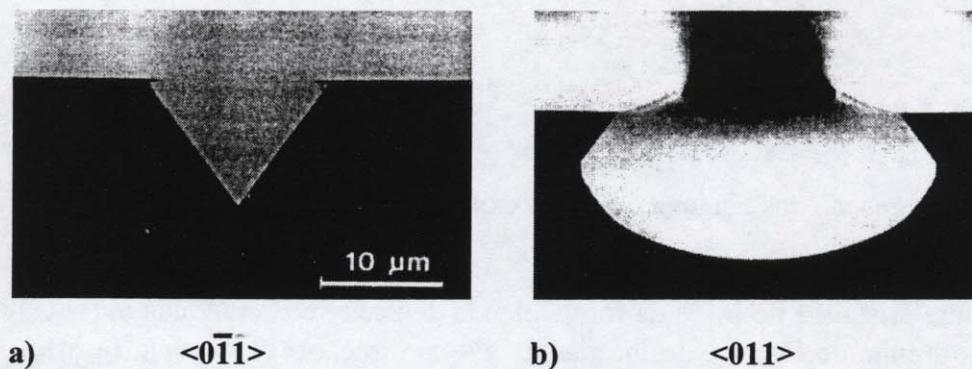
A estrutura cristalina do InP é da forma blenda de zinco, ou seja, duas redes cúbicas, uma de índio e uma de fósforo, deslocadas de  $a/4$  na direção  $\langle 111 \rangle$  (veja **figura 2.9a**). Na direção do eixo cristalino  $\langle 111 \rangle$  a rede é composta por planos da família  $\{111\}$  que são camadas homogêneas alternadas de índio e fósforo (**figura 2.9b**). Devido à orientação das ligações, estes planos são os menos reativos do cristal e tendem a ser expostos durante a dissolução.\*<sup>23</sup> Porém, os planos de fósforo são mais reativos do que os planos de índio por causa da polaridade da ligação In-P (fósforo sendo mais eletronegativo do que o índio).<sup>24</sup>

Adachi e col. estudaram o ataque químico de amostras de InP com sulcos delineados por fotorresina em várias soluções químicas.<sup>25</sup> Na superfície (100), sulcos alinhados na direção de  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  mostraram um perfil triangular, devido à revelação dos planos de índio que formam um ângulo de  $54,4^\circ$  em relação à superfície (100). Os sulcos paralelos ao eixo  $\langle 011 \rangle$  tinham um fundo redondo e suas bordas formadas por planos de índio, que nesta direção formaram um ângulo de  $125,6^\circ$  em relação à superfície (100). Notten e cols. repetiram estes resultados utilizando soluções de HCl e atribuíram a revelação dos perfis triangulares e redondos ao controle cinético e controle de transporte, respectivamente (**veja figura 2.10**).<sup>26, 27</sup>

\* A taxa de dissolução está relacionada com o número de ligações direcionadas para a superfície porque as mesmas facilitam o ataque por espécies da solução. Por este motivo a reação de dissolução, num nível molecular, tende a um processo de descascamento paralelo à superfície. Veja referência (23).



**Figura 2.9:** Estrutura cristalina do InP. a) Célula unitária; cúbica, blenda de zinco e b) Vista perpendicular ao eixo  $\langle 111 \rangle$  mostrando as camadas alternadas do In e P.

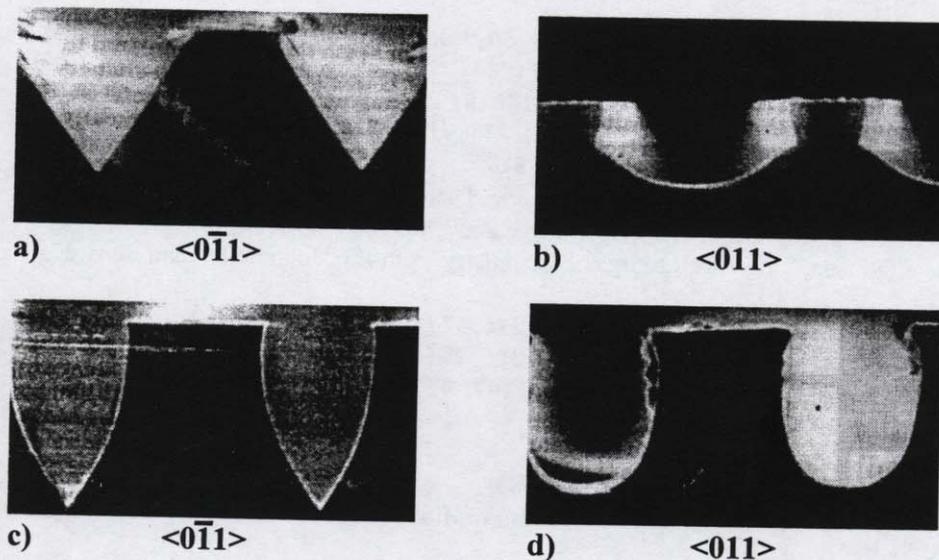


**Figura 2.10:** Ataque químico: Perfil triangular  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e perfil redondo  $\langle 011 \rangle$ . Figura tirada da ref. (26).

## 2.5 Anisotropia do Ataque Fotoeletroquímico

Carraba e cols. investigaram a anisotropia do ataque fotoeletroquímico de GaAs utilizando um eletrólito comercial de formulação básica (Tiro).<sup>28,29</sup> Os efeitos da orientação cristalina e da densidade de dopagem foram estudados em relação aos perfis resultantes. Para amostras de baixa dopagem, perfis arredondados e triangulares foram obtidos para gravações utilizando sulcos paralelos aos eixos  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e  $\langle 011 \rangle$ , respectivamente (**figura 2.11a e b**). Entretanto, para amostras de alta dopagem, os sulcos foram bem mais profundos e bem mais redondos nos dois casos (**figura 2.11c e d**).

Para ataques FEQ o comprimento médio de difusão dos portadores minoritários na direção paralela à superfície ( $L_{p,y}$ ) determina os perfis das gravações.<sup>28,29</sup>  $L_{p,y}$  é uma função da densidade de dopagem e do campo aplicado através da junção semiconductor/eletrólito.<sup>3,7</sup> Quando  $L_{p,y}$  é grande (região de carga espacial larga, baixa dopagem), os planos lentos de ataque tendem a ser bem definidos, porque os portadores minoritários conseguem difundir lateralmente atingindo assim os planos lentos.<sup>28,29</sup> Quando o  $L_{p,y}$  é pequeno (região de carga espacial fina, alta dopagem) os perfis tendem a ser mais arredondados para ambas as orientações cristalinas, porque os portadores minoritários não conseguem se difundir lateralmente.<sup>28,29</sup>



**Figura 2.11:** Ataques fotoeletroquímicos para amostras de GaAs de alta e baixa dopagem. **a)**  $3.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \langle 0\bar{1}1 \rangle$ , **b)**  $3.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \langle 011 \rangle$ , **c)**  $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \langle 0\bar{1}1 \rangle$  e **d)**  $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \langle 011 \rangle$ . Foto tirada da ref. 29.

O fenômeno de difusão lateral é bastante importante para gravações FEQ de padrões holográficos. Isso é um dos fatores dominantes que determinam a resolução da gravação.<sup>30</sup> Além da densidade de dopagem e do potencial aplicado, a frequência da luz empregada (que está relacionada com o coeficiente de absorção) e a velocidade da reação de corrosão também podem afetar o grau de difusão lateral dos portadores, influenciando assim a resolução do processo da gravação FEQ.<sup>30</sup>

## 2.6 Referências

- <sup>1</sup> Veja uma referência de química inorgânica básica; por exemplo D.F. Shriver, P.W. Atkins e C.H. Langford, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 1994, ou uma referência de física do estado sólido, por exemplo: C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 5th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1976.
- <sup>2</sup> H. Gerischer, capítulo 5; "Semiconductor Electrochemistry em Physical Chemistry an Advanced Treaty", Volume IXA: Electrochemistry, H. Eyring Ed., Academic Press, New York, 1970.
- <sup>3</sup> S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1980. capítulo 5.
- <sup>4</sup> W. Schottky, *Z. Phys.*, **113**, 367 (1939). **118**, 539 (1942). N.F. Mott, *Proc. Royal Soc. (London)*, **A171**, 27 (1939).
- <sup>5</sup> S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York (1980). N.S. Lewis, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 176 (1990).
- <sup>6</sup> M. Cardona, K.L. Shaklee e F.H. Pollak, *Phys. Rev.*, **154**, 696 (1967). M. Cardona, "Modulation Spectroscopy", Supl. 11, "Solid State Physics; Advances in Research and Applications", F. Steitz, e D. Turnbull e H. Ehrenreich, Ed., Academic Press, New York, 1969.
- <sup>7</sup> A.L. Fahrenbruch e R.H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York, 1983. S.T. Fonash, "Solar Cell Device Physics", Academic Press, New York, 1981.
- <sup>8</sup> Ref. 3 capítulo 14.
- <sup>9</sup> R.A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964). R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43** (2), 679 (1965).
- <sup>10</sup> M.L. Rosenbluth e N.S. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3735 (1989).
- <sup>11</sup> H. Gerischer e W. Mindt, *Surf. Sci.*, **44**, 404 (1966). H. Gerischer e W. Mindt *Electrochim. Acta.*, **13**, 1329 (1968).
- <sup>12</sup> P.A. Kohl, C. Wolowodiuk e F.W. Ostermeyer, Jr. *J. Electrochem. Soc.*, **130** (11), 2288 (1983).
- <sup>13</sup> P.H.L. Notten, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (11), 2641 (1984).
- <sup>14</sup> S. das Neves e M.A. De Paoli, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (9), 2599 (1993).
- <sup>15</sup> H.F. Hsieh e H.C. Shih, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (5), 1348 (1990).
- <sup>16</sup> C. Wagner e W. Traud, *Z. Elektrochem.*, **44**, 391 (1938).
- <sup>17</sup> R.M. Osgood, Jr., A. Sanchez-Rubino, D.J. Ehrlich e V. Danen, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 391 (1982). D.V. Poldesnik, H.H. Gilgen e R.M. Osgood, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1083 (1983).
- <sup>18</sup> F.A. Cotten e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1988, capítulo 3.
- <sup>19</sup> P. Allongue e S. Blonkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **316**, 57 (1991).
- <sup>20</sup> P. Allongue e S. Blonkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **316**, 77 (1991).
- <sup>21</sup> H.C. Gatos e M.C. Levine, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 427 (1960). H.C. Gatos e M.C. Levine, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 433 (1960).
- <sup>22</sup> B. Tuck e A.J. Baker, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1559 (1973).
- <sup>23</sup> D.N. McFayden, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1934 (1983).
- <sup>24</sup> A.M. Spool, K.A. Daube, T.E. Mallouk, J.A. Belmont e M.S. Wrighton Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3155 (1986).
- <sup>25</sup> S. Adachi e H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1342 (1981). S. Adachi, Noguchi e H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1053 (1982).
- <sup>26</sup> P.H.L. Notten *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1), 243 (1991).
- <sup>27</sup> P.H.L. Notten, J.J. Kelly e H. K. Kuiken *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1227 (1986). H.K. Kuiken, J.J. Kelly e P.H.L. Notten, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1217 (1986).
- <sup>28</sup> M.M. Carrabba, N.M. Nguyen e R.D. Rauh, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1), 260 (1987).
- <sup>29</sup> M.M. Carrabba, N.M. Nguyen e R.D. Rauh, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (7), 1855 (1987).
- <sup>30</sup> F.W. Ostermeyer, Jr., P.A. Kohl e R.M. Lum, *J. Appl. Phys.*, **58** (11), 4390 (1985).

### **3. Estudos Básicos sobre a Reação de Dissolução Fotoeletroquímica**

#### **3.1 Introdução**

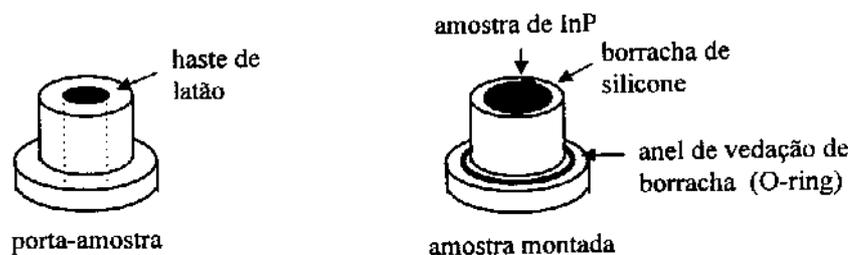
Neste capítulo é feita uma descrição de todos os procedimentos, sistemas e técnicas experimentais, utilizadas nos ataques (foto)eletroquímicos de InP, assim como são descritas e analisadas as investigações dos vários aspectos da reação de dissolução eletroquímica e fotoeletroquímica do InP. Corrosões eletroquímicas e fotoeletroquímicas foram feitas com amostras do InP (100) do tipo p e do tipo n, respectivamente, utilizando diferentes eletrólitos em várias concentrações.

O número de cargas participando nas reações dos dois tipos de dissolução (eletroquímica e fotoeletroquímica) foi medido e o número de cargas injetadas (não fotogeradas) por molécula de n-InP dissolvido foi determinado. Ataques FEQ foram feitos utilizando um feixe de laser desviado da normal da superfície da amostra, com densidades de corrente e irradiâncias diferentes, para investigar o efeito destes parâmetros na forma e na direção do ataque. Os resultados destas experiências (e as experiências reportadas na literatura) foram incorporadas em um modelo geral do mecanismo, para explicar a anisotropia do ataque FEQ em termos da cinética da reação.

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Preparação das Amostras, dos Eletrodos e das Soluções

Cristais de InP orientados no plano (100) foram comprados da firma Crystacomm e usados sem tratamento superficial prévio. Os discos do tipo n eram dopados com estanho à concentração de portadores de  $1$  ou  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e os do tipo p dopados com zinco à concentração de portadores de  $7,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Os cristais foram clivados e o contato ôhmico na face posterior do cristal foi feito através de uma camada de eutético InGa pintado diretamente na superfície (amostras do tipo n) ou uma camada de CrAl depositado por evaporação seguido por um tratamento térmico em  $450^\circ\text{C}$  por 3 minutos sob nitrogênio (amostras do tipo p). As amostras foram coladas nos porta-amostras com cola de prata e o isolamento do eletrólito foi feito com borracha de silicone nas laterais (**figura 3.1**).



**Figura 3.1:** a) o porta amostra e b) amostra montada

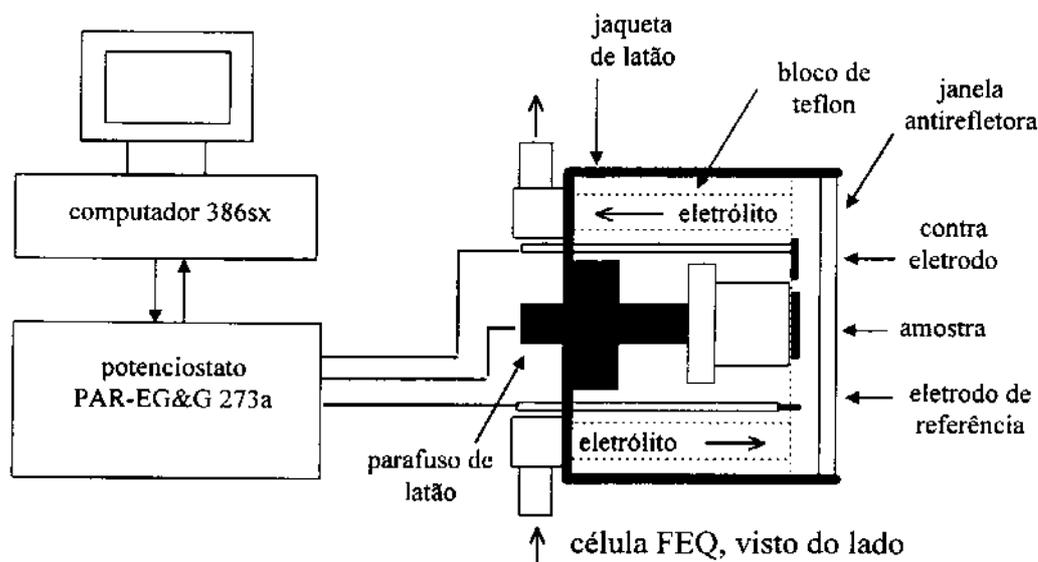
O contra-eletródo é composto por uma placa de platina de ca.  $0,3 \text{ cm}^2$  de área. O eletródo de referência é de cloreto de prata depositado sobre um fio de prata.<sup>1</sup> Este eletródo foi calibrado diariamente contra um eletródo padrão de calomelano. Uma nova camada de AgCl foi depositada quando o potencial de referência perdia estabilidade.

Com poucas exceções, o eletrólito utilizado nas experiências conduzidas nesta tese foi sempre  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  a 1M. A solução foi feita com água deionizada de  $10^{-7} \Omega\text{cm}^{-1}$ , produzida por um sistema Milli-Q MilliPore. O HCl era de grau analítico, Ecibra<sup>R</sup>, da CETUS (Santo Amaro- SP), usado sem purificação adicional. Outros eletrólitos utilizaram  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH de grau analítico e foram preparados com a mesma água deionizada ( $10^{-7} \Omega\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.2.2 A Célula e a Montagem Fotoeletroquímica

As experiências do ataque FEQ foram feitas utilizando uma célula especialmente construída. A célula consiste de um bloco de teflon encapsulado por uma jaqueta de latão. Um anel de latão segura uma janela de vidro antirefletora na frente do bloco de teflon com um anel de vedação de borracha (O-ring). O porta-amostra fica posicionado atrás da janela, dentro do bloco de teflon. Um parafuso de latão aperta o porta amostra contra um segundo anel de vedação dentro do bloco. Este parafuso também serve para fazer contato

elétrico com a amostra (eletrodo de trabalho). O contra eletrodo e o eletrodo de referência ficam, respectivamente, acima e abaixo da amostra (**figura 3.2**). Controle do potencial ou da corrente de ataque foi realizado empregando um potenciostato EG&G PAR 273a e um sistema de aquisição dos dados (**figura 3.2**).



**Figura 3.2:** Sistema de ataque FEQ mostrando a célula, o potenciostato e o computador de controle e aquisição dos dados.

Este sistema de controle e aquisição dos dados utiliza um computador 386sx e um programa escrito especificamente para efetuar corrosões nos modos potenciostático (controle do potencial) ou galvanostático (controle da corrente). Este programa permite o ajuste dos parâmetros de ataque e apresentação dos dados (corrente, potencial e densidade de carga removida) em tempo real. As instruções de uso do programa e seu diagrama de fluxo são apresentados no final desta tese no **Apêndice B**.

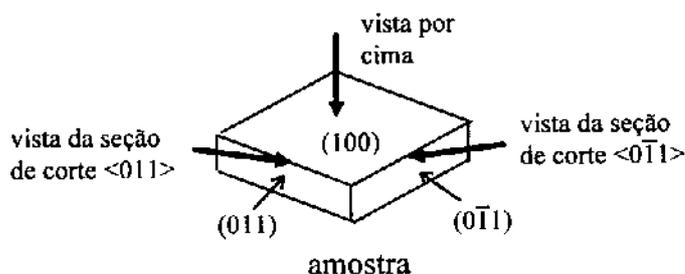
As experiências de ataque EQ foram feitas em um bequer de 100ml. O porta-amostra se alojou em um suporte de teflon, segurado por um parafuso, que também serviu para fazer o contato elétrico. A base do porta-amostra foi isolada do eletrólito com borracha de silicone. O contra eletrodo e o eletrodo de referência (platina e Ag/AgCl, respectivamente) ficaram dentro do bequer, segurados por suportes individuais.

Gravações fotoeletroquímicas com luz branca empregaram uma lâmpada de tungstênio de 200W de intensidade. Gravações com luz monocromática utilizaram um laser de HeNe ( $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$ ) do Spectraphysics (145-2). As intensidades dos feixes de luz na posição das amostras foram medidas com um detector calibrado "Optometer" da United Detector Technologies: 40x (para as irradiâncias  $< 10 \text{ mWcm}^{-2}$ ) ou com um detector de Carl Zeiss Jena: LM-2 (para as irradiâncias  $> 10 \text{ mWcm}^{-2}$ ).

### 3.2.4 Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura

Dois microscópios eletrônicos de varredura (MEV) foram empregados; o JEOL 350 CQ do CPqD Telebrás (operado por Hiram Campos de Carvalho) e o JEOL JSTM 300 do Instituto de Química. A tensão de aceleração era de 20 ou 25 kV e, para otimizar a resolução, a distância de trabalho foi minimizada. Vistas da seção de corte foram obtidas clivando as amostras ao longo dos eixos  $\langle 011 \rangle$  e  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ . As três vistas utilizadas neste trabalho estão esboçadas em **figura 3.3**.

As amostras foram montadas nos porta amostras do MEV com cola de prata e, quando necessário, era depositada uma fina camada de ouro (de 100 a 200 Å) para aumentar a condutividade e melhorar a resolução das imagens. A deposição de ouro foi feita por “sputtering” com uma máquina Balzers MED 010, do Instituto de Química.

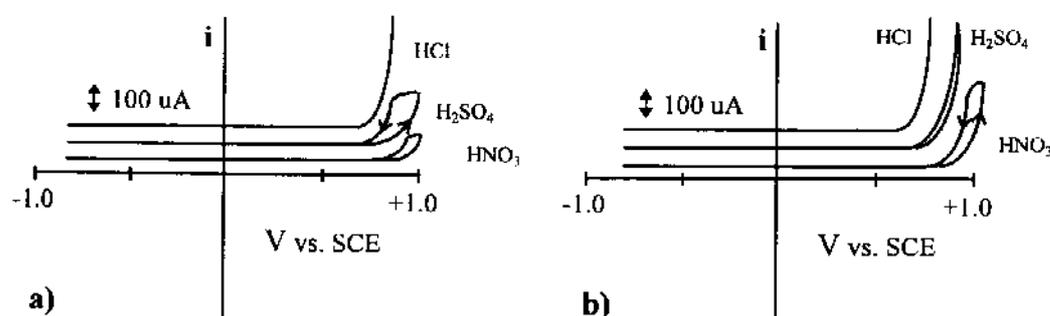


**Figura 3.3:** As perspectivas das imagens do MEV. Para a vista por cima as amostras foram montadas horizontalmente. Para as vistas de seção de corte as amostras foram montadas verticalmente.

### 3.3 Resultados

#### 3.3.1 Variação do Eletrólito e da Irradiância

Uma série de testes foi feita para comparar o comportamento da corrosão anódica do InP em HCl com outros eletrólitos. Curvas de voltmetria cíclica foram feitas no escuro com soluções aquosas do HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl, utilizando uma amostra do tipo p, (**figura 3.4**).

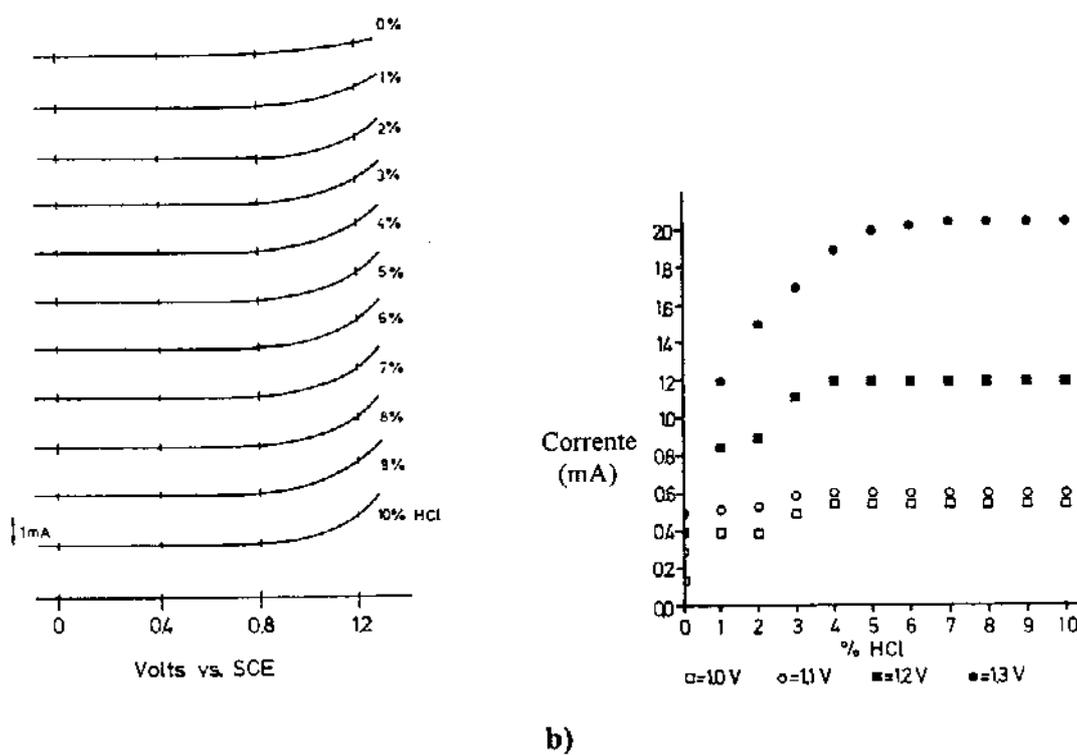


**Figura 3.4:** Curvas de voltmetria cíclica ( $50\text{mVs}^{-1}$ ) de uma amostra tipo p no escuro em soluções de a) 1% e b) 10% dos ácidos: HNO<sub>3</sub> (0,10 M e 1,0 M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,18 M e 1,8 M) e HCl (0,12 M e 1,2 M). (Para facilitar a comparação as curvas foram deslocadas verticalmente)

Para os dois ácidos; HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as curvas mostram um alto grau de histereses, principalmente a baixas concentrações (1%). Para concentrações altas (10%), a histerese pode ser eliminada pelo uso de agitação, indicando que este efeito é devido ao transporte na solução. As curvas da dissolução anódica em HCl nas duas concentrações (1% e 10%) não mostraram histerese. Isto mostra que HCl é o melhor meio (dos três ácidos testados) para a dissolução de InP.

Para uma amostra do tipo p, a concentração do HCl foi variada para um conjunto de curvas de voltmetria cíclica ( $50\text{mVs}^{-1}$ ) no escuro (**figura 3.5a**). Destas medidas, a corrente foi grafada em função da concentração de HCl para vários potenciais (**figura 3.5b**). Estes gráficos mostram que para concentrações acima de 5% (0,6 M) a corrente é estável e livre de limitações de transporte pela solução.

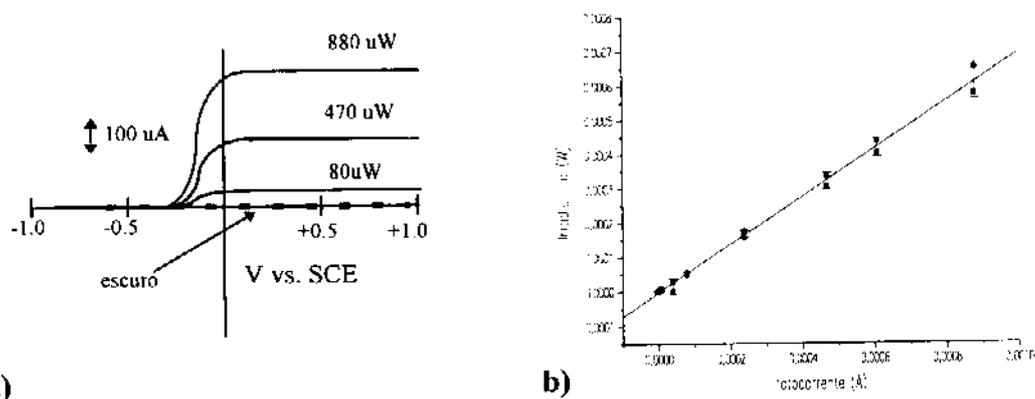
Curvas de voltmetria cíclica ( $50\text{mVs}^{-1}$ ) foram feitas com irradiação utilizando uma amostra do tipo n e variando-se a irradiância com filtros de densidade neutra em soluções de HCl (1M) (**figura 3.6a**). Os valores da fotocorrente na região do patamar (corrente saturada) foram grafados em função da irradiância (**figura 3.6b**). Para baixas irradiâncias foi empregado um obturador eletro-mecânico e um amplificador tipo "lock-in" (EG&G PAR 124).



a)

b)

**Figura 3.5:** a) Curvas de voltmetria cíclica para uma amostra tipo p em várias concentrações de HCl e b) a corrente destas medidas em função da concentração.



a)

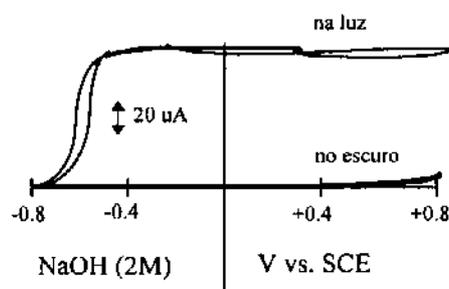
b)

**Figura 3.6:** Estudos da relação entre a corrente e a irradiância por uma amostra de n-InP (concentração de portadores:  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) em HCl 1M utilizando um laser de HeNe. a) curvas de voltmetria cíclica para várias irradiâncias (irradiação contínua) e b) gráfico da fotocorrente em função da irradiância (luz pulsada 1-2 kHz).

O patamar na curva de voltmetria cíclica é a região onde a reação está sendo limitada pela luz (corrente saturada), ou seja o recolhimento dos portadores é máximo (maior do que 100%, veja seção 3.3.3). O mesmo patamar foi observado em todas as fotocorrentes investigadas para altas intensidades de luz (acima de  $30 \text{ mWcm}^{-2}$ ) e para baixas intensidades de luz (com luz pulsada e amplificador tipo “lock-in”). A ausência de

corrente no escuro (escala da corrente até ca.  $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ , irradiação contínua) indica que não há reações ou qualquer tipo de transferência de carga não foto-catalisadas nesta região de potencial. A dependência linear da fotocorrente em relação a intensidade da luz (**figura 3.6b**) indica um bom comportamento do sistema  $\text{n-InP}/\text{HCl}_{\text{aq}} 1\text{M}$ .

Para comparação, a **figura 3.7** mostra o comportamento corrente/voltagem do  $\text{n-InP}$  durante dissolução FEQ em meios básicos. O deslocamento da subida da curva (com luz) em  $\text{NaOH } 2\text{M}$ ,  $-550 \text{ mV}$  em relação à mesma curva com  $\text{HCl}$ , é devido à dependência da posição das bandas com o  $\text{pH}$ .<sup>2</sup> A característica mais notável desta curva, entretanto, é a forma oscilatória do patamar. Este comportamento é independente do grau de agitação, indicando que o fenômeno não é devido a problemas de transporte das espécies no meio da solução. O entortamento da curva no escuro, na região anódica ( $E > 0,6 \text{ V SCE}$ ), é devido ao vazamento da barreira em altos potenciais positivos (voltage breakdown).<sup>3</sup>



**Figura 3.7:** Curva de voltametria cíclica ( $50\text{mVs}^{-1}$ ) para uma amostra  $\text{n-InP}$  (concentração de portadores:  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) em  $\text{NaOH } 2\text{M}$ .

### 3.3.2 Determinação do Número Molar de Cargas por Molécula de $\text{InP}$ Dissolvido

O número de cargas participando na dissolução de um mole de  $\text{InP}$  foi calculado da seguinte maneira; ataques FEQ e EQ foram feitos em amostras do tipo  $\text{n}$  e do tipo  $\text{p}$  em  $\text{HCl}_{\text{aq}} 1,2\text{M}$ , sob controle galvanostático. As amostras foram pesadas antes e após os ataques, para se determinar a perda de massa. Dividindo a carga que passou no circuito externo (multiplicado pela constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4 \text{ C/mole}$ ) e pela quantidade de  $\text{InP}$  dissolvido obtivemos o valor molar de carga por mole de  $\text{InP}$  (**tabela 3.1**):

**Tabela 3.1: Cargas por Molécula de  $\text{InP}$  Dissolvido**

massa de $\text{InP}$ dissolvida (mg)	moles de $\text{InP}$ dissolvida	carga (C)	moles de carga elementar	carga molar por mole $\text{InP}$
tipo n: 3,77	$2,60 \times 10^{-5}$	13,0	$1,35 \times 10^{-4}$	5,18
6,08	$4,69 \times 10^{-5}$	24,1	$2,50 \times 10^{-4}$	5,34
tipo p: 3,44	$2,37 \times 10^{-5}$	14,0	$1,45 \times 10^{-4}$	6,10
5,21	$3,59 \times 10^{-5}$	20,7	$2,14 \times 10^{-4}$	5,95

Da **tabela 3.1**, calculamos os valores médios:

**5.24 ± 0.06 carga molar/mole InP dissolvido (tipo n)**

**6.03 ± 0.07 carga molar/mole InP dissolvido (tipo p)**

Estes valores são bastante próximos aos encontrados na literatura e dentro de uma margem de erro razoável, concordando também com a reação proposta por Kohl.<sup>4</sup> Nota-se que a identidade das cargas (elétrons ou lacunas) não foram especificadas nestas medidas. Este assunto será tratado na próxima seção.

### 3.3.3 Medidas da Corrente Injetada\* (Ataque FEQ)

Uma série de testes foram feitos para medir a quantidade de elétrons injetados (não fotogerados) por mole de InP dissolvido, em função da irradiância e da densidade de carga removida. Sob controle potenciostático, a fotocorrente ( $j_{\text{exper}}$ ) foi medida na região do patamar (ca. 500 mV SCE) no começo e no final do ataque. Para determinar a fração da corrente injetada ( $j_{\text{inj}}$ ), a fotocorrente teórica ( $j_{\text{theor}}$ ) foi calculada baseada no número de fótons absorvido pela amostra. A seguinte fórmula foi utilizada (veja **equação 2.9**):

$$j_{\text{theor}} = Tq\Gamma \quad (3.1)$$

Onde T é o coeficiente de transmissão da luz na interface semiconductor/eletrolito. T tem o valor de 0,8 para uma amostra polida (considerando o máximo de refletividade; o pior caso) e 1 para uma amostra bastante atacada (considerando zero refletividade, o melhor caso, veja **seção 4.3.4**) e seguindo a seguinte fórmula:<sup>5</sup>

$$T = 1 - [(\mathbf{n}-1)^2 + \kappa^2 / (\mathbf{n}+1)^2 + \kappa^2] \quad (3.2)$$

onde  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_2/\mathbf{n}_1$  (3.3)

$\mathbf{n}_2$  é a índice de refração e  $\kappa$  é a coeficiente de extinção de InP para  $\lambda = 633\text{nm}$  (3,5 e 0,298, respectivamente)<sup>5</sup> e  $\mathbf{n}_1$  é o índice de refração da solução (1,3). Recolhimento completo dos portadores fotogerados é assumido, devido a grande  $L_p$  e alta  $\alpha$ .<sup>6,7</sup> Então, cada fóton absorvido resulta na geração de um elétron que passa pelo circuito externo e uma lacuna que migra para a solução. Esta suposição também minimizaria o valor da taxa de injeção (pior caso).

A fração da corrente injetada ( $j_{\text{inj}}$ ) é dada por:

$$j_{\text{inj}} = \frac{(j_{\text{exper}} - j_{\text{theor}})}{j_{\text{exper}}} \quad (3.4)$$

---

\* veja capítulo 2

**Tabela 3.2: Corrente Injetada no Começo e no Final do Ataque**

Irradiância ( $\mu\text{W}$ )	Densidade de carga ( $\text{Ccm}^{-2}$ )	No Começo do Ataque			No Final do Ataque		
		Corrente calculada ( $\mu\text{A}$ )	Corrente medida ( $\mu\text{A}$ )	Fração da Corrente Injetada	Corrente calculada ( $\mu\text{A}$ )	Corrente medida ( $\mu\text{A}$ )	Fração da Corrente Injetada
710	12,8	290	348	0,17	363	410	0,11
355	5,4	145	165	0,12	181	205	0,12
355	7,5	145	190	0,24	181	210	0,14
71	1,32	29	38	0,24	36	44	0,18
71	2,6	29	40	0,28	36	46	0,22
36	1,3	15	19	0,21	18	22	0,18

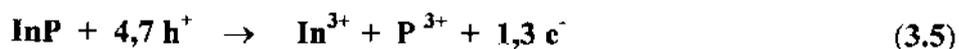
Os resultados desta série;  $j_{\text{exper}}$ ,  $j_{\text{theor}}$  e  $j_{\text{inj}}$ , estão apresentados na **tabela 3.2**. A fração da corrente injetada tendeu a diminuir com a densidade de carga removida em quase todos os casos. O número de elétrons injetados por mole InP dissolvido foi calculado multiplicando a fração da corrente injetada ( $j_{\text{inj}}$ ) por 6.<sup>4</sup> Os valores médios encontrados são:

No começo do ataque:           **1,3** elétrons injetados por mole de InP dissolvido

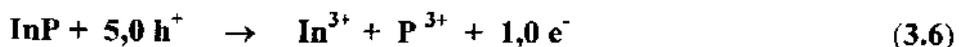
No final do ataque:               **1,0** elétrons injetados por mole de InP dissolvido

Substituindo estes valores de injeção na equação proposta por Kohl<sup>4</sup> obtemos:

Para o começo do ataque:

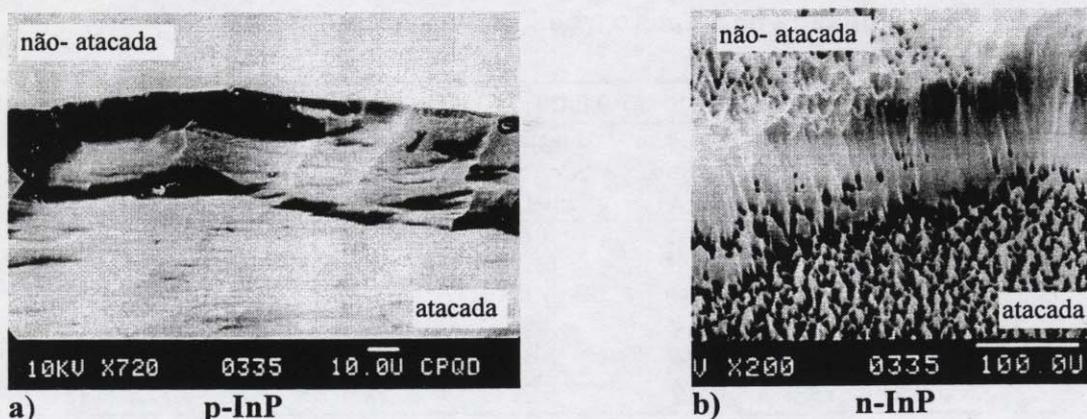


Para o final do ataque:



### 3.3.4 A Topografia do Ataque Eletroquímico do p-InP

O ataque EQ de p-InP (100), sem o uso de máscaras e padrões de fotorresina, ocorre de maneira isotrópica, preservando a orientação e geometria da superfície inicial, ou seja, a superfície permanece polida após longos tempos de ataque. Na **figura 3.8a** é apresentada uma imagem de MEV de uma amostra p-InP típica. A área do ataque foi definida pela própria jaqueta do porta amostra. Comparando-se com uma amostra tipo n atacada em condições semelhantes (**figura 3.8b**) observa-se que no caso a superfície permaneceu lisa após a corrosão de uma espessa camada de InP.



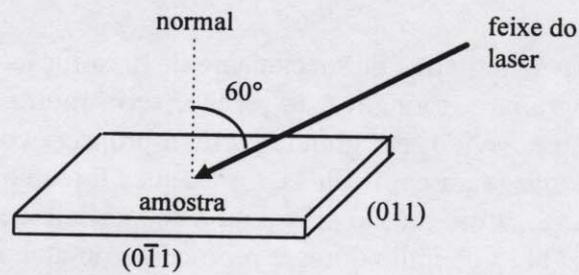
**Figura 3.8:** Imagens de MEV (vista de cima) de duas amostras com regiões não- atacadas e atacadas em  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  1.2M. **a)** p-InP (100) (concentração de portadores  $4,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) atacada eletroquimicamente (EQ) com uma densidade de corrente de  $5,7 \text{ mAcm}^{-2}$ , até uma densidade de carga de  $80 \text{ Ccm}^{-2}$  **b)** Uma amostra n-InP (100) (concentração de portadores  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) atacada fotoeletroquimicamente (FEQ) com uma densidade de fotocorrente de  $7,1 \text{ mAcm}^{-2}$ , até uma densidade de carga de  $200 \text{ Ccm}^{-2}$ .

### 3.3.5 A Topografia do Ataque FEQ do n-InP

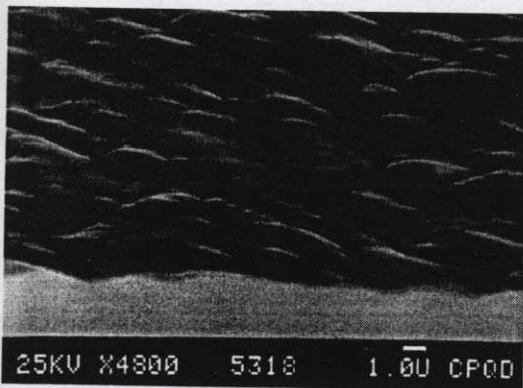
Em contraste com o ataque do tipo p, o ataque FEQ do n-InP em HCl é altamente anisotrópico e as superfícies das amostras se tornam rugosas e cheias de furos (**figura 3.8b**).

A forma das microestruturas reveladas depende da densidade de corrente, da irradiância, do potencial do ataque e do ângulo do feixe de luz em relação à superfície. Para investigar de maneira geral os efeitos destes parâmetros foram feitas duas experiências em pontos separados da superfície de uma amostra (concentração de portadores  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) utilizando um feixe de luz laser (argônio) desviado por um ângulo  $60^\circ$  da posição normal (**figura 3.9**). O primeiro ataque foi feito com uma alta irradiância ( $600 \text{ mWcm}^{-2}$ ), baixa densidade de corrente ( $5 \text{ mAcm}^{-2}$ ) e potencial mais catódico. O segundo foi feito com irradiância 10 vezes menor ( $60 \text{ mWcm}^{-2}$ ), uma densidade de corrente maior ( $15 \text{ mAcm}^{-2}$ ) e um potencial mais anódico.

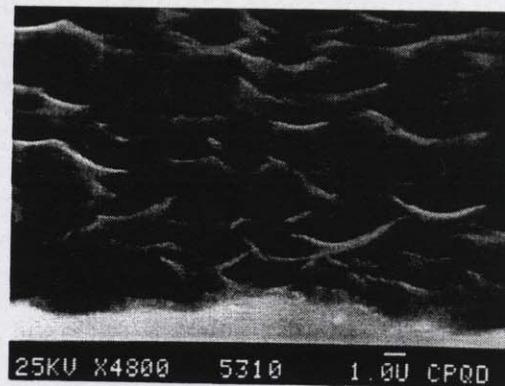
As imagens de MEV para estes dois pontos são mostradas nas **figuras 3.10 e 3.11**, para duas seções de corte;  $\langle 011 \rangle$  e  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  (veja **figuras 3.4 e 3.9**). Nota-se a grande diferença na forma das estruturas para ambas orientações. No primeiro ponto (maior irradiância, menor densidade de corrente, potencial mais catódico) a superfície ficou rugosa (**figura 3.10**), enquanto que no segundo ponto (menor irradiância, maior densidade de corrente, potencial mais anódico) o ataque seguiu fortemente a direção da luz, perfurando a amostra (**figura 3.11**).



**Figura 3.9:** Orientação do feixe da luz em relação à superfície da amostra, por ataques FEQ angulares em pontas.



a) seção de corte  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$

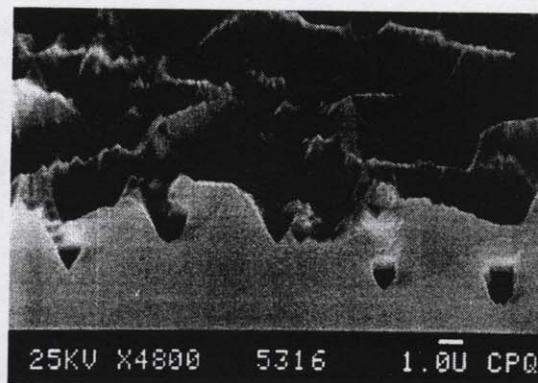


b) seção de corte  $\langle 011 \rangle$

**Figura 3.10:** Imagens de MEV do primeiro ponto; alta irradiância ( $600 \text{ mWcm}^{-2}$ ), baixa densidade de corrente ( $5 \text{ mAcm}^{-2}$ ) e potencial mais positivo.



a) seção de corte  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$



b) seção de corte  $\langle 011 \rangle$

**Figura 3.11:** O mesmo para o segundo ponto; irradiância menor ( $60 \text{ mWcm}^{-2}$ ), uma densidade de corrente maior ( $15 \text{ mAcm}^{-2}$ ) e um potencial menos positivo. Nota-se a forte inclinação dos furos em 3.11a e os buracos em 3.11b.

### 3.4 Discussão

Uma análise rigorosa e quantitativa do mecanismo de dissolução FEQ do InP em HCl e da relação entre a topografia e a cinética da reação, seria muito complexa e fora do alcance deste trabalho. Isto é devido, em grande parte, à própria evolução da morfologia das superfícies sendo atacadas (veja **capítulo 4**). Os ataques fotoeletroquímicos tendem a expor os planos lentos. Então, a orientação cristalina da superfície de uma amostra (100), tende de (100) aos planos {111} de índio durante o processo do ataque e a composição da superfície só pode ser descrita por uma combinação de todas as facetas expostas em cada instante do ataque. É interessante notar que a exposição de facetas dos planos lentos não é levada em conta nos tratamentos da literatura dos mecanismos do ataque FEQ do InP.<sup>4,8</sup> Entretanto, existem várias relações gerais entre as condições e a forma do ataque, identificados na última seção. A discussão deste capítulo utilizará estes resultados (e outros reportados na literatura) para formular um esquema geral do mecanismo de dissolução anisotrópico. Este esquema poderia servir como um guia para estudos futuros mais quantitativos.

#### 3.4.1 Relação entre a Injeção de Portadores não Fotogerados e a Topografia da Superfície

Dois fatores afetam a evolução da corrente medida durante o ataque FEQ:

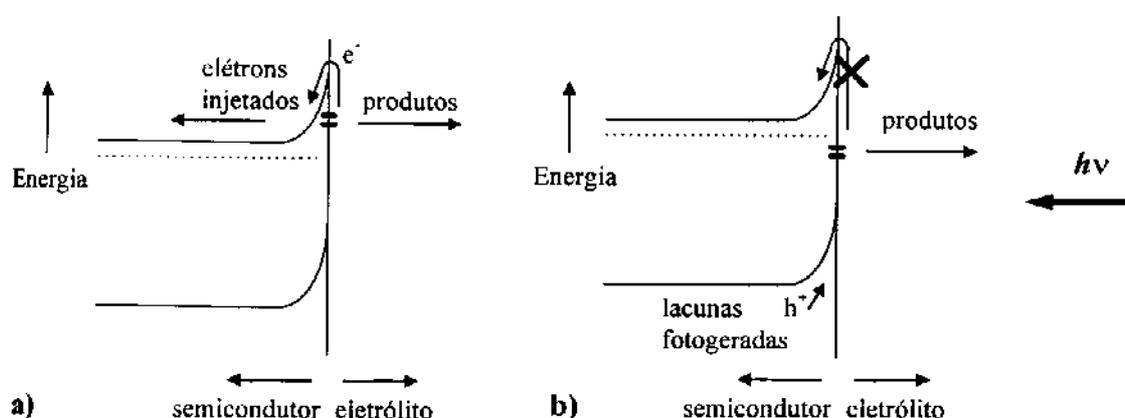
- 1) A redução da refletância da superfície, resultando em um número maior de portadores fotogerados e maior fotocorrente (veja **seção 4.3.4**)
- 2) A redução do valor da razão de injeção (razão da corrente medida e da fotocorrente calculada, veja **seção 3.3.3**).

O primeiro tende a aumentar a corrente enquanto o segundo tende a diminuir. Apesar da conexão clara entre os dois (as medidas da razão de injeção leva em conta o primeiro fator no cálculo do segundo), existe uma outra relação menos óbvia: a redução da refletância é devido à revelação dos planos {111} de índio (veja **capítulo 4**). Assim, a queda da corrente injetada implica numa dependência na orientação dos planos expostos, ou seja, ataque nos planos {111} resulta em menos corrente injetada.

Esta mesma relação foi reportada por Kohl e cols.<sup>4</sup> Eles mediram a dependência da razão de injeção para várias faces cristalinas no início do ataque e notaram uma razão de injeção de 1,4 para as faces (100) e  $\overline{111}$  de fósforo, enquanto a face (111) de índio não mostrou nenhuma parte da corrente não fotogerada. Kohl e cols. também acharam uma relação entre o aumento da rugosidade das amostras orientadas (100) e a queda na taxa de corrente injetada.<sup>4</sup>

Considerando estes fatores juntamente com o resultado notável da seção 3.3.4 (a isotropia do ataque eletroquímica para amostras do tipo p) podemos propor a seguinte explicação:

A razão de injeção depende de dois fatores: 1) a posição energética dos compostos intermediários no diagrama das bandas e 2) as posições energéticas das bordas das bandas de condução e valência ( $E_{cbe}$  e  $E_{vbe}$ ).<sup>8,9</sup> As duas devem depender da orientação cristalina.<sup>10,11</sup> Desta maneira a injeção de portadores não foto-gerados poderia ser impedida energeticamente para as faces {111} de índio, se a energia entre os compostos intermediários e  $E_{cbe}$  for muito grande. Isto é ilustrada na figura 3.12.

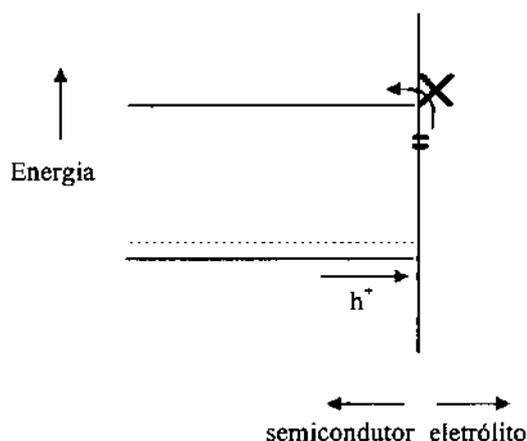


**Figura 3.12:** Segundo passo da reação de dissolução a) Injeção dos portadores não foto-gerados para os planos não lentos de InP e b) Injeção proibida devido a posição energética dos compostos intermediários e/ou das bordas das bandas de condução e valência ( $E_{cbe}$  e  $E_{vbe}$ ). Neste caso o segundo passo procederia de uma maneira semelhante ao primeiro (fotocatalisado).

Esta etapa de injeção necessita de uma etapa anterior fotocatalisada. Isto é demonstrado pelas baixas correntes no escuro para a dissolução anódica de n-InP em HCl. A etapa de injeção não é determinante da velocidade. Isto é demonstrado pela relação linear entre as irradiâncias e densidades de corrente para todas as experiências investigadas neste trabalho. Para os planos lentos da família {111} de índio, a reação de dissolução necessita de uma segunda etapa alternativa fotocatalisada. Esta etapa deve ser lenta, porque a mesma requer a chegada de uma lacuna. Se esta etapa alternativa for mais lenta do que a etapa de injeção, então é possível explicar a revelação dos planos lentos em termos do mecanismo do ataque FEQ. *Os planos da família {111} de índio são revelados porque a injeção de elétrons não ocorre.*

O esquema apresentado acima encaixa-se bem com a observação da isotropia do ataque eletroquímico do p-InP. Para as densidades de corrente investigadas, as bandas das amostras tipo p estão quase planas, então a injeção seria muito desfavorável.<sup>12</sup> Isto é mostrado na figura 3.13. Eliminando a etapa de injeção, não existiriam grandes diferenças

entre as velocidades de ataque das várias faces e a dissolução procederia de modo isotrópico.



**Figura 3.13:** Diagrama energético para a amostra do tipo p, mostrando que a injeção dos elétrons não foto-gerados não é favorável.

### 3.4.2 O Efeito da Concentração das Lacunas e das Espécies na Solução

A relação linear entre a irradiância e a corrente implica em uma etapa determinante da velocidade de primeira ordem em relação à concentração de lacunas na superfície. A reação de corrosão só ocorre em meios ácidos (ou básicos) devido a insolubilidade dos óxidos de índio,<sup>13</sup> mas a dependência da concentração de HCl, diferente da dependência de concentração com os outros ácidos, implica na participação do ânion  $Cl^-$  nesta etapa da reação de dissolução.<sup>14</sup> A seguinte reação é proposta para a primeira etapa dos dois tipos de dissolução (eletroquímica e fotoeletroquímica):

Primeira etapa, determinante da velocidade:



com

$$\nu_1 = k_1 p_s [Cl^-] \quad (3.8)$$

onde  $h^+$  é uma lacuna (portador minoritário fotogerado para n-InP, ou portador majoritário para p-InP),  $A$  é o primeiro composto intermediário,  $p_s$  é a concentração das lacunas na superfície do semicondutor ( $\text{cm}^{-3}$ ) e  $\nu_1$  e  $k_1$  são a velocidade ( $\text{mol s}^{-1}$ ) e a constante da reação para a primeira etapa ( $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ ), respectivamente.  $\nu_1$  e  $k_1$  devem depender da orientação cristalina e da posição energética da borda da banda de valência ( $E_{vbc}$ ) e da posição energética de  $A$  na superfície.<sup>15</sup> Para as densidades de corrente investigadas neste trabalho e com concentrações de  $Cl^-$  acima de 5% (figura 3.5) a velocidade desta etapa de

dissolução, ou seja a velocidade global, é limitada pela concentração de lacunas na superfície (o potencial para ataque eletroquímico e a irradiância para ataque FEQ).

A etapa determinante da estrutura deve ocorrer em um passo subsequente, por conveniência diz-se que esta ocorre no segundo passo. Sob condições onde a injeção é permitida, propomos a seguinte equação (segundo Gerischer)<sup>16</sup> :

Para as faces cristalinas onde a injeção é permitida



com

$$v_{2a} = k_{2a}[A][Cl^-][N_C \exp(\phi_b/kT)] \quad (3.10)$$

onde **B** é um composto intermediário,  $e^-$  é um elétron injetado na banda de condução e  $N_C$  é o número de estados na banda de condução e  $v_{2a}$  e  $k_{2a}$  são a velocidade ( $\text{mol s}^{-1}$ ) e a constante da reação ( $\text{cm}^{-6} \text{s}^{-1}$ ) para esta segunda etapa, respectivamente.  $k_{2a}$  deve depender da face cristalina exposta e da posição energética da borda da banda de condução ( $E_{cbe}$ ) e das posições energéticas de **A** e **B** na superfície.<sup>12</sup>

Dentro do esquema apresentado acima, esta segunda etapa será desfavorável nas faces cristalinas {111} de índio devido a um  $k_{2a}$  muito pequeno. Para amostras tipo p,  $\phi_b$  (a altura da barreira em eV) deve ser negativo ou próximo de zero, impedindo também taxas de injeção altas. Nestes dois casos deve existir um caminho alternativo, envolvendo uma lacuna, semelhante à forma das reações 3.7 e 3.8:



com

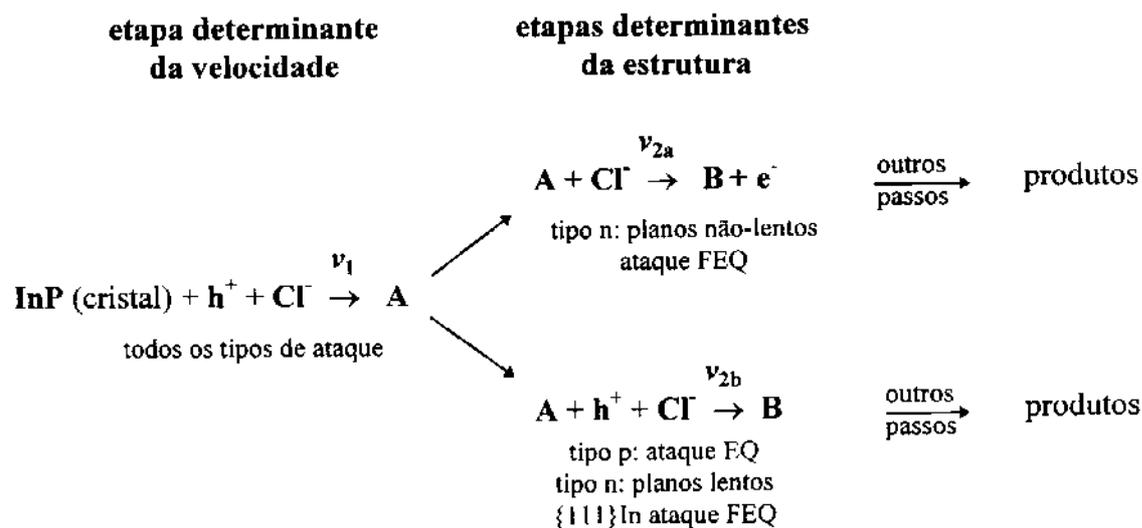
$$v_{2b} = k_{2b} p_s [A][Cl^-] \quad (3.12)$$

Obviamente o esquema apresentado acima não é completo. As três etapas descritas só representam um número total de 2 cargas, bem menor do que o valor de 5,24 medido na seção 3.3.2. Mas, este modelo está de acordo com as relações entre as condições e as formas de ataque apresentadas nas seções 3.2 e 3.3. Etapas posteriores podem apresentar mecanismos semelhantes às das reações 3.7 e 3.8.

Um resultado não explicado por este esquema é a forte relação entre a direção do feixe do laser e a forma dos “furos” para altas densidades de corrente e potenciais. Este fenômeno poderia ser explicado pela baixa liberdade dos portadores fotogerados na direção paralela à superfície sendo atacada. Este assunto será tratado em detalhe no capítulo 4.

### 3.5 Conclusões

- 1) As vantagens do eletrólito HCl foram definidas.
- 2) A equação geral para a dissolução eletroquímica e fotoeletroquímica foi formulada, incluindo os valores de injeção (portadores não fotogeradas) para ataque FEQ.
- 3) As morfologias das superfícies atacadas eletroquimicamente e fotoeletroquimicamente foram investigadas. Ataque EQ procede de uma maneira uniforme (isotrópico), enquanto que o ataque FEQ procede de uma maneira não-uniforme (anisotrópico).
- 4) Um esquema geral da cinética da reação de dissolução foi proposto. Este explica a isotropia e a anisotropia dos dois tipos de ataque. O esquema resumido é:



com:

$$v_{2a} > v_{2b} \gg v_1$$

### 3.6 Referências

- <sup>1</sup> D.J.G. Ives e G.J. Janz, "Reference Electrodes, Theory and Practice", Academic Press, New York, 1961, capítulo 4.
- <sup>2</sup> H. Gerisher's, *Electrochim. Acta*, **34** (8), 1989.
- <sup>3</sup> S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1980. capítulos 2 e 5.
- <sup>4</sup> P.A. Kohl, C. Wolowodiuk e F.W. Ostermeyer, Jr. *J. Electrochem. Soc.*, **130** (11), 2288 (1983).
- <sup>5</sup> R.K. Willardson e A.C. Beer, "Semiconductors and Semimetals", vol.3: "Optical Properties of III-V Compounds", Academic Press, New York, 1967.
- <sup>6</sup> S.T. Fonash, "Solar Cell Device Physics", Academic Press, New York, 1981.
- <sup>7</sup> F.W. Ostermeyer, Jr., P.A. Kohl e R.M. Lum, *J. Appl. Phys.*, **58** (11), 4390 (1985).
- <sup>8</sup> P. Allongue e S. Blonkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **316**, 77 (1991).
- <sup>9</sup> H. Gerischer e W. Mindt, *Surf. Sci.*, **44**, 404 (1966). H. Gerischer e W. Mindt, *Electrochim. Acta.*, **13**, 1329 (1968).
- <sup>10</sup> W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C.Y. Su e P. Chye, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (6), 1980. J.M. Moison e M. Bensoussan, *Surf. Sci.*, **168**, 1986. C. Huang, L. Ye e X. Wang, *Semicond. Sci Technol.*, **3**, 1988.
- <sup>11</sup> N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, "Solid State Physics", W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1976.
- <sup>12</sup> A.L. Fahrenbruch e R.H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York, 1983. capítulo 5 e ref (3) capítulo 5.
- <sup>13</sup> M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd ed., NACE, Houston, TX (1974).
- <sup>14</sup> H.F. Ihsieh e H.C. Shih, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (5), 1348 (1990).
- <sup>15</sup> R.A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964). R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43** (2), 679 (1965).
- <sup>16</sup> H. Gerischer, capítulo 5; "Semiconductor Electrochemistry" em "Physical Chemistry an Advanced Treaty", Volume IXA: Electrochemistry, H. Eyring Ed., Academic Press, New York, 1970.

## 4. A Morfologia das Superfícies Produzidas por Ataque FEQ com Luz Branca e Homogênea

### 4.1 Introdução

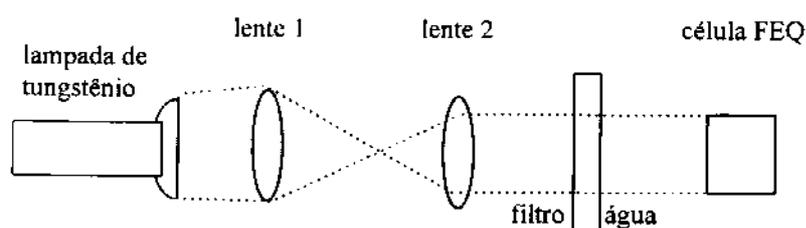
Logo no início deste projeto foi observado que o ataque FEQ de n-InP (100) em  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  1M, com luz branca e homogênea resulta na formação de uma superfície rugosa e preta que possui um baixo coeficiente de refletividade.<sup>1</sup> Estas superfícies têm várias vantagens sobre camadas antirefletoras convencionais e podem ter aplicações na área de conversão de energia.<sup>1,2,3</sup>

As morfologias das superfícies produzidas por este método de ataque podem ser divididas em duas categorias distintas: sulcos alinhados ao longo da direção  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e furos (pits) alinhados ao longo da direção  $\langle 011 \rangle$ .<sup>4,5</sup> O objetivo deste capítulo é investigar a influência das condições do ataque FEQ na formação e crescimento destas estruturas, identificar os fatores responsáveis pelos dois tipos e tentar explicar os processos responsáveis por sua formação.

## 4.2 Experimental

### 4.2.1 Montagens Ópticas para Gravações FEQ

As gravações fotoeletroquímicas com luz branca foram feitas usando uma lâmpada de tungstênio de 25W de potência. O feixe de luz passou por um sistema de lentes (**figura 4.1**). Um filtro de água foi utilizado para filtrar parte do espectro infravermelho evitando aquecimento da amostra.



**Figura 4.1:** O sistema óptico para ataque FEQ com luz branca.

Medidas de refletância total integrada (RTI) foram feitas num espectrofotômetro  $\lambda$ -9 marca Perkin Elmer. As amostras foram coladas no porta amostra, atrás de uma máscara de papel preto. O aparelho foi calibrado contra um difusor “perfeito” e contra uma superfície não atacada para obter a linha de base.

## 4.3 Resultados

### 4.3.1 A Morfologia Superficial dos Dois Tipos de Microestruturas

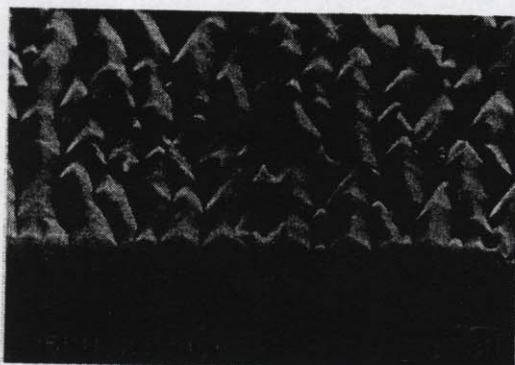
Exemplos dos dois tipos de microestruturas são mostrados nas **figuras 4.2 e 4.3**, utilizando as perspectivas esboçadas na **figura 3.3**.



4.2a) por cima



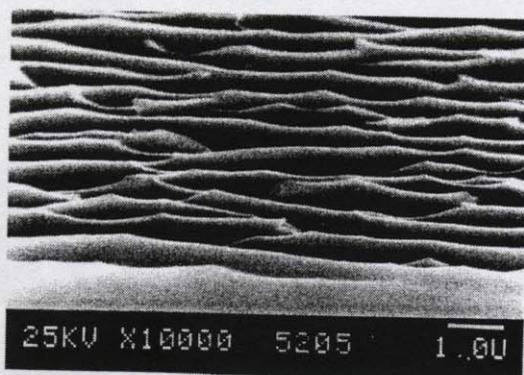
4.3a) por cima



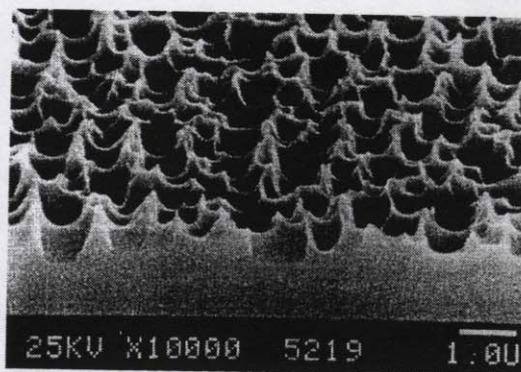
4.2b) seção de corte  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$



4.3b) seção de corte  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$



4.2c) seção de corte  $\langle 011 \rangle$



4.3c) seção de corte  $\langle 011 \rangle$

**Figuras 4.2 e 4.3:** As imagens do MEV das amostras 1 e 2 do grupo 1 (tabela 4.1) com microestruturas orientadas ao longo da direção  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e  $\langle 011 \rangle$  respectivamente. A amostra em **figura 4.2** foi atacado com um potencial de 344 mV SCE enquanto a amostra em **figura 4.3** foi atacado com um potencial médio de 190 mV.

As amostras da **figura 4.2** e **4.3** foram atacadas com densidades de corrente semelhantes e com as mesmas densidades de carga (**tabela 4.1**). Portanto, o potencial da amostra 1 foi maior do que o potencial médio da amostra 2. Nota-se que os ataques foram feitos sob condições de controle potencioestático (modo P) e galvanostático (modo G), respectivamente.

**Tabela 4.1 Condições do Ataque do Grupo 1**

Amostra	Modo:	Densidade da Corrente (mAcm <sup>-2</sup> )	Potencial (mV) SCE	Irradiância (mWcm <sup>-2</sup> )	Densidade de Carga (Ccm <sup>-2</sup> )	Orientação das microestruturas
1	P	8→9	344	14	10	<0 $\bar{1}$ 1>
2	G	10	230→150	20	10	<011>

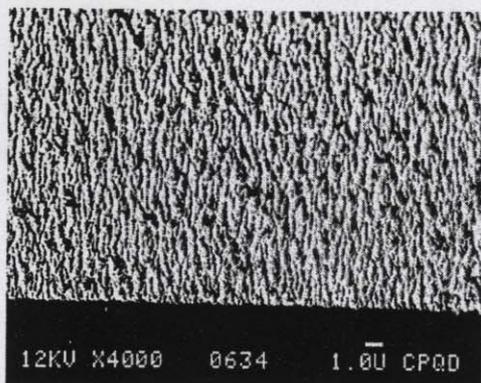
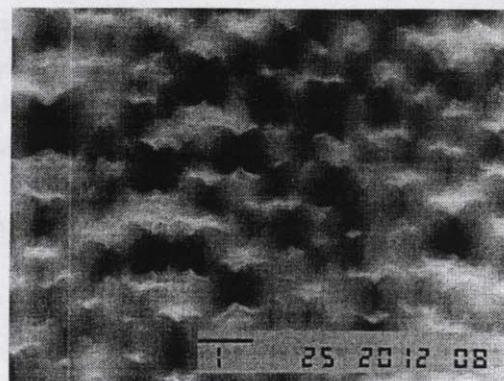
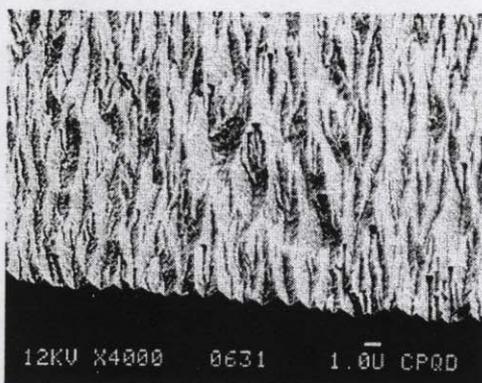
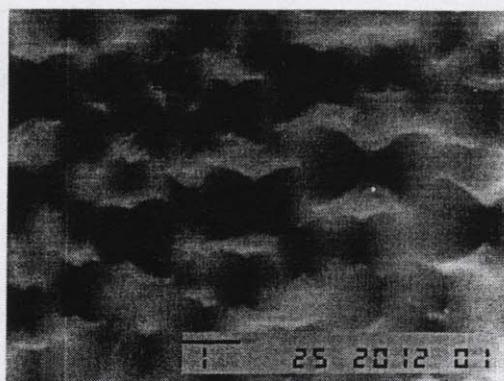
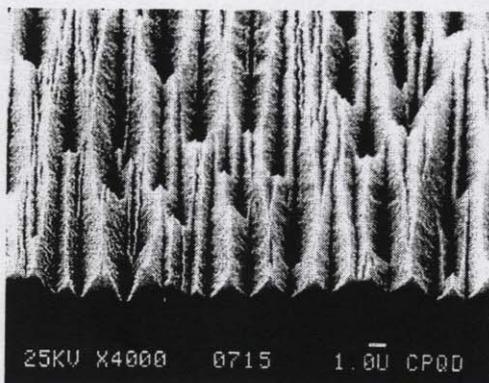
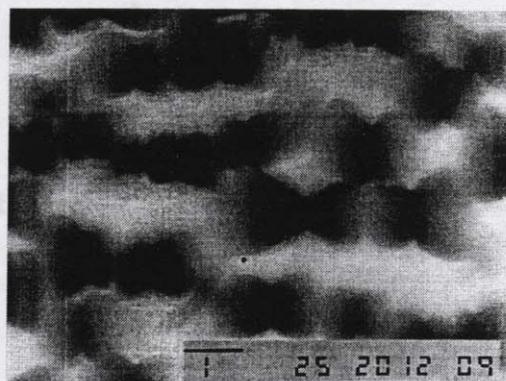
As estruturas da amostra 1 são sulcos (**figura 4.2a**) compostos pelos planos (111) e (1 $\bar{1}\bar{1}$ ) de índio, evidenciados na **figura 4.2b**. Estes são identificados pelo ângulo de 54,4° que os mesmos formam com a superfície (100) (veja **seções 2.4** e **2.5**) e são os únicos planos expostos na superfície desta amostra. A vista da seção de corte <011> (**figura 4.2c**) confirma a ausência de qualquer outro plano. Por outro lado, as estruturas da amostra 2 são bem mais complexas. A forma retangular é delimitada pelos planos (111) e (1 $\bar{1}\bar{1}$ ) ao longo da direção <0 $\bar{1}$ 1> (veja o perfil triangular na **figura 4.3b**). Ao longo da direção <011> as estruturas são compostas de uma sucessão de bordas finas que aparecem como áreas brilhantes na **figura 4.3a** e como picos claros na **figura 4.3c**.

### 4.3.2 Evolução das Dimensões das Microestruturas com a Densidade de Carga

O parâmetro da densidade de carga altera apenas as dimensões das microestruturas e não altera sua forma. Uma série de experiências foi feita para dois conjuntos de amostras. Um conjunto sob condições tais que resultam na formação de sulcos alongados na direção <011> e o outro conjunto sob condições resultando na formação retangular. A corrente e a irradiância (e conseqüentemente o potencial) foram fixados, só a densidade de carga (tempo de ataque) foi variada. Os parâmetros de ataque desta série estão apresentados na **tabela 4.2**. As imagens MEV dos dois jogos de amostras são mostradas nas **figuras 4.4** e **4.5**.

**Tabela 4.2; Condições do Ataque do Grupo 2**

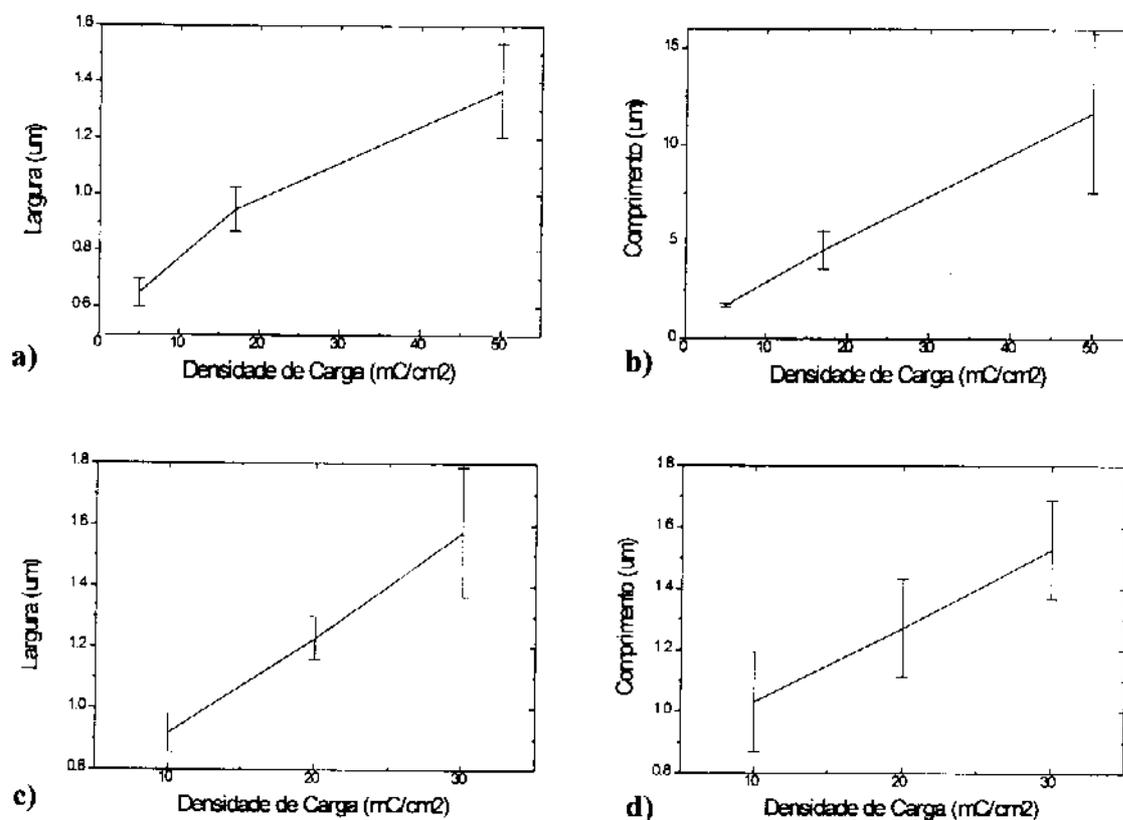
Amostra	Modo:	Densidade da Corrente (mAcm <sup>-2</sup> )	Potencial (mV) SCE	Irradiância (mWcm <sup>-2</sup> )	Densidade de Carga (Ccm <sup>-2</sup> )	Orientação das microestruturas
1	G	20	~350	105	5	<0 $\bar{1}$ 1>
2	G	20	~350	105	17	<0 $\bar{1}$ 1>
3	G	20	~350	105	50	<0 $\bar{1}$ 1>
4	G	10	230→150	20	10	<011>
5	G	10	220→160	20	20	<011>
6	G	10	240→158	17	30	<011>

4.4a) 5 Ccm<sup>-2</sup>4.5a) 10 Ccm<sup>-2</sup>4.4b) 17 Ccm<sup>-2</sup>4.5b) 20 Ccm<sup>-2</sup>4.4c) 50 Ccm<sup>-2</sup>4.5c) 30 Ccm<sup>-2</sup>

**Figura 4.4a, b e c:** Imagens de MEV, vistas de seção de corte  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  ( $60^\circ$  da superfície (100)), das amostras 1, 2 e 3, com 5, 17 e 50 Ccm<sup>-2</sup> de carga removida, respectivamente. (veja **tabela 4.2**). O potencial médio destes ataques foi aproximadamente 350 mV SCE.

**Figura 4.5a, b e c:** Imagens de MEV, vistas de cima, das amostras 4, 5 e 6, com 10, 20 e 30 Ccm<sup>-2</sup> de carga removida, respectivamente. (veja **tabela 4.2**). O potencial médio destes ataques foi aproximadamente 190 mV SCE.

O aumento do tamanho das microestruturas é bem visível pelo exame das fotos das amostras dos dois conjuntos. Nota-se a permanência da forma nos dois casos, demonstrando que a densidade de carga não altera a forma das microestruturas. Um outro detalhe interessante é a formação de sulcos com um perfil bastante regular na **figura 4.4c** (amostra 3) e a formação das bandas de linhas brilhantes, bastante largas, devido ao alinhamento dos retângulos na **figura 4.5c** (amostra 6). Em ambos os casos, as dimensões (comprimento, paralelo ao eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e largura, paralelo ao eixo  $\langle 011 \rangle$ ) cresceram de forma linear com relação à densidade de carga (veja os gráficos na **figura 4.6**).



**Figura 4.6:** A evolução do tamanho das microestruturas em função da densidade de carga para as amostras do grupo 3 (veja a **tabela 3.6** e as **figuras 4.4** e **4.5**). **a)** O comprimento dos sulcos (dimensão ao longo do eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ ) e **b)** a largura dos sulcos (dimensão ao longo do eixo  $\langle 011 \rangle$ ) para as amostras 1, 2 e 3. **c)** o comprimento e **d)** a largura do retângulos para as amostras 4, 5 e 6.

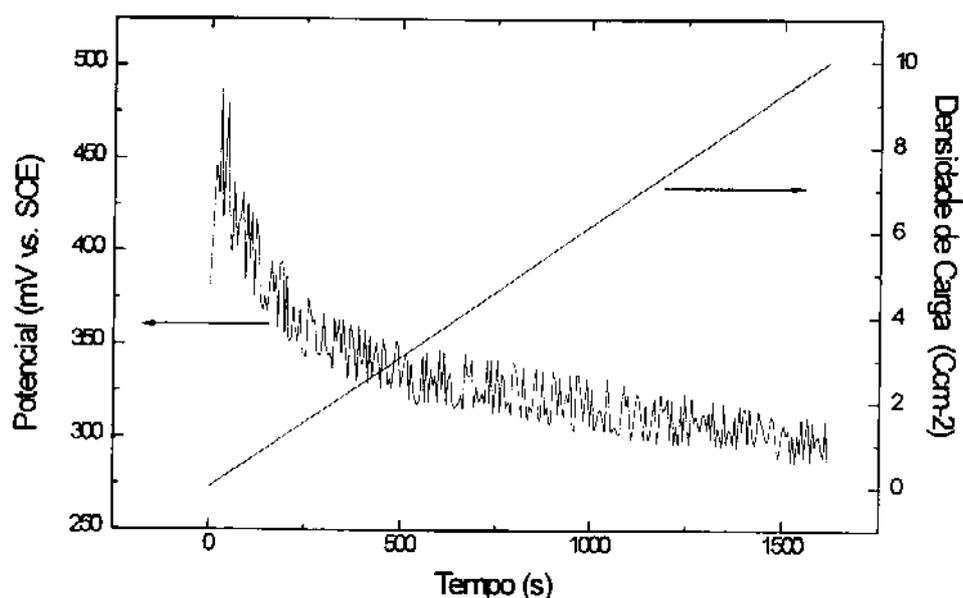
### 4.3.3 Identificação dos Parâmetros que Influenciam a Forma do Ataque

Uma série de experiências foi feita sob controle galvanostático para identificar os fatores que determinam a forma das microestruturas reveladas. Utilizando uma densidade fixa de carga, a corrente e a irradiância foram variadas de modo a efetuar o ataque FEQ sobre uma faixa de potenciais. As condições de ataque deste conjunto de amostras estão

apresentadas na **tabela 4.3**. Nota-se que o aumento da rugosidade durante o ataque provoca uma diminuição do potencial aplicado (corrente fixa) devido à redução da refletividade (veja **seção 4.3.4** deste capítulo). A evolução do potencial durante um ataque típico é mostrada na **figura 4.7**.

**Tabela 4.3: Condições do Ataque do Grupo 3**

Amostra	Modo:	Densidade da Corrente ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	Potencial (mV SCE)	Irradiância ( $\text{mWcm}^{-2}$ )	Densidade de Carga ( $\text{Ccm}^{-2}$ )	Orientação das microestruturas
1	G	7	500→320	10	10	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$
2	G	5	240→190	10	10	$\langle 0\bar{1}1 \rangle \rightarrow \langle 011 \rangle$
3	G	10	325→255	22	10	$\langle 0\bar{1}1 \rangle \rightarrow \langle 011 \rangle$
4	G	7	235→195	22	10	$\langle 011 \rangle$
5	G	5	190→150	22	10	$\langle 011 \rangle$

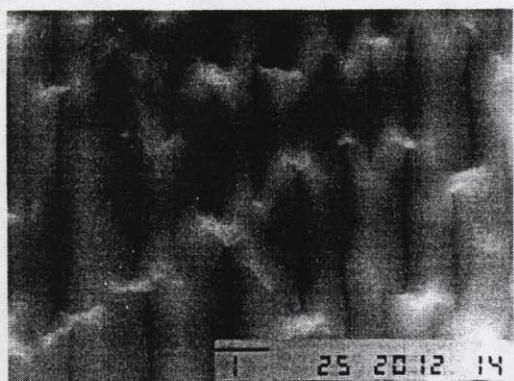


**Figura 4.7:** Evolução do potencial para amostra 1 do grupo 3, atacada em modo galvanostático (corrente fixa).

A transição entre os dois tipos de microestruturas é claramente mostrada pelas imagens das amostras 1, 2 e 5 mostradas nas **figuras 4.8a, b e c**, respectivamente. A superfície da amostra 1 é composta por sulcos compridos, orientados ao longo do eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  (**figura 4.8a**), enquanto a superfície da amostra 5 é composta por retângulos com bordas brilhantes, orientados ao longo do eixo  $\langle 011 \rangle$  (**figura 4.8c**). A superfície da amostra 2 (**figura 4.8b**) é intermediária entre as duas, composta por sulcos curtos orientados ao longo do eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ , mas com linhas brilhantes nas bordas paralelas ao eixo  $\langle 011 \rangle$ , características deste tipo de estrutura retangular.



4.8a) 500→320 mV SCE



4.8b) 240→190 mV



4.8d) 325→255 mV



4.8c) 190→150 mV

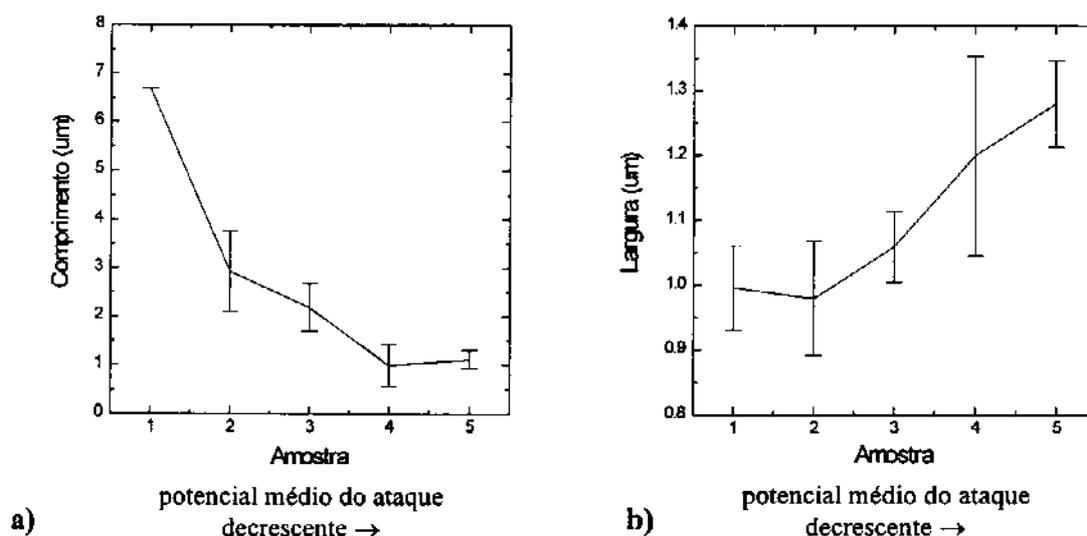


4.8e) 235→195 mV

**Figura 4.8:** Imagens do MEV, vista por cima das amostras do grupo 3. a) 1, b) 2, c) 5, d) 3 e) 4. Para as condições do ataque veja **tabela 4.3**.

As imagens das amostras 3 e 4 estão apresentadas nas **figuras 4.8d** e **4.8e** por comparação com as **figuras 4.8b** e **4.8c**, respectivamente. Em ambos os casos, as condições do ataque foram diferentes, mas as estruturas são parecidas. O ataque da amostra 3 (**figura 4.8d**) foi feito com o dobro da corrente e irradiância da amostra 2 (**figura 4.8b**) e a corrente de corrosão da amostra 4 (**figura 4.8e**) também foi 1,4 vezes maior do que a corrente da amostra 5 (**figura 4.8c**).

A transição entre as duas formas de estruturas está ilustrada nas **figuras 4.9a e 4.9b**. A evolução das dimensões das microestruturas ao longo das duas orientações cristalinas de uma amostra para outra é bastante clara, principalmente ao longo do eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ . O comprimento médio dos sulcos/retângulos cai de 7  $\mu\text{m}$  (amostra 1) até menos de 1  $\mu\text{m}$  (amostra 5), (**figura 4.9a**). Ao mesmo tempo a largura das estruturas tende a crescer (**figura 4.9b**).



**Figura 4.9:** Evolução das microestruturas em função das condições de ataque para as amostras do grupo 2 (**tabela 4.3**). **a)** comprimento das microestruturas, ao longo do eixo cristalino  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e **b)** largura das microestruturas, ao longo do eixo cristalino  $\langle 011 \rangle$ .

#### 4.3.4 Propriedades Antirefletoras

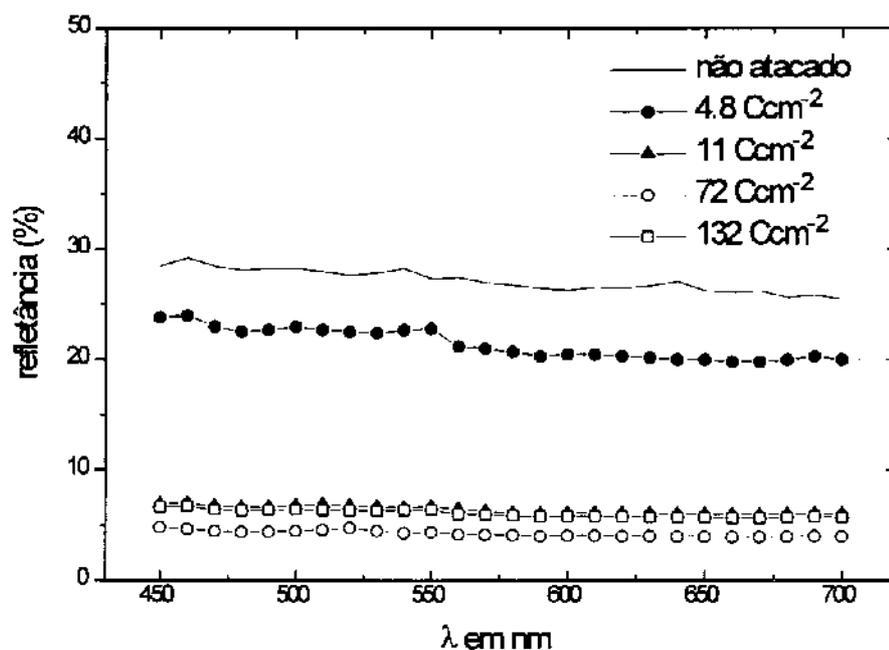
O aumento da rugosidade da superfície da amostra durante o ataque FEQ, para os dois tipos de estruturas, é acompanhado de forte queda da refletividade destas amostras. Isso aumenta a eficiência da produção dos portadores minoritários. O efeito é bastante perceptível durante o ataque pelo aumento da corrente (utilizando controle potencioestático) ou a queda do potencial (controle galvanostático), veja **figura 4.7**.

A redução da refletividade foi estudada em função da densidade de carga para um conjunto de amostras atacadas em condições que provocam a formação dos sulcos. As condições de ataque, junto com os valores de refletividade total integrada para  $\lambda=575\text{nm}$  estão apresentadas na **tabela 4.4**. Os espectros de refletância total integrada para estas amostras aparecem em **figura 4.10**. Nota-se uma queda na refletância com a densidade de carga removida até um valor mínimo de 4% ( $\lambda=575\text{nm}$ ) em  $72\text{ Ccm}^{-2}$  e a subsequente subida até 6,4% com  $132\text{ Ccm}^{-2}$ .

**Tabela 4.4; Condições do Ataque do Grupo 4**

Amostra	Modo:	Densidade da Corrente (mAcm <sup>-2</sup> )	Irradiância (mWcm <sup>-2</sup> )	Densidade de Carga (Ccm <sup>-2</sup> )	Orientação das microestruturas	Refletividade
1	G	20	105	4.8	<011>	22%
2	G	20	105	11	<011>	6.4%
3	G	20	105	72	<011>	4.0%
4	G	20	105	132	<011>	6.4%

Estes valores de refletividade devem ser comparados com o valor de 31,3%, para uma amostra de InP polida no ar calculado para  $\lambda=550$  nm, utilizando as equações 3.3 e 3.4, ( $n_1=1,00$  para o ar e  $n_2= 3,50$  e  $\kappa = 0,375$  para InP ( $\lambda=550$ )<sup>6</sup>).

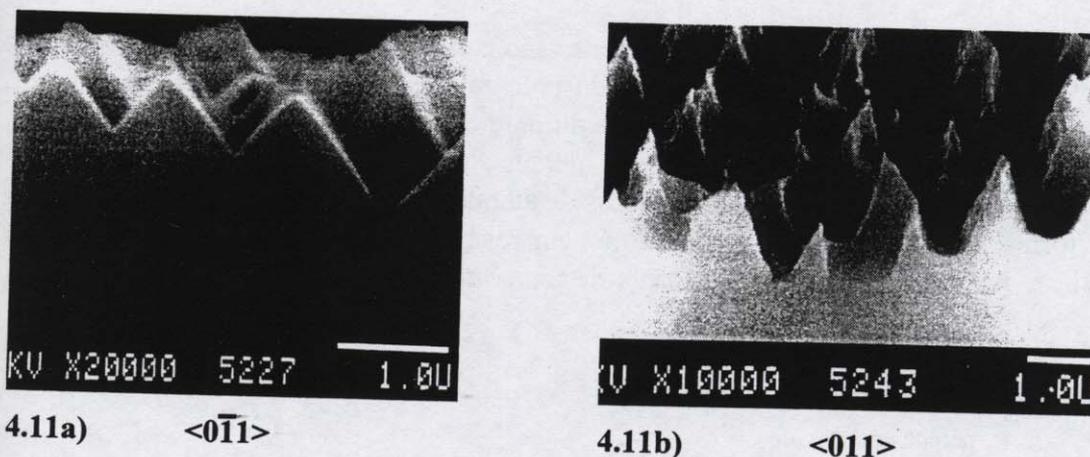


**Figura 4.10:** Espectros de refletância total integrada para amostras atacadas para diferentes densidades de carga.

## 4.4 Discussão

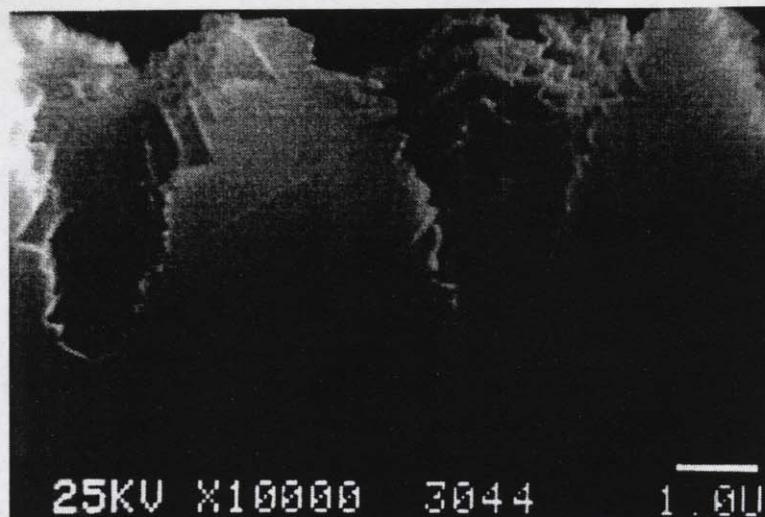
### 4.4.1 Análise da Forma das Microestruturas

As amostras atacadas com luz branca apresentaram basicamente duas formas distintas de estruturas: sulcos compridos orientados ao longo do eixo cristalino  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e uma estrutura de forma retangular orientada ao longo do eixo cristalino  $\langle 011 \rangle$  (figuras 4.2 e 4.3, respectivamente). Ambas as estruturas exibem os planos lentos de ataque  $(111)$  e  $(1\bar{1}\bar{1})$  de índio, que formam um ângulo agudo de  $54,4^\circ$  com a superfície  $(100)$ . Todas as imagens de seção de corte  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  exibem estes planos. Uma imagem típica (com microestruturas de forma retangular) é mostrada na figura 4.11a. A estrutura é composta por sulcos alinhados com o eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  que não apresenta outros planos além dos  $(111)$  e  $(1\bar{1}\bar{1})$  de índio. Vistas da seção de corte  $\langle 011 \rangle$  mostram apenas linhas retas paralelas ao corte (figura 4.2). Por outro lado, as imagens da seção de corte  $\langle 011 \rangle$  para as estruturas retangulares apresentam um perfil bem mais complexo. Uma imagem típica destas estruturas é apresentada na figura 4.11b.



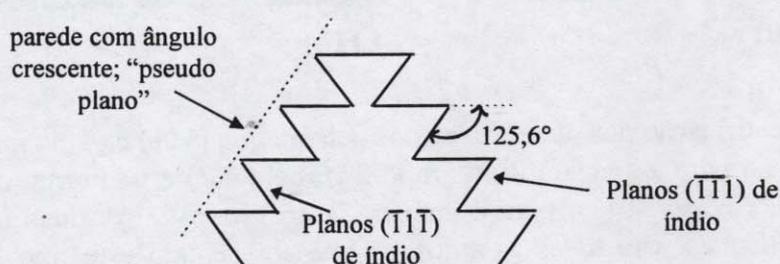
**Figura 4.11:** a) Identificação dos planos expostos pelo ataque  $(111)$  e  $(1\bar{1}\bar{1})$  na imagem da seção de corte  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  para a amostra 2 do grupo 2 (tabela 4.2) e b) Forma complexa na imagem de seção de corte  $\langle 011 \rangle$  para a amostra 3 do grupo 2. As duas imagens são típicas e são semelhantes para todas as amostras que apresentam este tipo de estrutura (retangular).

A figura 4.12 mostra uma seção de corte  $\langle 011 \rangle$  para uma amostra bem mais atacada, que exibe as estruturas retangulares.<sup>4,5</sup> Estas estruturas são maiores mas idênticas em forma às da figura 4.11b. Na figura 4.12 pode-se observar em detalhe que a estrutura dos picos exibe um perfil serrilhado constituído por linhas horizontais e linhas laterais de “undercutting”.



**Figura 4.12:** Imagem do MEV em seção do corte  $\langle 011 \rangle$  para uma amostra da referência (5) mostrando claramente o perfil serrilhado constituído por linhas horizontais e linhas laterais de “undercutting”.

A forma serrilhada indica que estas paredes são compostas por vários planos (em vez de um plano só). Esta conclusão é reforçada pelo fato que, o ângulo desta parede em relação à superfície não permanece constante durante o ataque, mas tende a crescer com a densidade de carga.<sup>4,5</sup> A parte lateral dos dentes “undercutting” foi identificada nas amostras mais atacadas como os planos lentos de ataque  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  e  $(\bar{1}\bar{1}1)$  de índio,<sup>5</sup> que nesta direção formam um ângulo obtuso de  $125,6^\circ$  em relação à superfície (100) ao longo do eixo  $\langle 011 \rangle$ . A estrutura apresenta a forma de uma “árvore de natal” ilustrada na **figura 4.13**.

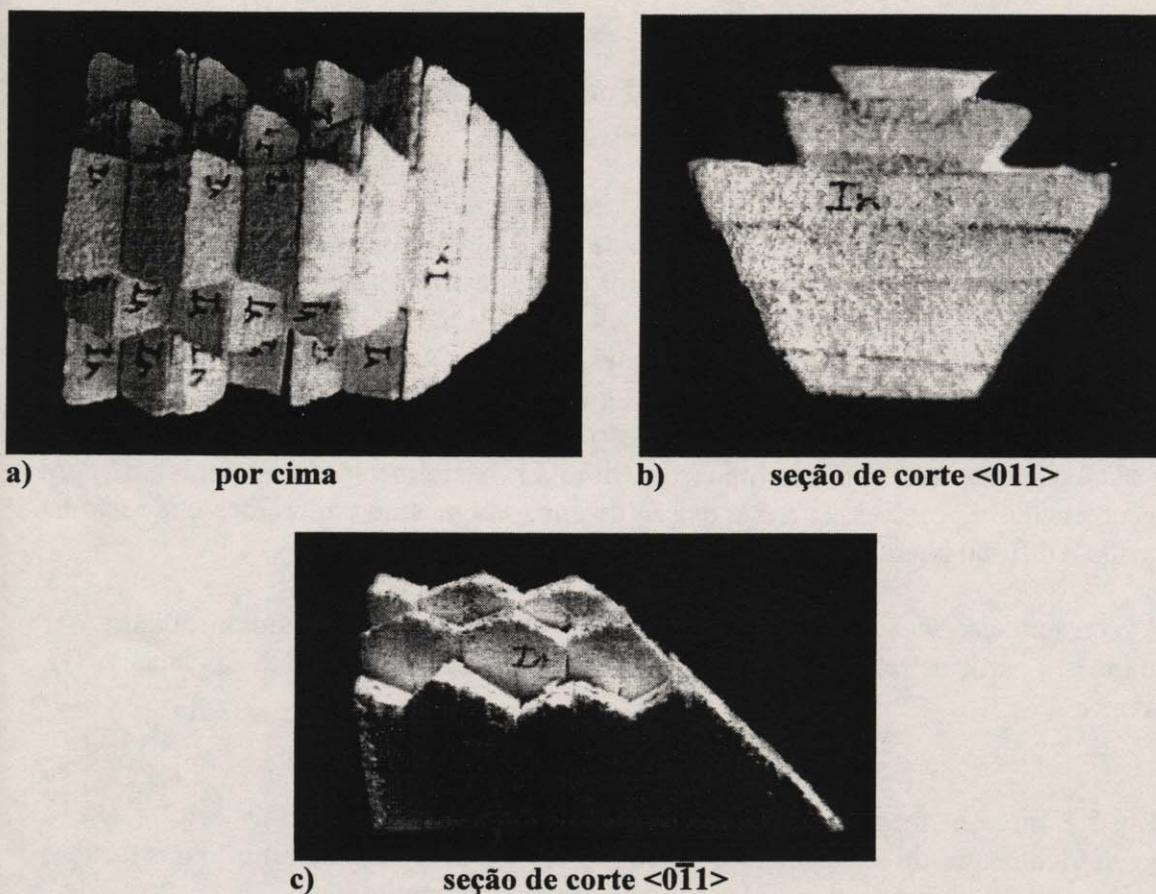


**Figure 4.13:** Estrutura “árvore de natal”, com os planos parados de ataque  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  e  $(\bar{1}\bar{1}1)$  paralelos o eixo  $\langle 011 \rangle$ .

As linhas paralelas à superfície (100) na **figura 4.12** foram identificadas inicialmente como planos de  $(100)$ <sup>4,5</sup>, mas durante todos os ataques realizados não houve nenhuma outra evidência de que este plano deveria ser exposto. Supomos que estas linhas horizontais observadas sejam a interseção dos planos lentos de ataque  $(111)$  e  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  e o

plano da seção de corte  $\langle 011 \rangle$ . Esta conclusão concorda com as imagens de MEV da topografia da superfície apresentadas nesta tese. Podemos, então, imaginar “pseudo planos” paralelos ao eixo  $\langle 011 \rangle$ , compostos por planos formados exclusivamente de índio:  $(111)$  e  $(1\bar{1}\bar{1})$ , agudos e  $(\bar{1}\bar{1}1)$  e  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , obtusos. Estes “pseudo planos” teriam a parede serrilhada, o que explicaria as bordas difusas dos retângulos ilustrados nas figuras na seção 4.3. Como estes “pseudo planos” não são planos cristalinos, podem mudar seu ângulo em relação à superfície  $(100)$ , dependendo das condições do ataque e da densidade de carga, de acordo com as observações citadas anteriormente.

Para completar a estrutura tridimensional temos que compor os “pseudo planos” observados ao longo da seção  $\langle 011 \rangle$  com os grandes planos de índio  $(111)$  e  $(1\bar{1}\bar{1})$ , observados ao longo da seção  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ . Fotos de um modelo tridimensional final está esboçado na figura 4.14. Uma imagem MEV de uma amostra bem atacada (do trabalho citado na referência 5) é apresentada na figura 4.15. Nota-se que este é o primeiro modelo proposto para explicar a formação de furos e a estrutura retangular, onde aparecem apenas planos lentos  $\{111\}$  de índio.



**Figura 4.14:** Três vistas da estrutura proposta para a morfologia retangular formada durante FEQ de InP. O modelo é composto somente pelos quatro planos lentos  $\{111\}$  de índio. **a)** vista por cima ( $\langle 100 \rangle$ ), **b)** vista da frente ( $\langle 011 \rangle$ ) e **c)** vista do lado ( $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ ).



**Figura 4.15:** Imagem do MEV, vista por cima, de uma amostra (das referências 4 e 5) que apresenta a forma retangular bastante clara.

#### 4.3.2 Hipótese para o Mecanismo de Formação das Estruturas de Sulcos e Retângulos com Luz Branca

A conexão entre os parâmetros: potencial, corrente e irradiância, complica bastante a identificação da contribuição individual de cada um. Entretanto, as experiências descritas na seção 4.3 indicam que o potencial é o fator determinante na forma da estrutura final. Para um eletrodo semiconductor em condição de depleção, quase todo o potencial é aplicado na região de carga espacial (veja seções 2.1 e 2.2). Assim, mudanças no potencial afetam a altura da barreira, a distribuição e a densidade dos portadores minoritários na superfície. Para potenciais altos, as lacunas são aceleradas rapidamente para a interface, onde são coletadas, não tendo tempo para difundir lateralmente ou recombinar. Para baixos potenciais é possível ocorrer a reação de corrosão mesmo em regiões onde não há luz devido à difusão lateral das lacunas.

A concentração das lacunas ( $p$ , em  $\text{cm}^{-3}$ ), dentro do semiconductor poderia ser determinada a partir da relação de transporte para a densidade de corrente das lacunas ( $j_p$ , em  $\text{Acm}^{-2}$ ):<sup>7</sup>

$$j_p = q\mu_p p E - qD_p \nabla p \quad (4.1)$$

Onde  $q$  é a carga elementar (C),  $\mu_p$  é a mobilidade das lacunas ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ),  $E$  é o campo elétrico dentro do semiconductor ( $\text{Vcm}^{-1}$ ),  $D_p$  é a constante de difusão das lacunas e  $\nabla p$  é o gradiente de concentração das lacunas dentro do material.

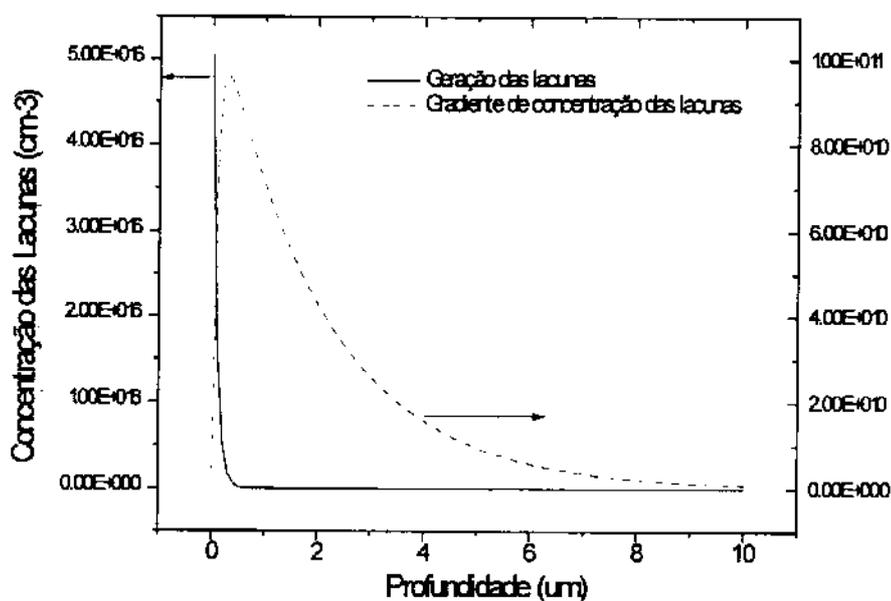
Com intensidades de luz altas e potenciais baixos o termo de migração pode ser desprezado. A solução para a concentração dos portadores minoritários em função da profundidade ( $x$ ), para uma barreira tipo Schottky em um semiconductor tipo n é:<sup>8</sup>

$$p(x) = \alpha \Gamma(\lambda) / (D_p(\alpha^2 - 1) / D_p \tau_p) \{ \exp[-x / (D_p \tau_p)^{1/2}] - \exp[-\alpha x] \} + p_0 \quad (4.2)$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção (que varia com  $\lambda$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\Gamma(\lambda)$  é o fluxo de fótons em função do comprimento de onda ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $\tau_p$  é o tempo de vida de um portador minoritário ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $p_0$  é a concentração intrínseca dos portadores minoritários, determinada pela densidade e o tipo de dopagem.

A figura 4.16 mostra o perfil de concentração das lacunas dentro do semiconductor, para um feixe de luz de  $\lambda=514 \text{ nm}$  junto com o perfil de absorção de luz dado por<sup>7</sup>:

$$\Gamma(\lambda, x) = \Gamma_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda) x] \quad (4.3)$$



**Figura 4.16:** Perfil da geração e da concentração dos portadores fotogerados dentro do semiconductor InP-n, calculado empregando as equações 4.3 e 4.2, respectivamente. Os seguintes valores foram utilizados:  $\alpha (514 \text{ nm})^9 = 1.11 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma(\lambda) = 5.05 \times 10^{16}$  fótons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  para uma irradiância ( $I$ ) de  $20 \text{ mWcm}^{-2}$  (equação 3.1),  $D_p^{10} = 3.9 \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}$  e  $\tau_p^8 = 1,03 \times 10^{-8} \text{ s}$ .

Esta figura demonstra que a distribuição das lacunas estende-se profundamente dentro do semiconductor e que nestas condições de ataque (altas intensidades de luz e baixos potenciais) o comprimento de difusão lateral (até as regiões escuras) está na ordem de microns.<sup>11</sup>

Por outro lado, empregando potenciais maiores (menor irradiância), o efeito do campo dentro do semiconductor não pode ser desprezado. A figura 4.17 mostra a profundidade da região de carga espacial ( $W$ ), em função do potencial aplicado, utilizando a equação 4.4:<sup>6</sup>

$$W = (2\epsilon\phi_b/qN_D)^{1/2} \quad (4.4)$$

Onde  $\epsilon$  é a permeabilidade dielétrica do semiconductor ( $12.35 \times \epsilon_0$ ; permeabilidade do vácuo =  $8.854 \times 10^{-14}$  F/cm)<sup>12</sup> e  $\phi_b$  é a altura da barreira. Para uma barreira de 1 eV, a profundidade da região de carga espacial é ~50 nm (figura 4.15) e ~ 40 % dos portadores são gerados dentro da mesma. Nestas condições o movimento lateral é bem reduzido.<sup>10</sup>

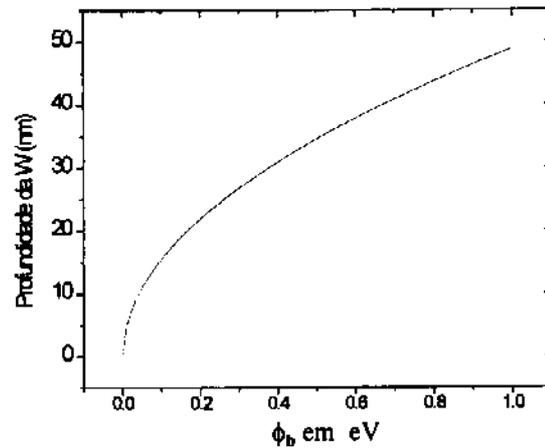


Figura 4.17: Profundidade da região de carga espacial (W) em função da altura da barreira, para uma amostra de n-InP; concentração dos portadores =  $1 \times 10^{18}$ .

A evolução do ataque por baixo dos planos de índio invertido (111) e ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), só será possível pela difusão das lacunas (em condições de baixo potencial) porque estas regiões não recebem luz direta. Lacunas precisam difundir das regiões iluminadas para reagir nas superfícies escuras. O processo está esboçado na figura 4.18a. Empregando um potencial alto, as lacunas não alcançam estas superfícies e o ataque só procede nas superfícies iluminadas (figura 4.18b).

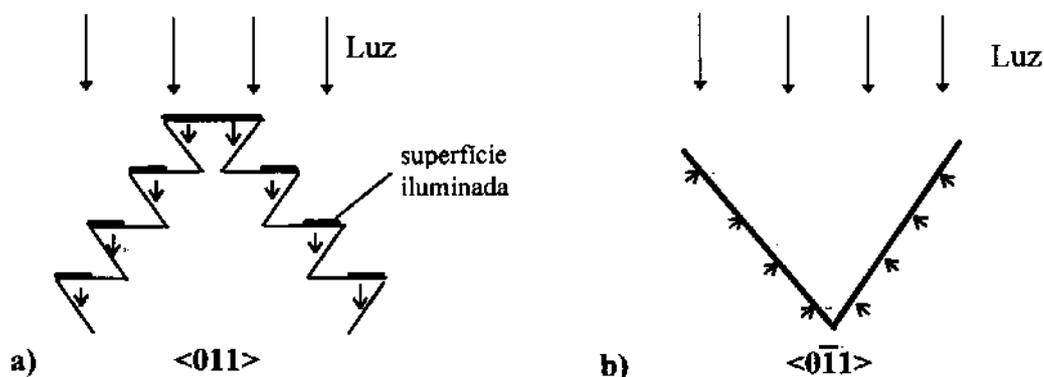


Figura 4.18: A influência da difusão dos portadores minoritários no perfil das estruturas reveladas. a) Baixo potencial permite a exposição dos planos não iluminados, resultando na formação dos "pseudo planos" ao longo do eixo  $\langle 011 \rangle$  e b) Alto potencial, só permite a exposição dos planos iluminados na formação dos sulcos ao longo do eixo  $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ .

Este modelo explica os resultados experimentais. A transição da formação dos sulcos até a formação dos retângulos em função do potencial reforça esta explicação. Conforme foi observado na **seção 4.3**, esta transição ocorre por volta de um potencial aplicado de 0,3 V SCE, ou seja uma barreira de ca. 1eV (veja a **figura 2.1** para ver a posição das bordas das bandas em  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  1M).

A influência da densidade de carga removida na formação das microestruturas é descrita pelas experiências da **seção 4.3.2**. O tamanho das estruturas é linearmente proporcional à densidade de carga para os dois tipos de estruturas (sulcos e retângulos) em ambas as direções cristalinas. Em outras palavras, a área dos planos expostos aumenta com o tempo de ataque. Isso implica que os planos maiores tendem a “comer” os planos menores, uma observação já feita num trabalho anterior.<sup>1</sup> Isto ocorre quando o ataque procede na forma de descascamento.<sup>13</sup>

## 4.5 Conclusões

As conclusões dos estudos de ataque FEQ com luz branca e homogênea são:

- 1) Existem duas formas de estruturas formadas pelo ataque:
  - a) Uma é composta por sulcos orientados ao longo da direção  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ , delineados pelos planos lentos de índio “agudos”  $\{(111) \text{ e } (1\bar{1}\bar{1})\}$ .
  - b) O outro é composto por retângulos orientados ao longo da direção  $\langle 011 \rangle$ , que são compostos por grandes planos de índio “agudos”  $(111) \text{ e } (1\bar{1}\bar{1})$  e “pseudo planos” que parecem ser feitos dos quatro planos lentos de índio;  $(111) \text{ e } (1\bar{1}\bar{1})$  “agudos” e  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \text{ e } (\bar{1}\bar{1}1)$  “obtusos”.
- 2) O tamanho dos dois tipos de estruturas aumenta com a densidade de carga.
- 3) A forma das estruturas depende do potencial da gravação. Gravações feitas com potenciais maiores resultam na formação de sulcos ( $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ ), enquanto gravações feitas com potenciais menores resultam na formação de retângulos ( $\langle 011 \rangle$ ). O ponto de transição ocorre em ca. de +300 V SCE.
- 4) O efeito do potencial na forma das estruturas poderia ser devido à difusão lateral. Em potenciais menores o comprimento de difusão lateral seria maior, permitindo o ataque em regiões não iluminadas e a exposição dos planos lentos  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \text{ e } (\bar{1}\bar{1}1)$  por baixo.

## 4.6 Referências

- <sup>1</sup>D. Soltz, L. Cescato, e F. Decker, *Sol. Ener. Mater. and Sol. Cells*, **25**, 179 (1992)
- <sup>2</sup>P.Jenkins, G.A. Landis, N.S. Fatemi, D. Scheiman, X. Li e S. G. Bailey, *Sol. Ener. Mater. and Sol. Cells*, **33**, 125 (1994).
- <sup>3</sup>P.Campbell, *Sol. Energy. Mater.*, 21, 165 (1990). S.J. Wilson e M.C. Hutley, *Optica Acta*, **29** (7), 993 (1982).
- <sup>4</sup>Neidenêi G. Ferreira, Tese de Doutorado, Instituto de Física “Gleb Watakin”, UNICAMP, junho de 1994.
- <sup>5</sup>N. G. Ferreira, D. Soltz, F.Decker e L. Cescato, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (4), 1348 (1995).
- <sup>6</sup>R.K. Willardson e A.C. Beer, “Semiconductors and Semimetals”, vol.12: “Optical Properties of III-V Compounds”, Academic Press, New York, 1967.
- <sup>7</sup>S.M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1980. capítulo 2.
- <sup>8</sup>A.L. Fahrenbruch e R.H. Bube, “Fundamentals of Solar Cells”, Academic Press, New York, 1983. capítulo 4 pag. 75
- <sup>9</sup>R.K. Willardson e A.C. Beer, “Semiconductors and Semimetals”, vol.3: “Optical Properties of III-V Compounds”, Academic Press, New York, 1967.
- <sup>10</sup>F.W. Ostermeyer, Jr., P.A. Kohl e R.M. Lum, *J. Appl. Phys.*, **58** (11), 4390 (1985).
- <sup>11</sup>A. Yamamoto, H. Okada e T. Ikejiri, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (7), 2022 (1991).
- <sup>12</sup>Ref 7 pagina 41.
- <sup>13</sup>D.N. McFayden, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1934 (1983).

## 5. Gravações Fotoeletroquímicas Holográficas

### 5.1 Introdução

Nesta seção foi estudado o processo de gravação FEQ de padrões periódicos de alta frequência nas amostras de n-InP gerados holograficamente (por interferência). A gravação fotoeletroquímica de um padrão holográfico se faz de maneira análoga às gravações empregando luz homogênea, discutidas no último capítulo (**capítulo 4**). O padrão luminoso é gerado holograficamente pela interseção dos dois feixes de luz colimados. O período do padrão depende do ângulo entre os dois feixes e da frequência da luz utilizada. Embora o padrão luminoso projetado tenha uma variação senoidal, o perfil da rede gravada depende da orientação do cristal em relação ao padrão projetado e da quantidade de material removido.

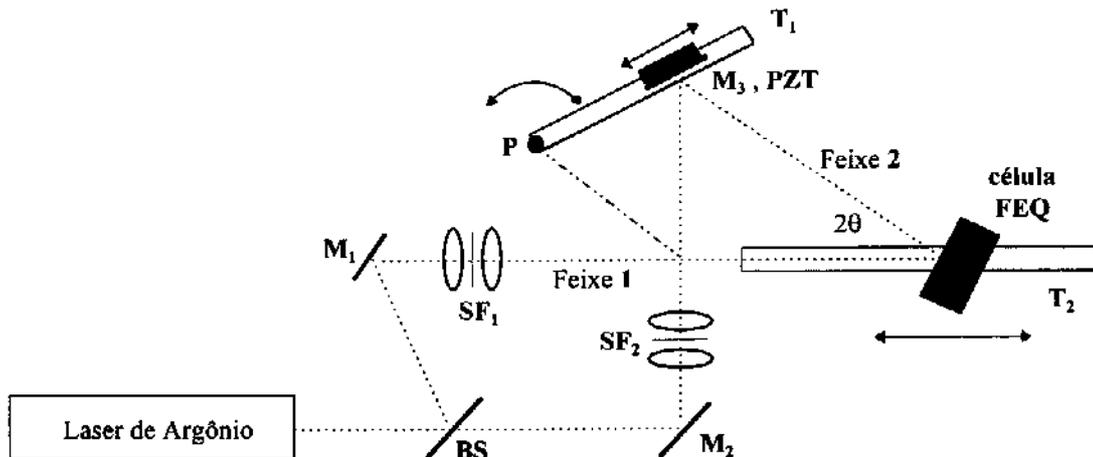
Por se tratar de um padrão elementar com alta frequência espacial, seu registro (gravação) sobre o cristal permite analisar a resposta do processo e a potencialidade de aplicação deste tipo de gravação. Além disso foi utilizado um sistema holográfico que possibilita o monitoramento em tempo real da intensidade e da fase do sinal de autodifração da rede (interferência do feixe refletido com o feixe difratado da amostra) que estão relacionadas com a profundidade e a forma do perfil da rede. Um dos objetivos principais desta seção do trabalho é a análise deste sinal e sua utilização para otimizar as condições do ataque.

O mesmo sinal de autodifração utilizado para monitorar o crescimento da rede pode ser utilizado para corrigir o deslocamento entre o padrão projetado e o padrão sendo gravado, possibilitando assim o uso de um padrão estável e reprodutível. Um outro objetivo desta seção é a avaliação desta técnica de estabilização para melhorar a resolução e a qualidade das redes holográficas gravadas fotoeletroquimicamente.

## 5.2 Experimental

### 5.2.1 A Montagem Holográfica

O sistema holográfico foi construído seguindo o esquema de Tomlinson,<sup>1</sup> utilizando um laser de argônio (Spectra-Physics 2016). A montagem está esboçada na **figura 5.1**:



**Figura 5.1:** BS é o divisor do feixe, SF<sub>1</sub> e SF<sub>2</sub> são os filtros espaciais com colimadores, M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> são espelhos, M<sub>3</sub> é o espelho montado sobre um transdutor piezoelétrico (PZT) no trilho (T<sub>1</sub>). A célula FEQ também está sobre um trilho (T<sub>2</sub>). O período das redes depende do ângulo de interseção (2θ) entre os dois feixes 1 e 2. Este ângulo é variado, girando-se o trilho T<sub>1</sub> em torno do ponto P e deslocando-se a célula pelo trilho T<sub>2</sub> até a nova posição de interseção entre os feixes 1 e 2.

A maior vantagem desta montagem é a grande gama de períodos que se pode obter; de 3 μm até 0,3 μm, empregando luz de comprimento de onda de 488 nm, mantendo sempre a mesma diferença de caminho óptico próxima de zero (sem alterar portanto o contraste do padrão de interferência). A relação entre o ângulo de interseção (2θ), o comprimento de onda da luz (λ) e o período da rede resultante (d) é:

$$d = \lambda / (2 \sin 2\theta) \quad (5.1)$$

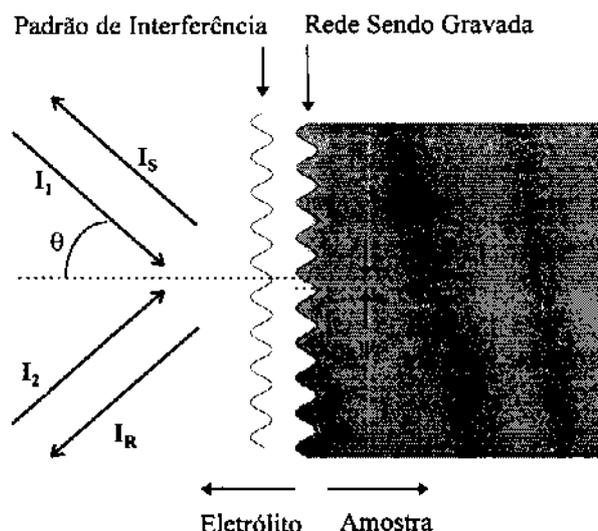
### 5.2.2 A Autodifração e a Mistura das Ondas

Considerando que d é o período do padrão de interferência que está sendo gravado e λ o comprimento da onda dos feixes incidentes, a irradiância em cada uma das direções (I<sub>R</sub> e I<sub>S</sub>, **figura 5.2**) será dada por:<sup>2,3</sup>

$$I_R = \eta_0 I_1 + \eta_1 I_2 + 2(I_1 I_2)^{1/2} (\eta_1 \eta_0)^{1/2} \sin \psi \quad (5.2)$$

$$I_S = \eta_0 I_2 + \eta_1 I_1 - 2(I_1 I_2)^{1/2} (\eta_1 \eta_0)^{1/2} \text{sen } \psi \quad (5.3)$$

Onde  $\eta_0$  e  $\eta_1$  são as eficiências de difração da ordem zero e da primeira ordem de difração, respectivamente.  $I_1$  e  $I_2$  são as irradiâncias das ondas incidentes.  $\psi$  é a diferença de fase entre o padrão de interferência projetado e a rede sendo gravada. Veja figura 5.2.



**Figura 5.2:** Mistura de ondas por reflexão.  $I_1$  e  $I_2$  são as irradiâncias dos feixes incidentes,  $2\theta$  é o ângulo entre estes,  $I_R$  e  $I_S$  são as irradiâncias resultantes em cada uma das direções de reflexão de  $I_1$  e  $I_2$  (veja equações 5.2 e 5.3) e  $\psi$  é a diferença de fase entre o padrão de interferência projetado e a rede sendo gravada.

Se um dos feixes sofre uma modulação de fase senoidal, o padrão de interferência sofre um deslocamento lateral com a mesma frequência, produzindo uma diferença de fase  $\psi$  modulada senoidalmente:<sup>2,3</sup>

$$\psi = \psi + \psi_d \text{sen } \omega t \quad (5.4)$$

Harmônicos de  $(\omega t)$  podem ser detectados nas direções  $I_R$  e  $I_S$ , através de um amplificador "lock-in". As amplitudes do primeiro e segundo harmônicos do sinal serão respectivamente proporcionais a:

$$I_{\omega} = 2I(\eta_0 \eta_1)^{1/2} \psi_d \cos(\psi) \quad (5.5)$$

$$I_{2\omega} = -2I(\eta_0 \eta_1)^{1/2} (\psi_d/2)^{1/2} \text{sen}(\psi) \quad (5.6)$$

Onde  $I=(I_1 I_2)^{1/2}$ .

Se o segundo harmônico ( $I_{2\omega}$ ) é utilizado para realimentar o sistema holográfico através do PZT:

$$I_{2\omega} = 0 \Rightarrow \sin(\psi) = 0 \Rightarrow \psi = 0$$

O padrão de interferência é mantido sempre em fase (casado) com a rede que está sendo gravada. Neste caso, o primeiro harmônico ( $I_{\omega}$ ) é máximo pois  $\cos(\psi) = 1$  e pode ser medido para acompanhar a gravação de rede.  $I_{\omega}$  é um função de  $\eta_0$  e  $\eta_1$  que dependem ambos da profundidade ( $h$ ) da rede que está sendo gravada por ondas refletidas. Em primeira aproximação, utilizando a teoria escalar de difração<sup>4</sup>,  $\eta_0$  e  $\eta_1$  podem ser relacionados com a profundidade ( $h$ ) de uma rede em relevo senoidal por:

$$\eta_0 \propto J_0(\mathbf{m}) J_0^*(\mathbf{m}) \quad (5.7)$$

$$\eta_1 \propto J_1(\mathbf{m}) J_1^*(\mathbf{m}) \quad (5.8)$$

Onde  $\mathbf{m}$  é a modulação de fase que a onda refletida “percebe” e é dado por:

$$\mathbf{m} = (2\pi/\lambda)\mathbf{n}h \quad (5.9)$$

Sendo  $\mathbf{n}$  o índice de refração do eletrólito.  $J_0$  e  $J_1$  são as funções de Bessel de ordem zero e de primeira ordem, respectivamente e  $J_0^*$  e  $J_1^*$  são seus respectivos conjugados.

Desta maneira, a intensidade do primeiro harmônico ( $I_{\omega}$ ) variará com a profundidade da rede:

$$I_{\omega} \propto 2I J_0(\mathbf{m}) J_1(\mathbf{m}) \psi_d \cos(\psi) \quad (5.10)$$

ou

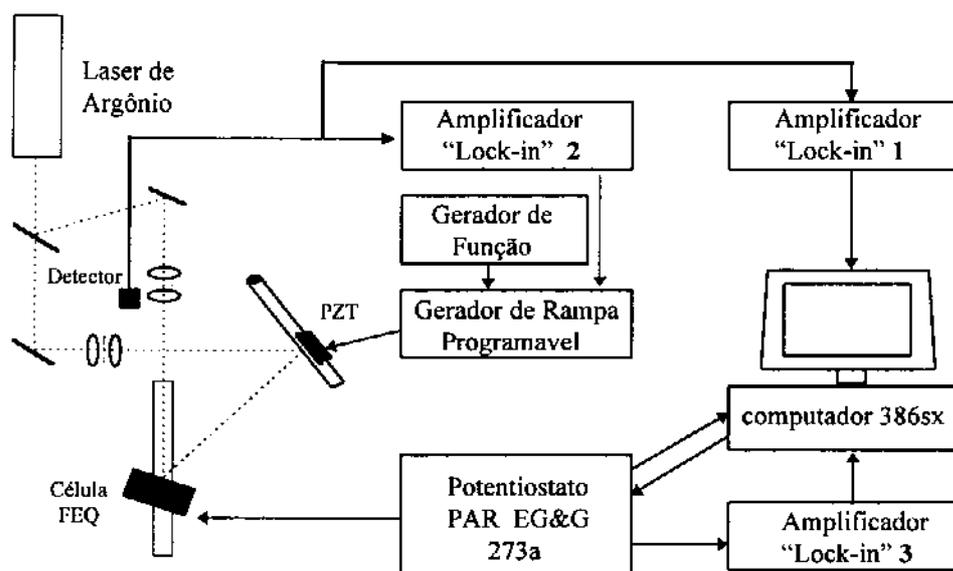
$$I_{\omega} \propto J_0(\mathbf{m}) J_1(\mathbf{m}) \quad (5.11)$$

se  $\psi = 0$ ,  $\cos(\psi)=1$  (condição estabilizada ou sem perturbações) e  $I$  e  $\psi_d$  constante.

### 5.2.3 Sistema de Detecção Síncrona, Estabilização e Aquisição dos Dados

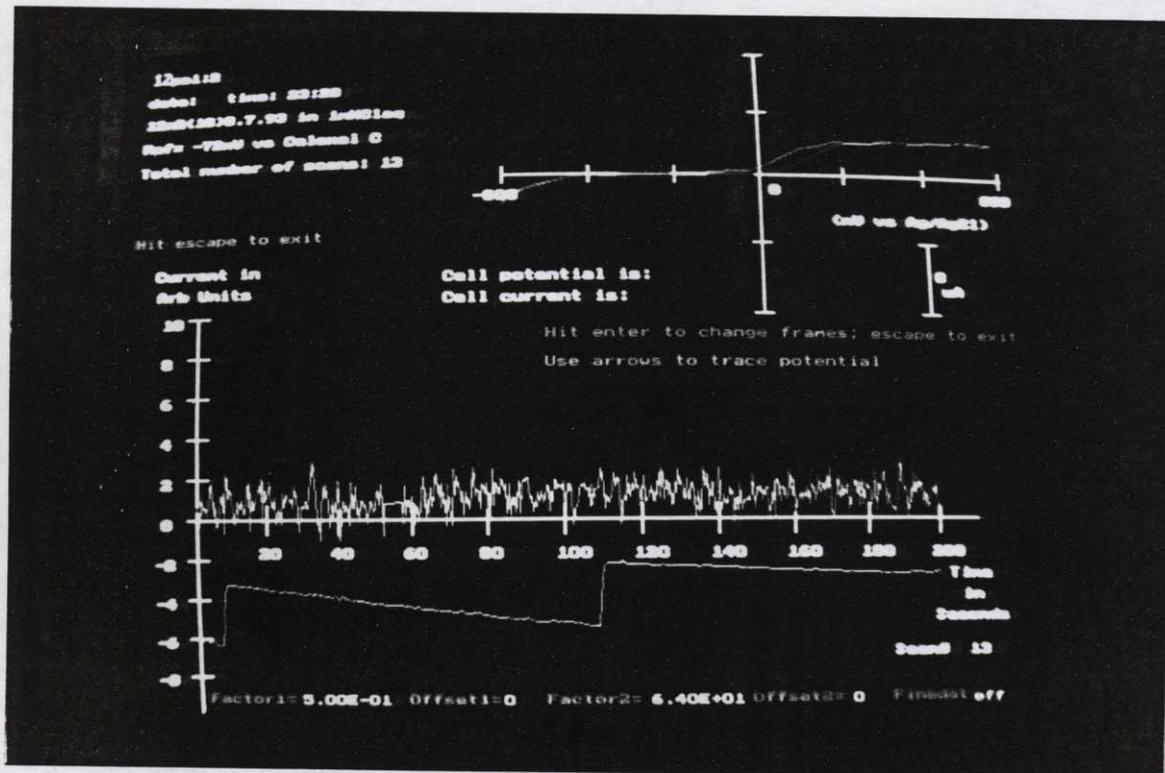
O sinal da referência (modulação senoidal de fase) é introduzido através de uma função senoidal de 3 a 5 kHz produzida por um gerador de funções (Hewlet Packard 3312A) amplificada por um gerador de rampa programável (Burleigh RC-43) ligado ao PZT (PZ-81) sobre o qual o espelho  $M_3$  se apoia (veja **figura 5.1**). O sinal elétrico é assim convertido num sinal de fase através do movimento longitudinal do espelho  $M_3$  num dos braços do interferômetro. O sinal auto-difração é recebido por um detetor colocado ao lado do filtro espacial 1 ( $SP_1$ ) e os dois harmônicos ( $I_{\omega}$  e  $I_{2\omega}$ ) são amplificados pelos “lock-ins” 1 e 2, respectivamente. O sinal do  $I_{\omega}$  é registrado por um

computador 386sx (veja **figura 5.3**) para monitorar o processo de gravação. Para efetuar a estabilização, o sinal  $I_{2\omega}$  é utilizado para realimentar o gerador de rampa, fazendo com que este se desloque no sentido de corrigir as diferenças de fase entre o padrão projetado e a rede sendo gravada. O aparecimento do sinal de fotocorrente na mesma frequência do sinal de referência foi observado e medido através de um terceiro “lock-in” ligado ao potenciostato. O sistema completo está ilustrado na **figura 5.3**.



**Figura 5.3:** Sistema completo de gravação holográfica FEQ com detecção síncrona, estabilização e aquisição dos dados. O sinal de referência (do gerador de função) é utilizado para alimentar o gerador de rampa, ligado ao PZT; os amplificadores “lock-ins” 1 e 2 selecionam os componentes  $I_{\omega}$  e  $I_{2\omega}$  respectivamente do sinal de auto-difração do detector óptico.  $I_{\omega}$  é utilizado para monitorar o processo de gravação enquanto  $I_{2\omega}$  realimenta o gerador de rampa efetuando a estabilização (veja **seção 5.2.3**). A fotocorrente modulada é selecionada pelo “lock-in” 3, ligado ao potenciostato. O computador é utilizado para controlar o potenciostato, armazenar e registrar os dados dos “lock-ins” 1 e 3.

O controle da velocidade do ataque é efetuado através do potenciostato (EG&G PAR 273a), normalmente operado em modo galvanostático, controlado pelo computador 386sx e um programa. O programa registra a densidade de carga, o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho (o semiconductor) e a solução (ou a densidade de corrente, para operação em modo potenciostático) e os sinais dos “lock-ins” 1 e 3 ( $I_{\omega}$  e o sinal da fotocorrente, respectivamente). O guia de uso e o diagrama de fluxo do programa são apresentados em **Apêndice C**. A **figura 5.4** mostra a forma de apresentação dos dados na tela durante a operação do programa.

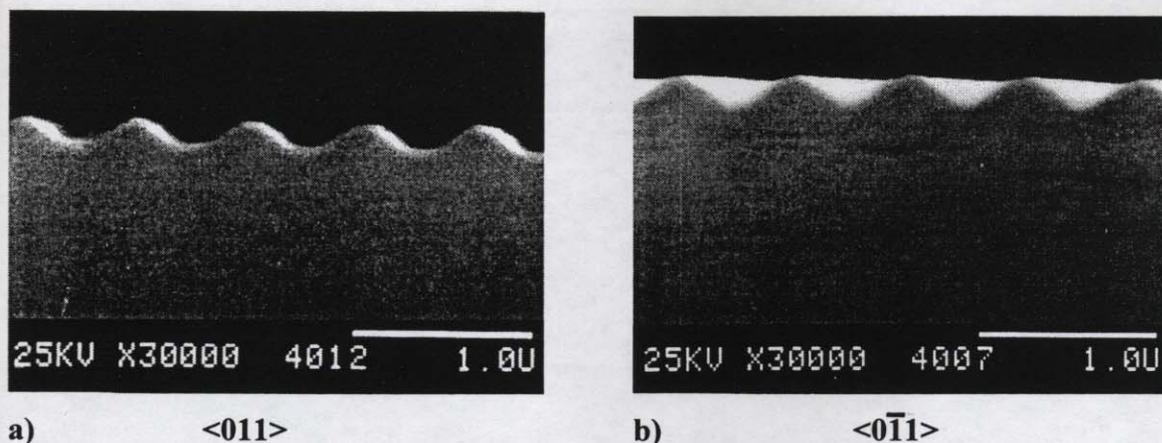


**Figura 4.4:** Foto da tela durante a operação do programa de aquisição de dados para ataque FEQ holográfico.

## 5.3 Resultados

### 5.3.1 A Anisotropia do Ataque FEQ Holográfico

Nas **figuras 5.6a e 5.6b** estão apresentadas duas imagens de MEV da seção de corte, para duas amostras com redes gravadas fotoeletroquimicamente nas duas orientações cristalinas. O perfil das redes gravadas paralelas ao eixo  $\langle 011 \rangle$  tem uma forma arredondada (**figura 5.6a**) enquanto redes gravadas paralelas ao eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  tem um perfil mais triangular devido a revelação dos planos lentos de ataque (**figura 5.6b**). Note-se que estas gravações foram feitas utilizando-se a técnica de estabilização descrita na **seção 5.3.3**.



**Figura 5.6:** A anisotropia do ataque FEQ holográfico. **6a)** Redes gravadas paralelas ao eixo  $\langle 011 \rangle$ , mostrando um perfil arredondado (amostra 1 do grupo 1 (**tabela 5.1**), gravação estabilizada); **6b)** Redes gravadas paralelas ao eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ , mostrando um perfil triangular (amostra 5 do grupo 1, gravação estabilizada).

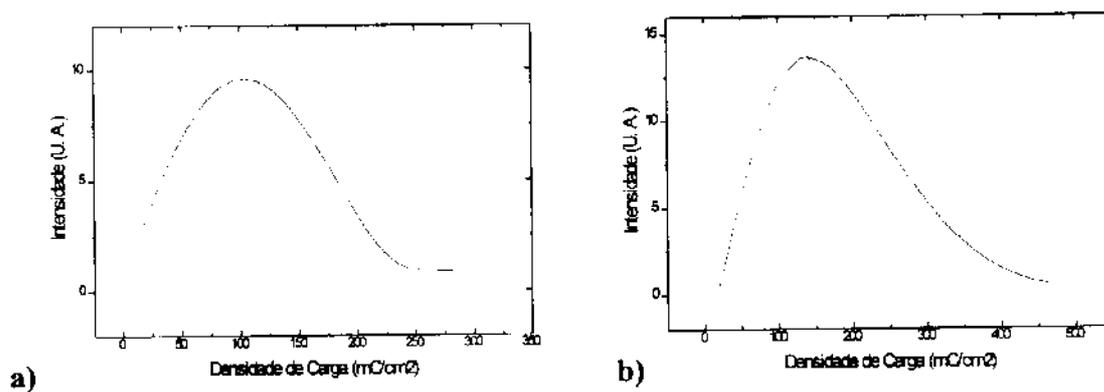
### 5.3.2 Gravações Holográficas Estabilizadas

Uma avaliação do funcionamento do sistema de estabilização foi feita atacando um conjunto de amostras por diferentes tempos e densidades de carga, mantendo-se o mesmo período, irradiância e densidade de corrente (ou potencial). Os dados dos ataques estão apresentados na **tabela 5.1** para as amostras gravadas com as linhas do padrão espaçadas de  $0,65 \mu\text{m}$  e paralelas às duas orientações cristalinas. Amostras cujas densidades de corrente estão marcados com (P) foram atacadas em modo potencioestático. O valor apresentado para a densidade de corrente é a média dos valores registrados durante todo o ataque.

As curvas de intensidade vezes a densidade de carga foram “lisas” e gravações sob as mesmas condições apresentaram curvas de forma semelhante. Curvas exemplares das gravações estabilizadas estão apresentadas em **figura 5.7**, para as duas orientações cristalinas. Portanto, para ataques mais longos (maior densidade de carga) as curvas aproximaram-se assintoticamente do eixo x do gráfico (o segundo zero da curva), mas não cruzaram o eixo. A forma da aproximação depende da orientação cristalina. Os sinais das gravações paralelas ao eixo  $\langle 011 \rangle$  (perfil arredondado) tiveram uma queda mais rápida, enquanto gravações paralelas ao eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  (perfil triangular) tiveram uma queda mais assintótica (**figuras 5.7a e 5.7b**, respectivamente).

**Tabela 5.1 Amostras do Grupo 1 Atacado FEQ Holográfico com Estabilização com um Período de  $0,65 \mu\text{m}$**

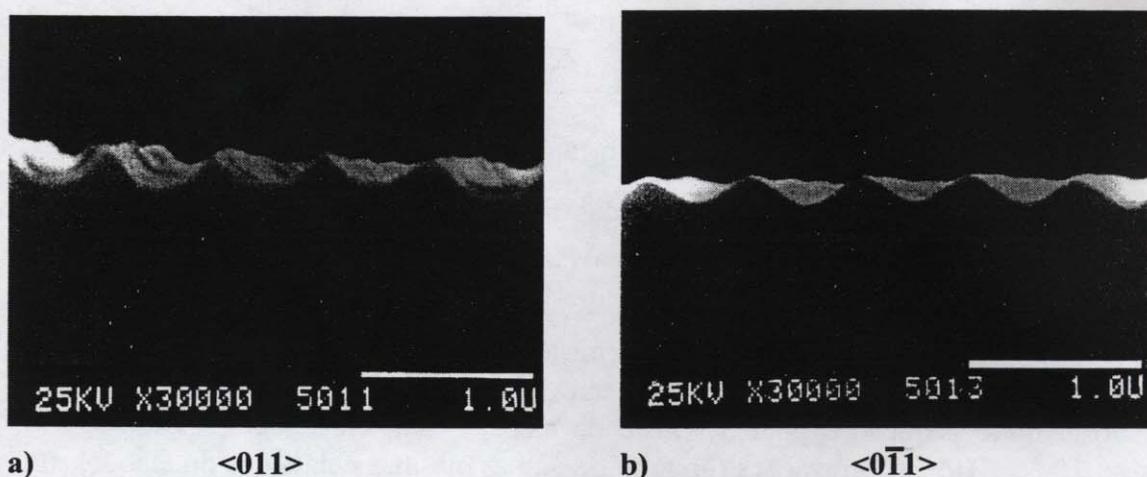
Amostra	Orientação	Densidade de Carga ( $\text{Ccm}^{-2}$ )	Profundidade ( $\mu\text{m}$ )	Densidade de Corrente ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	Carga até o 1º Max. ( $\text{Ccm}^{-2}$ )	Carga até o 2º Zero ( $\text{Ccm}^{-2}$ )
1	$\langle 011 \rangle$	0,228	0,13	-0,70 (P)	0,082	----
2	$\langle 011 \rangle$	0,150	0,091	-0,65 (P)	0,095	----
3	$\langle 011 \rangle$	0,309	0,23	1,6	0,103	0,249
4	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	0,119	0,12	-0,30 (P)	0,068	----
5	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	0,414	0,18	-0,65 (P)	0,101	0,414
6	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	0,417	0,16	-0,50 (P)	0,097	----
7	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	0,522	0,18	1,6	0,139	0,518
8	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	-----	0,18	1,6	-----	----



**Figura 5.7:** Curvas do sinal de auto difração ( $I_{\omega}$ ) de duas amostras atacadas por um tempo ligeiramente maior quando o sinal  $I_{\omega}$  é mantido próximo de zero. **a)** amostra 3 do grupo 1 (**tabela 5.1**), orientação  $\langle 011 \rangle$  e **b)** amostra 7 do grupo 1, orientação  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ . Nota-se a forma “lisa” das curvas e a aproximação assintótica ao eixo x de forma diferente para as duas curvas.

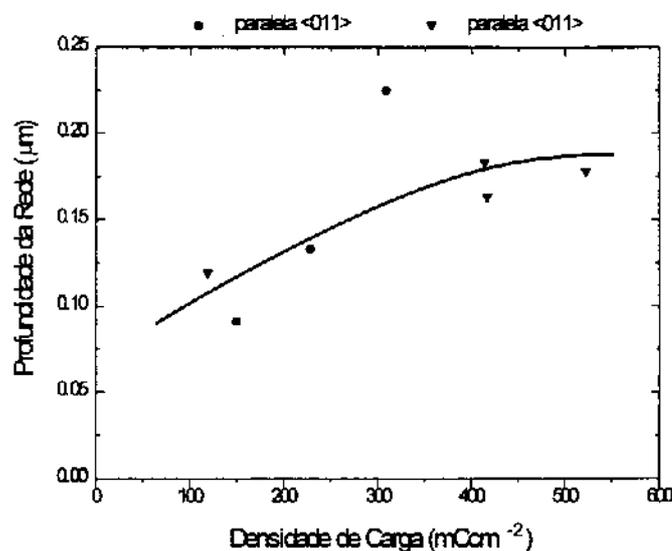
\* Nota-se que a imprecisão desta técnica de medir a profundidade (fotos de MEV em seção de corte) resultou na introdução de um certo grau de erro. Os resultados apresentados foram arredondados até dois casos significativos.

Interrompendo-se o ataque antes de atingir o segundo zero obtém-se redes de boa qualidade com um perfil arredondado ( $\langle 011 \rangle$ ) ou triangular ( $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ ). Fotos que mostram estes perfis estão apresentadas nas **figuras 5.6a e 5.6b**. As curvas de auto-difração ( $I_{\omega}$ ) correspondentes a estas redes estão mostradas na **figura 5.15**. Continuando-se o ataque estabilizado por mais tempo, o sinal de autodifração manteve-se em zero e o perfil das redes gravadas começam a se deformar. Nas **figuras 5.8a e 5.8b** estão mostradas duas imagens de MEV da seção de corte, para amostras atacadas com estabilização por tempos mais prolongados. As curvas destas amostras foram apresentadas nas **figuras 5.7a e 5.7b**, respectivamente.



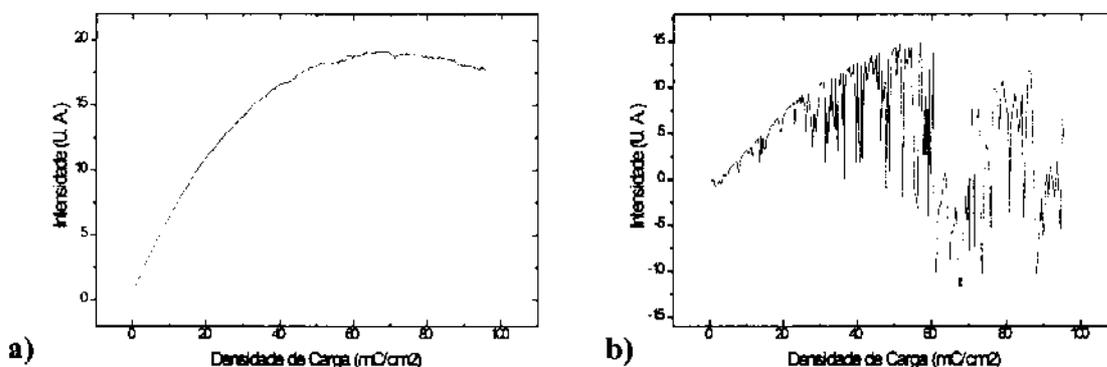
**Figura 5.8:** Gravação estabilizada prolongada; **a)** amostra 3 do grupo 1 (**tabela 5.1**) com uma forma arredondada e **b)** amostra 7 do grupo 1 com uma forma triangular. Nota-se os perfis ligeiramente distorcidos em relação ao senoidal e triangular, principalmente no caso da amostra na **figura 5.8a**, devido o tempo prolongado do ataque.

A **figura 5.9** mostra um gráfico da profundidade do ataque em função do tempo do ataque, para as amostras do grupo 1. Nota-se o limite da profundidade mostrado nesta curva (para gravações paralelas ao eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ ). Este limite corresponde à aproximação assintótica do segundo zero dos sinais ópticos para as amostras mais atacadas (**figura 5.7**). O número pequeno de pontos para gravações paralela ao eixo  $\langle 011 \rangle$  não permite a interpolação de uma tendência, mas o último ponto no gráfico já representa um perfil distorcido (**figura 5.8a**). Para redes de períodos maiores ( $>0,6 \mu\text{m}$ ), onde o registro não é tão crítico, observamos pela **figura 5.9** que, utilizando uma gravação auto-estabilizada, não é possível atingir (sem distorções) profundidades maiores que aquelas correspondentes ao segundo zero da função  $I_{\omega}$ .

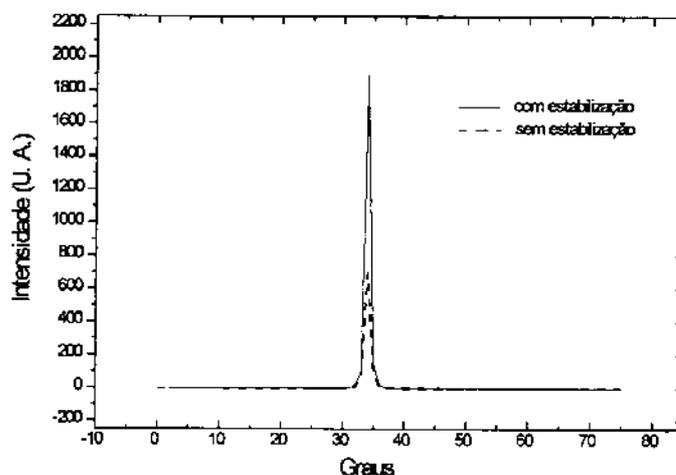


**Figura 5.9:** Relação entre a profundidade das redes e a densidade de carga. Redes gravadas com estabilização (amostras do grupo 1).

A grande vantagem do sistema de estabilização é a realização de gravações de redes repetitivas e sem ruídos. Isto é particularmente notado quando o período do padrão projetado é muito pequeno e pode ser visto de maneira bem clara, comparando-se as **figuras 5.10a e 5.10b**. As gravações foram feitas sob as mesmas condições do ataque, só que para um período de  $0,4 \mu\text{m}$ . O ataque utilizando o sistema de estabilização resulta na gravação de uma rede mais bem definida do que aquela registrada sem estabilização. Veja os espectros de difração destas duas amostras na **figura 5.11**.



**Figura 5.10:** Ataques com e sem estabilização, para uma rede do período  $0,4 \mu\text{m}$ , densidade de carga de  $100 \text{ mCcm}^{-2}$  e uma densidade de corrente de  $800 \mu\text{Acm}^{-2}$ . a) com estabilização e b) sem estabilização.



**Figura 5.11:** Espectros de difração ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) para as duas amostras da **figura 5.10**. Linha preta: rede gravada com estabilização (amostra da **figura 5.10a**). Linha vermelha: rede gravada sem estabilização (amostra da **figura 5.10b**).

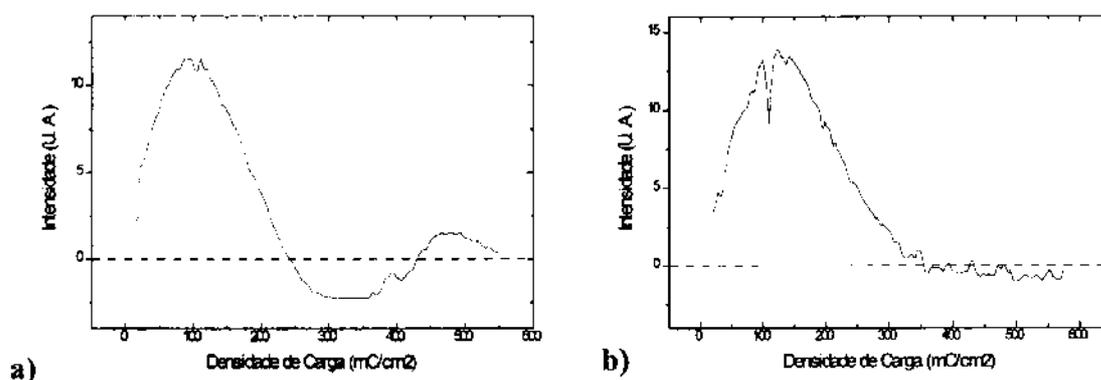
### 5.3.3 Gravações sem Estabilização; A Evolução do Sinal de Auto-Difração

Para caracterizar o sinal de auto-difração e tentar atingir profundidades de ataque maiores, uma série de ataques fotoeletroquímicos holográficos foram feitos sem o uso do sistema de estabilização, para as duas orientações cristalinas. Com período e densidade de corrente fixos, as amostras foram atacadas sem estabilização exibindo uma curva  $I_{\omega}$  diferente da obtida para gravações estabilizadas, notadamente apresentando oscilações em torno do eixo  $x$ . Terminando-se os ataques em pontos distintos da curva do sinal de auto-difração ( $I_{\omega}$ ) a profundidade das redes resultantes foram medidas. A profundidade e a forma das redes nas amostras foram determinadas através de fotos de MEV em seção de corte. As condições dos ataques, as densidades de carga e as profundidades das redes destas amostras estão apresentados na **tabela 5.2**.

**Tabela 5.2** Amostras do Grupo 2, Ataque FEQ Holográfico sem Estabilização com um Período de  $0,65 \mu\text{m}$  e uma Densidade de Corrente de  $1,6 \text{ mAcm}^{-2}$ .

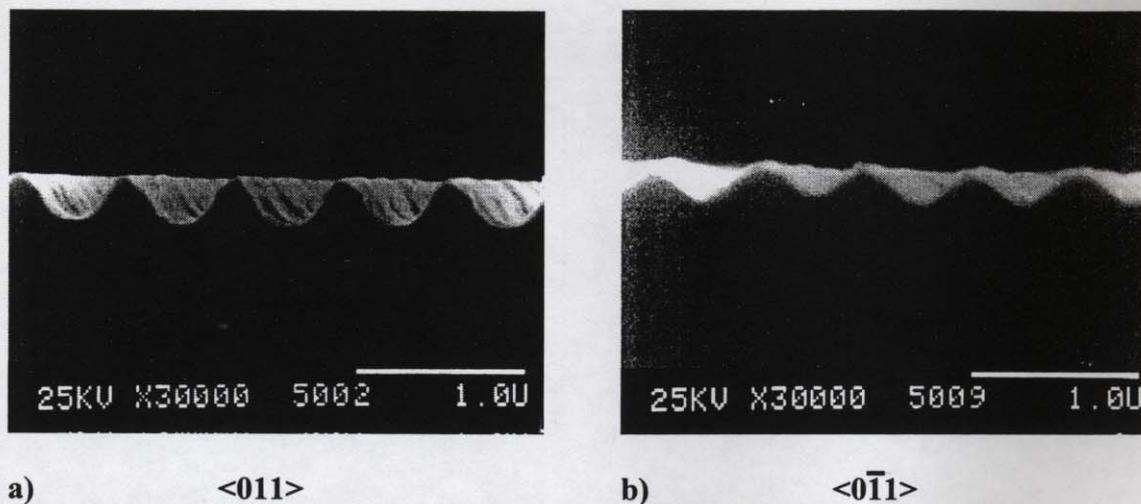
Amostra	Orientação	Densidade de Carga ( $\text{Ccm}^{-2}$ )	Profundidade ( $\mu\text{m}$ )	Ponto de Parada na Curva de Auto-Difração	Carga até o 1º Max. ( $\text{Ccm}^{-2}$ )	Carga até o 2º Zero ( $\text{Ccm}^{-2}$ )
1	$\langle 011 \rangle$	0,303	$0,15 \pm 0,02$	2º zero	0,139	0,303
2	$\langle 011 \rangle$	0,415	$0,18 \pm 0,01$	1º mínimo	0,121	0,207
3	$\langle 011 \rangle$	0,514	$0,20 \pm 0,02$	3º zero	0,148	0,295
4	$\langle 011 \rangle$	0,550	$0,28 \pm 0,01$	4º zero	0,100	0,244
5	$\langle 011 \rangle$	0,640	$0,20 \pm 0,01$	2º zero	0,150	0,381
6	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	0,631	$0,22 \pm 0,03$	3º zero	0,125	0,410
7	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	0,639	$0,17 \pm 0,01$	1º mínimo	0,148	0,510

A evolução do sinal óptico ( $I_o$ ) e a profundidade da rede gravada variou de amostra para amostra. O processo de gravação sem estabilização é muito sensível às vibrações da mesa e aos gradientes térmicos na sala. Apesar das providências tomadas (a maior parte dos ataques foram feitos sob condições bastante calmas; bem após o horário de expediente), a reprodutibilidade das curvas pelas gravações mais profundas foi pobre. Entretanto, interrompendo-se o ataque em pontos característicos da curva, tais como zeros, máximos e mínimos, a profundidade obtida para as redes se mantinha. Quanto mais lisa a curva, melhor a eficiência do ataque (profundidade sobre densidade de carga) e quanto maior o número de zeros na curva, maior a profundidade da rede. As duas melhores curvas deste jogo, para amostras gravadas nas duas orientações, estão ilustradas nas **figuras 5.12a** e **5.12b**. Fotos da seção de corte para estas duas amostras estão apresentadas nas **figuras 5.13a** e **5.13b**.

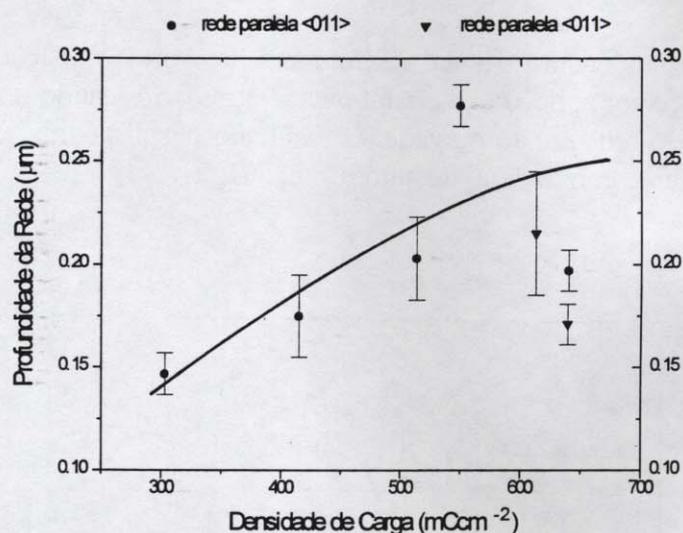


**Figura 5.12a:** Evolução do sinal de auto-difração para amostra 4 do grupo 2 (**tabela 5.2**). A amostra foi gravada com a rede paralela o eixo  $\langle 011 \rangle$ . Nota-se a oscilação em torno do eixo x. A amostra 6 do grupo 2, **figura 5.12b**, gravada com a rede paralela ao eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ , embora não apresente as mesmas oscilações, exibe uma ligeira inversão no sentido do sinal  $I_o$ .

A variação da profundidade em função da densidade de carga para as amostras do grupo 2 está ilustrada na **figura 5.14**. Apesar da dispersão e do pequeno número de pontos, observa-se um crescimento da profundidade com a densidade de carga (tempo de ataque) que é mais acentuada para as redes paralelas ao eixo  $\langle 011 \rangle$ .



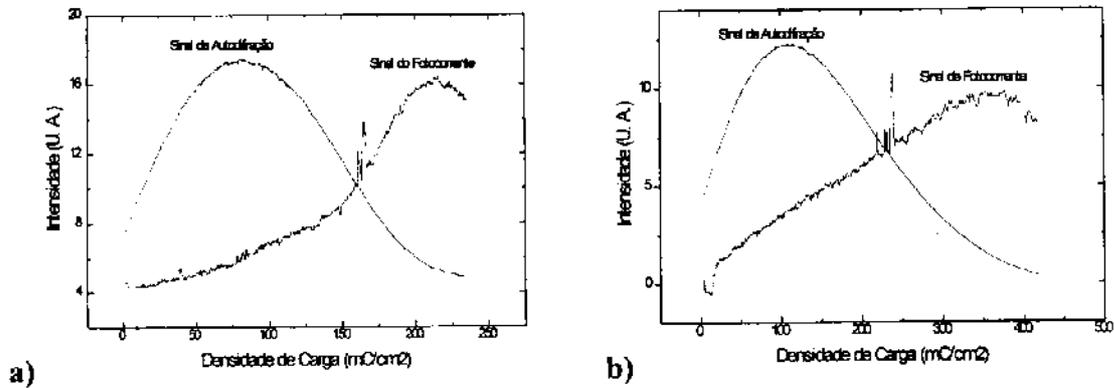
**Figura 5.13:** Gravação não-estabilizada prolongada; a) amostra 4 do grupo 2 gravada com a rede paralela ao eixo  $\langle 011 \rangle$  e b) amostra 6 do grupo 2 gravada com a rede paralela o eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ , resultando na formação de perfis arredondado e triangular, respectivamente



**Figura 5.14:** Relação entre densidade de carga e a profundidade das redes gravadas sem estabilização (amostras do grupo 2).

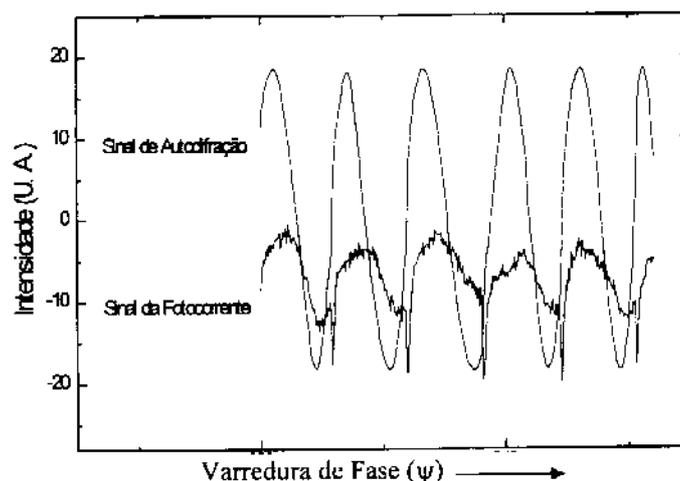
### 5.3.4 O Sinal Síncrono da Fotocorrente

Foi detectado um sinal de fotocorrente síncrono com o sinal de referência de fase medido através de um “lock-in” da mesma maneira que o sinal óptico de autodifração (veja **figura 5.4**). A evolução deste sinal em relação ao sinal de auto-difração ( $I_0$ ) está apresentada na **figura 5.15** para duas amostras atacadas nas duas orientações cristalinas (as duas amostras das **figuras 5.6a** e **5.6b**; amostras 1 e 5 do grupo 1 (**tabela 5.1**)).



**Figura 5.15:** Evolução do sinal da fotocorrente, para gravações nas duas orientações. Nota-se o deslocamento entre o máximo da fotocorrente e o sinal óptico de auto-difração. **a)**  $\langle 011 \rangle$  amostra 1 do grupo 1 (tabela 5.1) e **b)**  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  amostra 5 do grupo 1. Fotos da seção de corte para as duas amostras estão apresentadas na figura 5.6a e 5.6b, respectivamente.

Para mostrar a dependência do sinal da fotocorrente com a posição do padrão de interferência, uma rampa foi aplicada ao cristal piezoelétrico, efetuando uma varredura do padrão projetado sobre a rede sendo gravada. O resultado desta medida está apresentado na figura 5.16, juntamente com o sinal de autodifração ( $I_0$ ).



**Figura 5.16:** Sinal da fotocorrente síncrono e o sinal de auto-difração ( $I_0$ ) em função da varredura da fase ( $\psi$ ).

## 5.4 Discussão

### 5.4.1 A Anisotropia do Ataque FEQ Holográfico

A anisotropia do ataque e a dificuldade de aprofundamento ao longo da direção  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ , foram observadas em ambos os tipos de gravação, com e sem o uso do sistema de estabilização. De maneira análoga aos ataques químicos e fotoeletroquímicos feito com fotorresina discutidos no **capítulo 2**, o perfil das redes holográficas gravadas fotoeletroquimicamente depende da anisotropia do InP.<sup>5</sup>

A forma arredondada do perfil das redes gravadas paralelas ao eixo  $\langle 011 \rangle$  é devida à distribuição senoidal da irradiância do padrão de interferência, em adição ao fator de transporte dos reagentes discutido anteriormente (**seções 2.4 e 2.5**). A razão de profundidade/largura das redes nesta direção não é limitada por fatores cinéticos e as redes podem aprofundar bastante, sendo limitadas apenas pela isotropia do ataque nesta orientação cristalina, que afina e destrói as extremidades.

Para gravações paralelas ao eixo cristalino  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  a situação é bem diferente. A forma triangular das redes indica a revelação de planos lentos de ataque. Nenhuma das paredes das redes gravadas com ataque fotoeletroquímico holográfico chegou a formar o ângulo de  $54,4^\circ$  com a superfície (100), característica dos planos lentos  $\{111\}$  de índio. Para uma rede de período  $0,65 \mu\text{m}$ , isso requereria uma profundidade de  $0,454 \mu\text{m}$ . Mas, existem vários planos de ordem superior, compostos principalmente por índio, que também são planos lentos.<sup>6</sup> Os planos mais prováveis são os planos  $\{311\}$  e  $\{211\}$  que formaram um perfil triangular com uma profundidade de  $0,151 \mu\text{m}$  e  $0,227 \mu\text{m}$ , respectivamente (para uma rede com um período de  $0,65 \mu\text{m}$ ). Estes valores de profundidade são os mais próximos dos valores obtidos nas experiências apresentadas nas **tabelas 5.1 e 5.2**. A existência de planos lentos de ataque ao longo desta direção prejudicaria, ou mesmo limitaria, o aprofundamento das redes.

Deveria existir uma transição relativamente gradual entre a revelação dos planos específicos. Com o aumento do ângulo que a parede da rede faz com a superfície da amostra, a composição percentual de índio da parede aumenta e a reatividade global da mesma tende a decrescer. A queda de reatividade também aumenta a difusão dos portadores minoritários para as regiões escuras,<sup>8</sup> diminuindo assim a razão entre a velocidade da reação nas regiões iluminadas e escuras e limitando o aprofundamento da rede. A reatividade mínima é alcançada quando a parede atinge um ângulo de  $54,4^\circ$  e os planos  $\{111\}$  de índio são expostos.

Seria interessante quantificar a queda do aprofundamento da rede ao longo da direção  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ , com o objetivo de identificar os planos da parada de ataque de ordem superior e a reatividade dos mesmos. Ataques por tempos maiores poderiam ser tentados para se verificar se os planos  $\{111\}$  são realmente uma barreira absoluta para gravações ao longo da direção  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ . Mas esta investigação está fora do alcance deste trabalho.

### 5.4.2 Análise do Sinal Óptico de Auto-Difração

Apesar de existirem vários tratamentos da teoria de difração, a teoria escalar foi considerada adequada pelos seguintes motivos:<sup>7</sup>

- 1) A polarização da luz não afeta a intensidade dos sinais difratados.
- 2) A intensidade dos sinais difratados é insensível a variações angulares do feixe incidente.
- 3) A evolução do sinal de auto-difração  $I_0$  seguiu a forma do produto das duas funções de Bessel ( $J_0 \times J_1$ ), previsto pela teoria escalar.

Utilizando os resultados da teoria escalar obtém-se a relação entre o sinal  $I_0$  e  $h$  descrita pelas equações 5.9 e 5.11:

$$m = 2hn\pi/\lambda, \quad (5.9)$$

$$I_0 \propto J_0(m)J_1(m) \quad (5.11)$$

Onde  $n$  é o índice de refração de uma solução de  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  1M (1,34)<sup>8</sup> e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz do laser (0,488  $\mu\text{m}$ ).

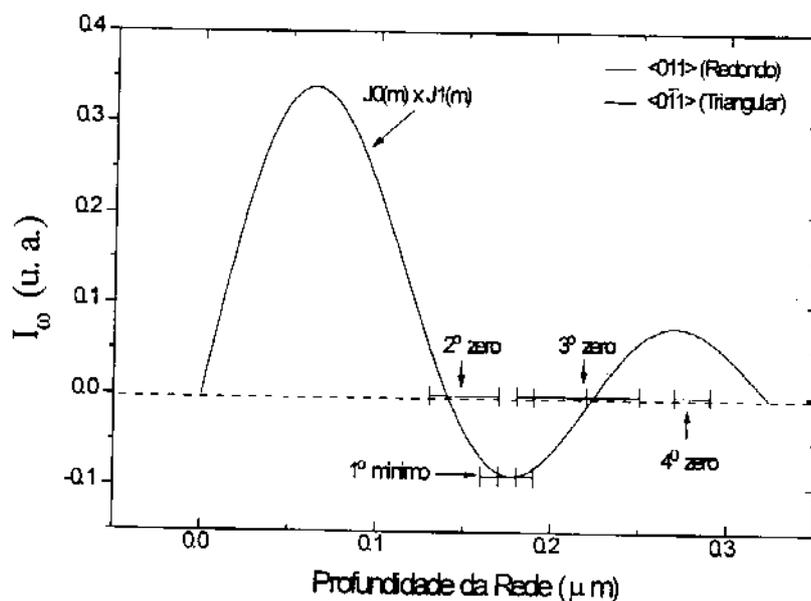
A **figura 5.17** mostra um gráfico teórico de  $I_0$  em função da profundidade da rede ( $h$ ). A concordância, em geral, da forma entre a curva teórica e as obtidas experimentalmente é bem razoável. Foram feitos diversos ataques sem estabilização, que foram interrompidos no 2º zero de  $I_0$ , o 1º mínimo, o 3º zero e o 4º zero, respectivamente. As amostras foram clivadas e suas profundidades medidas para comparação com os valores teóricos.

Para quase todos os pontos, as profundidades medidas estiveram entre os limites do erro experimental. Com exceção do ponto do 4º zero da amostra 4 do grupo 2 (**tabela 5.2**), com uma profundidade de 0,28  $\mu\text{m}$ , comparada ao valor de 0,32  $\mu\text{m}$  prevista pela teoria (uma diferença de 11%). Por outro lado, a curva  $I_0$  correspondente a este ataque seguiu a forma do produto  $J_0 \times J_1$  quase perfeitamente (veja **figura 5.12a**). É improvável que tal diferença de 11% de  $h$  tenha sido causada por um aumento no índice de refração do eletrólito, devido a dissolução dos produtos durante o ataque. Dissoluções de sais comuns (NaCl, NaOH,  $\text{NaPO}_4$ , KCl, KOH, etc.) não aumentam o índice de refração da solução mais do que 5% em concentrações de até 5 molar.<sup>6</sup> Além disso, o perfil de concentração na solução em frente do eletrodo sendo atacado será estabelecido logo no início do ataque e será igual para todos os ataques de longa duração.<sup>9</sup>

A explicação mais provável é a imprecisão da técnica de medir a profundidade das redes, pois a medida via MEV é muito localizada. Estes valores também dependem muito da qualidade e do grau de foco das imagens. Seria interessante repetir estas medidas em

diversos pontos da mesma amostra e utilizando-se outras técnicas, como o microscópio de força atômica por exemplo, para tentar reduzir esta fonte de erro.

O cálculo de uma curva de auto-difração para uma forma triangular não foi feito devido à boa concordância entre as amostras e a curva calculada para redes senoidais (veja **figura 5.17**). Este fato pode ser causado pela semelhança dos perfis para as duas orientações no início do ataque. Para gravações mais fundas, as duas curvas não necessariamente coincidiram.



**Figura 5.17:** Evolução do sinal de auto-difração ( $I_0$ ) com a profundidade da rede. Nela estão indicados diversas barras onde os ataques foram interrompidos e a profundidade das redes gravadas foram medidas para comparação. A barra indica as variações da profundidade medida em diversos pontos de cada amostra.

#### 5.4.3 Avaliação do Comportamento do Sistema de Estabilização para Gravações FEQ Holográficas

A forma lisa e a alta reprodutibilidade das curvas do sinal de autodifração são as grandes vantagens da técnica de estabilização. Isto se manifesta na eficiência do processo de gravação, ou seja, a densidade de carga dividida pela profundidade da rede registrada. A **tabela 5.3** apresenta uma comparação destes valores para gravações com e sem o uso da técnica de estabilização. Pontos distintos na curva de auto-difração foram utilizados como referência. A densidade de carga volumétrica (pela profundidade atingida) foi calculada empregando o sinal de auto-difração, as **equações 5.12 e 5.13** e a curva da **figura 5.17**. Os valores de profundidade nos pontos do primeiro máximo e do segundo zero foram considerados  $0,063 \mu\text{m}$  e  $0,141 \mu\text{m}$ , respectivamente.

**Tabela 5.3 Comparação da Eficiência\* da Gravação com e sem Estabilização para as duas Orientações Cristalinas.**

	Orientação	primeiro máximo da curva		segundo zero da curva	
		Densidade de carga (mCcm <sup>-2</sup> )	Densidade de carga volumétrica (10 <sup>3</sup> Ccm <sup>-3</sup> )	Densidade de carga (mCcm <sup>-2</sup> )	Densidade de carga volumétrica (10 <sup>3</sup> Ccm <sup>-3</sup> )
Estabilizada	<011>	0,09 ± 0,01	15 ± 2	0,249	17,7
Estabilizada	<0 $\bar{1}$ 1>	0,10 ± 0,03	16 ± 5	0,47 ± 0,07	33 ± 5
Não Estabilizada	<011>	0,13 ± 0,02	21 ± 3	0,30 ± 0,05	21 ± 4
Não Estabilizada	<0 $\bar{1}$ 1>	0,14 ± 0,02	22 ± 3	0,46 ± 0,07	33 ± 5

Estes valores da densidade de carga por volume podem ser comparados com o valor de uma gravação ideal (onde todo o material removido é convertido em relevo) para uma rede simétrica (senoidal ou triangular) da seguinte maneira (onde as cargas se referem ao número dos elétrons que passam pelo circuito externo):

$$\frac{\text{carga molar} \times \rho \times q \times N_A \times 0,5}{M_w} = 9,50 \times 10^3 \text{ Ccm}^{-3} \quad (5.12)$$

Onde:

- carga molar** = moles de carga por mole de InP dissolvida (6)<sup>6</sup>  
**ρ** = a densidade de InP (4,79 g cm<sup>-3</sup>)  
**q** = a carga elementar (1,6x10<sup>-19</sup> C)  
**N<sub>A</sub>** = o número de Avogadro (6,023 x 10<sup>23</sup> moléculas mol<sup>-1</sup>)  
**0,5** = material removido na formação de uma rede simétrica  
**M<sub>w</sub>** = o peso molar do InP (145,8 g mol<sup>-1</sup>)

Examinando os valores da **tabela 5.3**, várias tendências são claras. A densidade de carga até o primeiro máximo da curva para as gravações estabilizadas é ~30% menor do que o mesmo para as gravações não estabilizadas. A estabilização minimiza o deslocamento lateral durante o ataque aumentando o contraste do padrão holográfico e aumentando a eficiência do ataque. Para gravações até o primeiro máximo, não existem grandes diferenças entre a eficiência do ataque para as duas orientações, mas para gravações até o segundo zero a diferença é significativa. Esta relação é devida à anisotropia do ataque discutida na **seção 5.4.1**. Para gravações mais rasas, os planos lentos (paralelo à direção <0 $\bar{1}$ 1>) não são revelados, então não existem diferenças entre as

\* A densidade de carga necessária para atingir pontos distintos na curva de auto difração.

reatividades das duas orientações. Mas, nas gravações mais fundas, os planos de índio são expostos ao longo desta direção e a reatividade cai em relação ao mesmo processo para os planos  $\langle 011 \rangle$ . Comparando-se a densidade volumétrica de carga para uma rede ideal com os resultados da **tabela 5.3**, observa-se que mesmo para as gravações estabilizadas está sendo retirado muito mais material (carga) além do que é convertido em relevo.

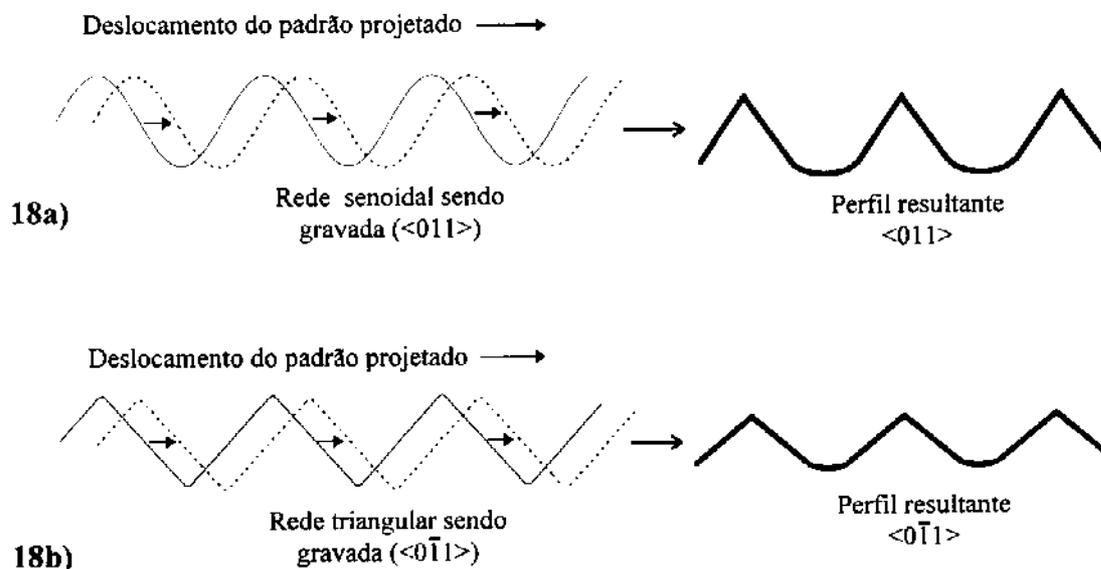
Uma grande limitação da técnica de estabilização é a evolução do próprio sinal de autodifração. O ciclo de retro-alimentação (phase-lock loop) utiliza deslocamentos de fase entre o padrão projetado e a rede sendo gravada, que é quantificado pelo sinal:

$$I_{2\omega} \propto 2I J_0(m) J_1(m) \psi_d \sin(\psi) \quad (5.13)$$

Este por sua vez, é utilizado para corrigir os mesmos (retro-alimentação). Mas, quando se atinge uma profundidade de  $0,141 \mu\text{m}$ , os sinais (tanto  $I_\omega$  como  $I_{2\omega}$ ) passam por um segundo zero (veja **figura 5.17**). Ou seja, o próprio sinal que está sendo usado para estabilizar o padrão se anula, impedindo o aprofundamento da rede (que implicaria numa mudança de sinal no instante exato em que se atinge o zero). Então, a partir desta profundidade, o próprio processo de estabilização limita a profundidade da rede neste valor. Em gravações mais prolongadas, o padrão projetado começa a se deslocar em relação à rede sendo gravada, de maneira a manter o sinal em zero. O resultado é uma distorção do perfil da rede e um sinal de auto-difração ( $I_\omega$ ) em zero.

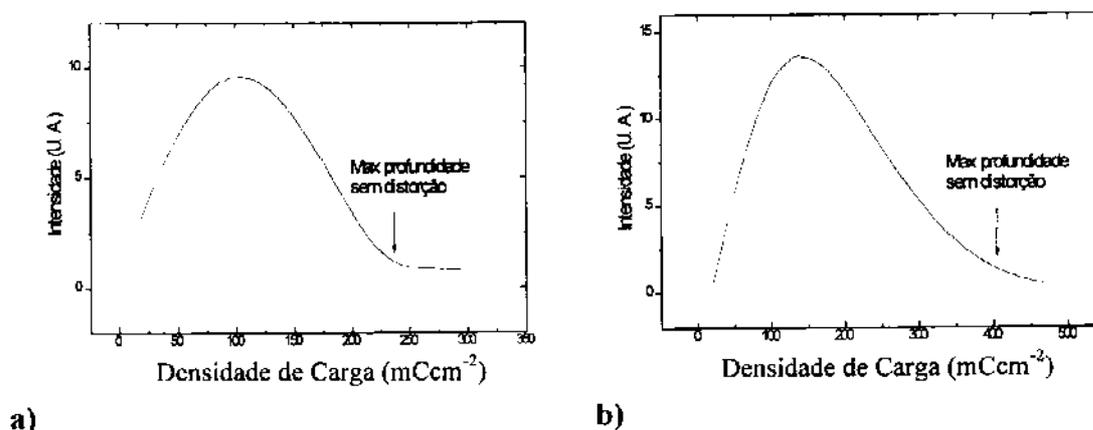
Para gravações  $\langle 011 \rangle$  a aproximação do sinal ao eixo  $x$  (o segundo zero) é mais ou menos direta, enquanto que para gravações  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  a aproximação é mais lenta. No segundo caso, o afundamento também é dificultado pela revelação dos planos lentos, que resulta numa forma assimétrica do pico. Tentativas de passar o segundo zero foram feitas através da inversão de fase do "lock-in" ou desligamento do sistema de estabilização, seguido por um inversão de fase, mas não se mostraram efetivos, pois resultaram no apagamento da rede provavelmente por causa da dificuldade de se atingir o zero exatamente.

Imagens da seção de corte em amostras atacadas por tempos mais prolongados, apresentando perfis distorcidos, são fornecidas nas **figuras 5.8a** e **5.8b**. O modo de ação desta distorção é ilustrado nas **figuras 5.18a** e **5.18b**, para redes arredondadas e triangulares, respectivamente.



**Figura 5.18:** Distorção do perfil em gravações estabilizadas estendidas. a) Perfis arredondados e b) perfis triangulares.

Como dentro do tratamento escalar da teoria de difração o posicionamento dos zeros na curva de auto-difração só depende da profundidade da rede (e não do período), a maior utilidade da técnica de estabilização é para gravações de redes de altas frequências. Com períodos pequenos, uma alta razão de profundidade/largura deveria ser atingida, fora do alcance de gravações não estabilizadas. Esta capacidade é útil especialmente para aplicações em telecomunicações, onde redes de alta frequência e razão de profundidade/largura são ideais.<sup>10</sup> As figuras 5.19a e 5.19b mostram os pontos ótimos de parada das gravações estabilizadas para se obter redes de máxima profundidade sem distorção, em ambas as direções cristalinas.



**Figura 5.19:** Pontos ideais para interromper as gravações estabilizadas e se obter a máxima profundidade sem distorção do perfil. a) Rede arredondada ( $\langle 011 \rangle$ ) e b) Rede triangular ( $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ ).

#### 5.4.4 Análise do Sinal de Fotocorrente Síncrono

Examinando as curvas das **figuras 5.15a e 5.15b**, várias observações podem ser feitas com relação à evolução do sinal de fotocorrente síncrono com a referência.

- 1) A presença de um máximo na curva.
- 2) O deslocamento entre os picos dos dois sinais.
- 3) A semelhança entre a forma das curvas do sinal de fotocorrente síncrono e o sinal de auto difração.

Ainda não temos informações suficientes para determinar a fonte deste sinal. Necessitamos de um estudo mais exato, seguindo a mesma forma do estudo do sinal de auto-difração, para poder comparar a forma das redes com as teorias de difração por transmissão. Os pontos mais críticos de tal comparação seriam a relação da intensidade do sinal com: a profundidade, a forma do perfil e a qualidade das redes gravadas. Mas, este estudo está fora do alcance desta tese.

## 5.5 Conclusões

- 1) A existência de planos lentos para gravações paralelas à direção  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  dificulta o aprofundamento da gravação após a exposição dos primeiros planos lentos.
- 2) O sinal de auto-difração é uma técnica viável e confiável para medir a profundidade das redes durante a gravação (in situ).
- 3) A técnica de estabilização funciona bem para as duas orientações e para gravações até  $0,141 \mu\text{m}$  de profundidade sem apresentar distorções. Assim, a técnica é útil, principalmente para gravações de padrões de pequeno período (onde o limite de profundidade não afeta a razão de profundidade/largura das redes).

## 5.6 Referências

- <sup>1</sup> Tomlinson, W.J. e Mollenaur, L.F., *Appl. Opt.*, **16** (7), 1806 (1977). Mollenaur, L.F. e Tomlinson, W.J., *Appl. Opt.*, **16** (7), 555 (1977).
- <sup>2</sup> J. Frejlich, L. Cescato e G. Mendes, *Appl. Optics*, **27** (10), 1967 (1988). P. A. A. Dos Santos, L. Cescato e J. Frejlich, *Optics Letters*, **13** (11), 1014 (1988).
- <sup>3</sup> B.A. de Mello, I.F. da Costa, C.R. Lima, e L. Cescato, *J. Appl. Optics*, **34** (4), 1371 (1995).
- <sup>4</sup> J.W. Goodman, "Introduction to Fourier Optics", 1968, McGraw-Hill Pub., capítulos 3 e 4.
- <sup>5</sup> R.M. Lum, A.M. Glass, F.W. Ostermeyer Jr., P.A. Kohl, A.A. Ballman e R.A. Logan. *J. Appl. Phys.*, **57** (1), 39 (1985). R.M. Lum F.W. Ostermeyer Jr., P.A. Kohl, A.M. Glass e R.H. Burton e A.A. Ballman, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (3), 269 (1985). R. Matz e J. Zirrgiebel, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3402 (1988). I. Bläcklin, *Electron. Lett.*, **23** (12), 657 (1987). D. Soltz, L. Cescato e F. Decker, *Sol. Ener. Mater. and Sol. Cells*, **25**, 179 (1992).
- <sup>6</sup> P.A. Kohl, C. Wolowodiuk e F.W. Ostermeyer, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **130** (11), 2288 (1983).
- <sup>7</sup> M. Born e E. Wolf, "Principles of Optics", 6th Ed., Pergamon Press, New York (1980).
- <sup>8</sup> "Tables for Concentration Properties of Aqueous Solutions", "62<sup>nd</sup> CRC Handbook 1980-81", CRC Press, Boca Raton, FL, 1980. pp D-198-247.
- <sup>9</sup> A.J. Bard e W. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, New York, 1981, capítulo 4.
- <sup>10</sup> H. Kogelnik e C.V. Shank, *J. Appl. Phys.*, **43** (5), 2327 (1972). W. Streifer, D.R. Scifres e R.D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-12** (8), 422 (1976). W. Streifer, D.R. Scifres e R.D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-12** (8), 494 (1976).

## 6. Conclusões Gerais

As conclusões deste trabalho em uma forma resumida são:

- 1) A reação de dissolução fotoeletroquímica (FEQ) de n-InP em HCl é altamente anisotrópica. Esta anisotropia pode ser justificada por um mecanismo de dissolução composto por várias etapas. A primeira etapa sendo determinante da velocidade e a segunda sendo determinante da estrutura.
- 2) O ataque FEQ com luz branca resulta na formação de dois tipos de microestruturas, a primeira sendo composta por sulcos alinhados à direção cristalina  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e a segunda compondo-se por retângulos orientados na direção cristalina  $\langle 011 \rangle$ . A primeira estrutura é composta somente por planos lentos e “agudos” (111) e  $(1\bar{1}\bar{1})$  de índio. A segunda estrutura é bem mais complexa, e poderia ser modelada por uma combinação de planos grandes de (111) e  $(1\bar{1}\bar{1})$  e “pseudo planos” compostos pelos planos  $(\bar{1}1\bar{1})$  e  $(\bar{1}\bar{1}1)$  e os planos “obtusos” (111) e  $(1\bar{1}\bar{1})$  de índio, expostos por baixo (nas regiões escuras) durante o ataque.
- 3) O tamanho destas estruturas é determinado pela densidade de carga, enquanto sua forma é determinada pelo potencial. Esta transição entre as duas formas poderia ser explicada em termos do comprimento de difusão dos portadores minoritários na direção y, paralela à superfície sendo atacada.
- 4) O sinal de detecção síncrono, descrito pela teoria de difração escalar, é bastante útil para monitorar a profundidade de redes gravadas fotoeletroquimicamente em um sistema holográfico.
- 5) O sistema de estabilização utilizado para eliminar diferenças de fase entre o padrão projetado e a rede sendo gravada, possibilita a gravação de redes de pequeno período, com um alto grau de reprodutibilidade. Por outro lado, a profundidade das redes gravadas desta maneira é limitada pelo segundo zero da curva de auto-difração.

## 7. Perspectivas Futuras

Neste capítulo são discutidas as áreas interessantes para futuras pesquisas, geradas a partir deste trabalho, assim como aplicações dos processos desenvolvidos durante este projeto para a fabricação de dispositivos eletrônicos.

### 7.1 Auto-geração de Estruturas Ordenadas Durante Ataque FEQ de InP

Uma das descobertas mais interessantes deste trabalho é a formação de redes durante ataque FEQ com luz monocromática homogênea. Empregando luz monocromática (em vez de que luz branca) resulta na formação de redes de alta frequência na superfície da amostra. Isso acontece mesmo se um difusor rotativo for utilizado para quebrar a coerência do feixe, prevenindo assim qualquer forma de auto-interferência.

#### 7.1.1 Montagem para a Gravação

Gravações foram feitas com luz monocromática utilizando um laser de HeNe ( $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$ , Spectraphysics 145-2) ou um laser de argônio ( $\lambda = 0.4587 \mu\text{m}$ , Spectraphysics 2016). A montagem empregou um difusor rotativo para quebra da coerência do feixe, eliminando interferência espúria e heterogeneidades pontuais ou manchas (speckel) característicos de um difusor estacionário. A montagem é esboçada na **figura 7.1**.



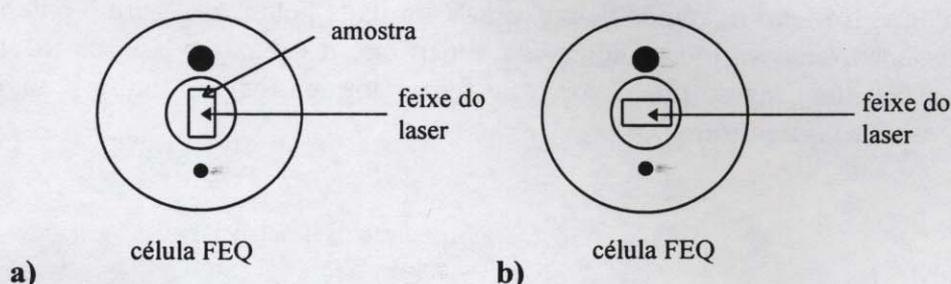
**Figura 7.1:** Sistema óptico para ataque FEQ com luz monocromática utilizando um difusor rotativo para quebrar a coerência do feixe sem a introdução de manchas.

#### 7.1.2 O Efeito da Frequência da Luz

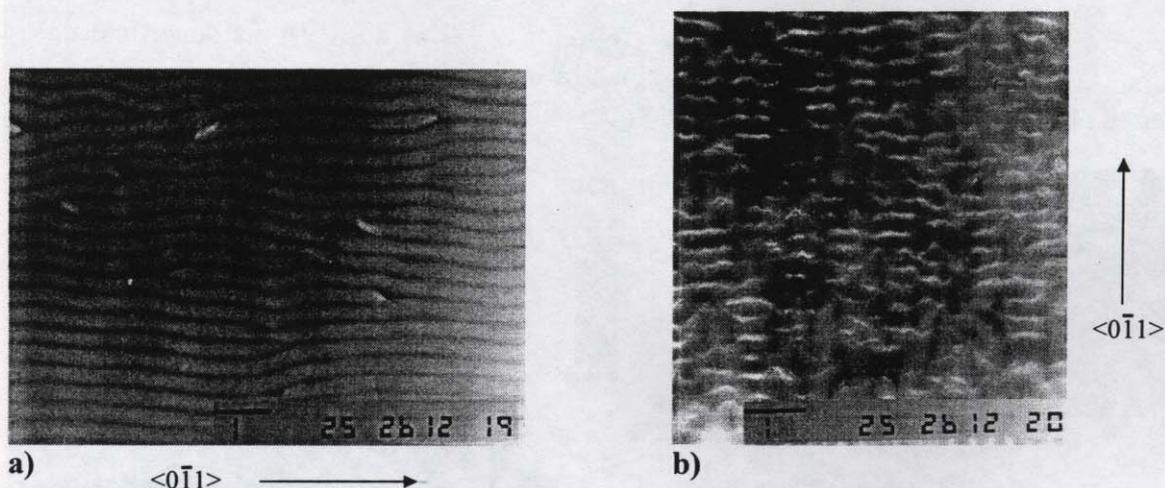
O único parâmetro desta série de experiências na qual determinou-se o período das redes gravadas foi a frequência da luz empregada. Os períodos das amostras atacadas com o laser de argônio ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) eram  $0,32 \mu\text{m}$ , enquanto o período de uma amostra atacada com o laser de HeNe ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) era  $0,43 \mu\text{m}$ .

### 7.1.3 O Efeito da Orientação do Cristal

Apesar dos fortes efeitos do potencial e da corrente na formação das microestruturas discutidos no **capítulo 4**, o fator que determinou a orientação das redes gravadas com luz monocromática para estas experiências foi a posição da amostra dentro da célula. Para determinar a influência da orientação, duas amostras foram atacadas sob as mesmas condições, só variando a posição da amostra dentro da célula (veja **figura 7.2**). As imagens das redes destas amostras estão apresentadas na **figuras 7.3a e 7.3b**.



**Figura 7.2:** Orientação da amostra na célula FEQ. a)  $0^\circ$  e b)  $90^\circ$



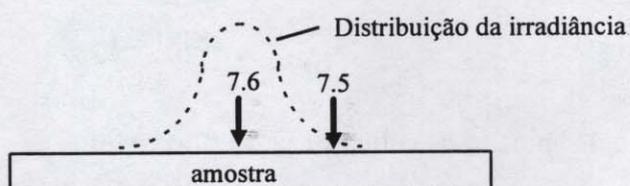
**Figura 7.3:** A influência da posição da amostra na célula na orientação das redes gravadas. a) A amostra orientada a  $0^\circ$  na célula FEQ e b) a amostra orientada a  $90^\circ$  na célula FEQ.

Nota-se a diferença de  $90^\circ$  na orientação das duas redes. As redes da primeira amostra (**figura 7.3a**) estão gravadas paralelas ao eixo cristalino  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e apresentam microestruturas na forma de sulcos (veja **capítulo 4**). As redes da segunda amostra estão gravadas paralelas ao eixo  $\langle 011 \rangle$  e têm uma forma bem descontínua (**figura 7.3b**).

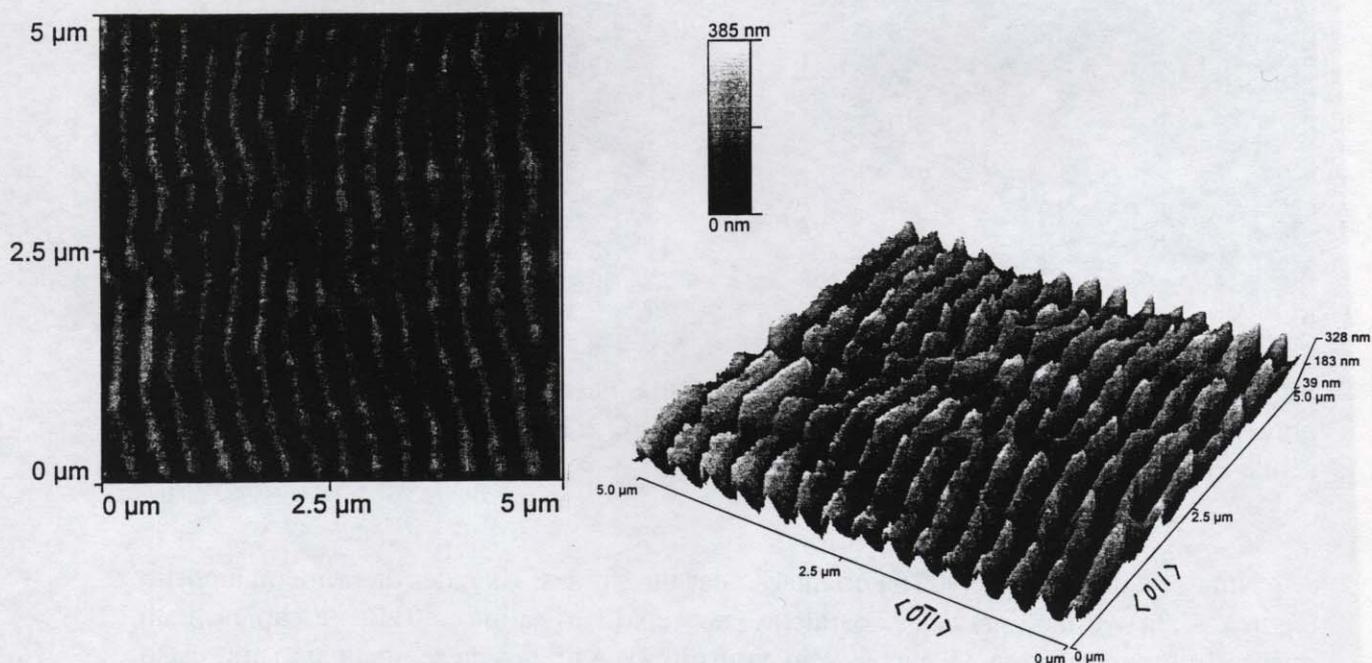
### 7.1.4 O Efeito do Potencial e da Densidade de Corrente

O efeito do potencial foi estudado variando-se a intensidade de luz para uma série de amostras, enquanto a densidade de corrente foi mantida constante. Todas as amostras foram gravadas com as redes alinhadas ao longo do eixo  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  e nenhuma diferença significativa entre as amostras foi detectada.

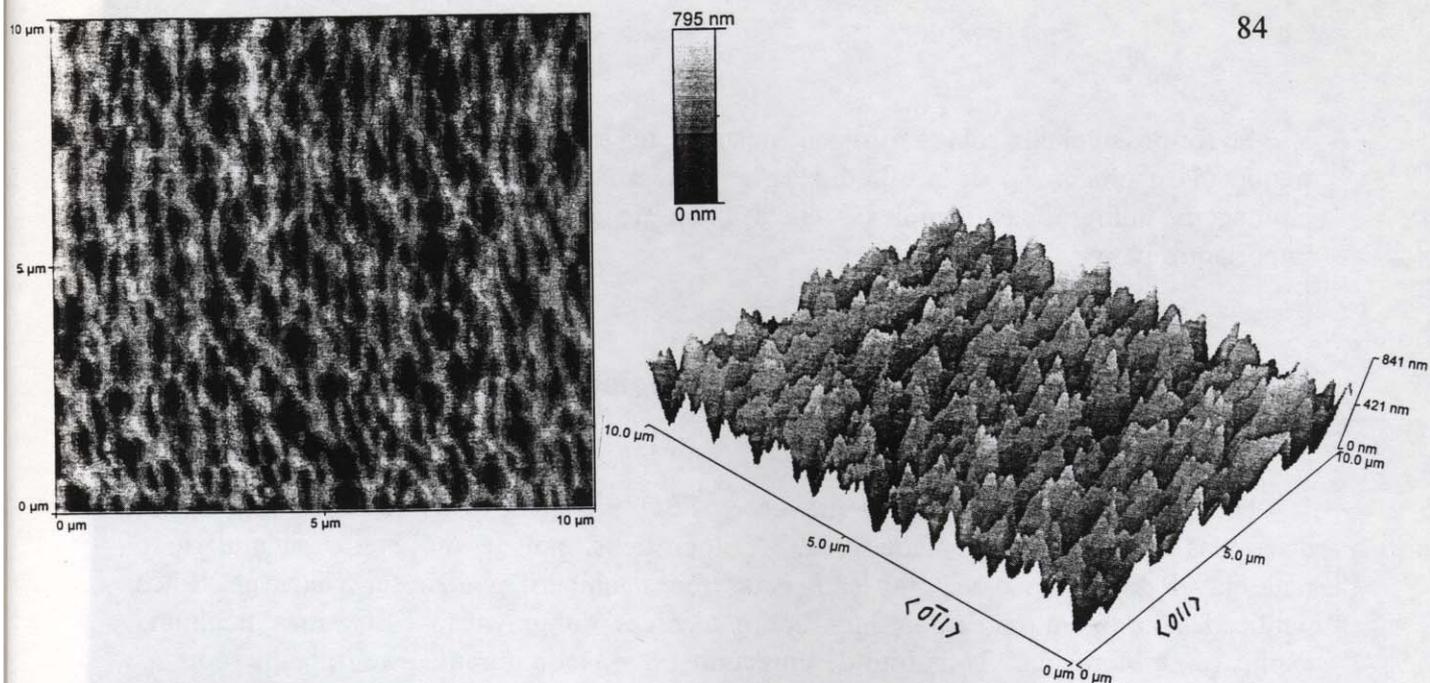
A influência da densidade da fotocorrente na formação das redes foi investigada utilizando-se um feixe de luz não uniforme com uma distribuição de intensidade gaussiana. O ataque foi feito na região da curva  $i$ - $V$  limitada pela luz. Assim o potencial ficou fixo, mas a corrente variou ao longo da superfície, do máximo no centro até o mínimo nas bordas. Imagens de microscópio de força atômica (MFA) foram feitas nas duas posições, esboçadas na **figura 7.4**.



**Figura 7.4:** As posições das duas imagens (**figura 7.5 e 7.6**) de MFA na superfície da amostra. A densidade de corrente é proporcional à intensidade da luz, então a região da imagem da **figura 7.5** é bem mais atacada do que a mesma da **figura 7.6**.



**Figura 7.5:** Imagem MFA para uma posição na borda da região atacada.



**Figura 7.6:** Imagem MFA para uma posição no centro da região atacada.

As redes na região da amostra apresentada na **figura 7.5** (na borda da região iluminada) são bem mais lisas e regulares do que as redes da **figura 7.6**, gravadas no centro da área atacada, mas o período das redes nas duas regiões é o mesmo. Isso implica que a periodicidade das redes deste tipo de gravação é independente das condições do ataque, em contraste com as microestruturas descritas no **capítulo 4**. Esta conclusão está de acordo com a dependência do período com a frequência da luz empregada e a dependência da orientação das redes com a posição da amostra dentro da célula. A corrente influencia a rugosidade da superfície, mas não determina o período das redes.

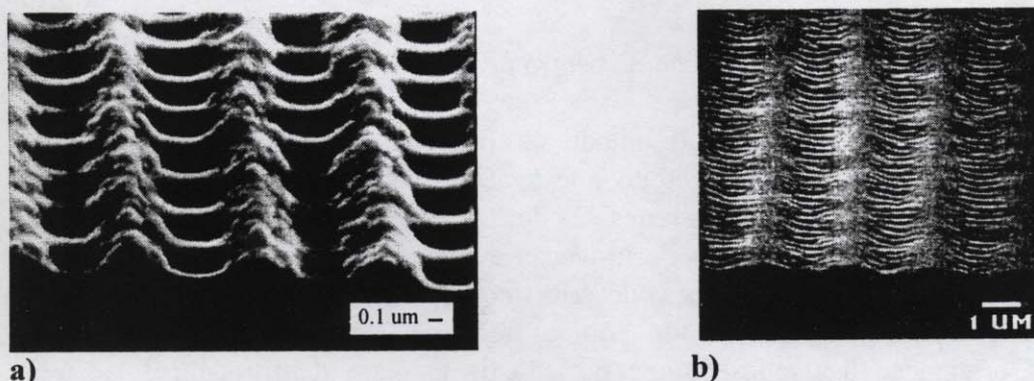
### 7.1.5 Possíveis Fontes para a Formação das Redes

A forma das redes é muito diferente dos outros tipos de microestruturas investigadas neste trabalho. As redes têm um alto grau de periodicidade (perpendicular a sua orientação), mas são pobres em continuidade (paralela à sua orientação). Como o período e a orientação das redes dependem só da frequência da luz e da orientação da amostra, deve existir uma forma de auto-organização dentro da célula ou dentro do próprio semiconductor. O primeiro é difícil de imaginar, porque o difusor elimina toda a coerência da luz do feixe, então qualquer tipo de difração será impossível. O que é mais provável é uma interação entre a luz e/ou portadores fotogerados e o semiconductor. Segundo Tenne e cols., qualquer heterogeneidade que exista no fluxo dos portadores minoritários à superfície, será refletida na gravação FEQ.<sup>1</sup> Ainda estamos investigando este efeito.

Se for possível controlar a formação destas redes auto-geradas, gravações de altíssima frequência e alta razão de profundidade/largura serão possíveis sem a necessidade de montagens holográficas complexas. Esta linha de investigação seria uma das mais importantes para trabalhos futuros.

## 7.2 A Utilidade das Redes Gravadas Fotoeletroquimicamente para Dispositivos Microeletrônicos

Um grande problema com as gravações FEQ é a geração das redes auto-geradas, discutidas acima, durante ataques FEQ holográficos, pois é um efeito secundário e indesejável do processo de gravação. Estas redes também podem ser vistas nas fotos publicadas na literatura, em artigos sobre técnicas de gravação FEQ, mas nenhuma explicação é oferecida.<sup>2</sup> Uma foto de uma amostra gravada durante este trabalho, com as redes auto-geradas é apresentado na **figura 7.7**, junto com uma foto da literatura.<sup>2,3</sup>



**Figura 7.7:** Redes gravadas fotoeletroquimicamente em uma sistema holográfico, mostrando as redes auto-geradas (costelas). **a)** Uma amostra deste trabalho e **b)** uma foto da referência (2).

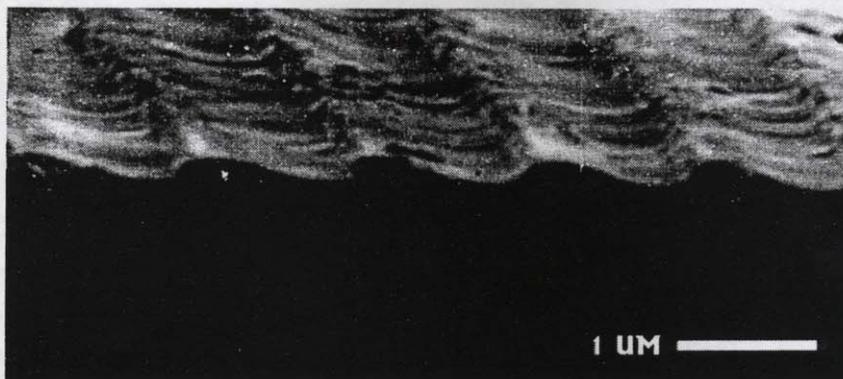
A identificação da fonte destas redes auto-geradas poderia possibilitar seu controle e sugerir maneiras de evitar sua formação durante gravações holográficas.

## 7.3 Gravação de Redes com Perfis Complexos

### 7.3.1 Redes “Blazed”

Desviando a célula FEQ da posição paralela à bissetriz dos dois feixes interferentes (veja **figura 5.1**) no sistema holográfico, resulta em gravações de redes com perfis assimétricos ou “blazed”. Redes desta forma favorecem a difração de um comprimento de onda bem definido. Lasers tipo “distributed feedback” (DFB) feitos com este tipo de redes

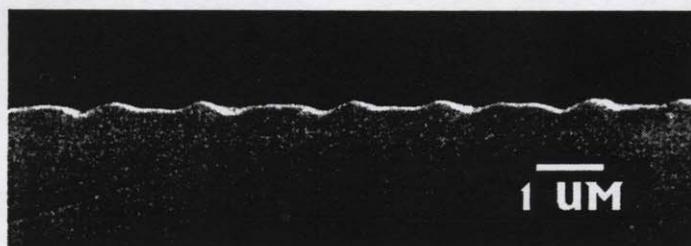
possuem um espectro de emissão altamente seletivo (uma propriedade bastante útil para lasers repetidores para telecomunicações).<sup>4</sup> A foto da **figura 7.8** mostra um perfil “blazed” gravado fotoeletroquimicamente em nossa montagem.



**Figura 7.8:** Rede “blazed” gravada fotoeletroquimicamente.

### 7.3.2 Redes Superpostas

A técnica de estabilização possibilita a gravação de redes superpostas, que, em princípio, permite a expressão de qualquer função matemática no perfil da rede através de uma soma de Fourier.<sup>5</sup> Após a gravação de uma rede, o ângulo entre os dois feixes poderia ser ajustado e um segundo padrão de período diferente poderia ser gravado por cima do primeiro de uma maneira controlada.<sup>6</sup> A fase do sinal auto-difratado (no modo de detecção síncrono) é relacionada com a posição do segundo padrão em relação à primeira rede que foi gravada. Um potencial DC aplicado no cristal PZT poderia ser empregado para ajustar a diferença de fase entre os dois. O procedimento possibilita um tipo de “micro escultura periódica” na superfície de semicondutores. A **figura 7.9** mostra redes superpostas gravadas desta maneira.



**Figura 7.9:** Duas redes gravadas superpostas.

## 7.4 Superfícies Antirefletoras para Conversão de Energia

InP é um dos materiais mais promissores para aplicações em conversão de energia e as células solares feitas deste semicondutor estão dentre as mais eficientes.<sup>7</sup> O material InP tem um bandgap ideal para o máximo aproveitamento do espectro solar, principalmente para uso espacial.<sup>8</sup> Adicionalmente este material tem uma alta resistência à danificação por radiação, um grande problema para dispositivos de Si (e também GaAs), que tem uma vida útil muito curta para uso espacial.

A redução da reflectância é um dos maiores problemas da fabricação de células solares.<sup>9</sup> Camadas antirefletoras normais são feitas de camadas de materiais transparentes, com índices de refração intermediários entre o semicondutor e o ar (ou vácuo) depositadas na superfície da célula.<sup>9</sup> Estes processos requerem vários passos e contribuem significativamente para o preço final do dispositivo.<sup>10</sup> Adicionalmente, as camadas antirefletoras são muito sensíveis a irradiação ultravioleta e tendem a degradar com o tempo em aplicações extra-terrestres.<sup>10</sup>

Empregando uma superfície rugosa com propriedades antirefletoras elimina-se estes problemas. Micro-estruturas, menores do que o comprimento de onda da luz, formam uma transição contínua de índice de refração, eliminando o problema da reflexão.<sup>10</sup> Adicionalmente, a rugosidade poderia ajudar no recolhimento dos portadores fotogerados, devido ao maior alcance da região de carga espacial. Contribuindo assim para o aumento da eficiência na conversão de energia.

As superfícies antirefletoras discutidas na seção 4.3.4 mostram uma queda de refletividade de 30% (amostra não atacada) para 4,0% ( $72\text{Ccm}^{-2}$ ). Isso já é melhor do que a maioria das camadas antirefletoras e estas superfícies poderiam servir para aplicações em dispositivos solares. Em princípio, deveria ser possível reduzir este valor até quase zero, para formar estruturas tipo "moth eye", que quase não refletem luz.<sup>11</sup> Para efetuar isso, seria necessário aumentar a razão de profundidade/período, mantendo o período pequeno.

## 7.5 Referências

- <sup>1</sup> R. Tenne, B. Theys, J. Rioux e C. Levy-Clement, *J. Appl. Phys.*, **57**, 141 (1985).
- <sup>2</sup> R. Matz e J. Zirrgiebel, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3402 (1988).
- <sup>3</sup> I. Bäcklin, *Electron. Lett.*, **23** (12), 657 (1987).
- <sup>4</sup> W. Streifer, D.R. Scifres, e R.D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-12** (8), 422 (1976). W. Streifer, D.R. Scifres, e R.D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-12** (8), 494 (1976).
- <sup>5</sup> L.F. Mollenauer e W.J. Tomlinson, *Appl. Optics*, **16**, 555 (1977). W.J. Tomlinson e L.F. Mollenauer, *Appl. Optics*, **16**, 1806 (1977).
- <sup>6</sup> Tese de Lucila Cescato, Inst. de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 1987.
- <sup>7</sup> A. Yamamoto, M. Yamaguchi e C. Uemura, *Appl. Phys. Lett.*, **44** (6), 611 (1984). A. Yamamoto, M. Yamaguchi e C. Uemura, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (9), 975 (1985).
- <sup>8</sup> S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2º Ed., John Wiley and Sons, N.Y., 1981, capítulo 14. A.L. Fahrenbruch e R.H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells, Photovoltaic Solar Energy Conversion", Academic Press, N.Y., 1983.
- <sup>9</sup> M. Yamaguchi e K. Ando, *J. Appl. Phys.*, **63** (11), 5555 (1988). R.Y. Loo, G.S. Kamath e S.S. Li, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **37** (2), 485 (1990).
- <sup>10</sup> M. Born e E. Wolf, "Principles of Optics", 4th Ed., Pergamon Press, New York (1980).
- <sup>11</sup> P. Campbell, *Sol. Energy Mater.*, **21**, 165 (1990). S.J. Wilson e M.C. Hutley, *Optica Acta*, **29** (7), 993 (1982).

## Apêndice A: Abreviações, Símbolos e Constantes

### Abreviações

BS = divisor do feixe.

curva  $i-V$  = curva da corrente em função do potencial aplicado.

EQ = eletroquímica.

FEQ = fotoeletroquímica.

modo G = modo galvanostático (controle da corrente).

modo P = modo potenciostático (controle do potencial).

$M_{1,2,3}$  = espelhos.

MEV = microscópio eletrônica de varredura.

MFA = microscópio de força atômica.

NHE = eletrodo padrão de hidrogênio.

PZT = cristais piezoelétricos.

SCE = eletrodo de calomelano saturado.

$SF_{1,2}$  = filtros espaciais.

$T_{1,2}$  = trilhos.

### Índices de Miller\*

$\langle \rangle$  = eixo cristalino.

$( )$  = plano cristalino.

$\{ \}$  = família dos planos cristalinos quimicamente equivalentes.

### Símbolos e Constantes

A, B = intermediários na reação de dissolução.

$c$  = velocidade da luz ( $2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ).

Cl<sup>-</sup> = ânion cloreto.

[Cl<sup>-</sup>] = concentração na interface semiconductor/eletrólito do ânion cloreto ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$d$  = período da rede (m).

$D_p$  = coeficiente de difusão das lacunas em um material tipo n ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

$e^-$  = elétron.

$E$  = campo elétrico ( $\text{V cm}^{-1}$ ).

$E_{cb}$  = energia da banda de condução (eV vs. SCE)

$E_{cbe}$  = energia da borda da banda de condução (eV vs. SCE)

$E_g$  = energia do "bandgap" (eV)

$E_{vb}$  = energia da banda de valência (eV vs. SCE)

$E_{vbe}$  = energia da borda da banda de valência (eV vs. SCE)

$h$  = constante de Plank ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ).

$h$  = profundidade da rede (m).

$h^+$  = lacuna.

\* Para uma descrição mais completo veja uma referência de física do estado sólido, por exemplo: C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 5th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1976.

- $i$  = corrente medida no circuito externo (A).  
 $I$  = irradiância ( $\text{W cm}^{-2}$ ).  
 $I_{1,2}$  = irradiância dos feixes 1 e 2, respectivamente ( $\text{W cm}^{-2}$ ).  
 $I_{R,S}$  = intensidades dos sinais de autodifração nas direções dos feixes 1 e 2, respectivamente ( $\text{W cm}^{-2}$ ).  
 $I_{\omega}$  = 1<sup>o</sup> harmônico do sinal de auto-difração.  
 $I_{2\omega}$  = 2<sup>o</sup> harmônico do sinal de auto-difração.  
 $j$  = densidade de corrente ( $\text{A cm}^{-2}$ ).  
 $j_{\text{exper}}$  = densidade de corrente medida ( $\text{A cm}^{-2}$ ).  
 $j_{\text{injeção}}$  = densidade de corrente dos portadores injetados (não fotogerados) ( $\text{A cm}^{-2}$ ).  
 $j_{\text{theor}}$  = densidade de fotocorrente calculada ( $\text{A cm}^{-2}$ ).  
 $j_{\text{maj}}$  = densidade de corrente dos portadores majoritários ( $\text{A cm}^{-2}$ ).  
 $j_{\text{min}}$  = densidade de corrente dos portadores minoritários ( $\text{A cm}^{-2}$ ).  
 $j_p$  = densidade de corrente das lacunas ( $\text{A cm}^{-2}$ ).  
 $J_0$  e  $J_1$  = funções de Bessel de ordem zero e de primeira ordem, respectivamente.  
 $J_0^*$  e  $J_1^*$  = conjugados das respectivas funções de Bessel.  
 $k$  = constante da reação (ou de transferência dos elétrons através da interface semiconductor/eletrolito) ( $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ ).  
 $k_{Ox}$  = constante de transferência de elétrons do semiconductor das espécies oxidantes na solução ( $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ ).  
 $k_{Re}$  = constante de transferência de elétrons das espécies redutores na solução para o semiconductor ( $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ ).  
 $kT$  = o produto da constante de Boltzman;  $k$  ( $\text{J K}^{-1}$ ) e a temperatura  $T$  (K). Para temperatura ambiente (298 K) o valor do produto é  $4,11 \times 10^{-21}$  J ou  $2,57 \times 10^{-2}$  eV.  
 $L_p$  = comprimento de difusão das lacunas em um material tipo n (m).  
 $L_{p,y}$  = comprimento de difusão das lacunas na direção paralela à superfície (m).  
 $m$  = modulação de fase da onda refletida.  
 $n$  = índice de refração do material.  
 $n_s$  = concentração dos elétrons na superfície do semiconductor ( $\text{cm}^{-3}$ ).  
 $N_A$  = número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )  
 $N_C$  = densidade dos estados na banda de condução ( $\text{cm}^{-3}$ ).  
 $N_V$  = densidade dos estados na banda de valência ( $\text{cm}^{-3}$ ).  
 $[Ox]$  = concentração das espécies oxidantes na solução ( $\text{cm}^{-3}$ ).  
 $p$  = concentração das lacunas no semiconductor ( $\text{cm}^{-3}$ ).  
 $p_0$  = concentração intrínseca das lacunas no semiconductor ( $\text{cm}^{-3}$ ).  
 $p_s$  = concentração das lacunas na superfície do semiconductor ( $\text{cm}^{-3}$ ).  
 $p(x)$  = concentração das lacunas no semiconductor em função da distância da superfície (profundidade) ( $\text{cm}^{-3}$ ).  
 $\nabla p$  = gradiente de concentração das lacunas.  
 $q$  = valor da carga elementar ( $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ).  
 $r_{inj}$  = razão de corrente injetada.  
 $[Re]$  = concentração das espécies redutores na solução ( $\text{cm}^{-3}$ ).  
 $t$  = tempo (s).  
 $T$  = coeficiente de transmissão da luz.  
 $\mu_p$  = mobilidade das lacunas ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

- $v_{1,2}$  = velocidade das várias etapas da reação ( $\text{mol s}^{-1}$ )  
 $V_{\text{app}}$  = potencial aplicado pela fonte externa através da região de carga espacial (eV).  
 $V_{\text{bi}}$  = a altura da barreira sem potencial externo aplicado (eV).  
 $V_{\text{fb}}$  = o potencial de banda plana (V).  
 $W$  = profundidade da região de carga espacial (m).
- $\alpha$  = coeficiente de absorção de luz ( $\text{cm}^{-1}$ ).  
 $\epsilon$  = permeabilidade dielétrica do semiconductor ( $12,35 \times \epsilon_0$  para InP).  
 $\epsilon_0$  = permeabilidade dielétrica do vácuo ( $8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$ ).  
 $I'$  = fluxo de fótons ( $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).  
 $\phi_b$  = altura da barreira efetiva (eV).  
 $\eta_{0,1}$  = eficiência de difração de ordem zero e de primeira ordem, respectivamente.  
 $\kappa$  = coeficiente de extinção  
 $\lambda$  = comprimento da onda da luz empregada (m)  
 $\nu$  = frequência ( $\text{s}^{-1}$ ).  
 $2\theta$  = ângulo entre os dois feixes incidentes (rad).  
 $\rho$  = densidade de InP ( $4,79 \text{ g cm}^{-3}$ )  
 $\tau_p$  = tempo de vida da lacuna (em um semiconductor tipo-n) (s).  
 $\omega$  = frequência de oscilação do sinal de referência do sistema de estabilização ( $\text{s}^{-1}$ ).  
 $\psi$  = diferença de fase entre o padrão projetado e a rede sendo gravada (rad).  
 $\psi_d$  = oscilação de fase (entre o padrão projetado e a rede sendo gravada) do sinal de referência do sistema de estabilização (rad).

## Apêndice B: Guia para o Programa de Monitoramento e Controle do Ataque FEQ com Luz Homogênea

### B.1 Etching Program: User's Guide

#### B.1.1 Introduction

This program is designed for the control and real time monitoring of photoelectrochemical etching experiments utilizing the setup shown in **figure 3.2**. The program is used to operate the EG&G PAR 273a potentiostat/galvanostat in either the potentiostatic or galvanostatic mode. The user defines the mode, determines the etching potential or current density and sets the value for the etching charge density (which determines the amount of etched material).

The operation is divided into three parts:

- 1) Input of data and parameters: series name, sample name, sample size, light source, light intensity, desired charge density.
- 2) Preliminary current voltage ( $i - V$ ) curve, to check for any leaks or blocking films at the sample, and to aid in setting the etching potential or current. (repeated curves can be run if the first scan is not satisfactory). Etching which occurs during the preliminary  $i - V$  scan is taken into account in computing the total value for the charge density for the entire run.

The curve parameters (number of points, scan rate etc.) are taken from a file with standard values (though custom values can be entered, if desired). The scale is determined from the sample size, light source, and irradiance (photon flux), though this can also be over-ridden manually. The sample reflectivity (20% for polished InP in aqueous solutions) is taken into account and a quantum efficiency of 1 is assumed. Please note that all current values used in this program are expressed in terms of the **current density** (in  $\text{mAcm}^{-2}$ ), which takes into account the sample size.

- 3) Selection of the etching potential or current density, and finally, the photoelectrochemical etch at the desired potential or current density.

The program displays the evolution of the current density (for potentiostatic etching) or the evolution of the potential (for galvanostatic etching), along with the total charge density, both as a function of time. Termination of the etching is automatic once the desired value of charge density has been attained.

An optional routine entitled "**Suavestart**" can be used to avoid erratic initial potential jumps, when etching in the galvanostatic mode. This routine begins the etch using

potentiostatic control, and gradually increases the etching potential over a five second interval, followed by a switchover to the galvanostatic mode.

### B.1.2 Data Storage and Access

The program utilizes 5 data files during its operation. Three are used for storing or accessing operational parameters, and two are used for storing data (for the I-V curve and etching operation, respectively). The utility, content, and arrangement of each file is listed below. Please note that data is listed line by line, utilizing the names for variables used in the main program. Separation of variables is defined with a space.

#### a) Number Record

**Utility:** Records the series name, and number of the most recent etch, as well as values for the many of the parameters

**Address:** c:\usuarios\ david\etch\numrec.dat

**Data:**

- |    |                        |  |
|----|------------------------|--|
| 1: | <b>series</b>          | {name of current series, 5 characters max.}  |
| 2: | <b>testnum</b>         | {number of latest run}   |
| 3: | <b>etchpot/etchcur</b> | {value of etching potential (mV) or current density ( $\text{mAcm}^{-2}$ )}          |
| 4: | <b>refpot</b>          | {potential or Ag/AgCl reference against standard SCE}                                |
| 5: | <b>lightsrc</b>        | {light source for PEC etch, a: argon laser, h: HeNe laser, t: tungsten halogen lamp} |
| 6: | <b>lightd</b>          | {irradiance of light source}   |
| 7: | <b>date</b>            | {date of last run: day, month, year}   |
| 8: | <b>hr</b>              | {time of last run: minute, hour}   |

#### b) Standard Curve

**Utility:** Defines the parameters for the i -V scan

**Address:** c:\usuarios\ david\etchpot\standard.dat

**Data:** (usual values indicated in parenthesis):

- |    |                   |  |
|----|-------------------|--|
| 1: | <b>Emax Emin</b>  | {max. and min. potentials for the curve in mV}                                     |
| 2: | <b>Imax</b>       | {Current density scale, negative exponent for value in $\text{Acm}^{-2}$ }         |
| 3: | <b>plim nlim</b>  | {positive and negative limits for current density axis, (+2 and -2 respectively) } |
| 4: | <b>points</b>     | {number of experimental points sampled per sweep, (30 points)}                     |
| 5: | <b>pointdelay</b> | {time delay between each sample, in micro seconds (1000)}                          |
| 6: | <b>Hlim</b>       | {number of readings per point (2)}   |
| 7: | <b>tinterval</b>  | {time interval in seconds for phased-in etching; "suavestart"}                     |

#### c) Samplespecs

**Utility:** Lists essential data and parameters for experimental run

**Address:** c:\usuarios\ david\etch\series!testnum.dat

**Data:**

1:	<b>date</b>	{Date, see above}
2:	<b>time</b>	{Time, see above}
3:	<b>samplename</b>	{no., type and doping density, and date, ex: 1n1(18)27.6.93}
4:	<b>holder</b>	{letter code for sample holder, A-Z}
5:	<b>size</b>	{sample size (cm <sup>2</sup> )}
6:	<b>lightsrc</b>	{see above}
7:	<b>lightd</b>	{see above}
8:	<b>refpot</b>	{see above}
9:	<b>etchpot/etchcur</b>	{see above}
10:	<b>Tcharge</b>	{total density of charge (Ccm <sup>-2</sup> )}
11:	<b>solution</b>	{electrolyte (1m HCl <sub>aq</sub> )}
12:	<b>mode</b>	{P: potentiostat, G: galvanostat}
13:	<b>ttime</b>	{total elapsed time for etch}

**d) i -V Curve**

**Utility:** Store parameters and data points for I-V scan

**Address:** c:\usuarios\ david\etchpot\series!testnum.dat

**Data:**

1:	<b>samplename</b>	{see above}	
2:	<b>size</b>	{see above}	
3:	<b>holder</b>	{see above}	
4:	<b>refpot</b>	{see above}	
5:	<b>E<sub>max</sub> E<sub>min</sub></b>	{see above}	
6:	<b>I<sub>max</sub></b>	{see above}	
7:	<b>plim nlim</b>	{see above}	
8:	<b>pointnumber</b>	<b>pot</b>	<b>curdensity</b>
	{number of sample point}	{potential (mV)}	{current density (mAcm <sup>-2</sup> )}
	↓	↓	↓

**e) Evolution of Etch**

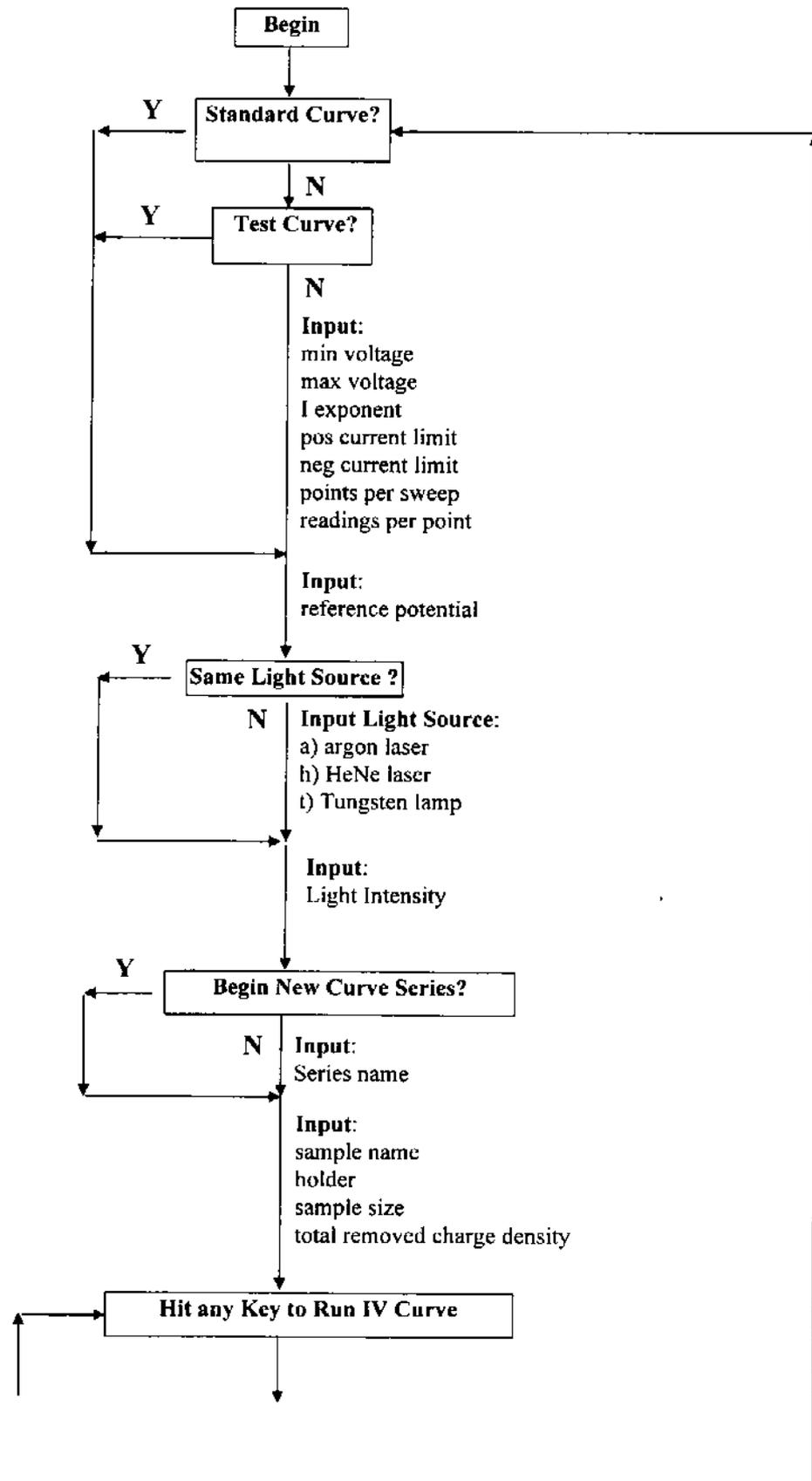
**Utility:** Record evolution of etching potential or current density, and total charge density as a function of etching time

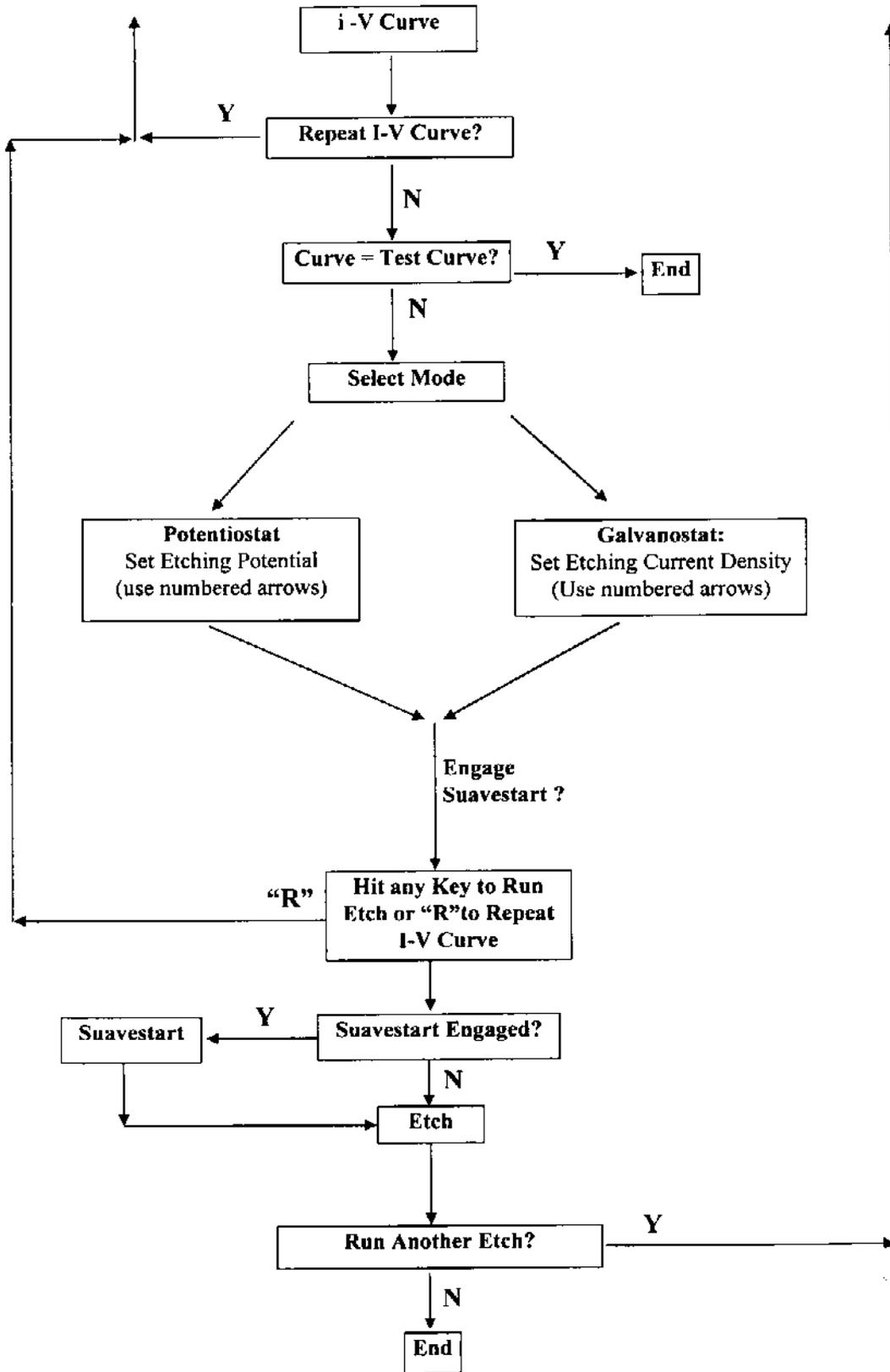
**Address:** c:\usuarios\dauid\etchcur\series!testnum.dat

**Data:**

<b>count</b> {sample no.}	<b>realtime</b> {total elapsed time} (seconds)	<b>scanE/scanI</b> etching potential (mV) or current density (mAcm <sup>-2</sup> )	<b>charge</b> total charge density (Ccm <sup>-2</sup> )
↓	↓	↓	↓

## B.2 Operational Flow Chart for Etch Program





## Apêndice C: Guia para o Programa de Monitoramento e Controle da Gravação Holográficas FEQ

### C.1 Holographic Etching Program: User's Guide

#### C.1.1 Introduction

This program is designed to enable real time control of the etching rate (via control of the etching current density or potential), while at the same time allowing for the display and acquisition of optical and other synchronous signals used for monitoring the etching procedure. The program controls the operation of the EG&G PAR 273a potentiostat, an EG&G PAR 5104 lockin amplifier, and can acquire data from an additional lockin (in this case an EG&G PAR 124) via an HAMEG HG 8112-2 digital multimeter, as shown in **figure 5.3**. The user defines the etching mode (potentiostat or galvanostat), the potential or current density, and the scales for display of the  $i$ - $V$  curve and synchronous signals.

The operation is divided into four parts:

- 1) Input of data and parameters: testname, testnumber, sample name, sample size, solution, reference electrode potential, I-V curve parameters:  $E_{min}$ ,  $E_{max}$ , I exponent,  $n_{lim}$ ,  $p_{lim}$ , no. of points, time delay/point, readings per point, and parameters for the display of the synchronous signals: timescale in minutes or seconds, graph amplitude, and the sensitivity for the HAMEG digital multimeter.

The program can retrieve any or all of these values from a previous scan if so desired.

- 2) Preliminary current voltage (I-V) curve, to aid in the selection of the etching potential or current density. During the etch, the potential and current density are displayed on the  $i$ - $V$  curve as their actual values displayed in real time.
- 3) Selection of the mode and etching potential or current density. Though mode is fixed once the scan is initiated, the etching potential and current density can be adjusted in real time via keyboard commands.
- 4) Etching of the holographic grating, and acquisition of the synchronous signals from the optical detector or other source. Pauses in the etch (disconnecting the cell) and marking sections of the synchronous signal (for later examination) can each be effected in real time by via keyboard commands.

### C.1.2 Data Storage and Access

The program utilizes four data files during its operation. One for recording the testname and testnumber of the last etch, one for recording the parameters for the  $i$ - $V$  curve and scales for display of the synchronous signals, one for recording the  $i$ - $V$  curve, and one for recording the evolution of the two synchronous signals, etching charge density, and potential and current density of the etch.. The utility, address, and content of each of these files is listed below. The names of the variables agree with those used in the main program. Separation of variables is defined by a space. In order to economize memory, **nonchanging values are represented by the value "1"**.

#### a) Number Record

**Utility:** Records the test name, and test number of the most recent etch.

**Address:** c:\usuarios\david\stable\numrec.dat

**Data:**

- |    |                 |   |
|----|-----------------|---|
| 1: | <b>testname</b> | {name of current series, 5 characters max.} |
| 2: | <b>testnum</b>  | {number of latest run}                      |

#### b) Parameter Record

**Utility:** Lists essential data and parameters for experimental run

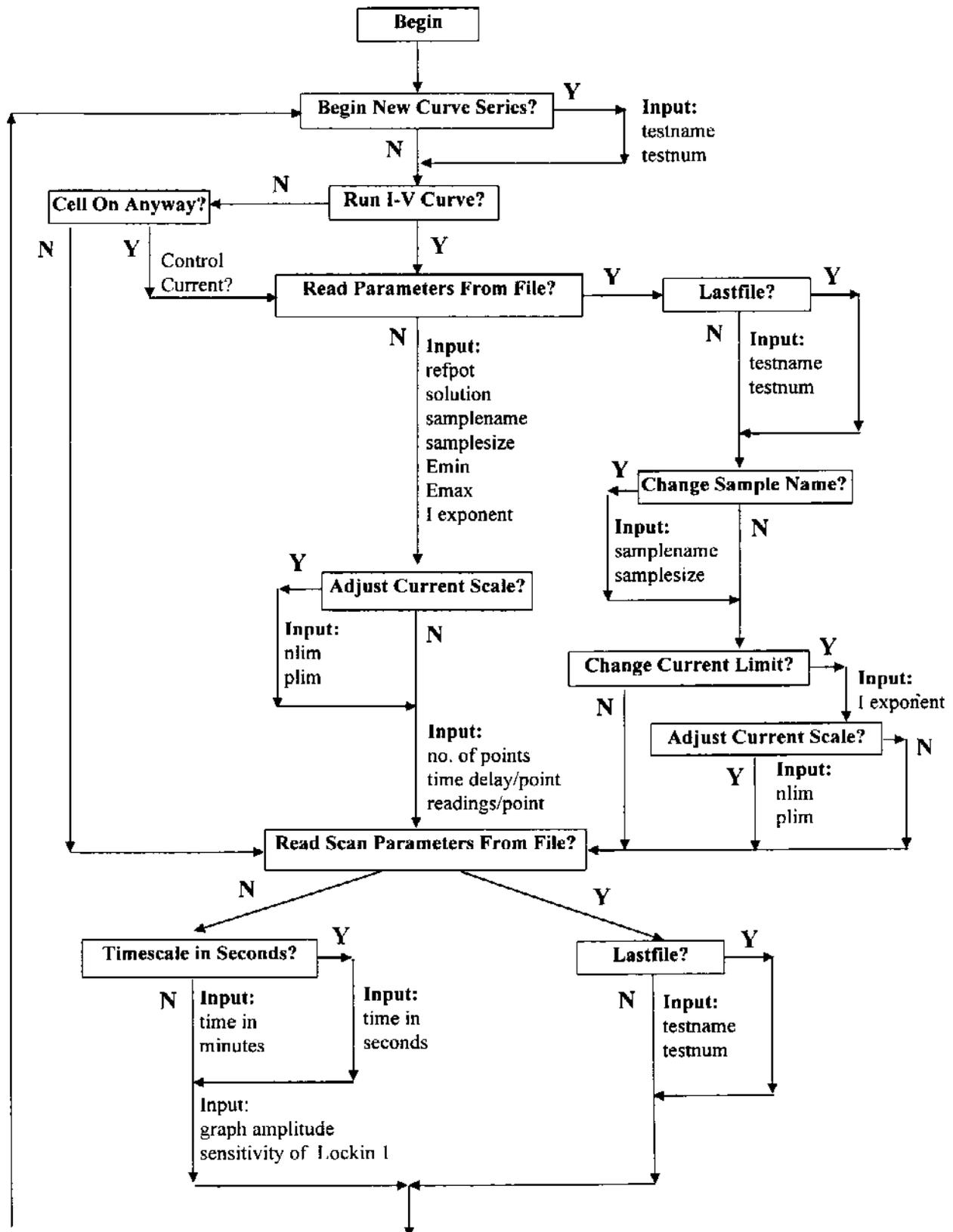
**Address:** c:\usuarios\david\stable\testname!testnum.dat

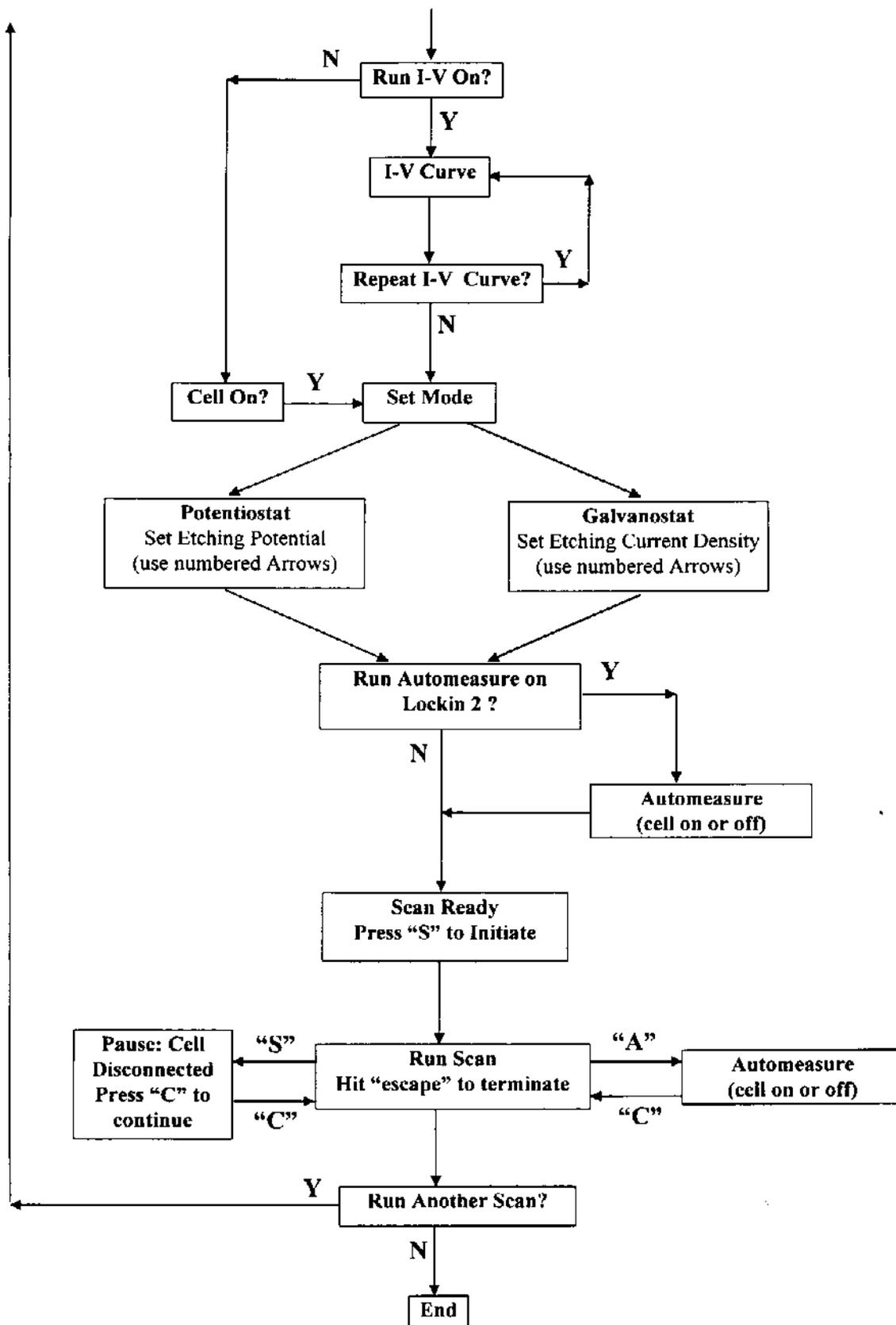
**Data:**

- |    |                        |   |
|----|------------------------|---|
| 1: | <b>TX</b>              | {Time scale for signal display; seconds or minutes}           |
| 2: | <b>Tdiv</b>            | {Value for divisions for time scale}                          |
| 3: | <b>runtime</b>         | {Total time for each plot of synchronous signals; in seconds} |
| 4: | <b>scancount</b>       | {Total number of scans per etch run}                          |
| 5: | <b>factor1 factor2</b> | {multiplication factors for display of signals 1 and 2}       |
| 6: | <b>offset1 offset2</b> | {offset factors for display of signals 1 and 2}               |
| 7: | <b>sens</b>            | {sensitivity or amplitude scale for lockin 2}                 |
| 8: | <b>hor min</b>         | {time for etch, hour and minutes}                             |
| 9: | <b>dy/mnth/yr</b>      | {date of etch}  |



## C.2 Operational Flow Chart for Holographic Etching Program





## **Produção Científica:**

### **Artigos publicados em periódicos científicos especializados com corpo editorial:**

1. David Soltz, Marco-A. De Paoli e Lucila Cescato, "Fringe Stabilization and Depth Monitoring During the Holographic Photoelectrochemical Etching of n-InP (100) Substrates", submetido para o: *Journal of Applied Physics*, agosto 1995 .
2. David Soltz, Neidenei Ferreira, Marco-A. De Paoli e Lucila Cescato, "Analysis of Crystalline Planes Revealed by Photoelectrochemical Etching of n-InP in HCl", em preparação.
3. Neidenei Ferreira, David Soltz, Franco Decker e Lucila Cescato, "Evolution of Surface Textures on n-InP Samples Etched Photoelectrochemically", *Journal of the Electrochemical Society*. 142 (4), 1348 (1995).
4. Franco Decker, David Soltz e Lucila Cescato, "From Photocorrosion to Photoelectrochemical Etching", *Electrochimica Acta*, 38 (1), 95 (1993).
5. David Soltz, Lucila Cescato e Franco Decker, "Photoelectrochemical Etching of n-InP Producing Antireflecting Structures for Solar Cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 25, 179 (1992).

### **Trabalhos completos publicados em anais de congressos científicos:**

1. David Soltz, Franco Decker e Lucila Cescato, "Superposição de Perfis Gravados Fotoeletroquimicamente em Semicondutores", Anais do XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica e IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia- SP Brazil, 7-11 de abril, 1994.
2. David Soltz, Lucila Cescato e Franco Decker, "Photoelectrochemical Etching of III-V Compounds to Produce Anti-reflecting Structures for Solar Cells", Proceedings of the SPIE 1991 International Symposium on Optical Applied Science and Engineering", San Diego, CA, 21-26 de julho, 1991.
3. David Soltz, Marcelo S. Sthel, Franco Decker e Lucila Cescato, "Fotografação Holográfica Usando um Processo Fotoeletroquímico para Registro de Microestruturas em n-InP", Anais do IV Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, 8 - 10 de outubro, 1990, vol. 2.

### **Resumos publicados em congressos científicos:**

1. David Soltz, Neidenei Ferreira, Marco-A. De Paoli e Lucila Cescato, "Análise dos Planos Cristalinos Expostos Durante Ataque Fotoeletroquímico do n-InP em HCl", 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Mini-Simpósio em Eletroquímica e Eletroanalítica, Caxambu- MG, 30 de maio - 2 de junho, 1995.
2. David Soltz e Marco-A. De Paoli, "Mecanismo Proposto para a Formação de Microestruturas no Ataque Fotoeletroquímico do n-InP em HCl", 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Mini-Simpósio em Eletroquímica e Eletroanalítica, Caxambu- MG, 30 de maio - 2 de junho, 1995.
3. David Soltz e Lucila Cescato, "Gravação Estabilizada de Microestruturas nas Amostras de InP, Usando um Processo de Ataque Fotoeletroquímico", XVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu- MG, 18 - 22 de maio, 1993.
4. David Soltz e Klaus Schwartzburg, "Medidas Temporais da Fotocorrente em Células Fotoeletroquímicas", XVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu- MG, 18 - 22 de maio, 1993.
5. David Soltz, Lucila Cescato e Franco Decker, "Direct Photoelectrochemical Etching of Microstructures onto InP", XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu- MG, 7 - 11 de maio, 1991.