



Marcelo Gomes Rua

**Difusão de Zn em fotodiodos de InGaAs/InP
para detecção infravermelha**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Patrícia Lustoza de Souza
Co-orientador: Prof. Maurício Pamplona Pires
Co-orientador: Rudy Massami Sakamoto Kawabata

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Marcelo Gomes Rua

**Difusão de Zn em fotodiodos de InGaAs/InP
para detecção infravermelha**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Patrícia Lustoza de Souza

Orientador

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Prof. Maurício Pamplona Pires

Co-orientador

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Rudy Massami Sakamoto Kawabata

Co-orientador

Departamento de Engenharia Elétrica – PUC-Rio

Prof. Benjamin Rache Salles

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Prof. Gustavo Soares Vieira

Instituto de Estudos Avançados – IEAv

Rio de Janeiro, 16 de Setembro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Marcelo Gomes Rua

Graduado em Engenharia Elétrica com ênfase em Sistemas de Potência pela Universidade Severino Sombra (2016) e curso-técnico-profissionalizante em Informática pelo Colégio Estadual Theodorico Fonseca (2010). Trabalha na área de nanotecnologia pesquisando novas técnicas para otimizar detectores de infravermelho.

Ficha Catalográfica

Rua , Marcelo Gomes

Difusão de Zn em fotodiodos de InGaAs/InP para detecção infravermelha / Marcelo Gomes Rua; orientador: Patrícia Lustoza de Souza; co-orientadores: Maurício Pamplona Pires, Rudy Massami Sakamoto Kawabata. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Elétrica, 2019.

v., 97 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Elétrica – Teses. 2. Fotodetector;. 3. SWIR;. 4. Infravermelho;. 5. Zinco;. 6. Difusão;. I. Souza, Patrícia Lustoza de. II. Pires, Maurício Pamplona. III. Kawabata, Rudy Massami Sakamoto. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. V. Título.

CDD: 621.3

*Para minha família, em especial minha mãe Maria Alice de Oliveira Gomes e
minha adorada companheira Cristiani Hertel.*

Agradecimentos

Primeiramente à minha família, pelo suporte e motivação em todos os sentidos, em especial à minha mãe Maria Alice Gomes, meu pai Marcos Vinicius Rua e meu segundo pai Paulo César Koenigkam. Por último e não menos importantes, aos meus avós Terezinha de Oliveira, Moacyr Gomes e Galiana Martins que sempre me apoiaram e prepararam aquele almoço delicioso nos finais de semana.

À Cristiani Hertel, meu amor, pelo apoio, carinho, força e dedicação a cada dia, ao longo dos dez anos em que estamos juntos.

À minha tia Ana Maria Bastos e meu tio Álvaro Bastos, por terem me acolhido em sua casa durante todo o período do mestrado, o qual não seria possível sem esse apoio.

À minha orientadora Patrícia Lustoza de Souza, há quem admiro muito. Agradeço por me acolher como orientando, pela confiança depositada em mim, pelos conhecimentos passados em todas as reuniões, pelas correções sobre os diversos trabalhos realizados e pelo tratamento sempre gentil e atencioso não só comigo, mas com todos.

Ao co-orientador Maurício Pamplona Pires, da UFRJ, por todos os ensinamentos, discussões, pela persistência na solução dos muitos problemas experimentais enfrentados e principalmente pelo excelente senso de humor ao longo de todo o mestrado. Sem sua ajuda seria muito difícil a conclusão deste trabalho.

Ao meu co-orientador e grande amigo Rudy Kawabata, pela gentileza, amizade, pela ajuda em todas as partes do trabalho e nos momentos difíceis. Agradeço por todo conhecimento compartilhado, pelas discussões sobre os mais diversos assuntos e por sempre esconder as minhas coisas, em especial meu celular. Sem ele, com certeza, este trabalho não estaria pronto.

Ao meu amigo Eliseu Herculano pelas muitas horas de ensinamento e ajuda no uso do CV, o melhor e mais legal equipamento do LabSem.

À Luciana Dornelas, pelos bons momentos no laboratório, pelas risadas, pelos crescimentos e algumas medidas de caracterização.

Ao técnico e químico Marcelo Lessa, pela luta contra todos os problemas que surgem no laboratório, pela ajuda no preparo do pearl etch, aos ensinamentos sobre segurança no laboratório e as piadinhas marotas.

Aos amigos do LabSem que sempre são solícitos em ajudar a organizar os pedidos de pizza, as comilanças e que tornam o laboratório um lugar extremamente agradável de se trabalhar: Beatriz Vargas, Edgard Winter, Victor Cunha, Elaine Nunes, Pedro Pereira, Eleonora Weiner, Germano Penello, Vitor Bento, Christian Schlegel, Guilherme Torelly, Daniel Micha, Roberto Jakomin, Dona Paulina, Janeth Collazos. Muito obrigado pela ajuda e pelos conhecimentos acrescentados ao longo dessa jornada.

Ao Gustavo Vieira, do Centro Técnico Aeroespacial, pela grande ajuda com as máscaras de fotolitografia e por se mostrar sempre muito gentil, atencioso e prestativo quando necessitei.

Ao prof. Cremona do Departamento de Física, por disponibilizar o uso dos equipamentos em seu laboratório. Em especial agradeço ao Rafael pelas deposições de dióxido de silício e por sempre se mostrarem solícito e atencioso.

À PUC-Rio e ao Departamento de Engenharia Elétrica por ter me proporcionado realizar o mestrado com bolsa.

Às agências de fomento, CNPq, FAPERJ e FINEP, sem as quais este trabalho não seria possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização bem-sucedida deste trabalho, mas cujo nome me falha a memória. Muito obrigado!

Resumo

Rua , Marcelo Gomes; Souza, Patrícia Lustoza de; Pires, Maurício Pamplona; Kawabata, Rudy Massami Sakamoto. **Difusão de Zn em fotodiodos de InGaAs/InP para detecção infravermelha**. Rio de Janeiro, 2019. 97p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Fotodetectores de infravermelho possuem uma vasta gama de aplicações diretas em diversos setores, desde militar (e.g. visão noturna, orientação de mísseis) até lazer (aparelhos eletrônicos). Especificamente, os fotodetectores baseados em semicondutores III-V são dispositivos que podem ser construídos para selecionar e medir radiação em faixas específicas do espectro eletromagnético. Dentre as figuras de mérito dos fotodetectores um dos grandes desafios está na redução da corrente de escuro. Neste trabalho visamos produzir um dispositivo de InGaAs com geometria planar, que de acordo com a literatura tem como característica apresentar uma baixa corrente de escuro, nesse caso, há necessidade de difusão de um dopante. Estão reportadas neste trabalho todas as etapas, desde o crescimento das amostras até a caracterização do dispositivo final. Com o auxílio de um reator de MOVPE, foram feitas as calibrações das camadas que fazem parte do dispositivo final, bem como as calibrações do processo de difusão do dopante (Zn). Todas as camadas da amostra foram otimizadas individualmente, assim como a profundidade de difusão desejada (1 μm e nível de dopagem de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Diversas técnicas de processamento e caracterização foram utilizadas ao longo do trabalho para obter o melhor dispositivo possível. Podemos destacar os resultados de fotocorrente e de corrente de escuro, no qual as medidas foram realizadas com variação da temperatura de 77 até 300 K. Foi possível observar no resultado de espectro de fotocorrente um pico em 0,75 eV referente ao InGaAs a 300 K. Este resultado está de acordo com os de diodos de InGaAs feitos usando o método convencional de dopagem do Zn.

Palavras-chave

Fotodetector; SWIR; Infravermelho; Zinco; Difusão;

Abstract

Rua , Marcelo Gomes; Souza, Patrícia Lustoza de (Advisor); Pires, Maurício Pamplona (Co-Advisor); Kawabata, Rudy Massami Sakamoto (Co-Advisor). **Zn diffusion in InGaAs/InP photodiodes for infrared detection**. Rio de Janeiro, 2019. 97p. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Infrared photodetectors have a wide range of direct applications in various sectors, from military (e.g. night vision, missile guidance) to leisure (electronic devices). Specifically, III-V semiconductor-based photodetectors are devices that can be built to select and measure specific ranges of the electromagnetic spectrum. Among the photodetector figures of merit, one of the great challenges is reducing the dark current. In this work we aim to produce an InGaAs device with planar geometry, which according to the literature has the characteristic of presenting a low dark current. This geometry requires a dopant diffusion. This work reports all the steps, from sample growth to final device characterization. With the aid of an MOVPE reactor, the calibrations of the layers that are part of the final device were made, as well as the calibrations of the dopant diffusion process (Zn). All sample layers were individually optimized, as well as, the desired diffusion depth (1 μm and doping level of $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Several processing and characterization techniques were used throughout the work to obtain the best possible device. We can highlight the photocurrent and dark current results, in which the measurements were performed with a temperature variation from 77 up to 300 K. It was possible to observe from the photocurrent spectrum result a peak at 0,75 eV relative to the InGaAs at 300 K. This result is in agreement with those of InGaAs diodes made using the conventional Zn doping method.

Keywords

Photodetector; SWIR; Infrared; Zinc; Diffusion;

Sumário

1	Introdução	18
1.1	Fotodetectores: aplicações na sociedade	19
1.2	Motivação e objetivos	22
1.3	Objetivo da dissertação	24
2	Aspectos teóricos	26
2.1	Fotodetectores	26
2.1.1	Junção <i>P-N</i>	26
2.1.2	Modos de operação	27
2.1.3	Corrente de escuro	28
3	Produção e técnicas de caracterização	30
3.1	Crescimento epitaxial	30
3.1.1	Deposição por MOVPE	31
3.1.2	Caracterizações <i>in-situ</i>	32
3.1.2.1	Refletância normalizada	32
3.1.2.2	Espectroscopia por refletância anisotrópica	33
3.1.2.3	Modos de medida	34
3.1.3	Caracterização por difração de raios-X	36
3.1.4	Caracterização por fotoluminescência	39
3.1.5	Caracterização por medida de efeito Hall	40
3.2	Difusão do dopante	43
3.2.1	Caracterização por capacitância vs tensão	44
3.2.2	Deposição e corrosão do dióxido de silício	47
3.3	Processamento do fotodetector	50
3.3.1	Fotolitografia	50
3.3.2	Corrosão das mesas	51
3.4	Técnicas de caracterização do fotodetector	52
3.4.1	Corrente de escuro	52
3.4.2	Espectro de fotocorrente	53
4	Resultados e discussões	55
4.1	Produção	55
4.1.1	Crescimento	55
4.1.1.1	Calibração do InGaAs	55
4.1.1.2	Calibração do InP	59
4.1.2	Calibração da difusão	60
4.1.2.1	Resultados do ECV	71
4.1.3	Amostra final: crescimento e difusão	78
4.1.4	Processamento	82
4.2	Caracterização	84
4.2.1	Corrente de escuro	85
4.2.2	Espectro de fotocorrente	86

5	Conclusões e trabalhos futuros	89
	Referências bibliográficas	91
A	Metodologia da medida por ECV	94

Lista de figuras

Figura 1.1	Espectro eletromagnético da luz com destaque para a região do infravermelho.	18
Figura 1.2	Comparativo entre a ação da luz visível e SWIR sobre líquidos e embalagens plásticas.	20
Figura 1.3	Aplicação do SWIR para diferenciação química.	20
Figura 1.4	Aplicação do SWIR para imageamento térmico. Nas imagens podemos ver um ferro de solda fria e seu suporte, um soprador térmico e uma <i>integrating sphere</i> . Comparativo entre os sensores com faixas de infravermelho distintos e o sensor de luz visível.	21
Figura 1.5	Detecção do foco de incêndios em floresta. Ambas as imagens foram feitas pelo mesmo satélite, porém com sensores de captura de imagens distintos. A imagem da esquerda é uma foto na faixa do visível. Já a foto da direita foi feita com um sensor SWIR. Reparemos que na imagem à direita não há presença de névoa ou fumaça e os pontos de incêndios estão claramente destacados.	22
Figura 1.6	Diferença entre estrutura planar e estrutura em mesa. a) Representa a estrutura planar, onde não é necessário fazer mesas, pois a camada de InP é intrínseca e não causa um curto entre os detectores. b) Representa a estrutura em mesa, onde é possível observar a necessidade da corrosão de mesas, sendo a camada de contato superior InP dopado. Caso não sejam feitas as mesas, poderíamos dizer que os detectores estariam em curto entre si.	23
Figura 2.1	Processo de criação do par elétron-buraco, sentido de deslocamento dos portadores e direção do campo elétrico.	27
Figura 2.2	Curvas características de corrente por tensão de uma junção <i>p-n</i> no escuro (P_L) e sob uma potência luminosa (P_1). Destaque para área hachurada de ótima operação do fotodiodo.	28
Figura 3.1	Estrutura usada no dispositivo final com o zinco difundido formando o contato superior.	30
Figura 3.2	Em destaque os elementos utilizados para crescimento epitaxial no MOVPE do Laboratório de Semicondutores na Universidade PUC-Rio.	32
Figura 3.3	Diagrama ilustrativo da medida de refletância normalizada. A refletância de uma camada de material B (em crescimento) é normalizada em relação à uma camada cuja refletância bem conhecida (material, binário, A)	33
Figura 3.4	Esquema detalhado da medida de RAS sobre uma amostra girante.	34
Figura 3.5	Exemplo de gráfico gerado pelo modo espectroscópico para o RAS.	35

Figura 3.6	Exemplo de gráfico gerado pelo modo transiente para o RAS.	35
Figura 3.7	Exemplo de gráfico gerado pelo modo <i>colorplot</i> para o RAS.	36
Figura 3.8	Experimento de difração de raios-X utilizando-se um cristal de referência com intuito de estreitar a dispersão em comprimento de onda do feixe emitido pela fonte de raios-X.	37
Figura 3.9	Diagrama das principais informações de ligas usadas nos semicondutores III-V. Cada ponto de uma determinada liga situada nas linhas possui somente uma composição, ex: O ternário InGaAs casado (mesmo parâmetro de rede) com InP possui uma única composição possível: 47% de Gálio para 53% de Índio indicada no gráfico. Para determinar a composição de ligas quaternárias é necessário obter o <i>gap</i> de energia da liga e o parâmetro de rede da mesma, pois como pode ser observado na figura, as ligas quaternárias possuem uma gama de possibilidades de composição dentro das áreas I, II e III.	38
Figura 3.10	Exemplo de um experimento de difração de raios-X. Normalmente o pico maior está relacionado com a difração do substrato, enquanto que o segundo pico está relacionado com a camada depositada.	39
Figura 3.11	Explicação gráfica de um experimento de fotoluminescência convencional.	40
Figura 3.12	Representação esquemática do experimento de fotoluminescência utilizado. O laser, em verde, é modulado e passa por um jogo de espelhos e um jogo de lentes para que seja focado sobre a amostra. A emissão da amostra, em vermelho, também passa por um jogo de lentes para ser focada dentro do monocromador.	40
Figura 3.13	Exemplificação do efeito Hall. Corrente elétrica aplicada entre os pontos AC sob um campo magnético Norte (N) e Sul (S) com geração da tensão Hall entre pontos BD, medido por um voltímetro (V).	41
Figura 3.14	Formatos e posição dos contatos para medidas de efeito Hall. a) melhor formato para as medidas de efeito Hall por possuir o menor erro. Porém é muito complexo para ser fabricado com os materiais estudados nesse trabalho; b) formato aceitável e possível de ser feito para os materiais semicondutores desse trabalho; c) formatos não aceitáveis, pois quando ocorrer a força de Lorentz, há grande possibilidade dos portadores se concentrarem nos vértices.	42
Figura 3.15	(a) Um diodo <i>Schottky</i> de polarização reversa, e (b) os perfis de densidade de dopagem e portadores majoritários.	44
Figura 3.16	Célula eletroquímica e circuito de medida.	46
Figura 3.17	Circuito completo do divisor de potencial para o ECV.	46
Figura 3.18	Fotografia da alinhadora de máscaras localizada no LabSem / CETUC / PUC-Rio.	48

Figura 3.19 Máscara usada para todas as etapas do processamento desta dissertação.	49
Figura 3.20 Esquematização da etapa de corrosão do SiO_2	49
Figura 3.21 Representação esquemática da estrutura do dispositivo, com as camadas parcialmente corroídas, os contatos metalizados e a direção de propagação da corrente elétrica gerada pela radiação infravermelha dentro do mesmo.	50
Figura 3.22 Esquematização do processo de fotolitografia e corrosão das amostras. Primeiramente é realizado o <i>spin coating</i> do fotorresiste sobre a amostra, em seguida o padrão é impresso e a amostra é mergulhada nas diferentes soluções ácidas pelos tempos estimados para corroer as diferentes camadas indicadas.	52
Figura 3.23 Fotografia do perfilômetro espacial por sonda. E uma figura esquemática do funcionamento do equipamento que mapeia a topografia da amostra através de uma sonda fina.	52
Figura 3.24 Esquematização do experimento de fotocorrente para temperaturas de 77 K até 300 K. Em destaque temos a representação de um interferômetro de Michelson que é utilizado no equipamento.	54
Figura 4.1 Energia de <i>gap</i> em função do parâmetro de rede para os semicondutores de interesse nesse trabalho.	56
Figura 4.2 No eixo vertical à esquerda, diferença percentual entre os parâmetros de rede do InGaAs crescido e do InP (<i>mismatch</i>) em função do percentual de gálio na fase gasosa em relação ao total de material do grupo III (Ga/III). No eixo vertical à direita está representada a porcentagem de gálio na fase sólida (Gálio (%)) em função do Ga/III.	56
Figura 4.3 Intensidade de fotoluminescência a 293 K normalizada em função da energia dos fótons emitidos pela amostra.	57
Figura 4.4 Taxa de crescimento em função do total de fluxo de material do grupo III (total III).	58
Figura 4.5 Medida de efeito Hall sobre InGaAs intrínseco. Com destaque para os resultados de mobilidade, tipo e nível de dopagem, contatos formados e simetria dos pontos de medida.	59
Figura 4.6 Medida de efeito Hall sobre uma camada de InP intrínseco. Com destaque para os resultados de mobilidade, tipo e nível de dopagem, contatos formados e simetria dos pontos de medida.	60
Figura 4.7 Gráfico de cores de refletância e RAS de uma camada de InP não dopada sobre substrato de InP em dois crescimentos distintos (gráficos à esquerda representam um crescimento, e à direita outro crescimento).	62
Figura 4.8 Amostra sem exposição, não exposta ao ar antes da difusão <i>in-situ</i> . Linhas sólidas, tracejadas e pontilhadas referem-se a diferentes medidas na mesma amostra. As linhas azuis e púrpura referem-se à dopagem <i>p</i> e <i>n</i> , respectivamente.	64

- Figura 4.9 Amostra com exposição, removida do reator antes da difusão *in-situ*. Linhas sólidas e tracejadas referem-se a diferentes medidas na mesma amostra. As linhas azuis e púrpura referem-se à dopagem *p* e *n*, respectivamente. 65
- Figura 4.10 Software de crescimento *Aixact* com os parâmetros usados nesta etapa do projeto destacados. 66
- Figura 4.11 Diagrama das amostras no espaço de busca dos parâmetros de difusão. 68
- Figura 4.12 Medidas de refletância e RAS de uma amostra durante a difusão de Zn. Destaque para as partes pré difusão, difusão e pós difusão. 69
- Figura 4.13 Medida de RAS apresentada na figura 4.12 em função do tempo para duas energias de fótons incidentes. 69
- Figura 4.14 Medida de RAS em função da energia do fóton incidente (espectro) para dois momentos do processo: 1) pré-difusão, ie, camada de InP; 2) durante a difusão de Zn. 70
- Figura 4.15 Comparação entre medidas de *colorplot* para quatro amostras de difusão de Zn com tempos de exposição de DMZn distintos. 71
- Figura 4.16 Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 714. 73
- Figura 4.17 Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 715. 73
- Figura 4.18 Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 716. 74
- Figura 4.19 Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 783. 75
- Figura 4.20 Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 784. 76
- Figura 4.21 Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 785. 76
- Figura 4.22 Montagem feita no suporte do *sputtering* para a primeira deposição do SiO₂. 78
- Figura 4.23 Problema de aderência do SiO₂ observado após uma semana da deposição do mesmo. 79
- Figura 4.24 Amostra montada no suporte para fazer a segunda deposição. Cada um dos pedaços montados foi submetido a um tipo diferente de limpeza da superfície, destacados ao lado. Os reagentes utilizados foram: tricloroetileno (TCE), acetona, álcool isopropílico (IPA) e ácido fluorídrico (HF). 79
- Figura 4.25 Teste mecânico (em destaque) feito com um bisturi para averiguar a adesão do óxido. 80
- Figura 4.26 Resultados da corrosão do SiO₂ com BHF. a) resultado para o tempo de 50 segundos. b) resultado para o tempo de 60 segundos. Como podemos perceber, 60 s são suficientes para corroer todo o óxido, mas destrói o padrão transferido. 81

Figura 4.27 Amostra final montada no suporte de 2 polegadas para a difusão seletiva e não seletiva. Em destaque estão os pedaços onde ocorrerão as difusões.	81
Figura 4.28 Amostra com filme fino de SiO ₂ após processo de difusão seletiva. Problema com aderência do óxido ocorrido novamente.	82
Figura 4.29 Montagem inicial para fazer os contatos na amostra, posicionando e aderindo os fios de ouro no índio metálico.	83
Figura 4.30 Amostra preparada com epóxi para as medidas de caracterização. Em vermelhos estão as mesas dos detectores (polo positivo) e em preto está o polo negativo.	84
Figura 4.31 Única amostra promissora. O processamento de corrosão foi feito na área circulada e posteriormente os contatos negativos.	85
Figura 4.32 Medidas de corrente de escuro com variação da temperatura de 78 a 300 K.	85
Figura 4.33 Medidas de fotocorrente normalizadas, com variação da temperatura e sem bias. Resultados obtidos com o uso do FT-IR.	87
Figura 4.34 Comparativo de fotocorrente da amostra desenvolvida na dissertação com uma amostra pré-existente no laboratório. Ambas as medidas foram feitas em temperatura ambiente e usando o FT-IR.	88
Figura A.1 Peça de amostra colada em uma placa de alumina metalizada com ouro.	94
Figura A.2 Montagem da célula eletroquímica e acoplamento da amostra. (a) Célula eletroquímica, com anel de vedação que ficará em contato com amostra. (b) Célula eletroquímica com contato traseiro montado, sem amostra. (c) Célula eletroquímica com amostra acoplada. (d) Representação esquemática da célula eletroquímica com uma amostra acoplada.	95
A.2(a)	95
A.2(b)	95
A.2(c)	95
A.2(d)	95
Figura A.3 Montagem final da célula com a amostra acoplada ao equipamento de ECV.	96
Figura A.4 Imagem com os 4 passos necessários para plotar o perfil de difusão.	97

Lista de tabelas

Tabela 4.1	Comparativo da taxa de crescimento entre a técnica de difração de raio-X e a refletância.	58
Tabela 4.2	Valores das taxas de crescimento do InGaAs e do InP.	60
Tabela 4.3	Parâmetros do InP que foi crescido tanto para a calibração quanto para a difusão do dopante.	61
Tabela 4.4	Parâmetros de difusão das amostras A_SC (amostra sem contato) e A_CC (amostra com contato).	63
Tabela 4.5	Objetivos da difusão de Zn.	66
Tabela 4.6	Parâmetros de difusão do Zn no reator de MOVPE de todas as amostras feitas para a calibração da difusão.	67
Tabela 4.7	Parâmetros de difusão das amostras de calibração. As cores na coluna <i>Label</i> são referentes aos conjuntos independentes de crescimentos que as amostras pertencem.	72
Tabela 4.8	Tabela completa com as informações e os resultados de cada amostras para comparação. Em cinza a amostra que não foi possível corroer e em amarelo as amostra em que o equipamento não foi possui sensibilidade suficiente.	77

Life is a series of experiences, each one of which makes us bigger, even though sometimes it is hard to realize this. For the world was built to develop character, and we must learn that the setbacks and grieves which we endure help us in our marching onward.

Henry Ford

1 Introdução

O espectro eletromagnético pode ser dividido em diferentes regiões, por comprimento de onda, energia ou frequência. A figura 1.1 destaca algumas das principais regiões do espectro eletromagnético com destaque para o infravermelho.

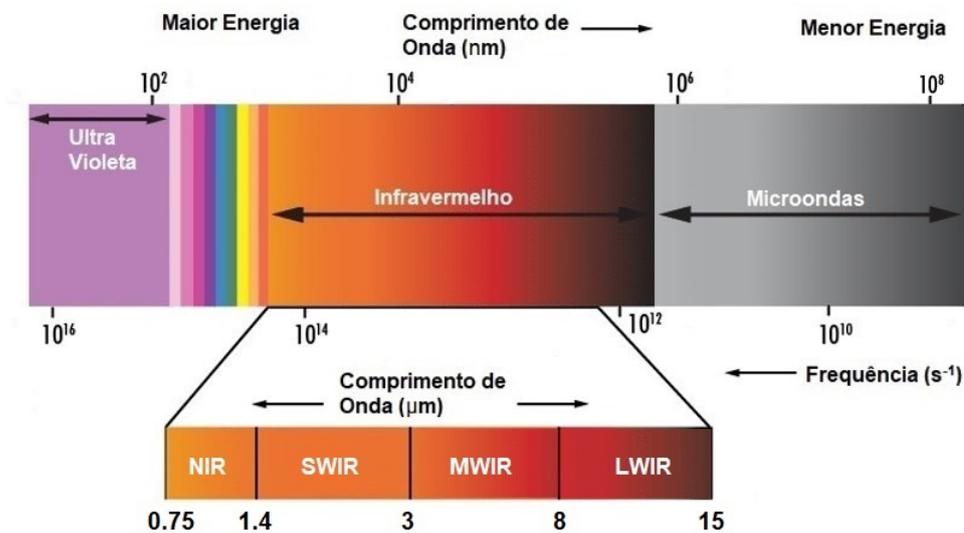


Figura 1.1: Espectro eletromagnético da luz com destaque para a região do infravermelho.

Adaptado de:(1)

A faixa do infravermelho é grande e dependendo da convenção adotada, podemos dividi-la em sub-regiões comumente denominadas de: infravermelho próximo (NIR – Near Infrared), infravermelho de onda curta (SWIR – *Short-Wave Infrared*), infravermelho de onda média (MWIR – *Medium-Wave Infrared*) e infravermelho de onda longa (LWIR – *Long-Wave Infrared*). Dentre estas subdivisões, a faixa do SWIR é de grande interesse para a aplicação em fotodetectores. A estrutura de fotodiodos de arseneto de gálio/índio (InGaAs) casados com substrato de fosfeto de índio (InP) ganhou grande importância na década de 1980, como um sensor óptico para a comunicação por fibra óptica, devido ao trabalho com comprimentos de onda de baixa atenuação e dispersão

dentro da fibra (2). Mas tarde nos anos 2000, o foco estava no uso de fotodetectores para sistemas de imageamento para uma ampla gama de aplicações (2, 3, 4). Assim como é feito com fotodetectores no visível, é possível usar o SWIR refletido para imageamento, pois quando os fótons dessa faixa são refletidos ou absorvidos por um objeto no ambiente terrestre, eles fornecem um forte contraste que resulta em uma alta resolução das imagens.

1.1

Fotodetectores: aplicações na sociedade

Os detectores na faixa do SWIR podem auxiliar nos mais variados campos, sendo aplicável desde a área militar, medicinal, agricultura e outras. Dentre as inúmeras possibilidades, serão citadas a seguir algumas dessas aplicações.

Na fabricação de seringas com agulha, detectores SWIR podem ser usados para determinar se dentro da embalagem e do compartimento onde a agulha é inserida, de fato, há uma agulha. Devido ao detector trabalhar na faixa de comprimento de onda SWIR, ele tem a característica de conseguir “ver” através do plástico (opaco na região do visível) e determinar se há uma agulha de metal na embalagem(5).

A detecção de umidade pode ser um problema em determinados processos industriais. As câmeras SWIR conseguem facilmente distinguir entre diferentes líquidos. Na figura 1.2 podemos observar a diferença entre uma imagem no visível (à direita) em comparação com uma no SWIR (à esquerda). É possível distinguir facilmente a água do óleo no SWIR. Podemos ver também na mesma figura 1.2 a facilidade com que é possível detectar o líquido através do plástico usando SWIR em contraste com a opacidade da embalagem sob a luz visível (6, 5).

Como mencionado no exemplo anterior, diferentes líquidos absorvem a luz em diferentes comprimentos de onda. Por isso enxergar no espectro do SWIR pode facilitar diferenciar líquidos parecidos e transparentes a olho nu. Na figura 1.3 podemos diferenciar um béquer que contém água de três béqueres com solventes distintos (tricloroetileno, acetona e isopropanol). A olho nu, todos os líquidos aparentam ter as mesmas características.

Para historiadores, o uso de câmeras SWIR serve para visualizar traços feitos por baixo das tintas em obras de arte. As câmeras também podem ser usadas para certificar a autenticidade de documentos, cédulas e obras valiosas. Grande parte das tintas são opacas para outros comprimentos de ondas, mas invisíveis para a faixa do SWIR (6).

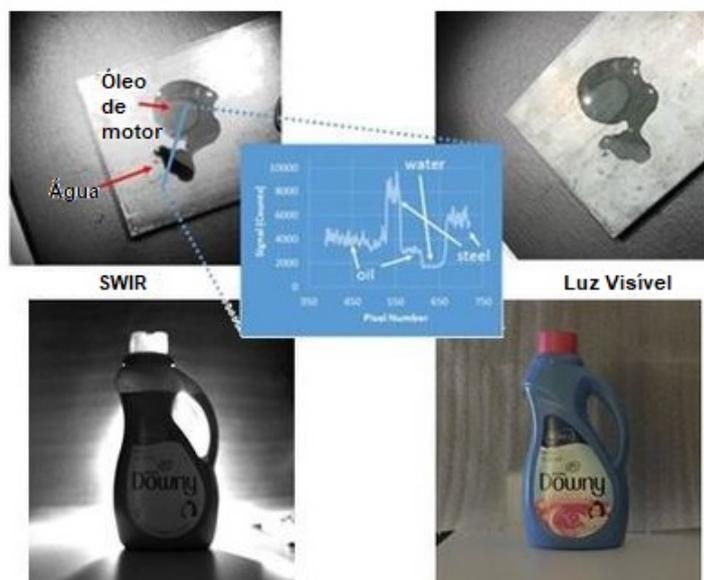


Figura 1.2: Comparativo entre a ação da luz visível e SWIR sobre líquidos e embalagens plásticas.

Fonte:(6)

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1721730/CA

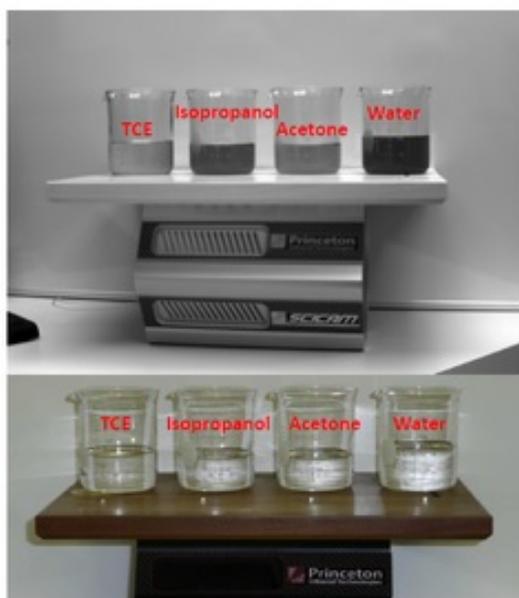


Figura 1.3: Aplicação do SWIR para diferenciação química.

Fonte:(6)

Em imageamento térmico o SWIR pode ser utilizado, quanto mais elevada a temperatura de um objeto, maior a intensidade da emissão na faixa do SWIR. Normalmente sensores MWIR e LWIR são usados para imageamento térmico por serem otimizados para detectar objetos com temperatura

ambiente. Entretanto em algumas aplicações, os objetos de interesse possuem algum anteparo (neblina, fumaça ou invólucro feito de vidro), que é transparente na faixa do SWIR. Na figura 1.4 podemos ver a aplicação de sensores SWIR, MWIR e visível para a detecção da radiação infravermelha emitida por um ferro de solda elétrico, um soprador térmico e uma *integrating sphere*. Na figura 1.5 podemos ver a aplicação de câmeras SWIR para detecção dos focos de incêndio através da fumaça gerada.



Figura 1.4: Aplicação do SWIR para imageamento térmico. Nas imagens podemos ver um ferro de solda fria e seu suporte, um soprador térmico e uma *integrating sphere*. Comparativo entre os sensores com faixas de infravermelho distintos e o sensor de luz visível.

Fonte:(6)

Estas aplicações representam algumas das possibilidades do uso de sensores na faixa do SWIR. A área agrícola também pode ser beneficiada com o monitoramento infravermelho, na busca por defeitos presentes em frutas que o olho humano não é capaz de revelar sozinho. Com isto, o uso de sensores infravermelhos torna possível aumentar tanto a produtividade quanto a qualidade dos produtos (1, 6).



Figura 1.5: Detecção do foco de incêndios em floresta. Ambas as imagens foram feitas pelo mesmo satélite, porém com sensores de captura de imagens distintos. A imagem da esquerda é uma foto na faixa do visível. Já a foto da direita foi feita com um sensor SWIR. Reparemos que na imagem à direita não há presença de névoa ou fumaça e os pontos de incêndios estão claramente destacados.

Fonte:(7)

1.2

Motivação e objetivos

A motivação principal desse estudo está na nacionalização e produção de dispositivos infravermelho em solo brasileiro. A tecnologia de detecção no infravermelho como apresentada é de suma importância para o País. Sendo os centros de pesquisa e desenvolvimento nacionais capacitados para competir com outros países e desenvolver tecnologia de ponta na área do infravermelho. Com isto em mente, seguimos o caminho de desenvolver dispositivos na faixa do infravermelho de onda curta (SWIR). Logo, a estrutura do dispositivo e o método de difusão do dopante apresentados nessa dissertação, não haviam sido produzidos antes no País.

O SWIR pode ser tipicamente definido de $1,4 - 3 \mu\text{m}$ ou de $0,7 - 3 \mu\text{m}$ (incorporando o NIR) dependendo da convenção adotada. Pelas definições apresentadas sobre o comprimento de onda do SWIR, é necessário buscar materiais que sejam capazes de trabalhar nesta faixa específica. Os detectores de arseneto de índio e gálio (InGaAs) têm sido um dos principais sensores utilizados para capturar imagens na faixa do SWIR. Existem outras combinações de elementos que podem ser utilizadas para construir sensores no SWIR, como por exemplo o MCT (telureto de mercúrio e cádmio – HgCdTe). Contudo, as

grandes vantagens no uso de detectores de InGaAs em relação aos de MCT para o SWIR são: a baixa corrente de escuro (*dark current* ou *leakage current*), a não necessidade no uso de resfriamento criogênico e, principalmente, o fato de ser possível produzir o diodo de InGaAs em áreas grandes com alta uniformidade. Como mencionado anteriormente, a baixa corrente de escuro é um parâmetro importante em fotodiodos e tem sido, desde os primeiros desenvolvimentos de fotodetectores de InGaAs, um grande desafio (3, 2, 4). Essa corrente é prejudicial para o fotodetector pois não é derivada da foto-geração de portadores mas de outras características físicas (defeitos cristalinos e outros) e do processamento do dispositivo. Duas estruturas típicas para a produção de fotodetectores são: estrutura em mesa e estrutura planar. A geometria planar ou estrutura planar é definida quando não há a necessidade de corrosão da amostra para produzir mesas óticas. Já para a estrutura em mesa é necessária a corrosão das camadas para a separação dos sensores. Na figura 1.6 podemos entender melhor estas definições.

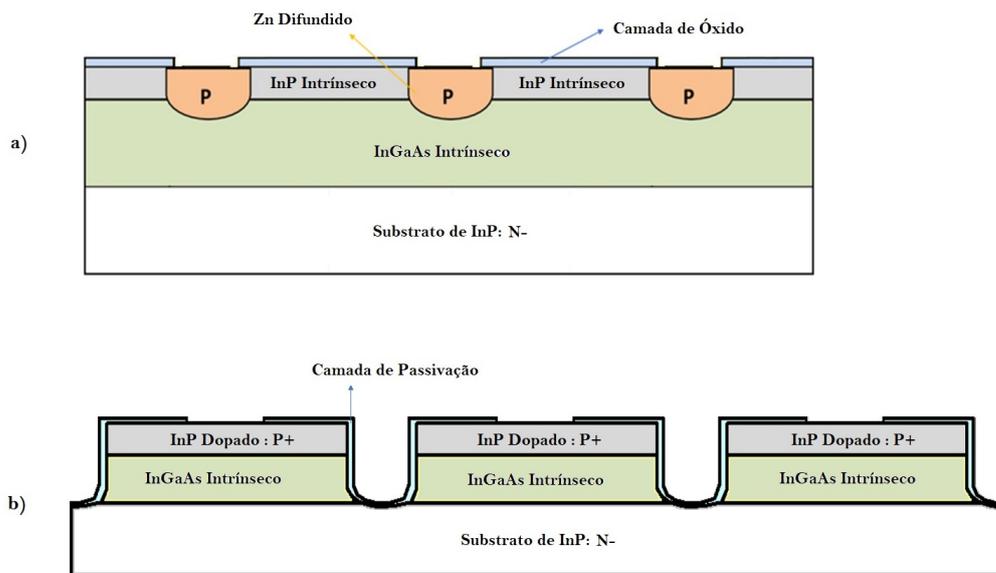


Figura 1.6: Diferença entre estrutura planar e estrutura em mesa. a) Representa a estrutura planar, onde não é necessário fazer mesas, pois a camada de InP é intrínseca e não causa um curto entre os detectores. b) Representa a estrutura em mesa, onde é possível observar a necessidade da corrosão de mesas, sendo a camada de contato superior InP dopado. Caso não sejam feitas as mesas, poderíamos dizer que os detectores estariam em curto entre si.

Foi demonstrado na literatura que fazer o dispositivo em uma geometria planar e usar uma camada superior de um semicondutor de *bandgap* mais alto reduz drasticamente a corrente de fuga da superfície (8, 9, 10). Esta redução na corrente de fuga ocorre porque a junção das camadas em geometria

planar não fica exposta, ao contrário da estrutura de mesa após a corrosão. Também foi demonstrado que essa estrutura planar apresenta uma estabilidade muito maior da corrente de escuro, levando a um melhor desempenho do dispositivo. O desenvolvimento atual de detectores na faixa do SWIR consegue atingir níveis de corrente de escuro de poucos fA por pixel a -0,1 V em temperatura ambiente (300 K) (2, 11), utilizando fotodiodos de InGaAs com parâmetro de rede casado com o substrato de InP e tecnologia planar. Isto se deve principalmente a alta qualidade cristalina do material com baixa densidade de defeitos na região de depleção (11, 2, 12, 13, 10). Embora tenham ocorrido melhorias na passivação das estruturas em mesa, a corrente de escuro não atingiu os mesmos níveis que os de uma estrutura planar (10, 14). Ao contrário das estruturas em mesa, a geometria planar requer a difusão de um dopante *p*. (13) A técnica de ampola selada de quartzo é o método mais antigo usado para difundir Zn (dopante) em InP ou InGaAs, mas sofre de baixa reprodutibilidade na concentração de dopagem e profundidade da junção, além de gerar uma morfologia superficial ruim. Por outro lado, o uso de um reator de epitaxia de metalorgânicos em fase vapor (*Metal-Organic Vapor Phase-Epitaxy* – MOVPE) para controlar essa difusão demonstrou gerar perfis de dopagem altamente uniformes e reprodutíveis (13, 15, 10). Como o crescimento de InP é realizado em tais equipamentos, a difusão de Zn pode ser realizada logo após a deposição da camada. Um ponto importante a ser considerado é que, para estrutura planar ou uma matriz bidimensional de fotodetectores (FPA, do inglês “*focal plane array*”), essa difusão de Zn deve ser realizada seletivamente, o que significa que a camada epitaxial de InP deve ser removida do reator para passar por um processo fotolitográfico antes da difusão. Portanto, é de suma importância determinar as condições de difusão de Zn nas camadas de InP expostas ao ar após o crescimento. Com as máquinas MOVPE vigentes, é possível o monitoramento *in-situ* do crescimento da amostra usando medidas de espectroscopia de refletância e espectroscopia de refletância anisotrópica (RAS). Esta ferramenta é importante para investigar a reconstrução da superfície durante a difusão em tempo real. Portanto, tanto o estudo das condições de crescimento das camadas epitaxiais quanto da difusão do dopante *p* são importantes para a obtenção de dispositivos com alto desempenho.

1.3

Objetivo da dissertação

O objetivo desta dissertação consiste na produção nacional em todos os níveis de um fotodetector de infravermelho do tipo diodo de InGaAs com

difusão seletiva e estrutura planar, visando atingir uma baixa corrente de escuro. No primeiro nível, como mencionado anteriormente, foi utilizado um reator MOVPE com precursores de elementos das famílias III e V da tabela periódica, para produzir as camadas epitaxiais formadoras do fotodiodo de InGaAs e subsequente processo de difusão do dopante do tipo p (zinco). No nível seguinte foi feito um processo de fotolitografia usando um fotorresiste com propósito de criar um padrão na superfície da amostra. A difusão seletiva é definida quando o material a ser difundido penetra na amostra obedecendo os padrões criados na superfície da amostra pela litografia. Contudo, a maior parte dos resistes comerciais possuem em sua composição resinas e solventes que oferecem um risco de contaminação para o reator de MOVPE. Por esta razão foi escolhido o uso de uma camada de dióxido de silício (SiO_2) como material formador da máscara para difusão seletiva. Para ter um estudo sistemático e reprodutível, a fase de produção foi feita em etapas, analisando cada camada formadora do diodo. Cada camada foi crescida individualmente para ser ajustada e calibrada em função dos parâmetros de crescimento. Uma vez calibrada cada camada, o fotodiodo foi produzido. Usamos dois experimentos para caracterização do dispositivo final: curva de corrente elétrica gerada em função da tensão elétrica aplicada (curva I-V), e espectro de fotocorrente. Ambas as caracterizações foram feitas em função da temperatura do fotodiodo. Com estas caracterizações podemos atestar se a estrutura planejada foi obtida corretamente. Nessa dissertação iremos inicialmente descrever alguns conceitos necessários para entendermos o funcionamento do dispositivo (capítulo 2). Em seguida, com estes conceitos postos, detalharemos os procedimentos experimentais realizados para a produção das camadas do dispositivo, para o processo de difusão do dopante e as técnicas de caracterização do dispositivo (capítulo 3). Na seção seguinte, serão apresentados os detalhes da produção do dispositivo e seus respectivos resultados (capítulo 4). E, por fim, concluiremos comparando os resultados obtidos e, se necessário, melhorias que possam ser feitas para a produção de outros detectores (capítulo 5).

Para ter um estudo sistemático e reprodutível, a fase de produção foi feita em etapas, analisando cada camada formadora do diodo. Cada camada foi crescida individualmente para ser ajustada e calibrada em função dos parâmetros de crescimento. Uma vez calibrada cada camada, o fotodiodo foi produzido. Usamos dois experimentos para caracterização do dispositivo final: curva de corrente elétrica gerada

2

Aspectos teóricos

Neste capítulo serão apresentados os conceitos iniciais para entendimento do funcionamento do dispositivo abordado nessa dissertação. Nas seções seguintes iremos explicar como é gerado o sinal dentro do dispositivo e a principal figura de mérito dos fotodetectores.

2.1

Fotodetectores

A base dos fotodetectores é a geração de pares elétron-buraco na junção pn . Esses pares são gerados através da absorção dos fótons incidentes, o que promove a passagem do elétron para a banda de condução produzindo eletricidade, seja na forma de corrente ou tensão elétrica (16, 17, 18). Existem diversos tipos de fotodetectores, mas para essa dissertação iremos falar dos fotodiodos.

2.1.1

Junção $P-N$

Os fotodiodos operam basicamente como consequência da geração de pares elétron-buraco produzidos a partir da absorção de fótons incidentes nas imediações da região de depleção na junção $p-n$. (16) Devido ao campo elétrico na junção $p-n$, o elétron e o buraco do par criado são acelerados em sentidos opostos. Como o sentido do campo elétrico é do lado n para o lado p , as cargas positivas (buracos) se movem no mesmo sentido. Já os elétrons se movem em sentido oposto, conforme apresentado na figura 2.1.

Logo, a interação fóton-elétron apresentada é responsável pela geração de uma corrente no sentido do campo elétrico e que é reversa ao sentido da corrente na junção $p-n$, quando a junção estiver polarizada diretamente. Como a criação dos pares ocorrem na região de depleção ou próximo dela é necessário que a espessura da camada p seja a menor possível para não absorver os fótons incidentes a uma distância da região de depleção maior que o comprimento de difusão dos portadores minoritários. Por outro lado, é necessário que a camada n seja espessa o suficiente para absorver toda a radiação incidente no

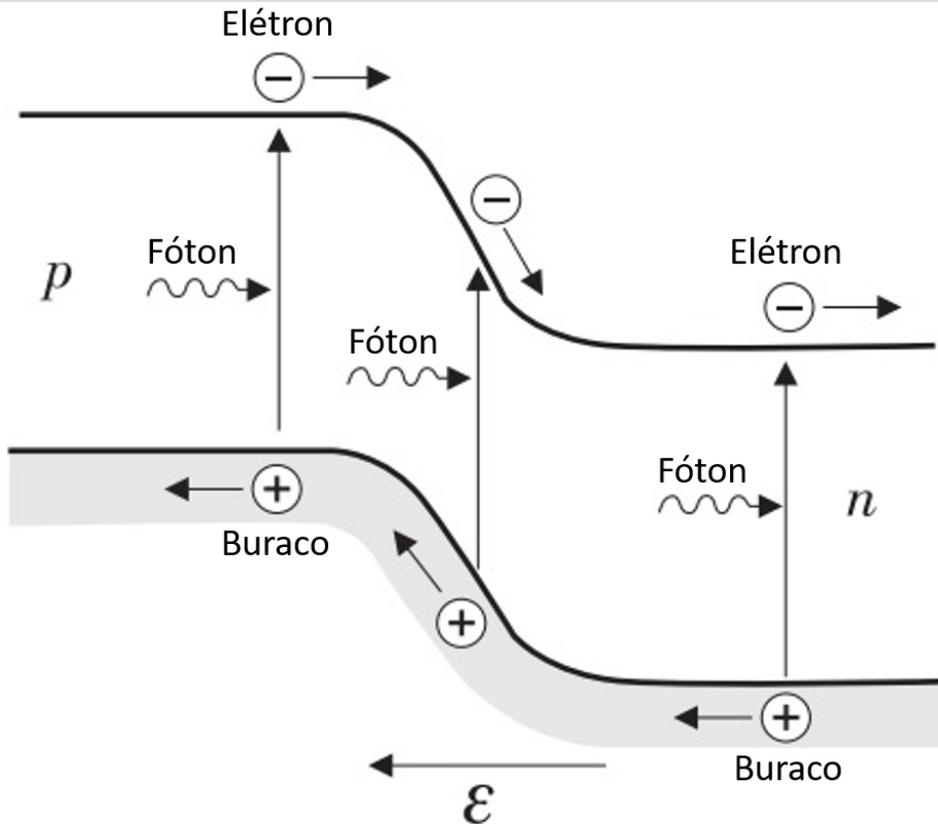


Figura 2.1: Processo de criação do par elétron-buraco, sentido de deslocamento dos portadores e direção do campo elétrico.

Fonte:(16)

fotodiodo (16). Tão importante quanto a geração do par elétron-buraco é o modo de operação do fotodiodo.

2.1.2 Modos de operação

Como destacado nas curvas de potência luminosa P_1 da figura 2.2, os fotodiodos podem trabalhar em dois modos de operação distintos: **fotovoltaico** ou **fotocondutivo**. Na prática, os fotodiodos não operam estritamente nos modos citados e sim próximo deles (16).

Para o modo fotovoltaico, o dispositivo opera sem a aplicação de uma tensão externa e ao iluminar a junção ocorre o surgimento de uma tensão fotogerada entre o cátodo (p) e ânodo (n).

No modo fotocondutivo, que é o modo de operação do dispositivo desse trabalho, o fotodiodo opera tipicamente sob uma tensão externa no sentido reverso. Com isto, quando a junção é iluminada gera-se um fluxo de corrente no sentido reverso, de modo que a corrente total no fotodiodo é aproximadamente

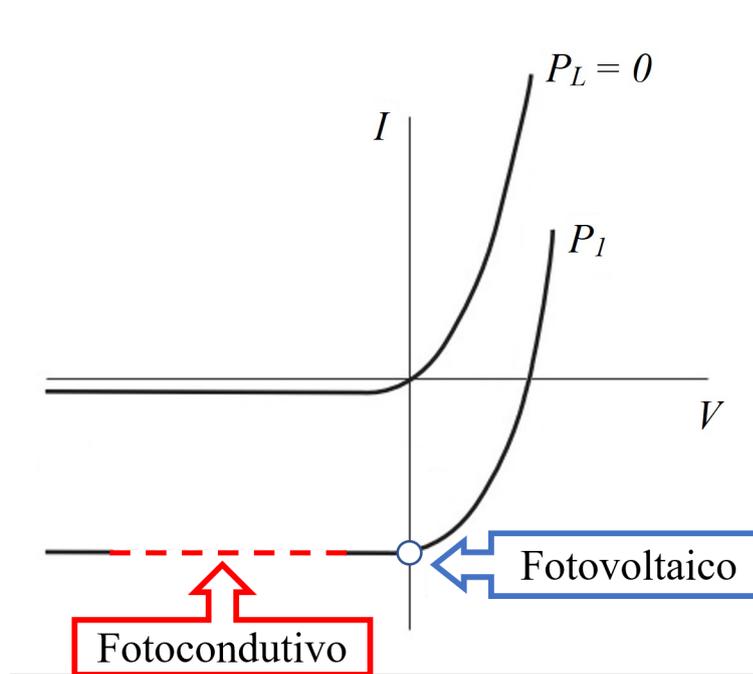


Figura 2.2: Curvas características de corrente por tensão de uma junção $p-n$ no escuro (P_L) e sob uma potência luminosa (P_1). Destaque para área hachurada de ótima operação do fotodiodo.

Adaptado de:(16)

igual a diferença entre a corrente de saturação reversa e a corrente fotogerada.

Uma estrutura de fotodiodos comumente utilizada e referida nesse trabalho é o fotodiodo pin . Basicamente a estrutura é formada pela junção de três camadas: uma camada dopada p^+ , uma camada teoricamente intrínseca (na verdade essa camada possui uma baixa dopagem de doadores) e por último uma camada dopada n^+ . (16) Como a resistividade da camada com baixa dopagem é muito alta, a região de depleção se estende até o lado n^+ fazendo com que a espessura útil do fotodiodo seja muito maior se comparada com a junção $p-n$ apresentada na figura 2.1. Logo, para este dispositivo a região ótima de operação será no terceiro quadrante da figura 2.2, que corresponde ao intervalo hachurado em destaque.

2.1.3

Corrente de escuro

Independentemente do modo de operação do fotodiodo a corrente total é a soma de duas componentes: a **corrente de escuro** e a **corrente fotogerada** produzida pela geração dos pares. Sendo a corrente de escuro a principal figura de mérito dos fotodiodos, dada por:

$$I_e = I_s(e^{eV/K_B T} - 1) \quad (2-1)$$

Como podemos observar na equação 2-1, V é a tensão na junção, sendo a corrente de escuro (I_e) dependente da temperatura de operação do dispositivo, da corrente de saturação reversa (I_s) e diretamente relacionada aos defeitos intrínsecos do material ou defeitos gerados no processamento do dispositivo.

A corrente (I_L) produzida pela luz depende da potência incidente na área efetiva da junção (P_L), da eficiência quântica da conversão η e pode ser dada por:

$$I_L = \frac{\eta e P_L \lambda}{hc} \quad (2-2)$$

Onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Logo para a corrente total no fotodiodo nós temos:

$$I = I_s(e^{eV/K_B T} - 1) - I_L \quad (2-3)$$

Idealmente, caso a taxa de geração térmica de pares for muito menor do que a de absorção dos fótons, a corrente de saturação será desprezível se comparada com a corrente fotogerada. Neste caso a corrente fotogerada será proporcional a potência incidente na junção (16).

3 Produção e técnicas de caracterização

Neste capítulo serão apresentadas todas as técnicas e processos que fizeram parte do desenvolvimento do dispositivo final.

3.1 Crescimento epitaxial

A primeira etapa de produção consiste na deposição dos materiais responsáveis pela absorção da radiação infravermelha. Como previamente discutido, nossa amostra será um SWIR de InGaAs. A estrutura em que nos baseamos foi apresentada em (2, 11), sendo formada por uma camada *bulk* de InGaAs como região ativa capaz de trabalhar na faixa do infravermelho curto. O dispositivo produzido nesse trabalho é denominado *pin* (dadas as junções P-I-N), sua estrutura e dopagem das camadas estão apresentadas na figura 3.1. Nesta seção será descrito o processo de crescimento das camadas semicondutoras por MOVPE e os experimentos para caracterização da deposição.

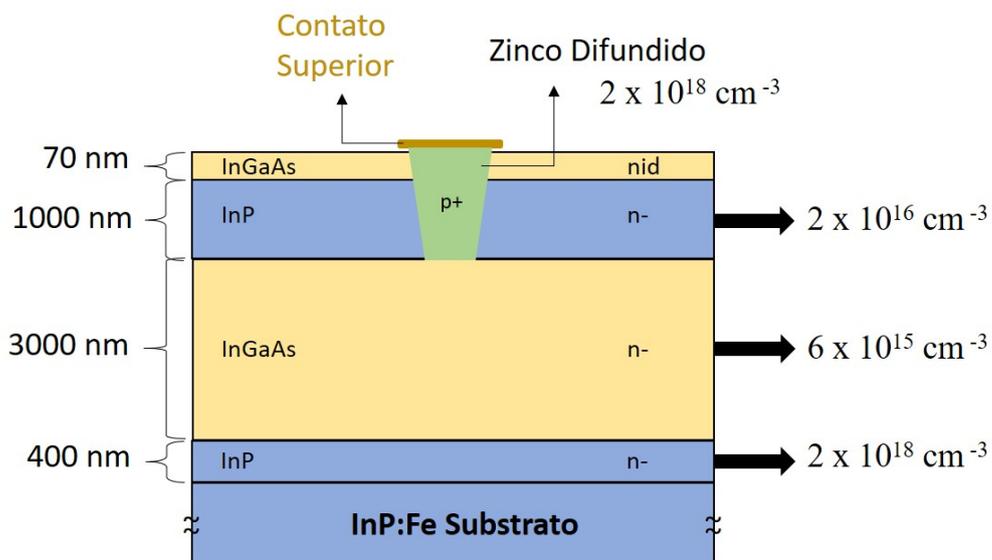


Figura 3.1: Estrutura usada no dispositivo final com o zinco difundido formando o contato superior.

3.1.1

Deposição por MOVPE

A epitaxia de metalorgânicos em fase vapor (MOVPE) é uma importante técnica no crescimento de camadas ou estruturas cristalinas de alta qualidade e baixa dimensionalidade para aplicação na área de semicondutores (19). As ligas crescidas por esta técnica podem ser compostas pela junção dos elementos das famílias A da tabela periódica, nos grupos III e V, II e VI ou a combinação dos grupos IV, V e VI (20).

Tipicamente os reatores de MOVPE possuem um tubo de quartzo (*liner*) ou câmara de reação, onde acontecem as reações químicas e passa o fluxo dos gases. No interior do *line* é onde se encontra a base (*susceptor*) que servirá de apoio para o disco chanfrado no qual é colocado o substrato (superfície na qual ocorre a deposição epitaxial). O *susceptor* é feito de grafite e possui uma inércia térmica alta, para um bom controle de temperatura. A forma de aquecimento do *susceptor* é feita por um conjunto de lâmpadas especiais. O *susceptor* é então responsável pela transferência do calor gerado, pelas lâmpadas, para o substrato e por isso ele é considerado um catalisador na decomposição dos gases (21).

As grandes vantagens do reator da técnica de MOVPE são: a capacidade de produzir camadas uniformes, “intrínsecas” (baixa dopagem residual) e com interfaces abruptas. Esta técnica também tem a capacidade de produzir dispositivos com heteroestruturas, poços quânticos, nanofios, pontos quânticos e difusão de impurezas. A principal desvantagem no uso desta técnica é a utilização de gases altamente tóxicos como arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3).

Os crescimentos feitos para o desenvolvimento desta dissertação foram realizados utilizando fontes das famílias III e V (figura 3.2) em um equipamento de MOVPE de marca AIX-200 da empresa Aixtron SE. Este equipamento é do tipo de fluxo horizontal com porte para um substrato de 2 polegadas de diâmetro com sistema de rotação durante o crescimento. Este equipamento também possui um sistema de medidas *in-situ* (*EpiRAS*), capaz de medir a refletância e a anisotropia da superfície durante o crescimento.

3A	4A	5A	6A	
5 B Boro 10,811	6 C Carbono 12,0107	7 N Nitrogênio 14,0067	8 O Oxigênio 15,9994	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #d3d3d3; margin-bottom: 5px;"></div> Metais representativos <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #c8e6c9; margin-bottom: 5px;"></div> Semi-metais <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #e8f5e9; margin-bottom: 5px;"></div> Não-metais </div>
13 Al Alumínio 26,9815386	14 Si Silício 28,0855	15 P Fósforo 30,973762	16 S Enxofre 32,065	
31 Ga Gálio 69,723	32 Ge Germânio 72,63	33 As Arsênio 74,9216	34 Se Selênio 78,96	
49 In Índio 114,818	50 Sn Estanho 118,71	51 Sb Antimônio 121,76	52 Te Telúrio 127,6	

Figura 3.2: Em destaque os elementos utilizados para crescimento epitaxial no MOVPE do Laboratório de Semicondutores na Universidade PUC-Rio.

3.1.2

Caracterizações *in-situ*

Durante décadas o monitoramento *in-situ* foi uma grande vantagem dos reatores de MBE (*Molecular-Beam Epitaxy*) em relação aos reatores de MOVPE. Comumente conhecida, a técnica RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) de caracterização *in-situ* para reatores de MBE utiliza um feixe de elétrons para monitorar a superfície da amostra durante o processo de epitaxia (22). Devido ao livre caminho médio do elétron fora de pressões de UHV (*Ultra High Vacuum*), a técnica RHEED não pode ser aplicada em reatores do tipo MOVPE. Por isto, os ciclos de “tentativa e erro” foram usados nos reatores de MOVPE causando um alto gasto de dinheiro e tempo, tanto para universidades quanto para a indústria. Portanto para melhorar as condições dos reatores de MOVPE, técnicas óticas de monitoramento foram desenvolvidas. Nessa dissertação foi utilizada a técnica ótica de refletância para o monitoramento *in-situ* da amostra. A partir desta técnica, é possível obter duas importantes medidas de monitoramento superficiais, a refletância normalizada e a espectroscopia por refletância anisotrópica (RAS).

3.1.2.1

Refletância normalizada

A medida de refletância normalizada (intensidade de luz refletida pela amostra) é uma importante técnica de caracterização *in-situ*, capaz de fornecer informações como taxa de crescimento e composição de materiais ternários(23). A refletância normalizada pode ser definida como a razão entre intensidade de

luz refletida (I_r) pela incidente (I_i) sobre a amostra, na figura 3.3 podemos ver o diagrama ilustrativo da medida.

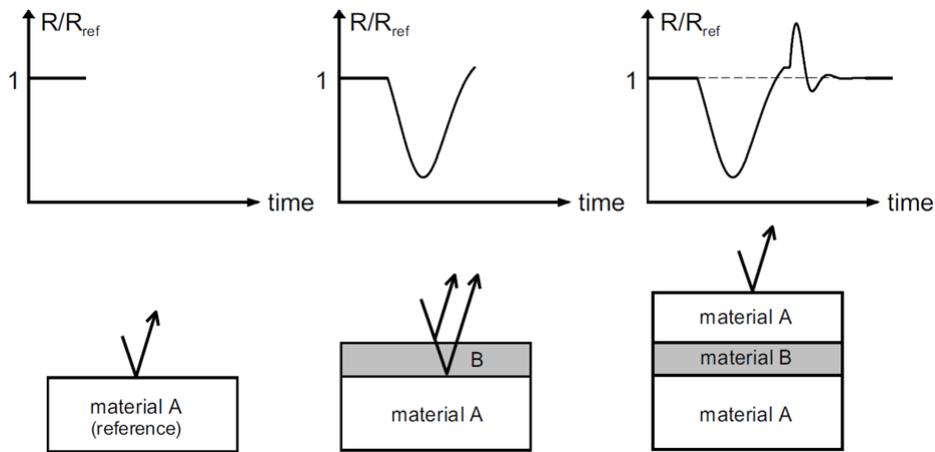


Figura 3.3: Diagrama ilustrativo da medida de refletância normalizada. A refletância de uma camada de material B (em crescimento) é normalizada em relação à uma camada cuja refletância bem conhecida (material, binário, A)

Fonte:(23)

No entanto em um ambiente *in-situ*, a absorção pela fase gasosa e a transmitância da janela ótica influenciam na intensidade da luz que de fato incide sobre amostra, bem como a intensidade da luz refletida que é registrada no detector, prejudicando a medida simultânea de I_r e I_i (23). Nesse contexto, a refletância de uma dada camada R_{cam} é normalizada pela refletância de uma camada de referência R_{ref} bem conhecida (em nosso caso a camada de GaAs *buffer*) e pode ser dada por:

$$R_{norm} = \frac{R_{cam}}{R_{ref}} \quad (3-1)$$

3.1.2.2

Espectroscopia por refletância anisotrópica

O RAS é um método ótico, não destrutivo, que é sensível a reconstruções nas superfícies, consistindo no principal método de monitoramento *in-situ* em crescimentos por MOVPE. A técnica mede a diferença de refletância ótica da luz na superfície da amostra. A incidência do feixe de medida é quase normal com ângulo inferior a 5° entre as duas direções perpendiculares na superfície da amostra(23). Na figura 3.4 podemos ver o esquema da medida de RAS. A resposta anisotrópica tem origem, principalmente, na configuração de dímeros característicos da superfície reconstruída(23).

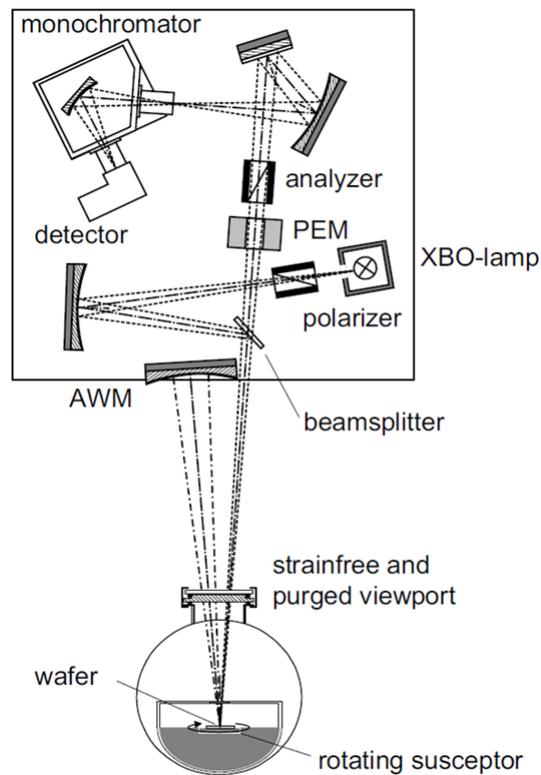


Figura 3.4: Esquema detalhado da medida de RAS sobre uma amostra girante.

Fonte:(23)

3.1.2.3 Modos de medida

Para ambas as medidas apresentadas (refletância normalizada e RAS), é possível obter os resultados em três diferentes modos: espectroscópico, transiente e *colorplot*. No modo espectroscópico, é traçado um espectro de alta resolução com uma faixa de energia entre 1.5 até 5.5 eV, conforme a figura 3.5 apresentada.

Para o modo transiente, as variações ocorrem somente no eixo temporal, mantendo a energia analisada fixa. A resolução temporal para este modo é pouco mais de 1 segundo. Um exemplo deste modo pode ser visto na figura 3.6.

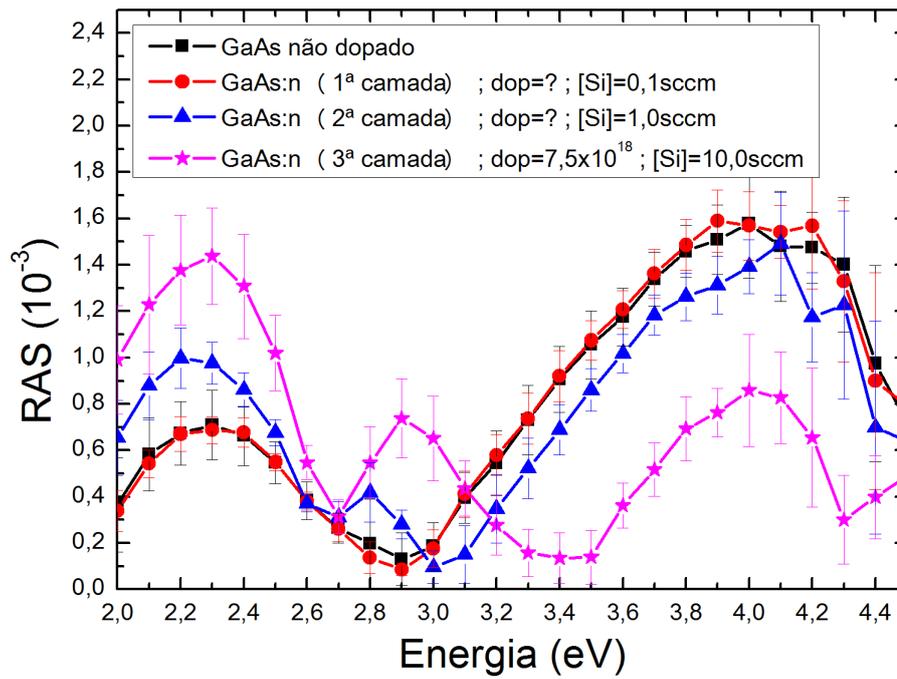


Figura 3.5: Exemplo de gráfico gerado pelo modo espectroscópico para o RAS.
 Fonte:(23)

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1721730/CA

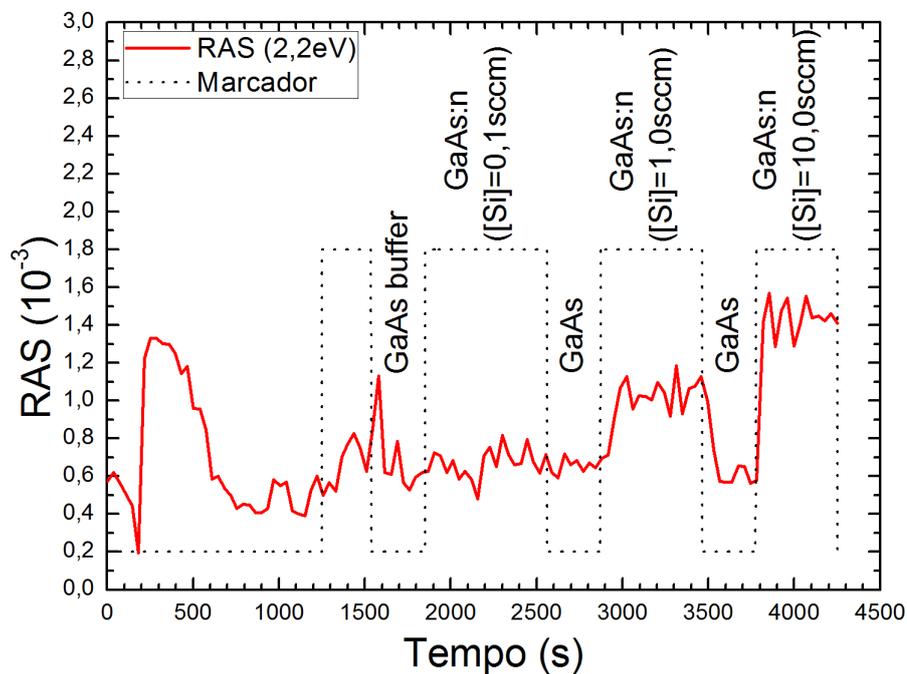


Figura 3.6: Exemplo de gráfico gerado pelo modo transiente para o RAS.
 Fonte:(23)

Por último e não menos importante temos o modo *colorplot*. Este modo é uma combinação dos outros modos citados anteriormente, com uma faixa de

energia varrida para diferentes tempos. Qualquer mudança que ocorre durante o crescimento é registrada e plotada no gráfico em formato de cores. Nesse gráfico temos o eixo das ordenadas com o tempo decorrido, o eixo das abscissas com a energia do fóton incidente, e as cores que representam a intensidade da refletância ou do sinal de RAS. Sendo assim consideramos o modo *colorplot* como uma “impressão digital” de cada processo de crescimento ou difusão no reator. A figura 3.7 mostra um exemplo do modo *colorplot* e resultados neste modo podem ser vistos no capítulo 4.

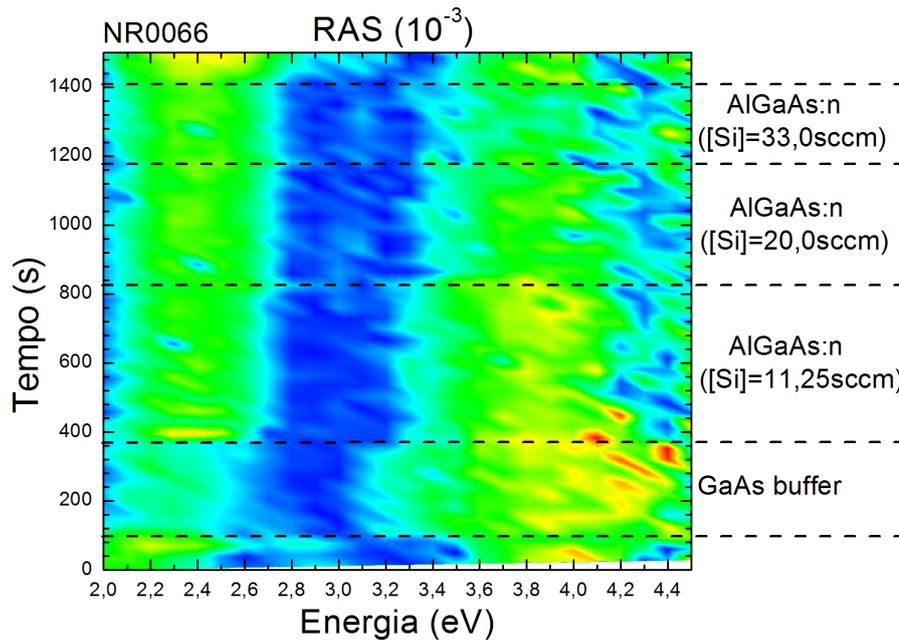


Figura 3.7: Exemplo de gráfico gerado pelo modo *colorplot* para o RAS.

Fonte:(23)

3.1.3

Caracterização por difração de raios-X

A medida de difração de raio-X é uma ferramenta muito importante para o processo de calibração e investigação das camadas epitaxiais produzidas. Sendo uma técnica não destrutiva, podemos obter informações referentes a qualidade cristalina, parâmetro de rede e espessura do filme fino crescido. Para que a medida de difração de raio-X possa ser feita, é necessário entender a distância que o raio-X percorre entre as camadas atômicas. Formulada por William Lawrence Bragg em 1912, a Lei de Bragg nos dá o máximo de intensidade da difração e pode ser dada pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta; n\epsilon Z \quad (3-2)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do raio-X, d a distância entre os planos de difração e θ o ângulo de incidência do feixe de raio-X nos planos onde ocorrerá a difração. Para melhorar a resolução do feixe difratado e garantir mais precisão do parâmetro de rede da amostra, um sistema de duplo cristal de GaAs é usado (24). Na figura 3.8 temos uma esquematização do experimento.

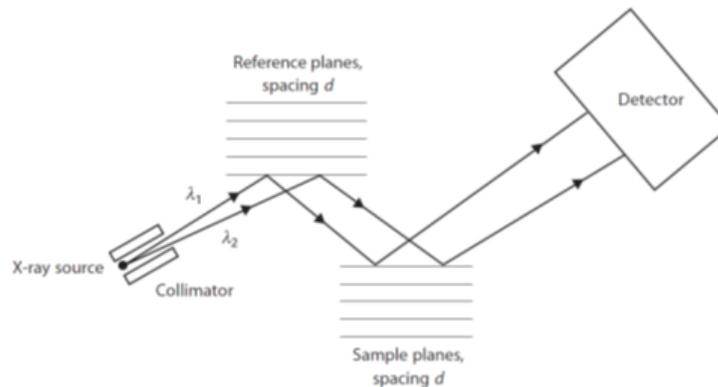


Figura 3.8: Experimento de difração de raios-X utilizando-se um cristal de referência com intuito de estreitar a dispersão em comprimento de onda do feixe emitido pela fonte de raios-X.

Fonte:(25)

No caso de ligas ternárias ($In_{1-x}Ga_xAs$) casadas com o substrato, podemos inclusive inferir a composição, ou seja, a porcentagem de In e Ga na liga. Considerando o gráfico da figura 3.9, podemos observar que há somente uma composição de liga com o mesmo parâmetro de rede do InP.

O experimento de difração de raio-X (figura 3.10) no modo *rocking curve* (RC) é capaz de fornecer informação quanto ao parâmetro de rede da camada crescida e sua espessura. O RC é uma medida comumente usada para análise de materiais monocristalinos quase perfeitos e consiste em fixar o detector no ângulo de Bragg referente à difração do substrato e sondar ângulos próximos (variação de menos de 1°) inclinando a amostra (26). É possível, dessa forma, enxergar a difração de um filme fino não perfeitamente casado com o substrato mesmo que a diferença seja da ordem de poucos segundos de arco (arcseg).

A diferença em ângulo da difração do substrato e do filme fino está relacionada à diferença em parâmetro de rede. Por sua vez, o parâmetro de rede em um composto ternário como o InGaAs é diretamente proporcional à composição (porcentagem de índio e gálio). A medida de RC também apresenta franjas em torno do pico de difração do filme fino que estão relacionados à espessura total do filme.

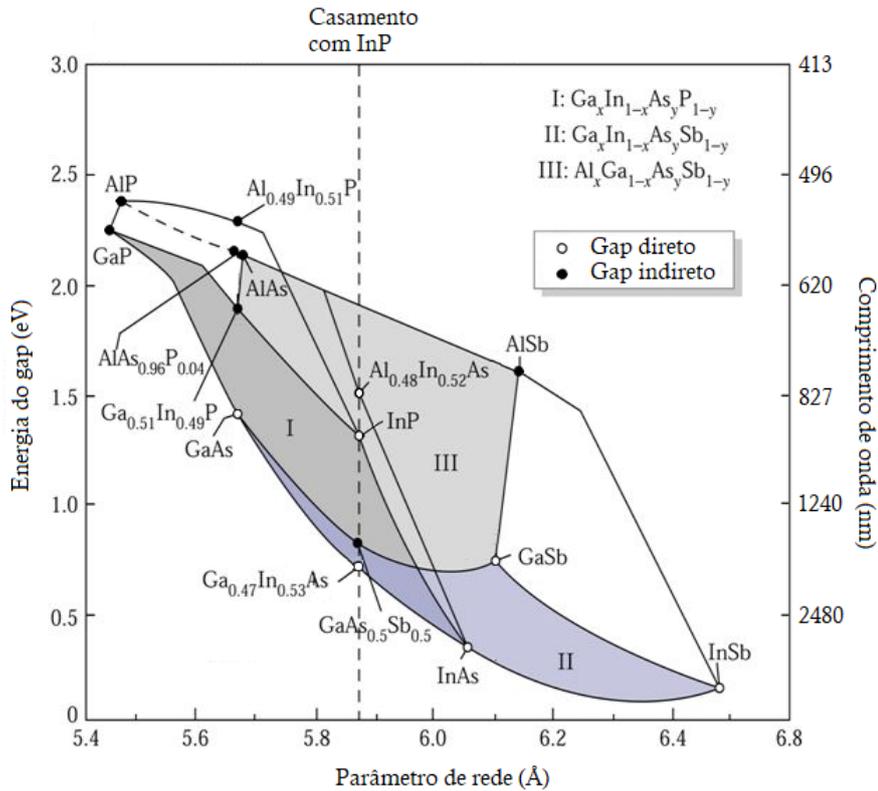


Figura 3.9: Diagrama das principais informações de ligas usadas nos semicondutores III-V. Cada ponto de uma determinada liga situada nas linhas possui somente uma composição, ex: O ternário InGaAs casado (mesmo parâmetro de rede) com InP possui uma única composição possível: 47% de Gálio para 53% de Índio indicada no gráfico. Para determinar a composição de ligas quaternárias é necessário obter o *gap* de energia da liga e o parâmetro de rede da mesma, pois como pode ser observado na figura, as ligas quaternárias possuem uma gama de possibilidades de composição dentro das áreas I, II e III.

Para esse trabalho, essa medida foi feita usando um difratômetro modelo QC2a Diffractometer da empresa Bede Scientific Instruments Ltd. Segundo o programa de análise associado a este equipamento, uma variação de 1 arcseg de diferença entre os ângulos corresponde a variações de 4 ppm de descasamento ou menos de 0,1% de variação na composição do semicondutor. Em relação às espessuras, 1 arcseg de incerteza corresponde a variações entre 2 e 8 nm.

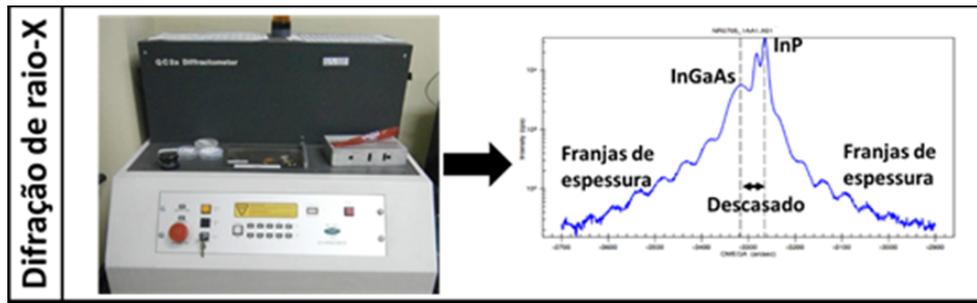


Figura 3.10: Exemplo de um experimento de difração de raios-X. Normalmente o pico maior está relacionado com a difração do substrato, enquanto que o segundo pico está relacionado com a camada depositada.

3.1.4

Caracterização por fotoluminescência

A fotoluminescência é um experimento ótico que fornece informação quanto à diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Em semicondutores *bulk*, esta diferença é exatamente a energia de *gap* do semicondutor, conforme figura 3.11. Da mesma forma que o experimento de difração de raio-X, a informação quanto à energia do *gap* também é suficiente para extrair a composição de materiais ternários como InGaAs. Segundo a referência (17) é possível estimar a composição do semicondutor InGaAs em 300 K baseado na sua energia de *gap* através de uma equação empírica polinomial do tipo:

$$Eg[In_{(1-x)}Ga_xAs] \approx 0,324 + 0,7x + 0,4x^2 \quad (3-3)$$

Para materiais quaternários presentes na figura 3.9, a medida de fotoluminescência é complementar aos resultados obtidos no experimento de difração de raio-X.

De acordo com a montagem apresentada na figura 3.12, esse experimento foi feito usando um laser de excitação de argônio, um monocromador com resolução espectral sub-nanométrica e um detector de germânio. Dada a natureza da montagem, a maior fonte de incerteza da medida não é sistemática e vem do processo de definir o valor zero de referência do monocromador.

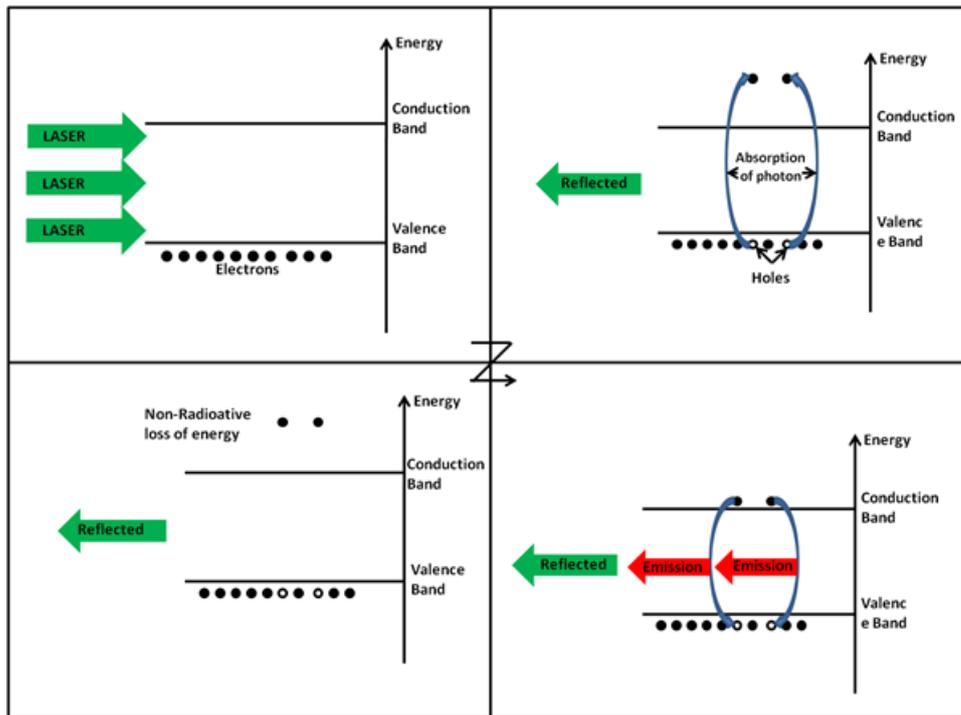


Figura 3.11: Explicação gráfica de um experimento de fotoluminescência convencional.

Fonte:(25)

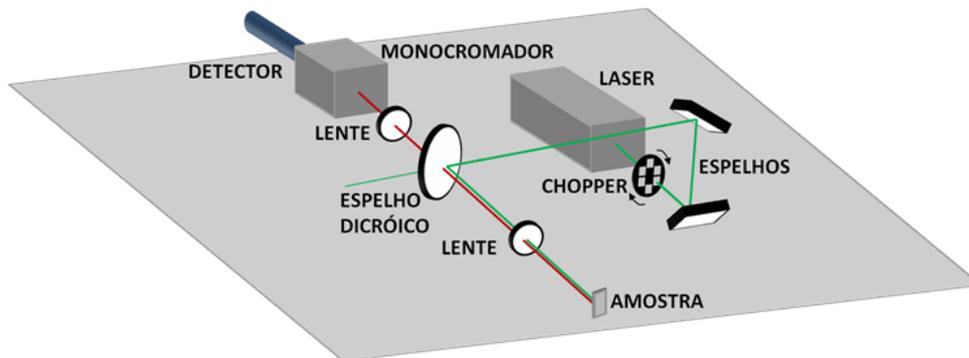


Figura 3.12: Representação esquemática do experimento de fotoluminescência utilizado. O laser, em verde, é modulado e passa por um jogo de espelhos e um jogo de lentes para que seja focado sobre a amostra. A emissão da amostra, em vermelho, também passa por um jogo de lentes para ser focada dentro do monocromador.

Fonte:(25)

3.1.5 Caracterização por medida de efeito Hall

O efeito Hall foi descoberto por Edwin H. Hall no ano de 1879 quando, aplicando uma corrente elétrica em um material sob um campo magnético

perpendicular ao sentido da corrente, graças à força de Lorentz (gerada pela passagem da corrente e do campo magnético) que desvia os portadores para os contatos opostos, é gerada uma diferença de potencial perpendicular ao campo magnético e à corrente, chamada de tensão Hall (V_H). A tensão Hall é igual e oposta à força de Lorentz. Podemos medir a tensão Hall e o sinal da medida representa quais são os portadores de carga (elétrons ou buracos). O experimento relatado pode ser representado pela figura 3.13 e a tensão Hall pode ser dada pela equação:

$$V_H = \frac{IB}{qn_s} \quad (3-4)$$

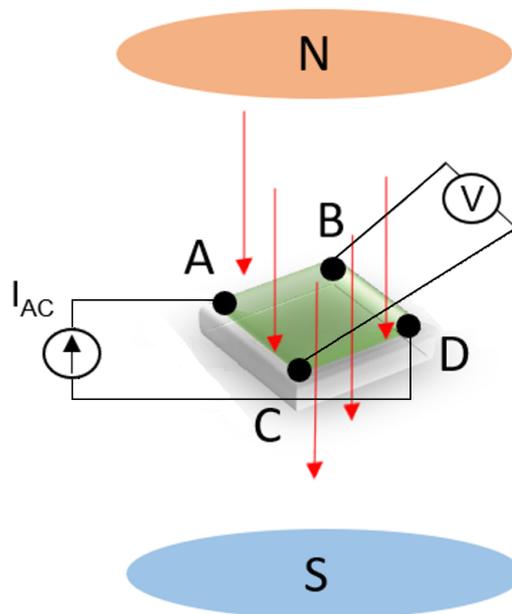


Figura 3.13: Exemplificação do efeito Hall. Corrente elétrica aplicada entre os pontos AC sob um campo magnético Norte (N) e Sul (S) com geração da tensão Hall entre pontos BD, medido por um voltímetro (V).

Sendo a densidade de portadores superficial (n_s) o ponto de interesse da equação, podemos facilmente determiná-la a partir dos parâmetros medidos e conhecidos: corrente elétrica aplicada (I), módulo do campo magnético fixo (B), a carga (q) do portador (negativa para elétron e positiva para buraco) e tensão Hall (V_H) medida.

Igual ao experimento da figura 3.13, usando o efeito Hall é possível determinar o tipo (p ou n) de um semicondutor, bem como a densidade de portadores livres (dopagem) e a mobilidade dos mesmos no semicondutor. Também é possível inferir a partir dos resultados citados e comparando-os

com resultados empíricos (histórico de resultados do laboratório), a qualidade cristalina do material produzido.

Mas para que a medida de efeito Hall seja feita em semicondutores é necessário fazer o preparo correto da amostra, pois caso não seja feito, pode ocorrer um pequeno problema: há uma probabilidade da resistência dos contatos no semicondutor falsear a medida da resistividade. Para resolver este problema é usado o método de Van der Pauw. Para que a medida seja feita utilizando este método, é necessário que a amostra seja plana e que atenda aos seguintes requisitos: contatos posicionados nas periferias da amostra; contatos que ocupem a menor área possível; a amostra ter a espessura homogênea; a amostra possuir a superfície conexas, ou seja, não possuir defeitos (arranhões, lascas ou buracos) superficiais.

Na figura 3.14 temos alguns modelos recomendados para o formato e posição dos contatos da amostra para que as medidas de efeito Hall pelo método de Van der Pauw possam ser feitas. Um outro detalhe importante para semicondutores é a composição da liga metálica com a qual serão feitos os contatos. Todos os contatos necessitam ser ôhmicos e para uma camada semicondutora do tipo n é usada uma liga metálica de índio-estanho. Para camadas do tipo p é usada uma liga de índio-zinco.

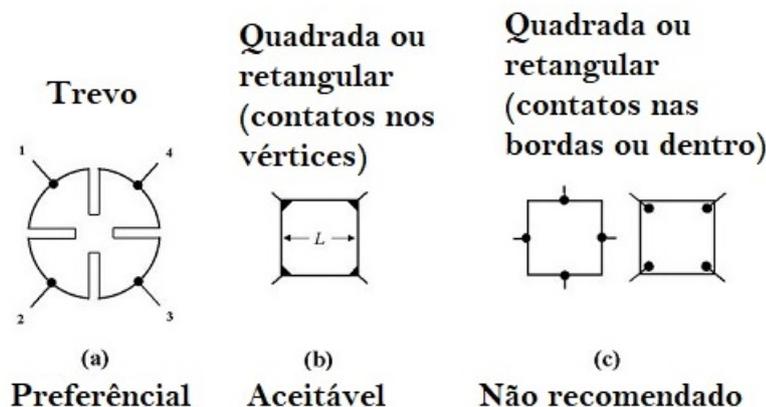


Figura 3.14: Formatos e posição dos contatos para medidas de efeito Hall. a) melhor formato para as medidas de efeito Hall por possuir o menor erro. Porém é muito complexo para ser fabricado com os materiais estudados nesse trabalho; b) formato aceitável e possível de ser feito para os materiais semicondutores desse trabalho; c) formatos não aceitáveis, pois quando ocorrer a força de Lorentz, há grande possibilidade dos portadores se concentrarem nos vértices.

O experimento de efeito Hall foi feito com as amostras de InGaAs e InP espessas para medir a dopagem residual (ou seja, não intencional) dessas

camadas. Para executar as medidas foi utilizada a geometria quadrada com contatos de In:Sn. Dado que o objetivo seguinte é introduzir dopagem sobre essas camadas através de difusão, há a necessidade de saber de antemão qual é a dopagem antes da difusão. Essa medida foi feita usando o equipamento Hallmeter modelo HL5500 da empresa Bio Rad Laboratories Inc. Este equipamento possui um software próprio que realiza automaticamente os cálculos, bastando ao operador informar de antemão o tipo do material e a espessura da amostra.

3.2

Difusão do dopante

Para o processo de difusão, o zinco (Zn) é um elemento comumente utilizado por ser uma impureza aceitadora e ter um elevado coeficiente de difusão. O processo utilizado mais simples é colocar a amostra dentro de uma ampola selada com Zn. Este processo, porém, tem baixa reprodutibilidade. Por outro lado, ao utilizar um reator de crescimento epitaxial (MOVPE) é possível ter um maior controle e reprodutibilidade do processo (15). Este processo é chamado de MOVPE (*Metal-Organic Vapour Phase Diffusion*) e consiste em aquecer a amostra numa atmosfera de hidretos e hidrogênio até a temperatura em que ocorrerá a difusão. A difusão ocorre quando a amostra é exposta a um fluxo de dimetil Zinco (DMZn) por um determinado tempo. Em seguida a amostra é esfriada de volta à temperatura ambiente. Estudos indicam que é possível atingir dopagens de até $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ escolhendo de forma apropriada as condições experimentais. Estas condições devem ser estudadas com detalhes, pois outros resultados importantes como a profundidade da difusão e a integridade da superfície também dependerão dos parâmetros experimentais utilizados. Pela literatura, sabe-se como alguns desses parâmetros experimentais afetam a difusão. Por exemplo, o coeficiente de difusão do Zn varia com a raiz quadrada da concentração na fase vapor do DMZn, e a profundidade da frente de difusão é proporcional à raiz quadrada do tempo de difusão. Apesar deste conhecimento, para controlar de forma apropriada o processo de dopagem tipo *p* pela técnica de MOVPE, é necessário um estudo sistemático das condições experimentais do reator usado. Foi realizado um estudo da difusão de Zn em fosfeto de índio (InP) para controlar o nível de profundidade da difusão variando condições experimentais como temperatura, fluxo de DMZn e tempo de exposição ao DMZn. Para atingir valores de dopagens da ordem de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, trabalhos previamente publicados (10, 15, 27, 28) nos sugerem começar com temperaturas entre 500 °C e 540 °C, fluxos de DMZn em torno de 150 $\mu\text{mol} / \text{min}$ e um tempo de exposição do DMZn entre 5 e 11 minutos.

O procedimento escolhido para realizar a calibração da difusão consistiu no crescimento de camadas de InP NID sobre 3 substratos de 2 polegadas de diâmetro também de InP (InP:S). Após o crescimento, cada substrato crescido foi dividido em pedaços menores sobre os quais foram feitos os testes de difusão de zinco (Zn) variando os parâmetros de difusão.

3.2.1 Caracterização por capacitância vs tensão

Quando um metal é colocado em contato com um semiconductor do tipo *n*, se sua função trabalho for maior que a do semiconductor, é formada uma barreira *Schottky* na interface, figura 3.15 (29, 16).

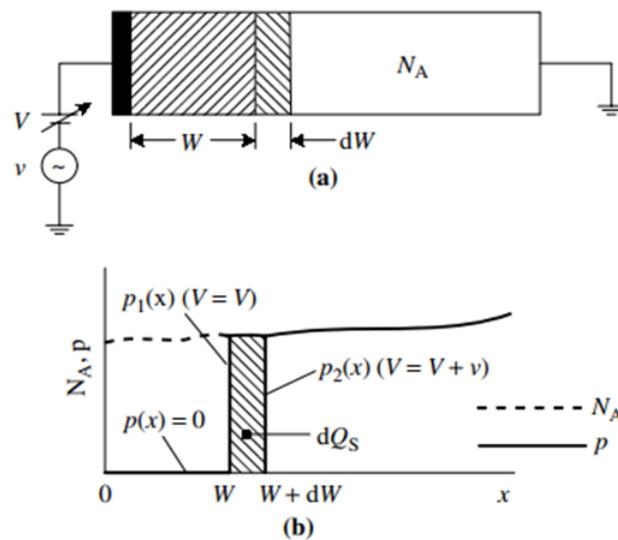


Figura 3.15: (a) Um diodo *Schottky* de polarização reversa, e (b) os perfis de densidade de dopagem e portadores majoritários.

Fonte:(29)

Alguns elétrons são transferidos do semiconductor para o metal, dando origem a uma região de depleção no semiconductor e uma barreira de potencial (V_0) para a passagem dos elétrons do semiconductor para o metal. Essa barreira *Schottky* funciona como um capacitor de placas paralelas. A capacitância é dada por:

$$C = \frac{dQ_m}{dV} = -\frac{dQ_s}{dV} \quad (3-5)$$

Onde Q_m é a carga do metal e Q_s é a carga do semiconductor. Considerando-se ionizados todos os aceitadores, temos que:

$$Q_s \approx -qA \int_0^W N_A dx \quad (3-6)$$

Onde q é a carga, A é a área da placa, N_A é a concentração de aceitadores e W a região de depleção. A espessura dessa região de depleção pode ser obtida resolvendo a equação de *Poisson*. O resultado pode ser visto na equação abaixo:

$$W = \left[\frac{2\varepsilon_0 K_s (V_0 - V)}{q(N_D - N_A)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-7)$$

onde K_s é a constante dielétrica do semiconductor, ε_0 é a permissividade no vácuo e $(N_D - N_A)$ a concentração de doadores menos a de aceitadores. Baseado nas equações 3-5, 3-6 e 3-7, a capacitância é dada por:

$$C = \frac{A\varepsilon_0 K_s}{W} \quad (3-8)$$

Logo, substituindo a equação 3-8 na 3-7 :

$$(V_0 - V) = \frac{A^2 q \varepsilon_0 K_s}{2C^2} (N_D - N_A) \quad (3-9)$$

É Fornecida a seguinte equação na sua forma diferencial:

$$(N_D - N_A) = \frac{C^3}{A^2 q \varepsilon_0 K_s \frac{dC}{dV}} \quad (3-10)$$

Podemos ver claramente na equação 3-10 a dependência da área. É muito importante saber o valor exato desta área, para que a medida do perfil de dopagem seja precisa. Assim, o ECV mede a capacitância em função da voltagem aplicada e fornece o valor da densidade de carga fixa efetiva, $(N_D - N_A)$. As equações 3-8 e 3-10 são a chave para o perfil de dopagem. Podemos também obter o perfil de dopagem a partir da inclinação dC/dV da curva C-V ou da inclinação $d(1/C^2)/dV$ da curva $1/C^2 - V$. Para que a medida do C-V seja realizada, é necessário que o lado mais dopado seja no mínimo 100 vezes maior do que o lado menos dopado. Se essa condição não for atingida, a equação 3-10 não é válida (29).

O coração do ECV é a célula eletroquímica. Nela ocorre todo o processo de corrosão. Na figura 3.16 é mostrado um circuito simplificado e a localização das partes da célula nesse circuito. O circuito completo e detalhado pode ser visto na figura 3.17.

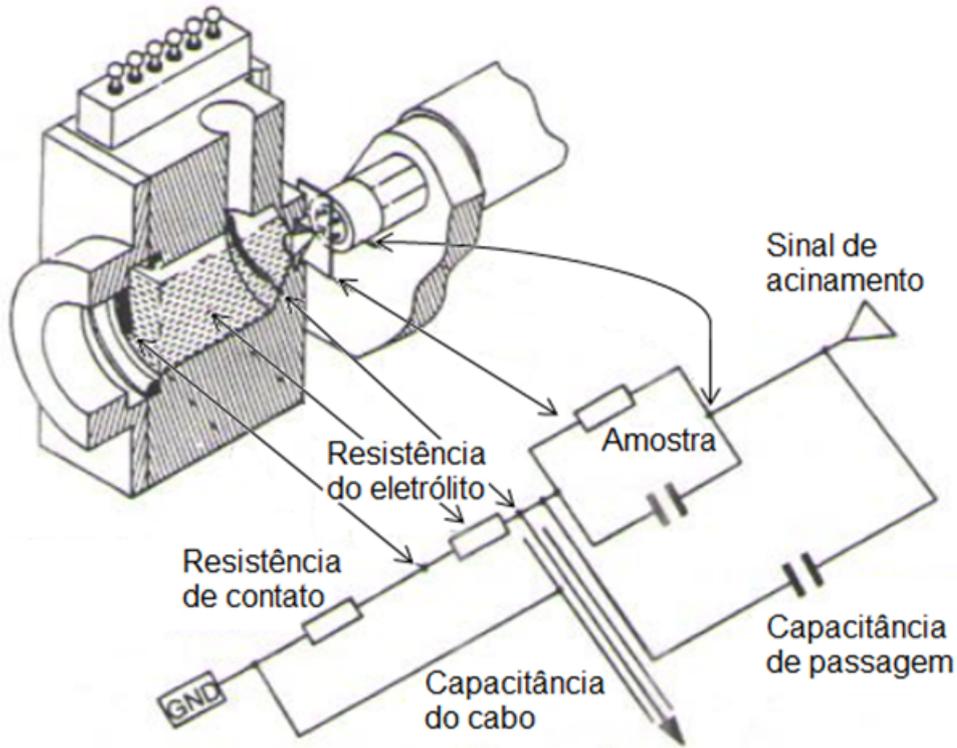


Figura 3.16: Célula eletroquímica e circuito de medida.

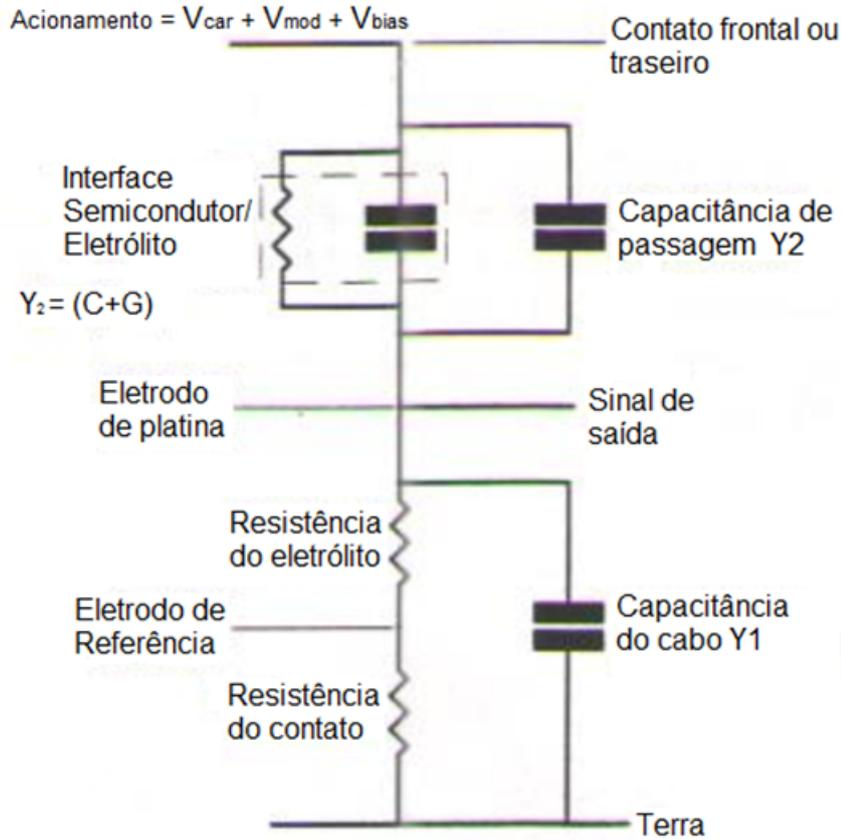


Figura 3.17: Circuito completo do divisor de potencial para o ECV.

Na prática, o eletrólito simula o metal, ficando em contato com uma pequena área da superfície do semicondutor, para formar a barreira *Schottky*. Ao determinar a capacitância da barreira *Schottky* formada, é possível extrair a densidade de carga fixa e, portanto, o nível de dopagem. Para obter perfis de profundidade de dopagem, a medição da capacitância é alternada com uma etapa de corrosão, e assim sucessivamente até a profundidade desejada. A vantagem deste procedimento está no fato de que a profundidade para análise é ilimitada. Para melhor precisão nos resultados, o perfil do furo corroído do semicondutor é sondado por um perfilômetro espacial. O equipamento usado neste trabalho para as medidas de ECV é do modelo PN4300PC da empresa Bio-Rad. Maiores detalhes sobre a metodologia da medida podem ser vistos no apêndice A.

3.2.2

Deposição e corrosão do dióxido de silício

O passo seguinte ao crescimento epitaxial da amostra foi o processamento fotolitográfico “pré” difusão seletiva. Conforme a estrutura apresentada na figura 3.1, é necessário a difusão de zinco nas camadas superiores de InGaAs/InP.

Para fazer a difusão seletiva dentro do reator foi necessário que o padrão de figuras feito na superfície da amostra seja de um material que não contamine os componentes do reator, por esse motivo o fotorresiste comumente utilizado para fotolitografia não pode ser usado. Para contornar o problema da contaminação teríamos duas possíveis alternativas: a deposição de uma camada de dióxido de silício (SiO_2) ou nitreto de silício (Si_3N_4). Optamos por escolher a deposição de dióxido de silício, visto que essa deposição poderia ser realizada no departamento de física da PUC-Rio.

Para que a deposição seja de boa qualidade é necessário que a superfície da amostra esteja devidamente limpa. O equipamento utilizado para a deposição do SiO_2 é da empresa Kurt Lesker. Este equipamento utiliza a técnica de *sputtering*, que consiste em bombardear os alvos ultrapuros de SiO_2 com íons, fazendo com que as moléculas do SiO_2 adsorvam na superfície da amostra. Maiores detalhes sobre a técnica de *sputtering* podem ser vistos em (30, 31).

A camada de SiO_2 depositada foi de aproximadamente 150 nm de espessura. Esta espessura foi escolhida para que a etapa seguinte da corrosão do óxido pudesse ser realizada. Para fazer a difusão seletiva há a necessidade de gravar um padrão de figuras na superfície do óxido que serão os locais por onde o zinco será difundido.

Uma forma convencional de imprimir um padrão na superfície de uma

amostra é usando o processo de fotolitografia. Este processo consiste basicamente na utilização de uma resina fotossensível (fotorresiste) à radiação ultravioleta que revestirá a superfície da amostra. Essa resina será sensibilizada apenas em regiões determinadas através da utilização de uma lâmpada de UV associada a uma máscara metalizada. Ao sensibilizarmos a resina, ela se tornará mais solúvel em uma solução básica de KOH nas regiões expostas e, portanto, temos na amostra algumas regiões com resina e outras sem. Na figura 3.18 temos uma foto de uma alinhadora de máscaras que tem por finalidade posicionar uma máscara com padrão de regiões opacas e outras transparentes sobre a amostra e expor este conjunto a um banho de radiação UV. Na figura 3.19 temos o modelo de máscara usada nesse trabalho.



Figura 3.18: Fotografia da alinhadora de máscaras localizada no LabSem / CETUC / PUC-Rio.

Fonte:(25)

A gravação do padrão de figuras no fotorresiste foi feita na fotoalinadora modelo MA-4 da empresa Karl Suss. Esse equipamento possui uma luz ultravioleta com comprimento de onda de 365 nm a uma potência estável de 250 W. Este equipamento também foi usado na etapa de processamento.

Com o padrão de figuras transferido para a superfície do óxido, a etapa de corrosão do mesmo foi feita. A figura 3.20 esquematiza todo o processo de corrosão do óxido.

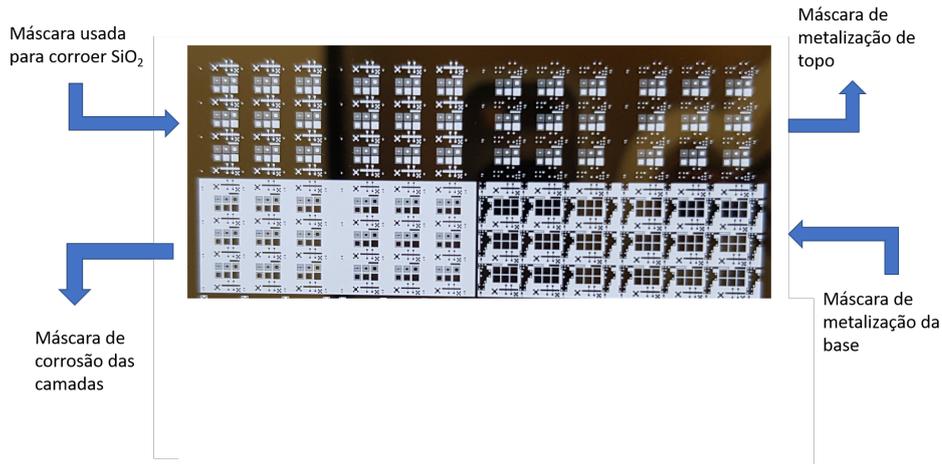


Figura 3.19: Máscara usada para todas as etapas do processamento desta dissertação.

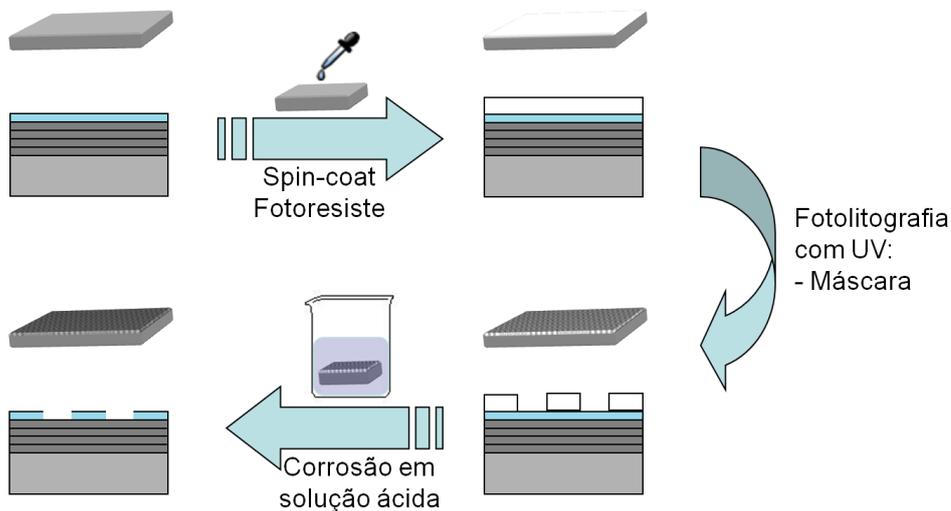


Figura 3.20: Esquematização da etapa de corrosão do SiO_2

Adaptado de:(25)

Existem diversas soluções ácidas a base de ácido fluorídrico que são capazes de corroer SiO_2 , mas para o nosso objetivo a solução apropriada deve apresentar uma boa homogeneidade da corrosão atrelada a uma baixa taxa de corrosão.

De acordo com a literatura a solução de BHF ("*Buffered Hydrofluoric Acid*") apresenta tais características. Existem diversas estequiometrias reportadas na literatura para a solução de BHF e variando a quantidade dos reagentes presentes na solução, a taxa de corrosão é alterada. Baseado nas pesquisas realizadas, escolhemos usar a seguinte estequiometria: 6 partes de fluoreto de

amônia (40%) para 1 parte de ácido fluorídrico. Com a proporção apresentada conseguimos em temperatura ambiente obter um bom resultado.

3.3

Processamento do fotodetector

Depois de ultrapassada as etapas de calibração das camadas e do processo de difusão que compõem o dispositivo final, o mesmo é produzido crescendo-se todas as camadas sucessivamente e realizando o processo de difusão do dopante. A partir deste ponto entramos na etapa de processamento final do dispositivo. O processamento tem por objetivo habilitar a amostra à coleta da corrente gerada. Temos uma amostra onde as camadas depositadas cobrem toda a superfície do substrato. Contudo, o dispositivo é montado de forma a que a corrente tenha que fluir na direção de crescimento, como na figura 3.21. Logo, precisamos de alguma forma atingir a primeira camada depositada do dispositivo para que este funcione como um dos terminais elétricos do dispositivo. Para conseguir este feito, precisamos corroer parte das camadas depositadas.

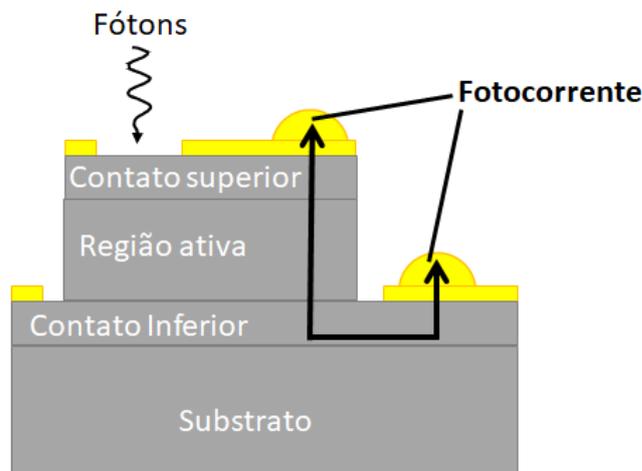


Figura 3.21: Representação esquemática da estrutura do dispositivo, com as camadas parcialmente corroídas, os contatos metalizados e a direção de propagação da corrente elétrica gerada pela radiação infravermelha dentro do mesmo.

3.3.1

Fotolitografia

Como mencionado acima, o processamento busca expor o contato elétrico que está enterrado embaixo das demais camadas. Para isso precisamos imprimir

um padrão de figuras sobre a amostra de forma a termos regiões não expostas e regiões expostas que serão posteriormente corroídas.

3.3.2

Corrosão das mesas

Por mesa entende-se a região não corroída que contém todas as camadas do fotodetector e o contato elétrico superior. Existem diversas técnicas de corrosão das camadas de um semicondutor, mas para este trabalho foi feita a corrosão molhada das mesas. Esse tipo de corrosão consiste em usar uma solução ácida que funciona com um reagente com objetivo de oxidar a camada e um segundo reagente com objetivo de dissolver o óxido formado através de reações químicas (32). No nosso caso, o oxidante é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o reagente que reagirá com o óxido é o ácido sulfúrico H_2SO_4 para as camadas de InGaAs. Para a camada de InP foi usado o ácido fosfórico como agente oxidador e para a remoção do óxido é adicionado ácido clorídrico à solução.

Devido ao fato de termos de corroer camadas com composições químicas distintas utiliza-se preferencialmente soluções que corroam as camadas de forma controlada. Para isso algumas composições ácidas foram pesquisadas anteriormente de forma a obtermos uma corrosão homogênea sobre toda a superfície. A solução de 1 parte de H_2SO_4 com 8 partes de H_2O_2 e 40 partes de H_2O a temperatura ambiente apresentou resultados satisfatórios para a camada de InGaAs. Para a camada de InP a solução de 1 parte de HCl com 3 partes de H_3PO_4 apresentou em temperatura ambiente um bom resultado. Na figura 3.22 podemos ver uma esquematização do processo de fotolitografia seguida das corrosões molhadas por solução ácida. A corrosão é calibrada e controlada para atingir a última camada. Esta última camada é o contato inferior dopado n . Para garantir que a corrosão está ocorrendo como esperado, convém constantemente verificar a altura corroída através de um perfilômetro espacial (figura 3.23).

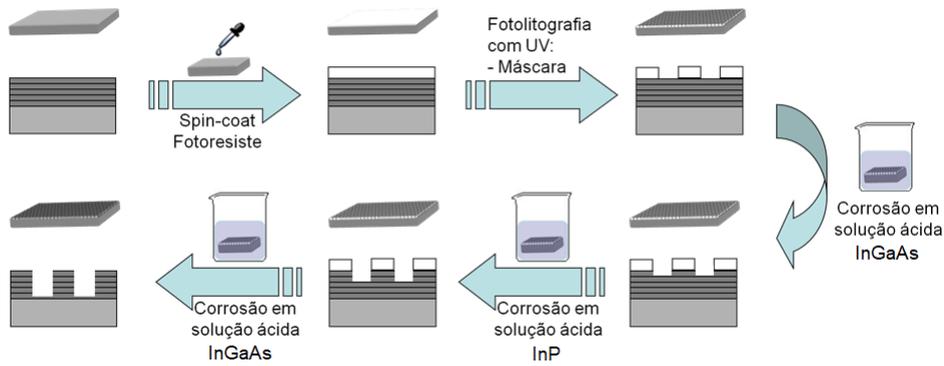


Figura 3.22: Esquemática do processo de fotolitografia e corrosão das amostras. Primeiramente é realizado o *spin coating* do fotoresistivo sobre a amostra, em seguida o padrão é impresso e a amostra é mergulhada nas diferentes soluções ácidas pelos tempos estimados para corroer as diferentes camadas indicadas.



Figura 3.23: Fotografia do perfilômetro espacial por sonda. E uma figura esquemática do funcionamento do equipamento que mapeia a topografia da amostra através de uma sonda fina.

Fonte:(25)

3.4 Técnicas de caracterização do fotodetector

Nesta seção serão apresentadas as duas técnicas usadas nesta dissertação para caracterizar o dispositivo.

3.4.1 Corrente de escuro

A corrente de escuro é uma medida simples de ser feita. Consiste em aplicar uma faixa pré-determinada de tensão elétrica sobre a amostra

e medir a corrente gerada sem incidência de luz. Mesmo se tratando de uma experiência básica, ela fornece informações importantes para a análise dos efeitos de transporte de carga da amostra. Os resultados fornecidos pelo experimento são desenhados graficamente na forma de uma curva de corrente X tensão aplicada (IV). Baseados nesta curva, podemos detectar curtos-circuitos indesejados nos terminais, diferença entre as mesas processadas e diversos outros eventuais “defeitos”. A corrente de escuro de fato é uma figura de mérito muito importante no dispositivo. Essa corrente não é produzida pela incidência de fótons, ou seja, ela não é gerada pela incidência de radiação luminosa. Ela não contribui para a eficiência do dispositivo e é proveniente de vários fatores físicos do dispositivo, bem como defeitos nas camadas crescidas ou gerados no processamento e efeitos térmicos. Para estes testes utilizamos o equipamento HP 4145B *Semiconductor Parameter Analyzer*. O equipamento Hp 4145B consegue fazer medidas de corrente de escuro a 300 K utilizando uma montagem integrada. Porém, há a necessidade no uso do criostato para variar a temperatura das medidas e obter uma melhor análise da amostra. Este criostato consegue fazer medidas com temperaturas desde 77 K até 300 K. Além da variação da temperatura, é necessário que a sala de medida esteja totalmente escura. Nesta montagem, as medidas são realizadas com a amostra dentro do criostato e o sinal de corrente é levado até o equipamento HP 4145B.

3.4.2

Espectro de fotocorrente

O experimento de espectro de fotocorrente tem como objetivo visualizar o comportamento relativo das intensidades absorvidas pelo dispositivo para diferentes comprimentos de onda dos fótons incidentes. De forma similar às demais técnicas de caracterização, traçar o comportamento da fotocorrente em função da temperatura fornece informações adicionais sobre a estrutura do dispositivo. Para obtermos o espectro de fotocorrente utilizamos o método de espectroscopia por transformada de Fourier. Neste caso a luz infravermelha não será resolvida espectralmente, mas será tratada através de um interferômetro de Michelson de forma que as intensidades relativas entre os comprimentos de onda que alcançarão a amostra sejam conhecidas.

O interferômetro funciona dividindo-se um feixe incidente (no caso, luz infravermelha) em dois caminhos ópticos distintos através de um divisor de feixes (*beam splitter*). Os dois feixes são refletidos por espelhos e retornam ao divisor de feixes para onde são direcionados até o detector. Dado que o caminho óptico que cada feixe percorrerá não necessariamente será idêntico, haverá interferências entre os dois feixes quando eles se interferirem. Se mantivermos

um dos espelhos fixos e o outro pudermos varrer a sua distância em relação ao divisor de feixe, poderemos variar a relação de interferência entre os feixes. Para cada diferença de caminho ótico, teremos uma distribuição contínua de comprimentos de onda interferindo construtivamente ou destrutivamente, parcialmente ou totalmente.

A varredura temporal do espelho resulta em um gráfico chamado de interferograma. Deste gráfico a transformada de Fourier nos fornecerá o espectro de fotocorrente. A montagem prática desse experimento pode ser vista na figura 3.24.

Devido a algumas operações realizadas automaticamente durante o experimento como, por exemplo, a filtragem de ruído do sinal, a amplificação da corrente e a transformação de corrente para tensão, a intensidade da absorção apresentada no gráfico do espectro não possui um valor absoluto em ampère ou volt a menos que seja realizada uma calibração. Como a medida de fotocorrente é rápida, podemos realizar um número grande de medidas para obtermos um gráfico com uma curva menos ruidosa e mais próxima do espectro de absorção do dispositivo.

Neste experimento utilizamos um espectrômetro da *Thermo Scientific*, modelo Nicolet 8700 FT-IR, um criostato da marca Janis Research Company Inc. modelo VPF-100, um controlador de temperatura da marca LakeShore Cryotronics Inc. modelo 325 Temperature Controller e um amplificador de corrente modelo SR770 da marca Stanford Research Systems.

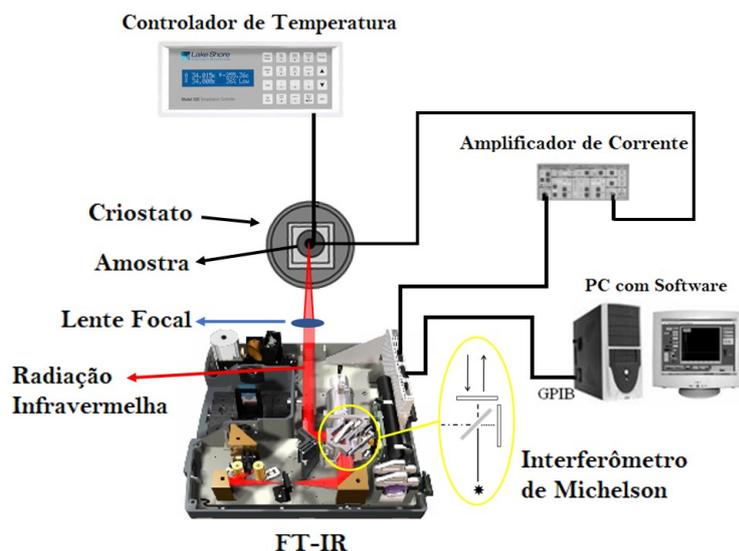


Figura 3.24: Esquematização do experimento de fotocorrente para temperaturas de 77 K até 300 K. Em destaque temos a representação de um interferômetro de Michelson que é utilizado no equipamento.

Fonte:(25)

4 Resultados e discussões

4.1 Produção

Começamos apresentando os resultados com relação à produção do dispositivo, indo desde sua concepção, passando pela deposição das camadas semicondutoras, da difusão seletiva, do processamento das mesas e, por fim, à integração com um suporte (*header*) de leitura. Serão expostos os resultados quanto à calibração de cada processo e quais os passos escolhidos para a produção do dispositivo final.

4.1.1 Crescimento

Buscamos utilizar uma estrutura amplamente estudada na literatura (figura 3.1), que possui um composto ternário (InGaAs) muito utilizado para semicondutores III-V depositado sobre InP, e por ser possível conciliar sua absorção com a faixa do SWIR.

4.1.1.1 Calibração do InGaAs

Conforme mencionado anteriormente, podemos ver no gráfico da figura 4.1 que o InGaAs possui apenas uma composição possível com mesmo parâmetro de rede de um substrato de InP. Essa composição é $\text{In}_{0,532}\text{Ga}_{0,468}\text{As}$ que possui um *gap* de energia de 0,75 eV.

Na figura 4.2 estão apresentados os resultados da caracterização por difração de raio-X em função da razão Ga/III de uma série de amostras de calibração.

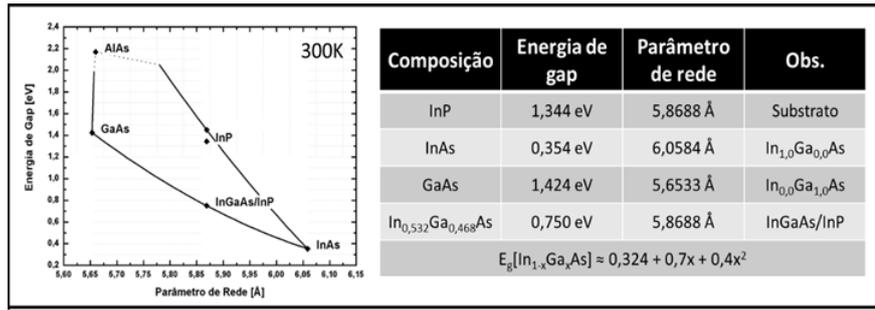


Figura 4.1: Energia de *gap* em função do parâmetro de rede para os semicondutores de interesse nesse trabalho.

A região hachurada indica o intervalo de aproximadamente 0,5% para mais e para menos da composição ideal. Amostras nessa faixa ainda podem ser consideradas como casadas com o substrato. Com exceção de três pontos, há a indicação de um comportamento monotônico entre a quantidade de gálio incorporada na fase sólida em função da quantidade de gálio introduzida no reator na fase gasosa, desde que, os demais parâmetros sejam mantidos constantes. A incerteza da medida de *mismatch* foi menor que o tamanho do ponto, em torno de 10 ppm.

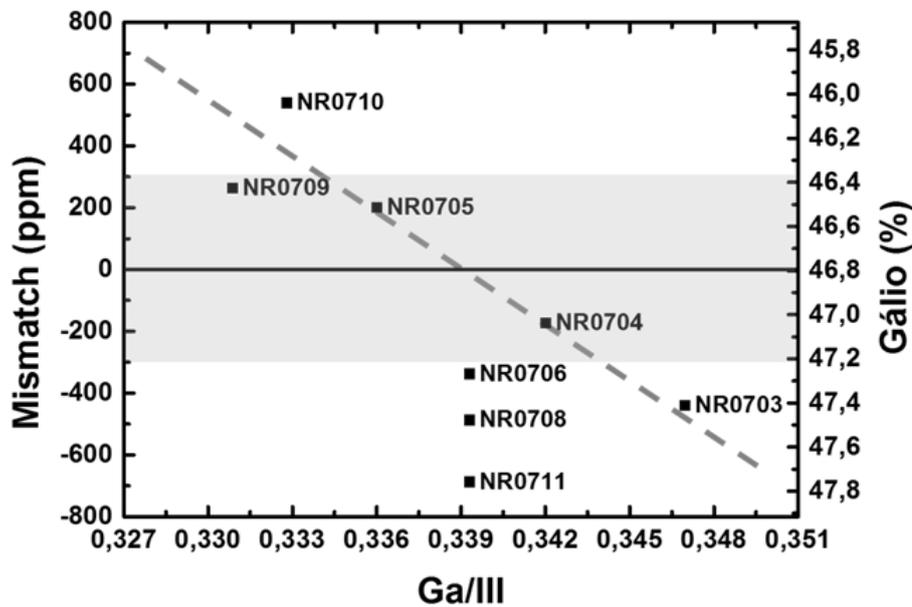


Figura 4.2: No eixo vertical à esquerda, diferença percentual entre os parâmetros de rede do InGaAs crescido e do InP (*mismatch*) em função do percentual de gálio na fase gasosa em relação ao total de material do grupo III (Ga/III). No eixo vertical à direita está representada a porcentagem de gálio na fase sólida (Gálio (%)) em função do Ga/III.

Tipicamente a reprodutibilidade em composição do crescimento por MOVPE, caso os crescimentos sejam feitos dentro de uma mesma série, foi de 100 a 200 ppm. Com base nisso houve um desvio acima do normal para três pontos que deveriam estar casados de acordo com a calibração.

Na figura 4.3 estão expostas as medidas de PL, feitas a 293 K, das mesmas amostras de calibração apresentadas anteriormente. Foi possível observar que todas as amostras possuem luminescência aproximadamente na mesma energia (0,77 eV), o que corrobora a sua menor precisão para estimar a composição da liga semicondutora.

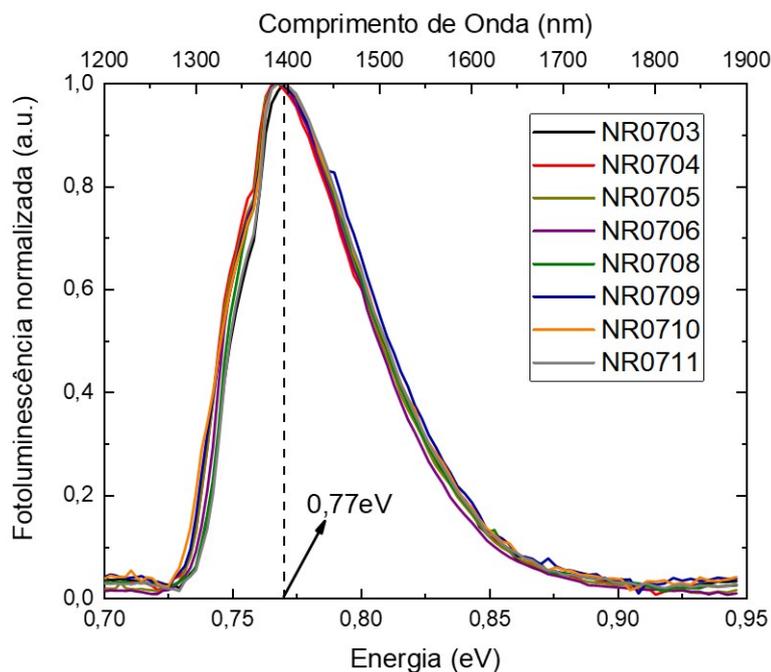


Figura 4.3: Intensidade de fotoluminescência a 293 K normalizada em função da energia dos fótons emitidos pela amostra.

Além da composição também foi calibrada a taxa de crescimento em função do total de fluxo do material do grupo III. Essa medida da taxa foi retirada tanto da medida de difração de raio-X quanto da medida de refletância *in-situ*.

Do gráfico da figura 4.4 foi possível verificar que as taxas de crescimento para o InGaAs são aproximadamente constantes, se o total do grupo III se mantiver aproximadamente o mesmo. Espera-se que essa relação entre o total do grupo III e a taxa de crescimento seja linear, ou seja, mantenha-se constante a relação (taxa de crescimento / total III). Com isso, foi possível verificar que o InGaAs e o InP respeitam retas distintas. De acordo com esse resultado pode-

se considerar que nas condições de crescimento usadas, a adsorção do InGaAs no substrato está sendo mais eficiente do que a do InP.

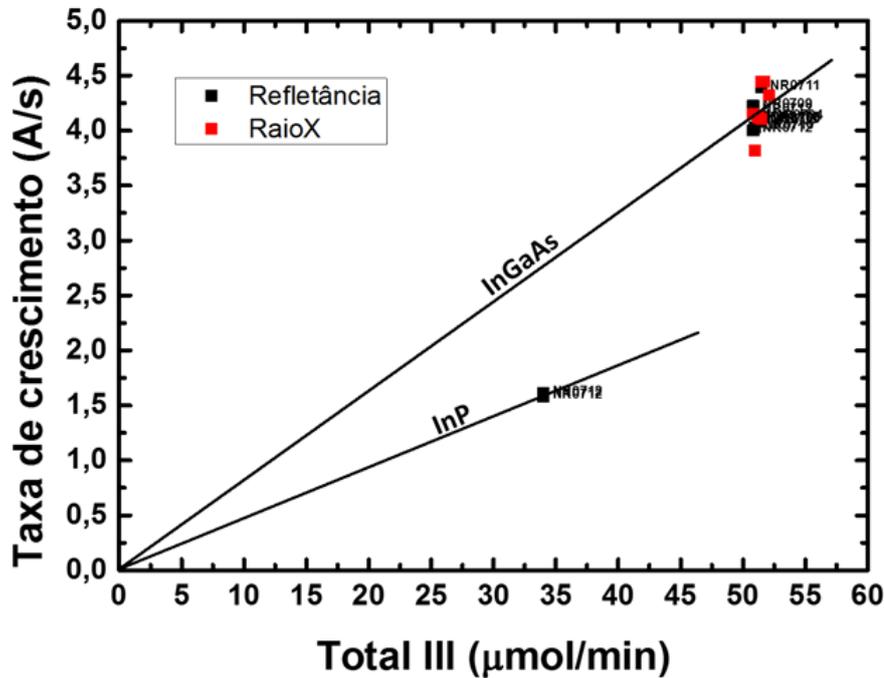


Figura 4.4: Taxa de crescimento em função do total de fluxo de material do grupo III (total III).

Também foi possível verificar que as taxas de crescimento obtidas pela difração de raio-X e pela refletância são aproximadamente as mesmas, da ordem de 4 Å/s. Analogamente, a razão (taxa de crescimento / total III) foi aproximadamente a mesma para ambas as medidas no caso do InGaAs, como pode ser visto na tabela 4.1.

Taxa de crescimento / Total do grupo III ($\text{Å} \cdot \text{min}^{-1} / \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)	
Difração de raio-X	Refletância
$0,082 \pm 0,004$	$0,081 \pm 0,002$

Tabela 4.1: Comparativo da taxa de crescimento entre a técnica de difração de raio-X e a refletância.

Por fim, usando a informação de composição e taxa de crescimento foi crescida uma amostra de InGaAs casada com InP com espessura de aproximadamente 2 μm para medir a dopagem residual.

Da medida apresentada na figura 4.5 foi possível observar que a dopagem residual de uma amostra de InGaAs nas condições de crescimento usadas

é do tipo n (ou seja, doadores) e com quantidade de portadores livres da ordem de $1,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Este foi um valor compatível com as dopagens residuais usualmente obtidas no laboratório (entre 10^{14} e 10^{15}). Também convém mencionar o alto valor de mobilidade obtido de $8510 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 293 K , reforçando a boa qualidade do material e a baixa densidade de impurezas.

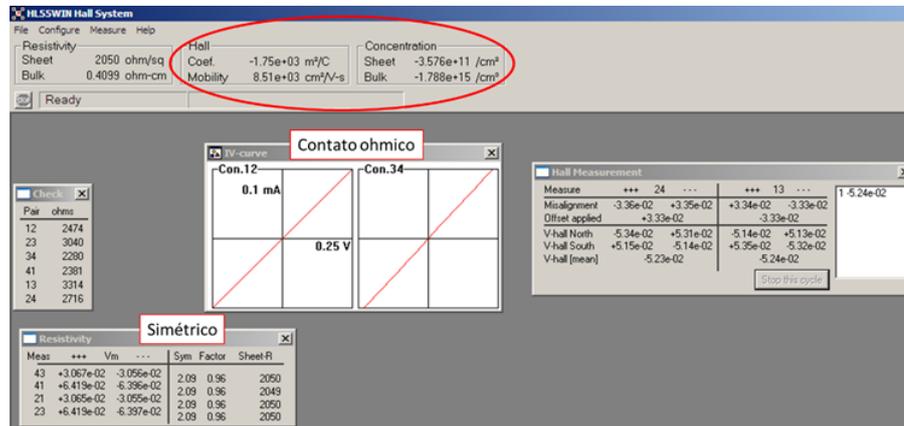


Figura 4.5: Medida de efeito Hall sobre InGaAs intrínseco. Com destaque para os resultados de mobilidade, tipo e nível de dopagem, contatos formados e simetria dos pontos de medida.

4.1.1.2 Calibração do InP

Baseando-se no gráfico da figura 4.4 da taxa de crescimento em função do total de fluxo de material do grupo III, foi possível calcular a mesma razão, do caso do InGaAs, para o InP. Na tabela 4.2 estão apresentados os resultados dessa razão (taxa de crescimento / total III) para InGaAs e InP usando-se a medida de refletância *in-situ*. Dado que o substrato foi de InP, não foi possível fazer um experimento de difração de raio-X para medir a espessura crescida de uma camada de InP. Com isto, a taxa de crescimento de InP pode ser estimada em $1,59 \text{ \AA/s}$ com as condições de crescimento usadas. Usando esta estimativa de espessura foi crescida uma camada de $2 \mu\text{m}$ de InP para medir a dopagem residual tal qual fora feito no caso do InGaAs.

Da medida apresentada na figura 4.6 foi possível observar que o nível de dopagem residual foi similar ao caso do InGaAs: tipo n e com quantidade de portadores livres da ordem de $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Da mesma forma convém mencionar que a mobilidade também foi alta nesse caso com valor de $2780 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Taxa de crescimento / Total do grupo III (A.min/μmol.s)	
InGaAs	InP
0,081 ± 0,002	0,0469 ± 0,0006

Tabela 4.2: Valores das taxas de crescimento do InGaAs e do InP.

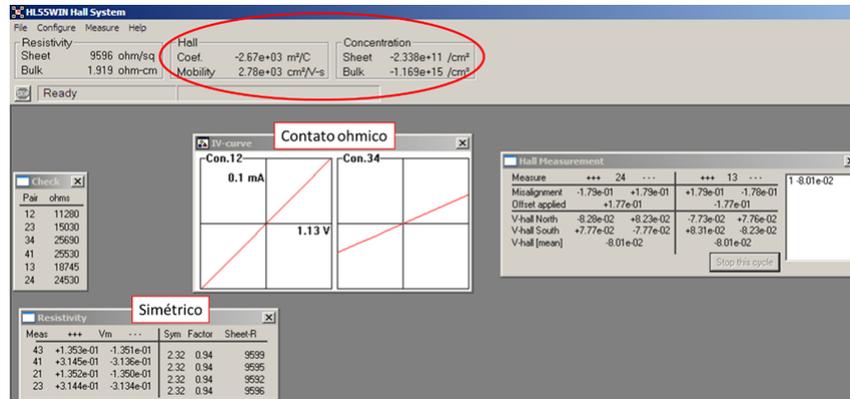


Figura 4.6: Medida de efeito Hall sobre uma camada de InP intrínseco. Com destaque para os resultados de mobilidade, tipo e nível de dopagem, contatos formados e simetria dos pontos de medida.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1721730/CA

4.1.2 Calibração da difusão

Como descrito na seção anterior, foi usado o mesmo reator de MOVPE para essa etapa. As fontes usadas nesta etapa do projeto foram trimetil-índio ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ou TMIIn) como precursor de elemento do grupo III, e fosfina (PH_3) como precursor de elemento do grupo V. O gás de arraste durante o crescimento foi hidrogênio (H_2) com fluxo total de 8400 sccm (ou 8400 mL/min). Os crescimentos foram feitos em baixa pressão de 60 mbar e temperatura de 650 °C. Antes do crescimento os substratos foram expostos a um cozimento a 720 °C por 5 minutos em atmosfera de hidrogênio e fosfina com intuito de remover o óxido da superfície presente em substratos do tipo *EpiReady* da empresa *Sumitomo Electric Industries Ltd*. Diferentemente das amostras de calibração do crescimento, os substratos usados nessa etapa foram do tipo dopado *n* (InP:S) com dopagem da ordem de 10^{18} cm^{-3} visando facilitar a posterior caracterização com um equipamento de capacitância x voltagem (ECV). A orientação cristalina dos substratos foi de $(100) \pm 0,5^\circ$.

Baseando-se na calibração obtida na etapa anterior, buscou-se crescer uma camada de InP sem dopagem com espessura entre 1,5 e 2 μm. Dado que um dos objetivos foi alcançar uma profundidade de difusão em torno de 1 μm, essa faixa de 1,5 a 2 μm oferece uma margem superior suficiente para

a calibração da difusão. Na tabela 4.3 estão apresentados os parâmetros de crescimento e caracterizações das amostras de calibração da etapa anterior e também os parâmetros escolhidos para o crescimento das camadas de InP desta etapa que serão usados posteriormente para a difusão.

InP de calibração e para difusão			
Crescimento		Caracterização	
Parâmetro	Valor	Medida	Valor
Temperatura	650 °C	Taxa de crescimento	4,1 - 4,3 Å/s
Pressão	60 mbar	Taxa de crescimento / Total III	0,080 – 0,083 A.min / s.µmol
Fluxo total (H ₂)	8400 sccm	Concentração de dopantes	- 1x10 ¹⁵ cm ⁻³
V/III	65 ± 1		
Total III	34 µmol/min		
In/III	1		

Tabela 4.3: Parâmetros do InP que foi crescido tanto para a calibração quanto para a difusão do dopante.

Foram crescidas múltiplas amostras com os parâmetros de crescimento da tabela 4.3 com apenas uma pequena variação no tempo de crescimento para manter a espessura total entre 1,5 e 2 µm.

Como controle do crescimento dessas amostras de InP foi utilizada a medida de RAS que analisa o crescimento *in-situ*. Com essa medida foram verificadas as variações no crescimento destas amostras em relação ao crescimento das amostras usadas para calibração.

Estão apresentados na figura 4.7 os resultados das medidas de refletância e RAS de duas amostras de camada de InP não dopada para servir de base para a difusão do Zn. As medidas são apresentadas em modo de código de cores (*colorplot*). Dado que o crescimento foi de InP sobre substrato de InP espera-se encontrar um gráfico de cores em ambas medidas constante durante todo o tempo de crescimento, a refletância especificamente deve se manter constante durante todo o crescimento para indicar que a superfície se mantém em boa qualidade (espelhada).

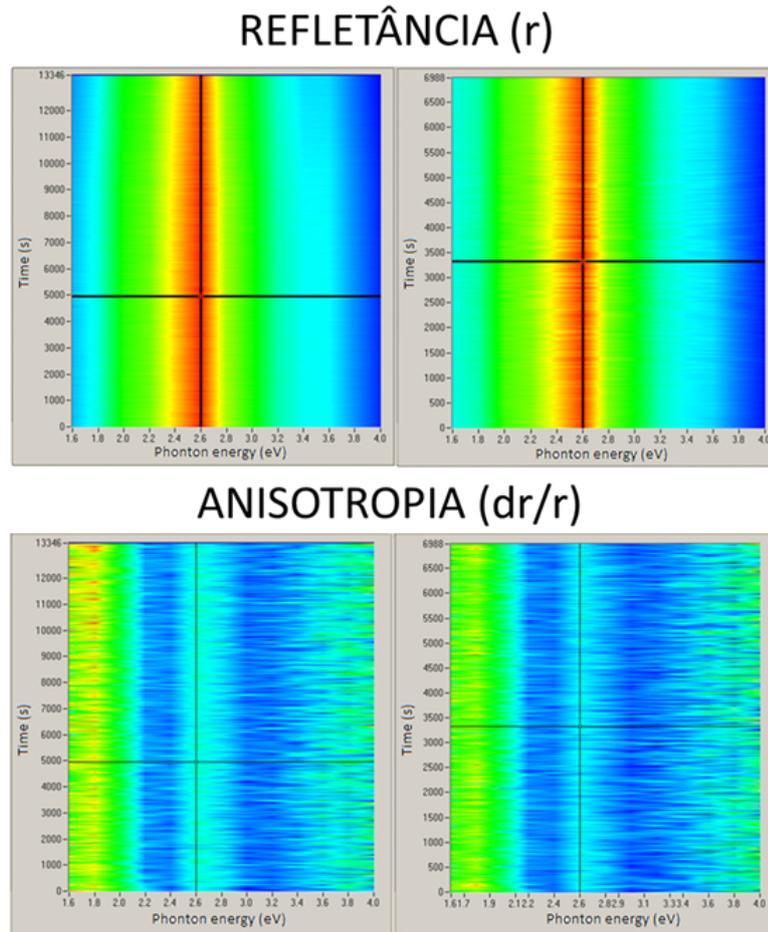


Figura 4.7: Gráfico de cores de refletância e RAS de uma camada de InP não dopada sobre substrato de InP em dois crescimentos distintos (gráficos à esquerda representam um crescimento, e à direita outro crescimento).

Como o sinal de RAS se manteve constante durante todo o processo, isso indica que a reconstrução da superfície não se alterou durante o crescimento da camada. Por fim, as duas amostras são semelhantes entre si, indicando que ambos os crescimentos produziram o mesmo tipo de estrutura.

Após o crescimento da camada de InP, a amostra foi clivada e dividida em 4 partes iguais. Sobre cada quarto foram feitos os testes de difusão de Zn variando os parâmetros do MOVPE. As difusões também foram feitas no reator de MOVPE AIX-200.

Para esta etapa os precursores necessários foram o dimetil-zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ou DMZn) para a dopagem por difusão e a fosfina (PH_3). A fosfina foi necessária para manter a qualidade da superfície uma vez que o fósforo do binário InP dessorve quando a amostra está acima de $350\text{ }^\circ\text{C}$ e por isso foi preciso manter uma pressão positiva de PH_3 para repor o fósforo dessorvido. O fluxo de PH_3 foi constante para todas as amostras de difusão em 8929

$\mu\text{mol}/\text{min}$ (200 sccm). O fluxo total do gás de arraste (H_2) foi mantido em 8400 sccm como no crescimento do InP e a pressão de crescimento foi alterada para 100 mbar. Em todas as amostras foi feito um cozimento dentro do MOVPE durante 15 minutos com presença de PH_3 na mesma temperatura usada na difusão antes de realizar a difusão.

Foi realizado um teste para verificar a necessidade de uma preparação pós-crescimento da amostra de InP. O teste consistiu em comparar duas situações: a) difusão de Zn sobre uma amostra de InP crescida, retirada de dentro do ambiente de atmosfera inerte do reator, e recolocada dentro do reator sem nenhum tratamento; b) difusão de Zn sobre uma amostra de InP crescida e não retirada de dentro do reator. Com esse teste buscamos averiguar se há alguma degradação mensurável durante o tempo no qual a amostra de InP esteve em contato com a atmosfera fora do reator. Os parâmetros de difusão de Zn foram os mesmos em ambos os casos, conforme tabela 4.4.

Nome da amostra	Temperatura de difusão e cozimento ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	Fluxo DMZn Molar ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	Preparação da camada de InP base
A_SC	520	11	148,2	InP sem contato com atmosfera
A_CC	520	11	148,2	InP com contato com atmosfera

Tabela 4.4: Parâmetros de difusão das amostras A_SC (amostra sem contato) e A_CC (amostra com contato).

Os perfis de dopagem obtidos pelas medidas capacitância eletroquímica x tensão (ECV) com equipamento da BioRad são mostrados nas figuras 4.8 e 4.9 para as amostras sem exposição e com exposição, respectivamente. Em cada figura observa-se os resultados de três medições na amostra sem exposição (figura 4.8) e duas medições na amostra com exposição (figura 4.9), cada uma representada por linhas sólidas, tracejadas e pontilhadas. Os picos na interface p - n são artefatos visto que a técnica falha a valores muito baixos de dopagem. A profundidade de difusão nos perfis foi determinada como sendo a profundidade na qual o nível de dopagem decai para $1/e$ do seu valor na superfície.

A figura 4.8 indica claramente que, para a amostra sem exposição, o perfil de dopagem Zn foi razoavelmente uniforme, tendo um nível máximo de dopagem de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e uma profundidade de difusão de $1,5 \mu\text{m}$. A camada epitaxial InP mostra uma concentração residual em torno de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, exceto por uma das medidas, em que o valor foi uma ordem de grandeza mais

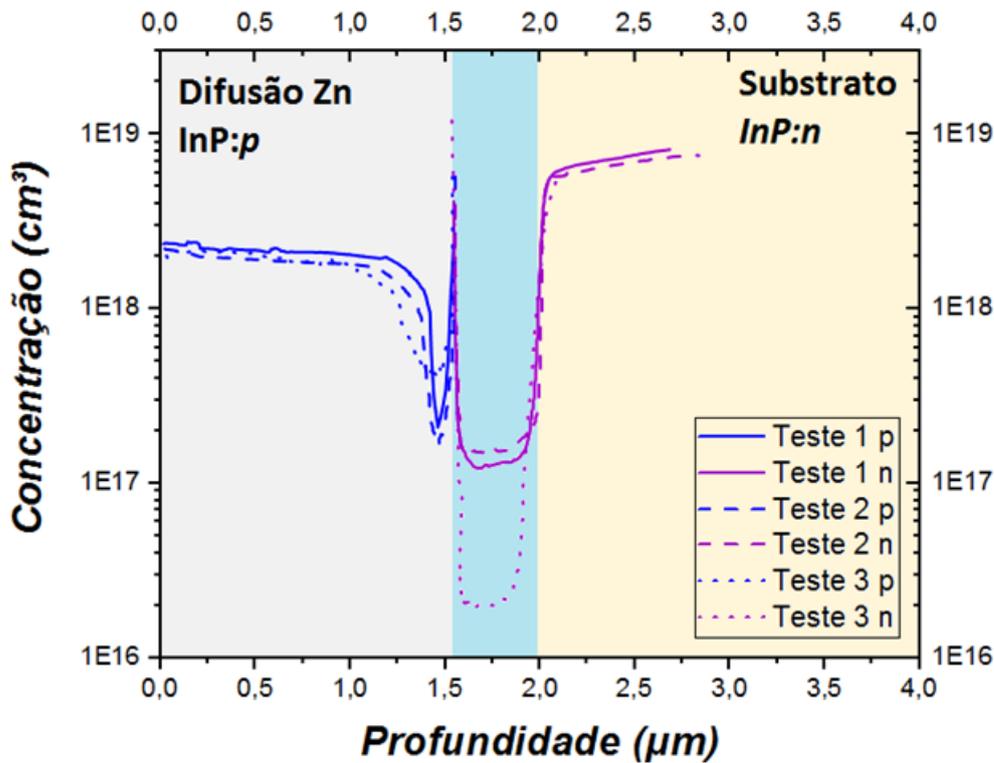


Figura 4.8: Amostra sem exposição, não exposta ao ar antes da difusão *in-situ*. Linhas sólidas, tracejadas e pontilhadas referem-se a diferentes medidas na mesma amostra. As linhas azuis e púrpura referem-se à dopagem *p* e *n*, respectivamente.

baixa. Este último valor foi consistente com a dopagem residual obtida para amostras crescidas epitaxialmente. No entanto, a elevada variação encontrada nos resultados para concentrações baixas de dopantes torna os resultados nessa faixa imprecisos.

Para a amostra com exposição, a figura 4.9 mostra que o perfil de dopagem foi menos uniforme que no caso da amostra sem exposição. Observa-se que a concentração máxima de Zn está entre 2 e $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A profundidade de difusão foi significativamente menor, igual a $1,0 \text{ }\mu\text{m}$. Nesta amostra, a concentração residual medida da camada epitaxial de InP ficou inferior à $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, mas ainda com uma variação grande de medida para medida.

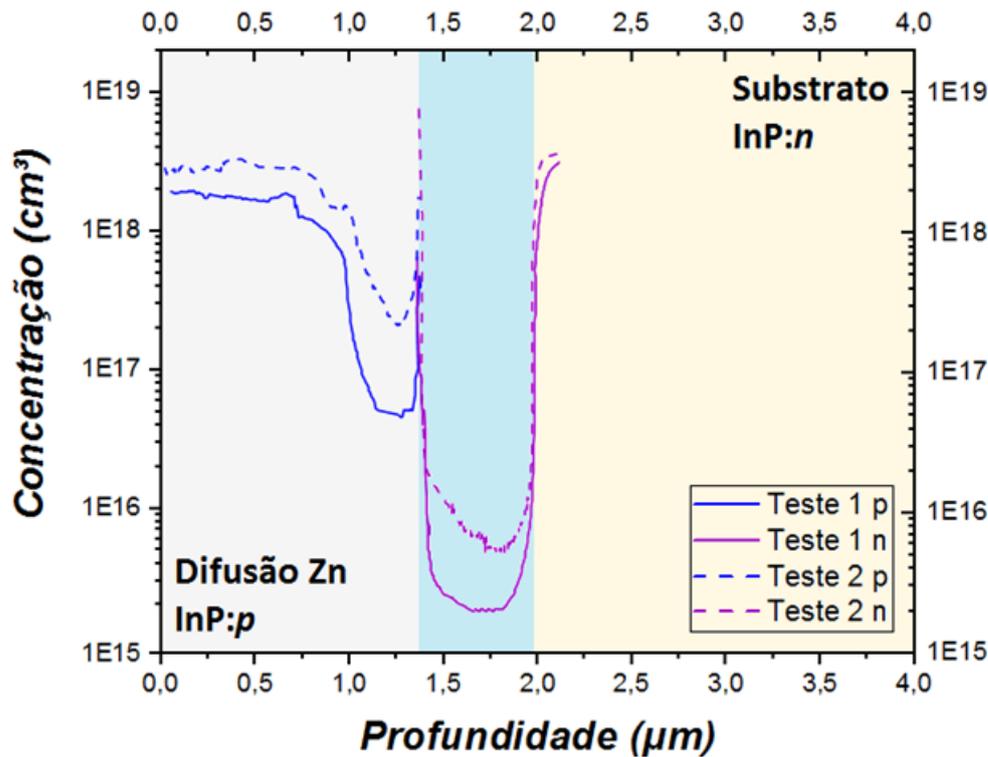


Figura 4.9: Amostra com exposição, removida do reator antes da difusão *in-situ*. Linhas sólidas e tracejadas referem-se a diferentes medidas na mesma amostra. As linhas azuis e púrpura referem-se à dopagem *p* e *n*, respectivamente.

Com esses resultados, observou-se que não há efeito apreciável no nível de dopagem superficial devido à exposição da amostra ao ar. No entanto, uma diferença significativa na profundidade de difusão foi detectada. Para a amostra exposta ao ar, a profundidade de difusão foi cerca de 30% mais curta. Provavelmente essa diminuição se deu devido à oxidação nativa da superfície ou impurezas depositadas na mesma que retardaram o processo de difusão. Esse efeito já foi relatado em (33) para a superfície do InP.

Tendo em vista que no dispositivo final foi necessário remover o substrato da câmara para deposição da barreira de difusão, litografia e abertura de janelas na barreira antes da difusão, mantemos a proposta de crescimento de InP em um substrato inteiro de 2 polegadas, subdivisão dessa amostra em 4 quartos e uso de cada quarto para um teste distinto de difusão de Zn. Nas amostras finais devemos considerar as condições de difusão da amostra exposta, cujos perfis de dopagem estão na figura 4.9.

Conforme indicados pela literatura, os parâmetros de difusão mapeados foram temperatura, tempo da difusão e os fluxos do dopante, de acordo com

a figura 4.10. Os valores mapeados para cada um dos três parâmetros foram baseados na literatura e em limites tecnológicos do MOVPE usados. Especificamente o fluxo do precursor de dopante (DMZn) foi limitado superiormente pelo máximo valor possível dos controladores de fluxo (MFC, *mass flow controller*) e não foi possível reproduzir os maiores valores de fluxo encontrados na literatura. Contudo em medições preliminares dos níveis de dopagem e das profundidades atingidas, essa limitação não impediu de alcançar os valores requisitados neste projeto.

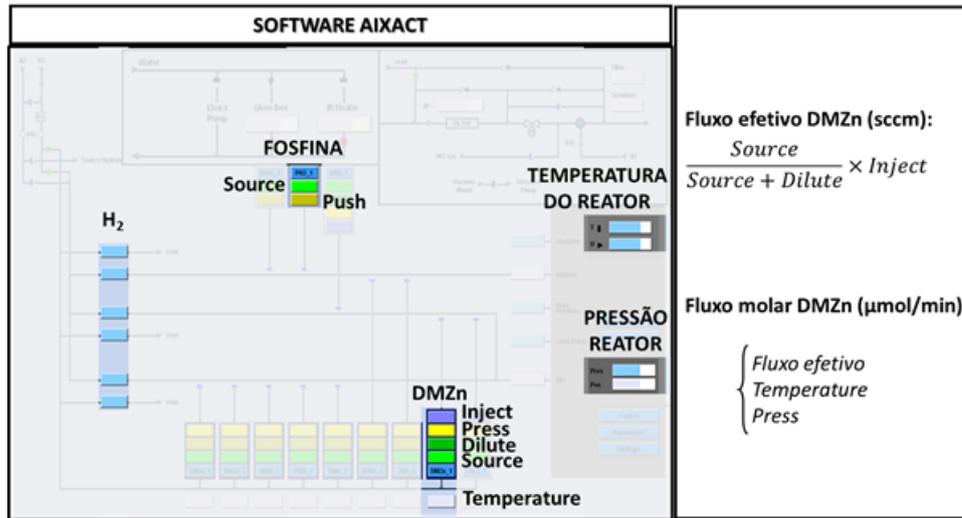


Figura 4.10: Software de crescimento *Aixact* com os parâmetros usados nesta etapa do projeto destacados.

O fluxo de precursor e o tempo de difusão do precursor estão relacionados diretamente à quantidade total do elemento de dopagem Zn ao qual a camada de InP foi exposta. Já a temperatura está relacionada mais à cinética e à física de superfície do processo, ou seja, ela atua sobre a pirólise do precursor DMZn, a adsorção do adátomo de Zn na superfície e a difusão desse elemento para dentro da camada crescida de InP. Segundo Davies *et al.* (34) a pirólise de DMZn em ambiente rico em hidrogênio se inicia em torno de 200 °C e atinge 100% de decomposição em temperaturas entre 340 e 530 °C.

Como especificados anteriormente os valores escolhidos se basearam em estudo bibliográfico e tem como objetivo alcançar as seguintes propriedades apresentadas na tabela 4.5 para a difusão de Zn na camada de InP.

Dopagem na superfície	Profundidade de difusão
$2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	1 μm

Tabela 4.5: Objetivos da difusão de Zn.

Na tabela 4.6 e na figura 4.11 estão apresentados os parâmetros variados durante esta etapa de calibração da difusão de Zn em InP. Para o cálculo do fluxo molar de DMZn foi necessário incluir os dados de temperatura e pressão do cilindro do precursor. Nessas amostras a pressão foi mantida fixa em 270 mbar e a temperatura também fixa em -10 °C.

Número da amostra	Temperatura de difusão e cozimento (°C)	Tempo (min)	Fluxo DMZn	
			Efetivo (sccm)	Molar ($\mu\text{mol}/\text{min}$)
631	520	11	6,76	173,2
640	520	11	5,82	149
646	520	11	5,78	148,2
714	520	11	5,78	148,2
715	520	5	5,78	148,2
716	500	11	5,78	148,2
717	540	11	5,78	148,2
783	520	2	5,78	148,2
784	520	22	5,78	148,2
785	480	22	5,78	148,2
786	480	2	5,78	148,2
787	520	11	0,5	12,8
789	520	11	1	25,6
790	480	5	5,78	148,2

Tabela 4.6: Parâmetros de difusão do Zn no reator de MOVPE de todas as amostras feitas para a calibração da difusão.

Nas temperaturas testadas esperava-se que o DMZn estivesse próximo da pirólise total, logo as variações nos resultados de dopagem não devem ser explicadas pela maior presença de átomos de Zn, quando a presença de moléculas precursoras for a mesma. Logo, para o nosso estudo, a temperatura deve influenciar principalmente na incorporação e difusão do Zn. Esperávamos obter um comportamento monotônico crescente do nível de dopagem com a pressão parcial de DMZn e da profundidade com a temperatura e o tempo.

Da mesma forma que no caso do crescimento de InP, as difusões foram monitoradas por medida *in-situ* de RAS para garantir que não ocorresse degradação da superfície durante o processo.

Na figura 4.12 estão apresentadas como exemplo as medidas de refletância e RAS de uma das difusões feitas. Foi possível notar o momento em que o processo de difusão se inicia, olhando o sinal de RAS. Apesar da refletância não se alterar durante todo o procedimento, o sinal de RAS apresentou uma clara variação enquanto a difusão estava ocorrendo.

Na figura 4.13 podemos detalhar a mesma medida de RAS com relação a cada etapa de difusão (cozimento, difusão e resfriamento) se fizermos um

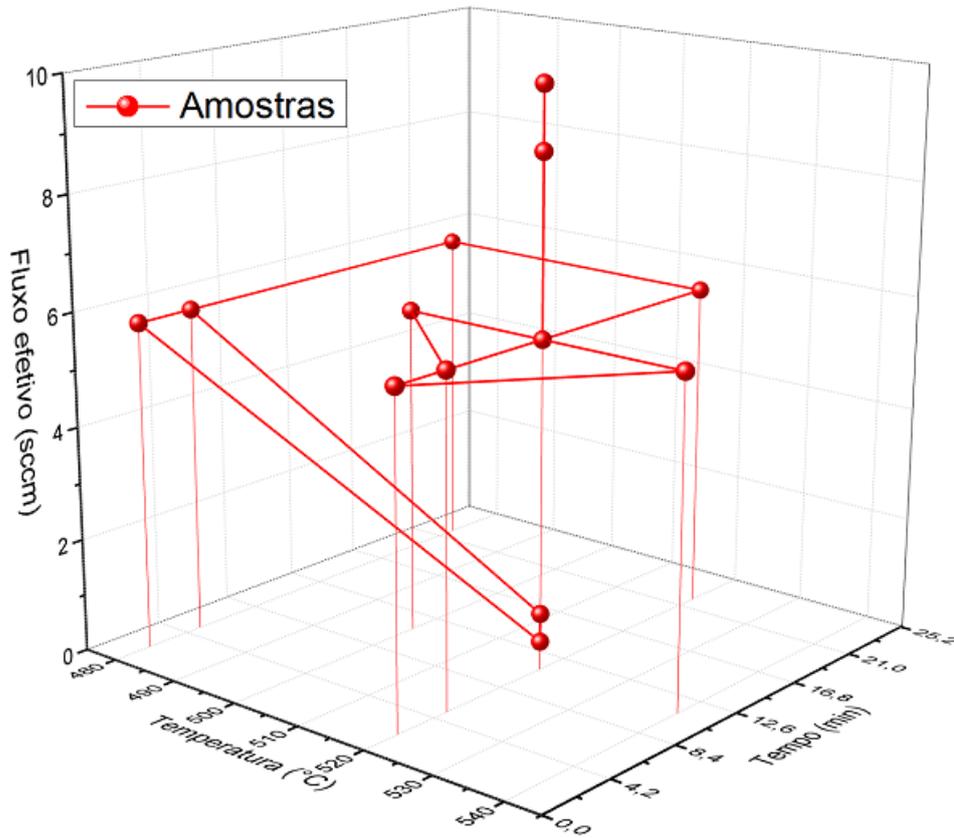


Figura 4.11: Diagrama das amostras no espaço de busca dos parâmetros de difusão.

corde no *colorplot* como mostrado nas linhas verticais (em preto e vermelho na figura) para analisar a intensidade do sinal de RAS em função do tempo. Note que para diferentes energias do fóton incidente, a variação do sinal de RAS quando a difusão se inicia pode ser tanto na direção de diminuir quanto de aumentar de valor.

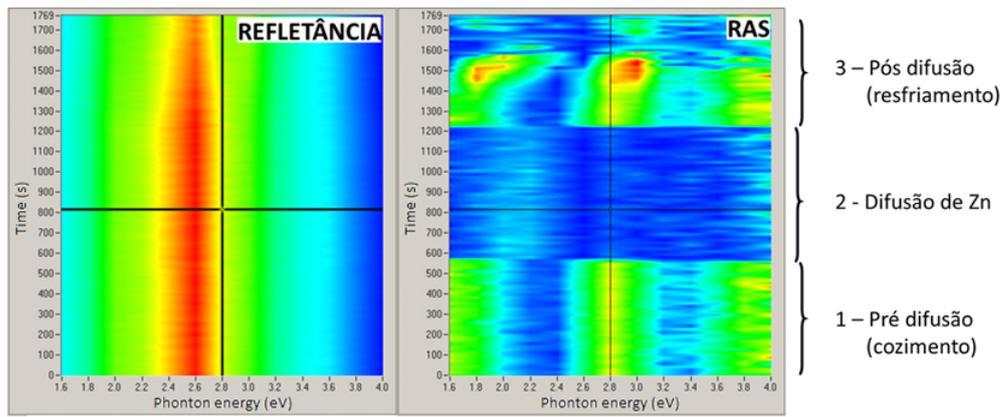


Figura 4.12: Medidas de refletância e RAS de uma amostra durante a difusão de Zn. Destaque para as partes pré difusão, difusão e pós difusão.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1721730/CA

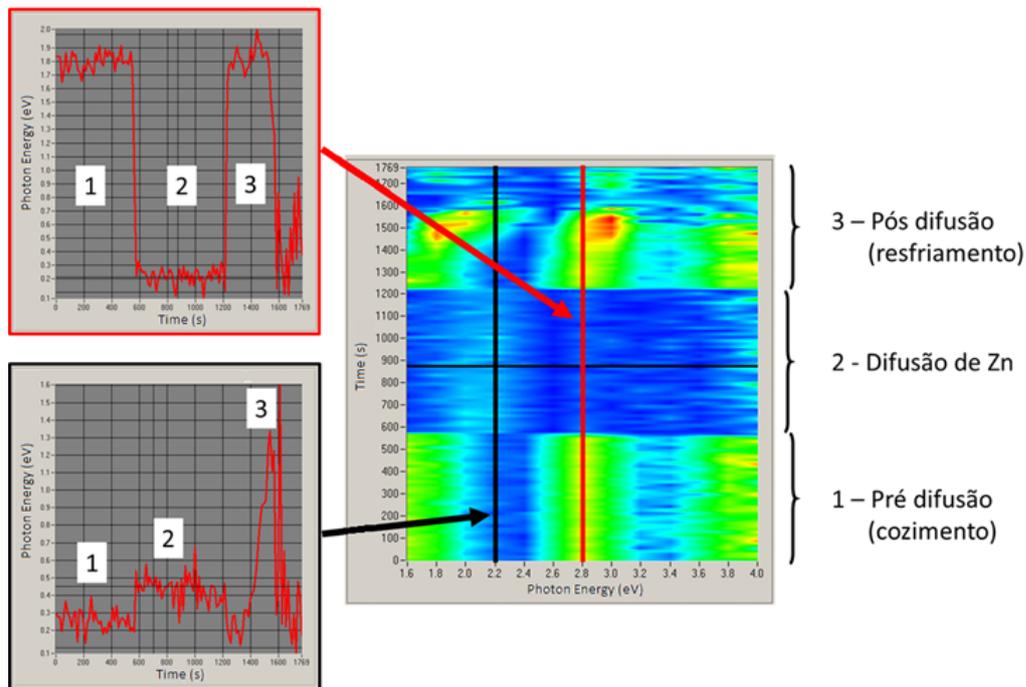


Figura 4.13: Medida de RAS apresentada na figura 4.12 em função do tempo para duas energias de fótons incidentes.

De forma similar podemos realizar um corte horizontal para analisar o sinal de RAS em função da energia do fóton incidente. Com esse corte, como mostrado na figura 4.14, pode-se analisar o espectro de RAS da amostra antes da difusão (impressão apenas da superfície da camada de InP, linha em cinza) e durante a difusão (linha laranja). A comparação mostra como os átomos adicionados de Zn modificam temporariamente a reconstrução da superfície, mas esta retornou à situação original quando o fluxo de DMZn foi interrompido.

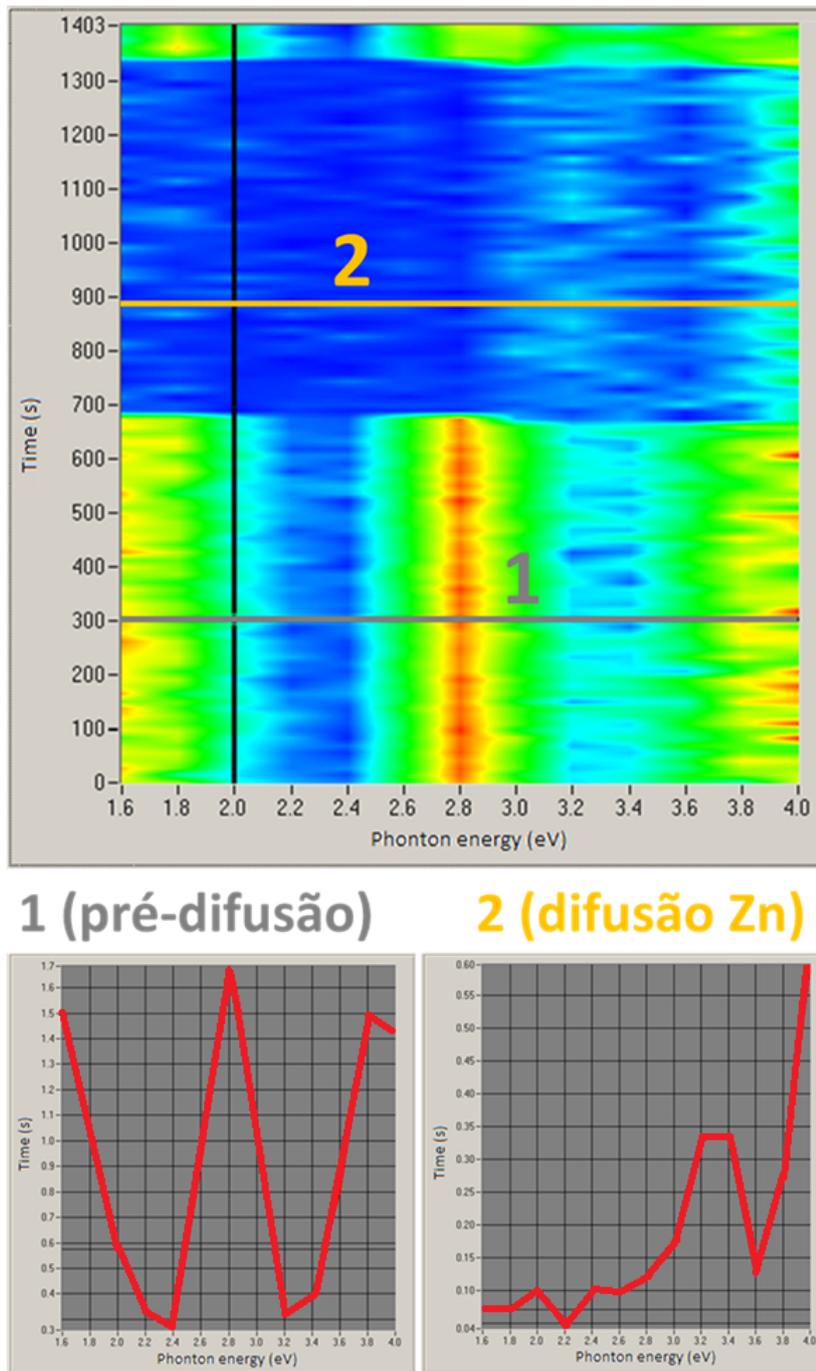


Figura 4.14: Medida de RAS em função da energia do fóton incidente (espectro) para dois momentos do processo: 1) pré-difusão, ie, camada de InP; 2) durante a difusão de Zn.

Por fim na figura 4.15 estão apresentadas algumas medidas de RAS das difusões feitas para atestar que este efeito ocorre em todas as amostras de difusão. Note que, para tempos de difusão distintos, a mudança no espectro de RAS ocorre apenas enquanto o fluxo de DMZn está aberto. Cabe no futuro um estudo mais aprofundado deste comportamento do sinal de RAS nestas amostras de dopagem por difusão.

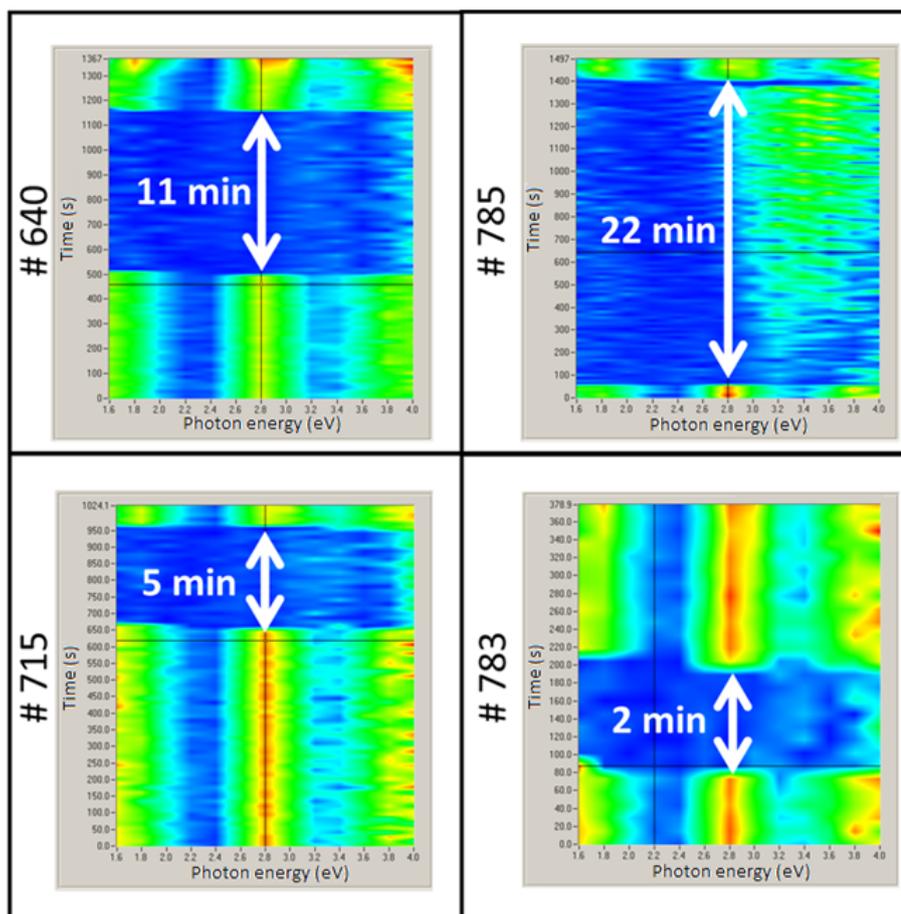


Figura 4.15: Comparação entre medidas de *colorplot* para quatro amostras de difusão de Zn com tempos de exposição de DMZn distintos.

4.1.2.1

Resultados do ECV

Foram realizados os testes nas amostras que tiveram exposição atmosférica. Como citado anteriormente, essa exposição será necessária no dispositivo final.

Os dados das amostras difundidas e seus respectivos parâmetros de difusão estão apresentado na tabela 4.7. Para as amostras em destaque (rosa), não foi possível obter resultados com o teste de ECV. Mais à frente será explicado melhor o possível problema ocorrido nesses casos.

Número da amostra	Temperatura de difusão e cozimento (°C)	Tempo (min)	Fluxo DMZn	
			Efetivo (sccm)	Molar ($\mu\text{mol}/\text{min}$)
714	520	11	5,78	148,2
715	520	5	5,78	148,2
716	500	11	5,78	148,2
717	540	11	5,78	148,2
783	520	2	5,78	148,2
784	520	22	5,78	148,2
785	480	22	5,78	148,2
786	480	2	5,78	148,2
787	520	11	0,5	12,8
789	520	11	1	25,6
790	480	5	5,78	148,2

Tabela 4.7: Parâmetros de difusão das amostras de calibração. As cores na coluna *Label* são referentes aos conjuntos independentes de crescimentos que as amostras pertencem.

Para todos os resultados de ECV, as linhas em cinza representam o nível de dopagem atingido próximo à superfície. As linhas em azul assinalam o ponto escolhido para determinar a profundidade de difusão, que corresponde à profundidade para a qual o nível de dopagem cai a $1/e$ do seu valor máximo. A linha em roxo mostra a transição do tipo p para o tipo n . A linha em preto representa a localização do início do substrato.

Na amostra 714, como pode ser visto no gráfico da figura 4.16, foi obtida uma concentração de Zn na superfície da ordem de $3,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, com uma profundidade de difusão de $1,024 \mu\text{m}$ e $1,40 \mu\text{m}$ de profundidade da junção pn . A região entre $1,40$ e $2 \mu\text{m}$ tem dopagem residual, tipo n , o que já era esperado e valor de aproximadamente $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Acima de $2 \mu\text{m}$ encontra-se o substrato. O pico entre a dopagem p e a n , foi um artifício de medida, que ocorre quando há mudança no tipo de portador. A deformação que ocorre na parte inicial da dopagem p foi causada pelo ajuste da tensão de medida, que provoca um deslocamento nos valores medidos. Esse ajuste foi desfavorável para o resultado, porém necessário para evitar um erro sistemático.

Na amostra 715, conforme o gráfico da figura 4.17, foi obtida uma concentração de Zn na superfície da ordem de $1,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, com uma profundidade de difusão de $0,617 \mu\text{m}$ e $1,20 \mu\text{m}$ de profundidade da junção pn . A região entre $1,20$ e $2 \mu\text{m}$ possui dopagem residual igual a $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Profundidade acima de $2 \mu\text{m}$ representa o substrato.

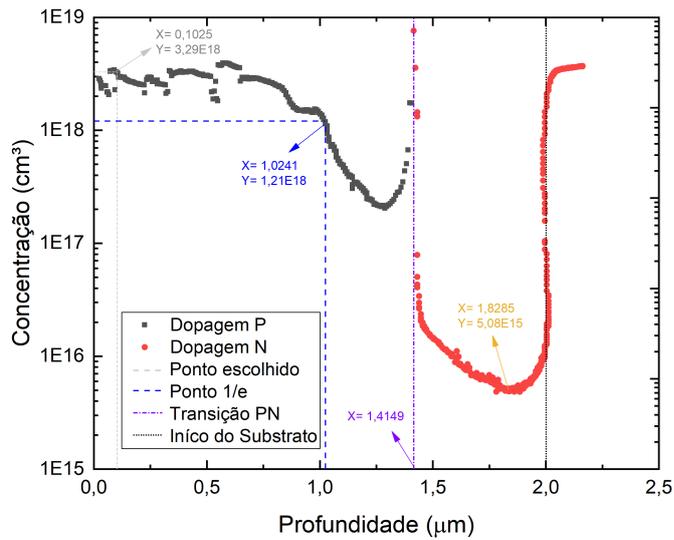


Figura 4.16: Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 714.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1721730/CA

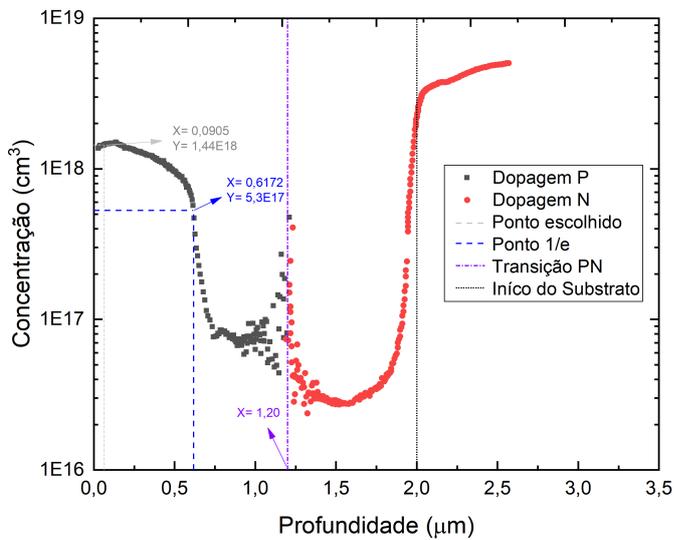


Figura 4.17: Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 715.

Como mostra a figura 4.18, para a amostra 716, obtivemos uma concentração superficial de Zn da ordem de $4,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, com uma profundidade de difusão de $0,936 \mu\text{m}$ e $1,17 \mu\text{m}$ de profundidade da junção *pn*. A alta dopagem superficial provavelmente ocorreu devido ao fato da corrosão desta medida ter sido muito profunda. Com isso a correção feita posteriormente pelo software deslocou para cima o perfil. A região entre $1,17$ e $2 \mu\text{m}$ possui dopagem

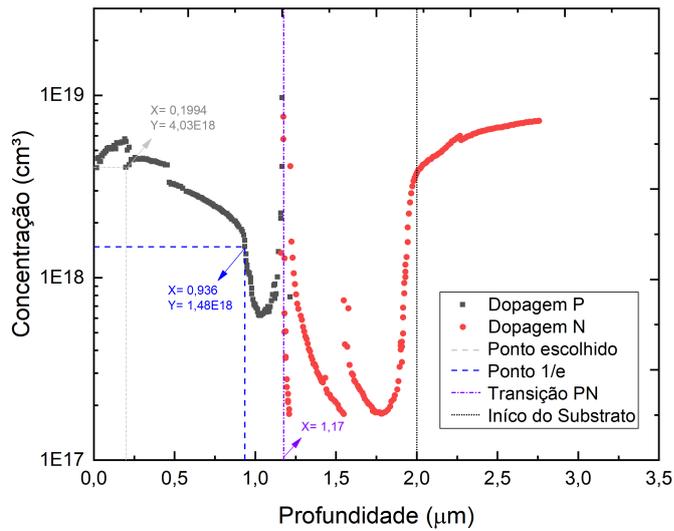


Figura 4.18: Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 716.

residual igual a $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. As deformações no início da dopagem *p* e da dopagem *n* foram causadas pelo ajuste na tensão durante a medida.

Na amostra 717, tivemos dificuldade para a corrosão da superfície. Foram utilizadas 2 soluções diferentes, que segundo o manual do equipamento, poderiam ser utilizadas para corroer InP. Infelizmente não obtivemos sucesso e conseqüentemente não foi possível realizar a medida.

Para a amostra 783, obtivemos uma concentração superficial de Zn da ordem de $9,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, com uma profundidade de difusão de $0,287 \mu\text{m}$ e $0,42 \mu\text{m}$ de profundidade da junção *pn*, como mostra a figura 4.19. A região entre $0,42$ e $2 \mu\text{m}$ possui dopagem residual de aproximadamente $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. O pico que aparece pouco antes de $2 \mu\text{m}$, foi resultado da proximidade da medida com o substrato e possivelmente algum defeito estrutural formado naquela região.

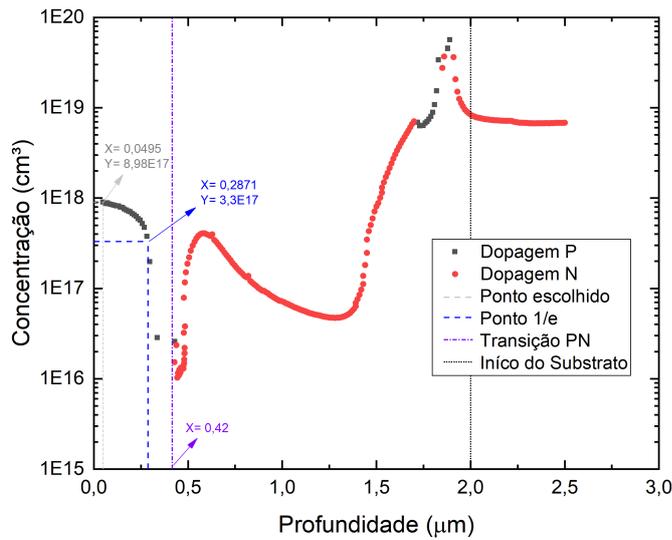


Figura 4.19: Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 783.

De acordo com o gráfico da figura 4.20, os resultados obtidos na amostra 784 apresentam uma profundidade de difusão de 1,14 μm , com dopagem superficial de $1,73 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e 1,67 μm de profundidade da junção *pn*. Aplicando o critério utilizado para determinar a profundidade da difusão, foi obtido um ponto que não pertencia à curva de difusão plotada, este ponto está representado pelas linhas azuis no gráfico. Para resolver este problema, foi aplicado outro critério para determinar a profundidade de difusão total. Considerando que $1/e$ representa aproximadamente 37% do ponto inicial escolhido, foi feito o seguinte cálculo:

$$P_{(37\%)} = P_0 - [(P_0 - P_f) * (1 - \frac{1}{e})] \quad (4-1)$$

Onde P_0 foi o ponto mais alto da dopagem *P*, desconsiderando deformações no perfil e P_f foi o ponto mais baixo da dopagem *P*. Conforme pode ser visto no gráfico, os pontos usados na equação anterior estão destacados em cinza. Logo, o novo ponto calculado para representar a profundidade de difusão está representado pela cor verde e seu valor foi de 1,03 μm de profundidade. Neste perfil também houveram deformações iniciais referentes à variação da tensão. A região entre 1,67 e 2 μm possui dopagem residual em torno de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. A elevada dopagem residual foi explicada por testes posteriores, onde foi descoberto que houve um problema de contaminação no reator. Este problema foi rapidamente resolvido, porém afetou o crescimento das camadas de InP para as amostras 783, 783, 785, 786, 787, 788, 789 e 790.

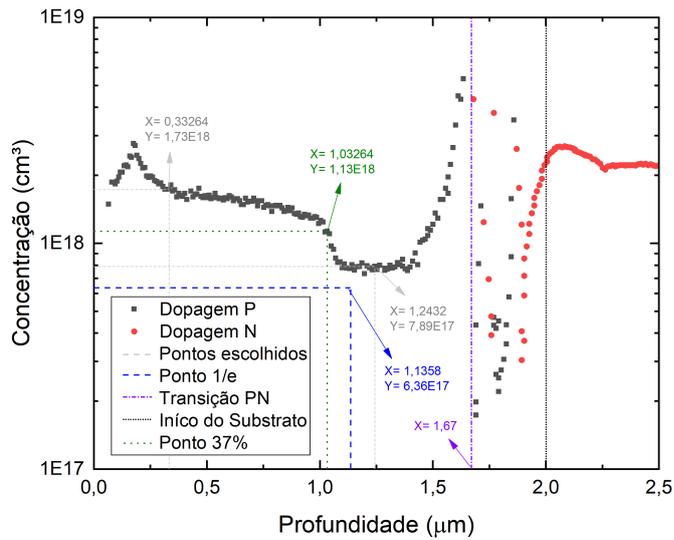


Figura 4.20: Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 784.

Assim como na amostra 784, para a amostra 785 também foi necessário recalcular o ponto da profundidade total de difusão. Então, após recalculá-la, foi obtida uma profundidade de 1,01 μm , com dopagem de $1,79 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e 1,50 μm de profundidade da junção *pn*, como pode ser visto na figura 4.21. A deformação entre 1,5 μm e 2 μm ocorreu devido ao problema de contaminação mencionado.

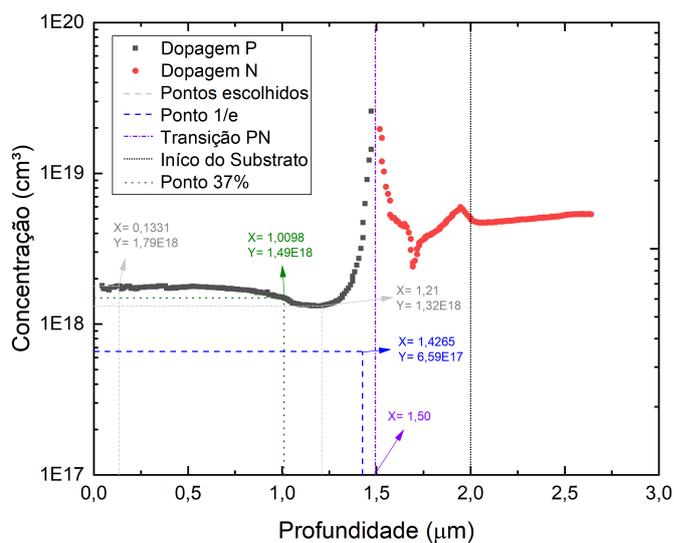


Figura 4.21: Perfil de concentração de carga x profundidade da amostra 785.

Na amostra 786, devido à baixa temperatura de 480 °C e ao tempo de difusão de apenas 2 minutos, não foi possível obter o perfil de difusão. Provavelmente a profundidade difundida foi muito pequena e por este motivo o equipamento não consegue traçar o perfil de difusão do Zn.

Para as amostras 787 e 789, o ponto crítico foi no fluxo efetivo de DMZn, pode ser que tenha difundido apenas uma pequena profundidade. O mesmo problema pode ter ocorrido com a amostra 786. A difusão ocorre para uma profundidade tão pequena que fica mascarada pela medida inicial, quando ainda se está determinando as condições ideais de medida e de corrosão. Estamos buscando outros meios para contornar este problema.

Assim como na amostra 786, a amostra 790 acaba apresentando o mesmo problema, curta profundidade de difusão devido a baixa temperatura utilizada e pouco tempo no processo de difusão.

Resultados das amostras de difusão de Zn							
Nº da Amostra	Pressão (mbar)	Temperatura (°C)	Tempo de difusão (min)	Fluxo Efetivo (scm)	Molar ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	Profundidade alcançada (μm)	Dopagem (cm^{-3})
714	100	520	11	5,78	148,2	1,02	$1,21 \times 10^{18}$
715	100	520	5	5,78	148,2	0,62	$5,3 \times 10^{17}$
716	100	500	11	5,78	148,2	0,94	$1,48 \times 10^{18}$
717	100	540	11	5,78	148,2	-	-
783	100	520	2	5,78	148,2	0,29	$3,3 \times 10^{17}$
784	100	520	22	5,78	148,2	1,03	$1,13 \times 10^{18}$
785	100	480	22	5,78	148,2	1,01	$1,49 \times 10^{18}$
786	100	480	2	5,78	148,2	-	-
787	100	520	11	0,5	12,8	-	-
789	100	500	11	1	25,6	-	-
790	100	480	5	5,78	148,2	-	-

Tabela 4.8: Tabela completa com as informações e os resultados de cada amostras para comparação. Em cinza a amostra que não foi possível corroer e em amarelo as amostra em que o equipamento não foi possui sensibilidade suficiente.

Como pode ser observado na tabela 4.8, os resultados são coerentes e baseado na literatura apresentaram o resultado esperado. Infelizmente não foi possível obter os resultados de algumas amostra, mas em outras amostras a difusão conseguiu alcançar a profundidade desejada e bons níveis de dopagem. Porém visando otimizar o uso das fontes e o custo do processo, a melhor escolha foi a amostra que atingiu profundidade de 1 μm com nível de dopagem da ordem de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, apresentando menor temperatura, tempo de difusão e fluxo efetivo. A amostra que melhor se encaixou nestas exigências foi a amostra

714, para a qual a temperatura e o tempo de difusão foram de 520 °C e 11 minutos, respectivamente, com fluxo da fonte de Zn de 5,78 sccm.

4.1.3

Amostra final: crescimento e difusão

Baseados nos resultados das calibrações das camadas e do processo de difusão, iniciamos a produção da amostra final. A estrutura que objetivamos crescer foi apresentada na figura 3.1. Logo, com todas as camadas crescidas e finalizado o crescimento da estrutura final, partimos para a difusão seletiva do Zn. Antes de iniciarmos a difusão seletiva, foi necessária a deposição da camada de SiO₂. A superfície da amostra final foi totalmente limpa para posteriormente iniciarmos a deposição do óxido, conforme figura 4.22.

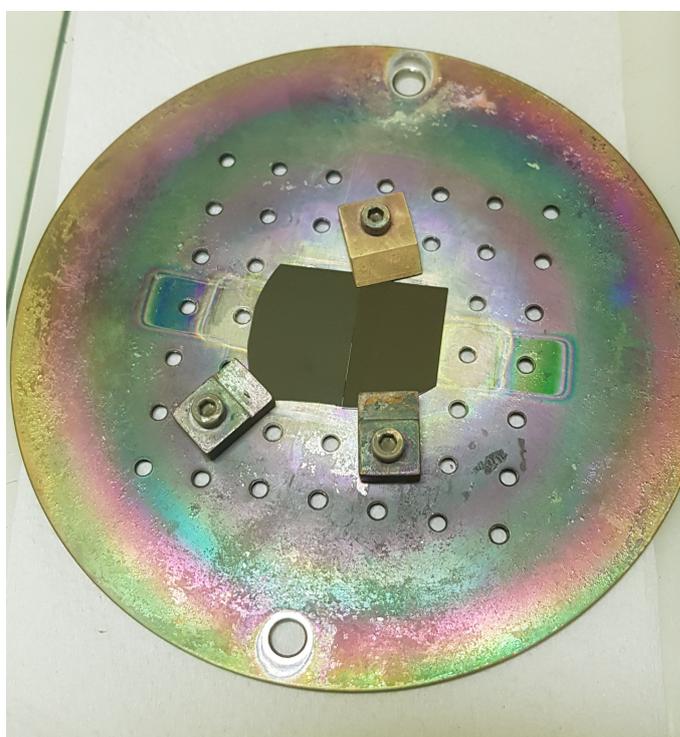


Figura 4.22: Montagem feita no suporte do *sputtering* para a primeira deposição do SiO₂.

Logo após a retirada da amostra do equipamento constatamos visualmente que a deposição do óxido estava boa e não apresentava falhas. Porém houve um intervalo de aproximadamente 1 semana entre a deposição do óxido e a etapa seguinte. Assim que o compartimento onde a amostra estava guardada foi aberto, notamos que o óxido que até então havia aderido bem a superfície da amostra começou a se desprender. A figura 4.23 apresenta o problema ocorrido.

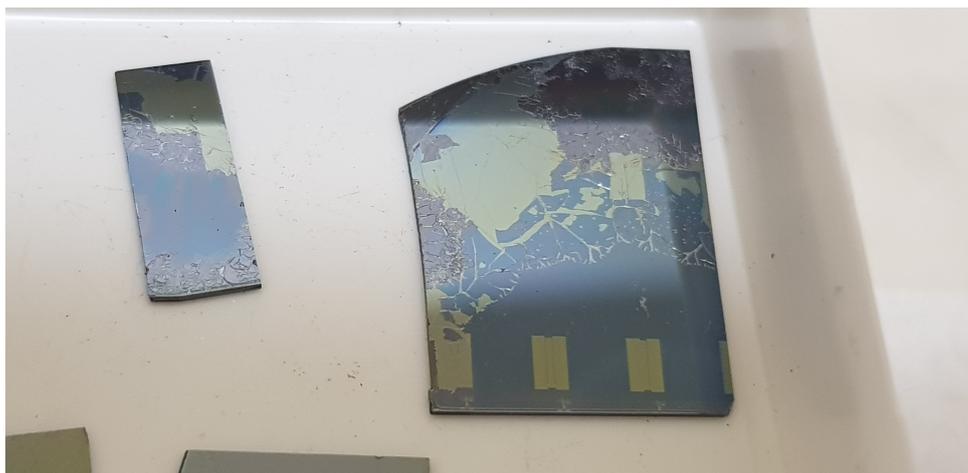


Figura 4.23: Problema de aderência do SiO_2 observado após uma semana da deposição do mesmo.

Pensamos a princípio que poderia ser um erro na limpeza da amostra e decidimos fazer alguns testes para entender a origem do problema. Separamos 4 pedaços da amostra final e em cada um testamos diferentes procedimentos de limpeza. Para que não houvessem outras variáveis no processo de deposição, as limpezas testadas foram realizadas minutos antes. A montagem dos pedaços da amostra no equipamento pode ser vista na figura 4.24 junto com os procedimentos de limpeza realizados.

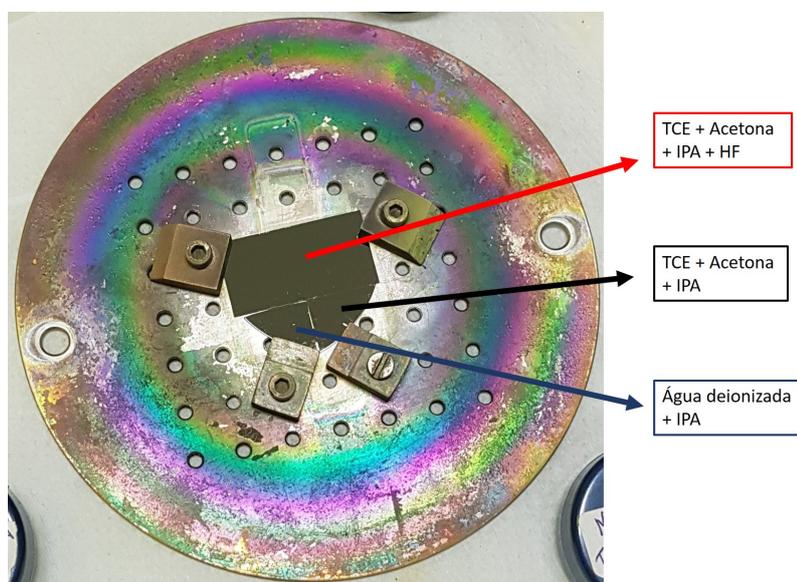


Figura 4.24: Amostra montada no suporte para fazer a segunda deposição. Cada um dos pedaços montados foi submetido a um tipo diferente de limpeza da superfície, destacados ao lado. Os reagentes utilizados foram: tricloroetileno (TCE), acetona, álcool isopropílico (IPA) e ácido fluorídrico (HF).

Assim como na primeira deposição, constatamos visualmente que tudo havia ocorrido bem e não haviam falhas do material depositado. Para compararmos os novos testes com a amostra que apresentou o defeito superficial, os pedaços foram deixados exatamente o mesmo tempo (1 semana) guardados. Todos os pedaços que testamos não apresentavam falhas no material depositado e concluímos que provavelmente poderia ter ocorrido algum problema durante o procedimento de limpeza ou durante o processo de deposição no primeiro caso. Testamos também retirar mecanicamente a camada depositada, riscando e raspando a superfície do óxido. Novamente o material depositado resistiu aos testes, a figura 4.25 destaca as áreas testadas e confirma a boa adesão do óxido.

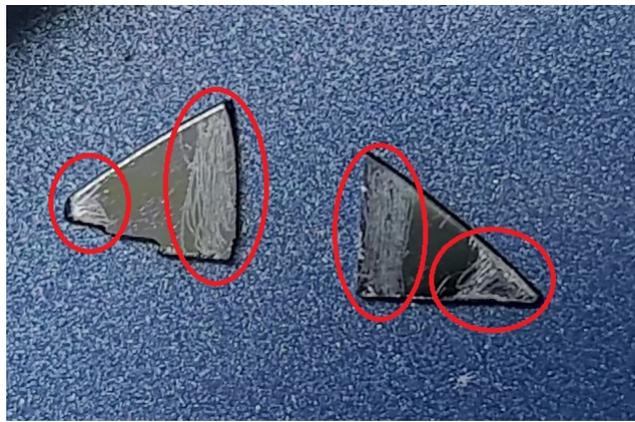


Figura 4.25: Teste mecânico (em destaque) feito com um bisturi para averiguar a adesão do óxido.

Confirmando a boa adesão do material depositado continuamos com os procedimentos para a difusão seletiva. Foi feito o processo de fotolitografia na superfície do óxido para posteriormente fazermos a corrosão do mesmo com a solução de BHF. Para calibrar a taxa de corrosão da solução de BHF foram separados 6 pedaços da amostra com óxido depositado e escolhidos 6 tempos distintos para a corrosão molhada. O resultado para a corrosão de 2 pedaços de amostra com tempos distintos pode ser visto na figura 4.26.

Fizemos um comparativo no microscópio ótico e decidimos escolher um tempo de 55 segundos para a corrosão da amostra final. Este tempo foi escolhido por provavelmente apresentar uma boa homogeneidade da corrosão (vide figura 4.26, 60 segundos) e por não deteriorar demasiadamente o fotorresiste (vide figura 4.26, 55 segundos), mantendo a integridade do padrão de figuras. Com o tempo de corrosão determinado, conseguimos transferir com sucesso o padrão de figuras para a superfície da amostra final, prosseguindo para o processo de difusão.

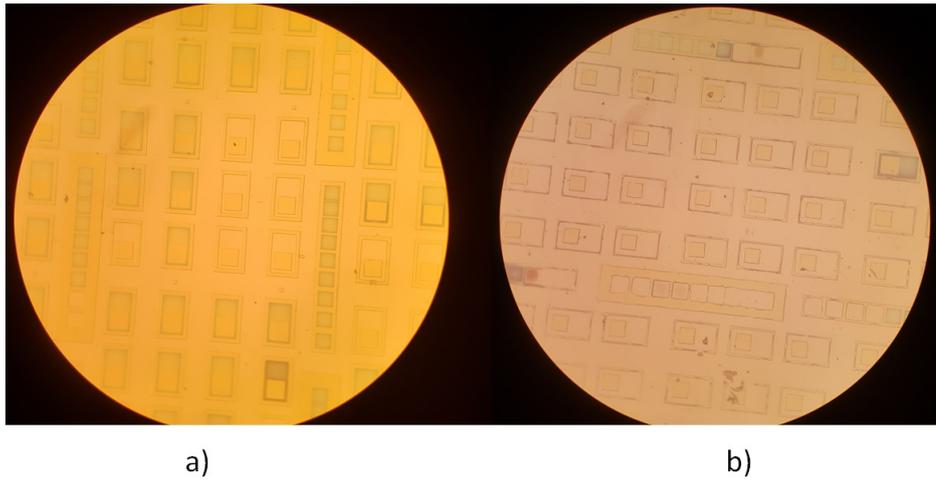


Figura 4.26: Resultados da corrosão do SiO_2 com BHF. a) resultado para o tempo de 50 segundos. b) resultado para o tempo de 60 segundos. Como podemos perceber, 60 s são suficientes para corroer todo o óxido, mas destrói o padrão transferido.

Para o procedimento de difusão optamos por usar um suporte circular de 2 polegadas de diâmetro, 4.27. Para um comparativo posterior, optamos por dividir a área do círculo ao meio e preencher metade com a amostra processada para difusão seletiva e a outra metade para uma difusão não seletiva. O resultado do RAS obtido durante esta difusão não serve para atestar a qualidade da amostra, pois o suporte onde as amostras foram posicionadas gira ao longo do processo e ora mede uma parte ora mede outra parte.

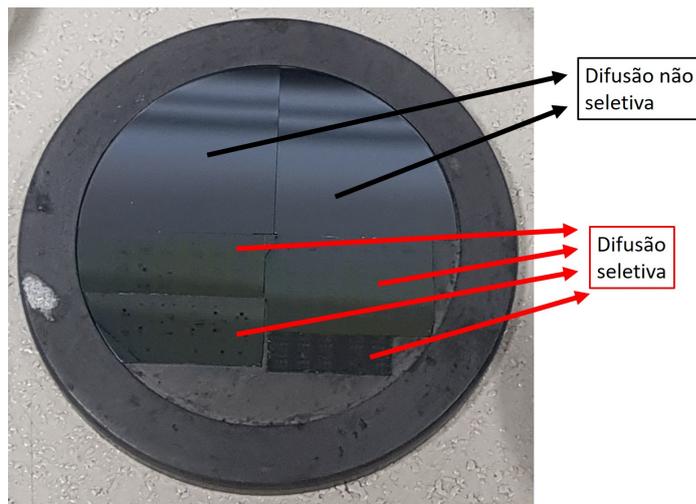


Figura 4.27: Amostra final montada no suporte de 2 polegadas para a difusão seletiva e não seletiva. Em destaque estão os pedaços onde ocorrerão as difusões.

Assim que as amostras foram retiradas do reator fizemos uma inspeção visual e pudemos perceber que em algumas partes onde havia sido feita a deposição do óxido o problema de aderência ocorreu novamente. Na figura 4.28 podemos ver o problema relatado.

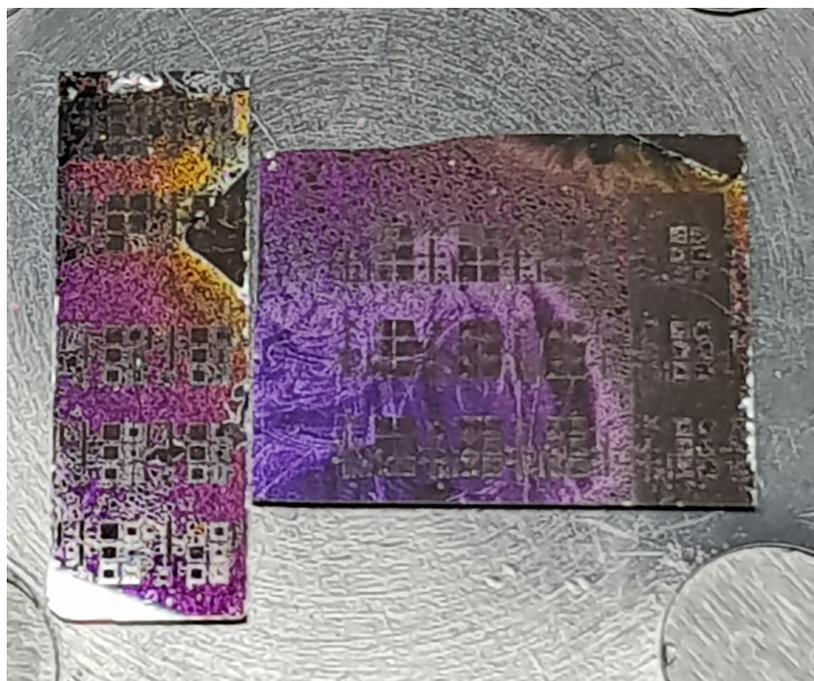


Figura 4.28: Amostra com filme fino de SiO_2 após processo de difusão seletiva. Problema com aderência do óxido ocorrido novamente.

Para não descartar totalmente as amostras de difusão seletiva, usamos para o processamento algumas partes onde o óxido depositado não apresentava o problema relatado. Na outra parte da amostra que foi usada no processo de difusão não seletiva, a superfície estava visualmente em bom estado e prosseguimos com ela também para a etapa do processamento.

4.1.4

Processamento

Nessa etapa de processamento seriam usadas as máscaras apresentadas no capítulo 3. Devido a um contra tempo ocorrido com a metalizadora, não foi possível metalizar os contatos. Com isso, optamos por reservar os pedaços de amostra onde a difusão seletiva estava em bom estado, e usar a amostra que foi feita a difusão em toda a sua área (difusão não seletiva).

Mediante ao problema citado, na amostra sem óxido (difusão não seletiva) foi usada somente a máscara da etapa de corrosão das camadas (figura 3.19), não havendo a necessidade de usar as demais máscaras. Foi necessário para

fazer os contatos o uso de dois materiais alternativos: epóxi de prata e índio metálico.

Conforme descrito no capítulo 3, o procedimento para corroer as camadas da amostra se resume no uso de uma solução para corroer as ligas que contenham arsênio (As) e outra solução para corroer as ligas que contenham fósforo (P). Na figura 4.29 temos um dos pedaços corroído e colado sobre um *header* comercial.

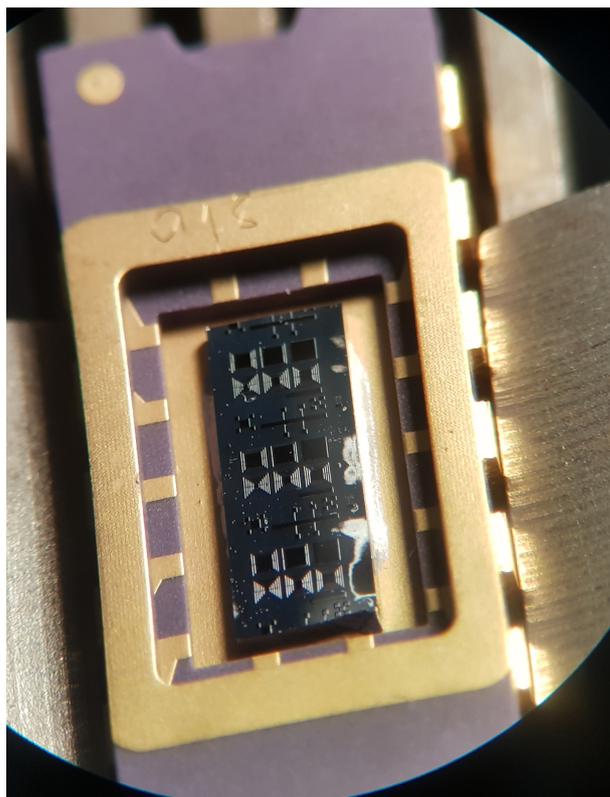


Figura 4.29: Montagem inicial para fazer os contatos na amostra, posicionando e aderindo os fios de ouro no índio metálico.

Foram processadas 8 amostras com a mesma máscara, exatamente como na montagem que está apresentada na figura 4.29, para testarmos os dois materiais alternativos mencionados. Para fazer a ligação (contatos) da amostra no *header* foram usados dois materiais: o condutor metálico (fio de ouro) e algo com boa aderência na superfície da amostra (epóxi de prata ou índio metálico), fazendo então o contato do condutor metálico com a amostra. Do total de amostras preparadas, 6 foram feitas usando epóxi de prata e 2 usando índio metálico. Conforme a figura 4.30, podemos ver o resultado da montagem para a caracterização das amostras.

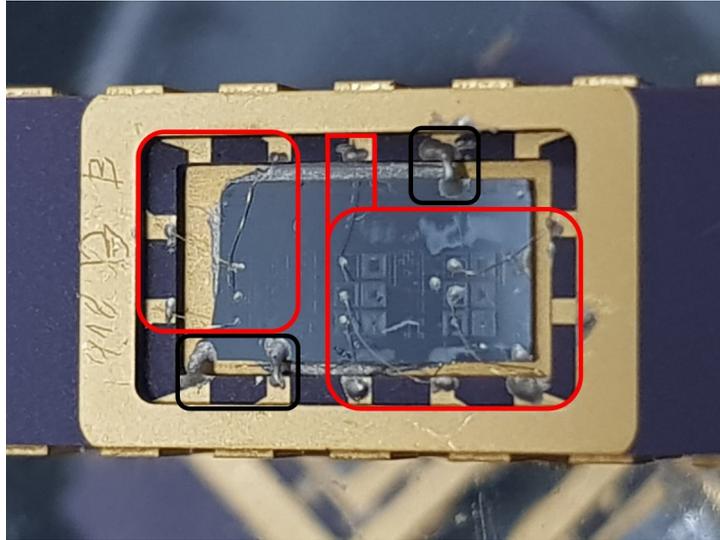


Figura 4.30: Amostra preparada com epóxi para as medidas de caracterização. Em vermelhos estão as mesas dos detectores (polo positivo) e em preto está o polo negativo.

4.2 Caracterização

Nesta seção serão apresentados os resultados de corrente de escuro e fotocorrente. Não foi possível obter todos os resultados das figuras de mérito para o dispositivo, de acordo com o que foi mencionado a respeito do processo de metalização. Isso ocorre pois os materiais alternativos usados não garantem um bom contato ôhmico na amostra, com isso as figuras de mérito detectividade e ruído não puderam ser realizadas.

Das 8 amostras preparadas para esta etapa de caracterização, somente foi possível usar uma nos experimentos a seguir, as demais amostras o contato formado foi de baixa qualidade. Em todas as amostras em que os contatos foram feitos com epóxi (6 amostras) e em uma das amostras preparadas com índio não conseguimos obter resultados coerentes e com baixo nível de ruído.

A amostra usada para as caracterizações pode ser vista na figura 4.31, onde podemos perceber que somente a parte destacada no círculo foi processada para que o contato na camada n (polo negativo) pudesse ser feito.

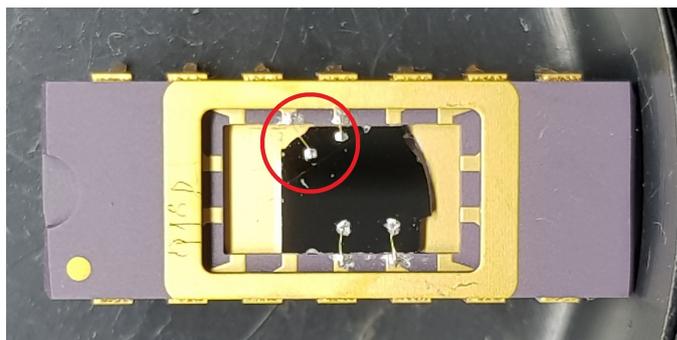


Figura 4.31: Única amostra promissora. O processamento de corrosão foi feito na área circulada e posteriormente os contatos negativos.

4.2.1 Corrente de escuro

Na figura 4.32 podemos observar a corrente de escuro em função da tensão elétrica aplicada para temperaturas entre 78 e 300 K. Podemos verificar que a corrente de escuro pouco muda com a variação de temperatura. Para o detector desenvolvido neste trabalho a corrente de escuro apresenta um valor muito elevado.

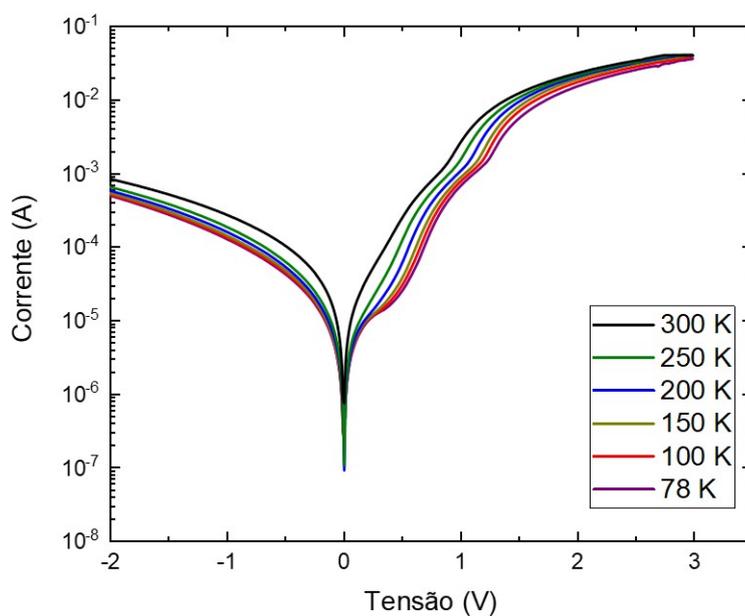


Figura 4.32: Medidas de corrente de escuro com variação da temperatura de 78 a 300 K.

Uma das possíveis causas para este problema está no contato entre o índio metálico e a superfície do dispositivo (contato metal-semicondutor). O ideal seria a formação de um contato ôhmico com relação corrente-tensão linear e simétrica em torno de $V = 0$. Possivelmente foi formado um contato *Schottky* onde a corrente foi conduzida para a polarização direta e praticamente não conduz para a polarização reversa. Para determinar com melhor precisão o tipo de contato que foi formado, seria necessário realizar as medidas de TLM.

As medidas de TLM consistem em usar um padrão de figuras onde as distâncias entre elas são variadas. Logo, como esta distância e a variação entre as figuras são conhecidas, é possível calcular a partir da curva de corrente-tensão a resistência ôhmica de contato formada entre o metal e o semicondutor. Como foi realizado um método alternativo para fazer os contatos, não foi possível obter as medidas de TLM.

Uma outra possibilidade pode ser atribuída ao tamanho da área ativa do dispositivo. Como não foi realizada a metalização, não foi possível analisar o dispositivo com a estrutura de mesa e nem com a difusão seletiva. Ambas as estruturas limitam a área ativa do dispositivo, ou seja, quanto menor a área ativa menor será a corrente de escuro gerada.

4.2.2

Espectro de fotocorrente

A figura 4.33 apresenta os resultados da resposta espectral da amostra com a variação da temperatura de 78 até 300 K. Estes resultados foram obtidos a partir das medidas no FT-IR.

Analisando os resultados podemos observar que de acordo com o diminuição da temperatura o pico de fotocorrente da amostra deslocado para energias maiores, conforme esperado. Este deslocamento ocorre pois a medida em que a temperatura diminui, o elétron necessita de mais energia para vencer a banda proibida e passar para a banda de condução, ou seja, a medida em que a temperatura diminui, o *gap* do material aumenta. O valor do pico obtido em 300 K está destacado no gráfico e corresponde a aproximadamente 1645 nm em comprimento de onda ou 0,75 eV em energia. Este resultado foi exatamente o valor de *gap* calculado no início deste capítulo para a liga de $\text{In}_{0,532}\text{Ga}_{0,468}\text{As}$ casado com InP na temperatura de 300 K.

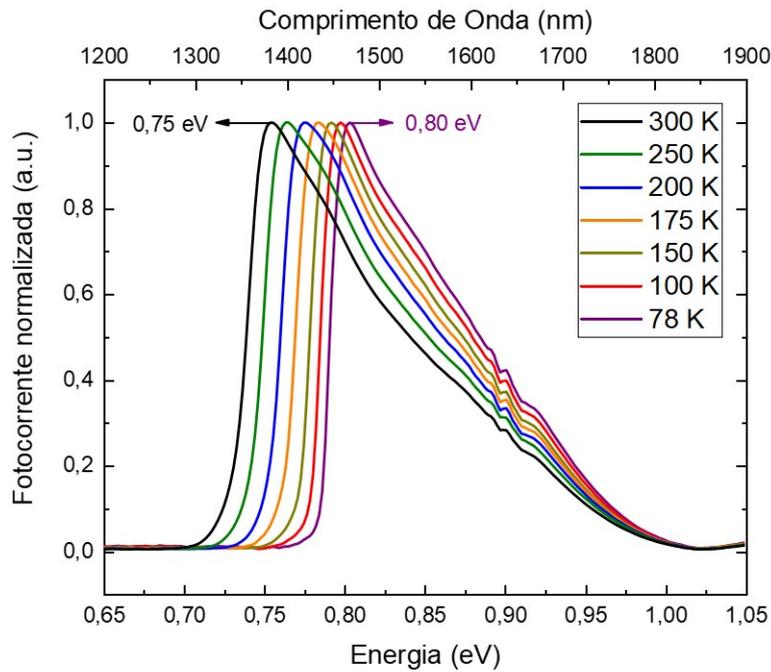


Figura 4.33: Medidas de fotocorrente normalizadas, com variação da temperatura e sem bias. Resultados obtidos com o uso do FT-IR.

Afim de comparar os resultados obtidos nessa dissertação com resultados de um dispositivo funcional feito da maneira convencional (sem difusão de dopante), a figura 4.34 foi obtida. Este outro dispositivo SWIR foi feito em nosso laboratório de forma convencional, com estrutura de mesa e devidamente metalizado. A estrutura das camadas deste outro dispositivo não é igual a estrutura feita para o dispositivo dessa dissertação, pois esse outro necessita que a camada *p* seja dopada durante o crescimento. Mas a camada ativa é exatamente a mesma (InGaAs) para ambos os dispositivos. Neste comparativo podemos observar que ambos os dispositivos apresentam uma curva de fotocorrente parecidas, com o pico de absorção praticamente na mesma energia. Existe uma pequena diferença no pico de aproximadamente 2 meV a mais para o dispositivo desenvolvido nessa dissertação. Um ponto importante a ressaltar foi que o dispositivo usado nesta comparação estava devidamente metalizado e soldado no *header* comercial.

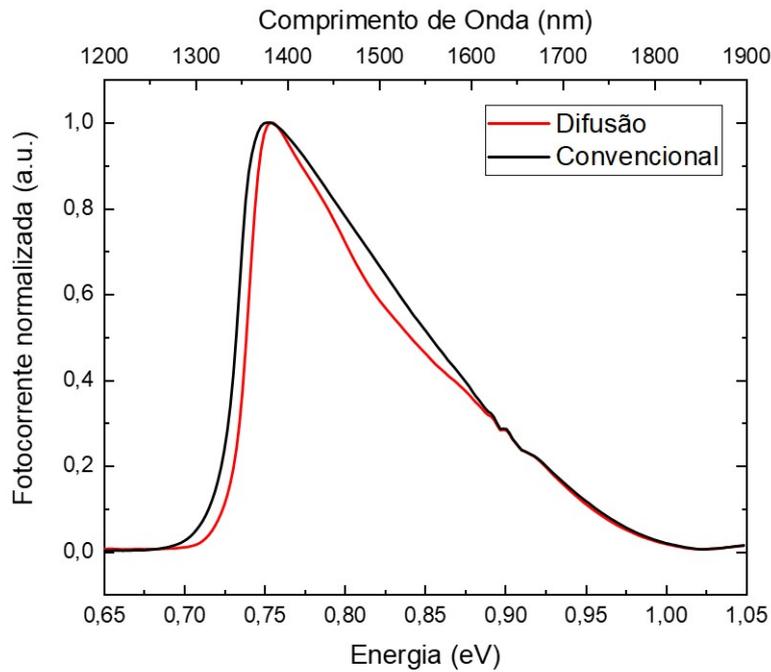


Figura 4.34: Comparativo de fotocorrente da amostra desenvolvida na dissertação com uma amostra pré-existente no laboratório. Ambas as medidas foram feitas em temperatura ambiente e usando o FT-IR.

Baseado nesta comparação, podemos inferir que para a medida de fotocorrente não foi necessário que o dispositivo estivesse metalizado e o resultado obtido foi muito promissor. Podemos inferir também com essa comparação que: usando a difusão do dopante Zn foi possível desenvolver um dispositivo funcional e que a difusão atingiu uma profundidade suficiente para fazer o contato desejado nas camadas do dispositivo.

5

Conclusões e trabalhos futuros

Recapitulando os objetivos desta dissertação, foi mencionado na introdução deste documento a importância e as aplicações de fotodetectores de infravermelho, especificamente na faixa do SWIR. Como uma das frentes para otimização de tais dispositivos, foi apresentada a importância no uso da geometria planar para melhoria da figura de mérito da corrente de escuro.

Primeiramente foram realizadas as calibrações das camadas formadoras do fotodetector SWIR. Podemos destacar inicialmente a reprodutibilidade dos crescimentos e as baixas dopagens residuais atingidas da ordem de 10^{15}cm^{-3} para as camadas de InP e InGaAs crescidas com o equipamento de MOVPE. Conseguimos ainda determinar as taxas de crescimento e atestar a boa qualidade cristalina e ótica dos materiais crescidos.

Para o processo de difusão seletiva, exploramos a influência da camada de óxido nativo do InP durante o processo de difusão, e observamos que a profundidade de difusão sofre uma queda em torno de 30% da amostra exposta ao ar atmosférico em relação à amostra não exposta, mantendo, porém, o nível de dopagem na mesma ordem de grandeza (10^{18}cm^{-3}). Este trabalho também investigou o distúrbio que o processo de difusão poderia causar na reconstrução cristalina da superfície da amostra. Pudemos observar através da medida de RAS que durante o processo de difusão ocorreu uma variação temporária na anisotropia superficial causada pelos *adátomos* do dopante Zn sobre a amostra. Ao término da difusão esta anisotropia superficial retorna ao valor original e isto atesta que o processo de difusão não afeta a qualidade cristalina do material.

Na etapa de processamento do dispositivo, iniciamos com a calibração da deposição do SiO_2 . Observamos fatores como baixa aderência do óxido depositado sobre o dispositivo e pouca eficiência de corrosão do mesmo usando a solução de BHF. Não foi possível concluir o processamento de todos os dispositivos durante o período deste trabalho devido a dificuldades mencionadas nos capítulos 3 e 4. Por este motivo, optamos por focar os esforços na finalização e caracterização dos fotodetectores com difusão não seletiva do dopante. Nas medidas de corrente de escuro obtivemos resultados coerentes para um fotodiodo de InGaAs. Conseguimos obter resultados em relação às

medidas de espectro de fotocorrente no equipamento de FT-IR. Podemos destacar o comportamento esperado do dispositivo em temperatura ambiente (300 K), onde o pico do espectro de fotocorrente obtido estava próximo de 0,75 eV (1645,11 nm). Esses resultados atestam o sucesso da dopagem por difusão de Zn devido à similaridade com resultados de fotocorrente obtidos em nosso laboratório (LabSem PUC-Rio) para fotodiodos com a dopagem de Zn feita da forma convencional.

Para finalizar, resalto que tanto a estrutura do dispositivo quanto o método de difusão de zinco apresentados nessa dissertação não haviam sido produzidos previamente em nosso laboratório. Para trabalhos futuros, a inclusão de uma camada de quaternário InGaAsP entre o InGaAs:*n*- e o InP:*n*- para suavizar a variação entre os *gaps* de energia está sendo estudada. Também está em curso o completo processamento dos dispositivos com e sem a difusão seletiva de Zn. Resultados preliminares apontam para uma diminuição da corrente de escuro e podem contribuir para o esforço da produção nacional de dispositivos infravermelhos na faixa do SWIR.

Referências bibliográficas

- [1] EDMUND OPTICS. **What is swir?** , 2019. Acesso em: Setembro 2019.
- [2] A. ROUVIÉ; ET AL. **Swir ingaas focal plane arrays in france.** Infrared Technology and Applications XXXIX, 8704, 2013.
- [3] SENSOR UNLIMITED. **Hot-end glass bottle defect inspection and imaging.** , 2019. Acesso em: Setembro 2019.
- [4] ALLIED SCIENTIFIC PRO. **White paper: Short wave infrared (swir) for surveillance applications in defense.** , 2019. Acesso em: Setembro 2019.
- [5] HASHAGEN, J.. **Swir applications and challenges: A primer.** , 2019. Acesso em: Setembro 2019.
- [6] PRINCETON INFRARED TECHNOLOGIES. **Thermal imaging in swir.** , 2019. Acesso em: Setembro 2019.
- [7] EUROPEAN SPACE IMAGING. **Short-wave infared imagery (swir).** , 2019. Acesso em: Setembro 2019.
- [8] KY KIM, OCK; ET AL. **A low dark-current, planar in gaas p-i-n photodiode with a quaternary ingaasp cap layer.** IEEE J. of Quantum Electronics, 21:138–143, 1985.
- [9] J.C. CAMPBELL ; A.G. DENTAI ; G.J. QUA ; J. LONG ; V.G. RIGGS. **Planar ingaas pin photodiode with a semi-insulating inp cap layer.** Electronics Letters, 21:447–448, 1985.
- [10] O.J. PITTS, M. HSKO, W. BENYON, S. RAYMON AND A.J. SPRINGTHORPE. **Optimization of mocvd-diffused p-inp for planar avalanche photodiodes.** Journal of Crystal Growth, 393:85–88, 2014.
- [11] A. ROUVIÉ; ET AL. **Ingaas focal plane array developments at iii-v lab.** Infrared Technology and Applications XXXVIII, 8353, 2012.
- [12] BOISVERT, J.; ET. ALL. **Performance of very low dark current swir pin arrays.** Infrared Technology and Applications, 6940, 2008.

- [13] DONG-HWAN JUN; ET. ALL. **Single-step metal-organic vapor-phase diffusion for low-dark-current planar-type avalanche photodiodes.** *Journal of the Korean Physical Society*, 68:1341–1346, 2016.
- [14] M. R. RAVI, AMITAVA DASGUPTA, AND NANDITA DASGUPTA. **Effect of sulfur passivation and polyimide capping on InGaAs-InP pin photodetectors.** *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 50:532–534, 2003.
- [15] A. VAN GEELEN, T.M.F. DE SMET, T. VAN DONGEN, W.M.E.M. VAN GILS. **Zinc doping of InP by metal organic vapour phase diffusion (MOVPE).** *Journal of Crystal Growth*, 195:79–84, 1998.
- [16] REZENDE, S. **Materiais e Dispositivos Elétricos.** Livraria da Física, São Paulo, 2ª edition, 2004.
- [17] CHUANG, S. L.. **Physics of Optoelectronic Devices.** John Wiley e Sons, Inc, USA, 1ª edition, 1995.
- [18] STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. K.. **Solid State Electronic Devices.** Pearson Education Inc., USA, 6ª edition, 2006.
- [19] RAZEGUI, M.. **The MOVPE challenge.** IOP Publishing, 1989.
- [20] N. LOVERGINE ET. ALL. **MOVPE of II–VI compounds.** *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 5690–5697, 2001.
- [21] PIRES, M. P.. **Estruturas de poços quânticos múltiplos de InGaAs/InAlAs para modulação eletro-ótica de amplitude.** Tese de doutorado, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.
- [22] MICHA, D. N.; ET AL. **Trabalho apresentado no evento "workshop on solar cells".** PUC-Rio, 2012.
- [23] MOURÃO, R.. **Crescimento e caracterização de materiais e nanoestruturas semicondutores para aplicação em células solares.** Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- [24] CAPANO, M. A.; KAVANAGH, K. L.; BENSOUSSAN, S.; HOBBS, L. W.. **Analysis of semiconductors by double-crystal x-ray diffractometry.** *The Rigaku Journal*, 5, 1988.

- [25] KAWABATA, R. M. S. **Produção e caracterização de fotodetectores de infravermelho baseado em poços quânticos com duas geometrias distintas de acoplamento com a luz.** Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [26] HALLIWELL, M. A. G.; LYONS, M. H.; HILL, M. J.. **The interpretation of x-ray rocking curves from iii-v semiconductor device structures.** *Journal of Crystal Growth*, 68:523–531, 1984.
- [27] K. VANHOLLEBEKE, ET. ALL. **Movpe based zn diffusion into inp and inasp/inp heterostructures.** *Journal of Crystal Growth*, 233:132–140, 2001.
- [28] FLORIAN LE GOFF, DANIEL MATHIOT, JEAN DECOBERT, JEAN-PIERRE LE GOEC, OLIVIER PARILLAUD AND JEAN-LUC REVERCHON. **Surface analysis of inp and ingaas after low temperature diffusion of zinc.** *Semicond. Sci. Technol.*, 31, 2016.
- [29] DIETER K. SCHRODER. **Semiconductor material and device characterization.** John Wiley e Sons, Inc, New Jersey, 1^a edition, 2006.
- [30] ESTE, G.; WESTWOOD, W. D.. **A quasi-direct-current sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates.** *Journal of Vacuum Science Technology*, 6, 1988.
- [31] WILLIAMS, P.. **The sputtering process and sputtered ion emission.** *Surface Science*, 90:588–634, 1979.
- [32] MOON, E.-A.; LEE, J.-L.; YOO, H. M.. **Selective wet etching of gaas on alxga1-xas for algaas/ingaas/algaas pseudomorphic high electron mobility transistor.** *J. Appl. Phys*, 84, 1998.
- [33] M. MUTHUVEL, J. STICKNEY. **Surface chemistry of inp(100) after wet and electrochemical etching: Is digital etching possible?** *Journal Of The Electrochemical Society*, 153:C67–C73, 2006.
- [34] J. I. DAVIES, M. J. PARROTT, J. O. WILLIAMS. **In-situ monitoring of chemical reactions in mocvd growth of znse.** *Journal of Crystal Growth*, 79:363–370, 1986.

A Metodologia da medida por ECV

Como uma das medidas mais importante dessa dissertação para caracterizar a difusão do Zn, nesse apêndice será explicado de forma detalhada como as medidas de ECV foram realizadas.

Primeira fase - preparação da amostra e da célula eletroquímica.

A amostra foi clivada em pequenos pedaços de aproximadamente 4x4 mm, para evitar desperdício de material, uma vez que o procedimento nesta área do *wafer* é suficiente. Após clivado, o pedaço foi colado com tinta de prata condutiva (*SPA Plating*, tipo “*Conductive Paint*”) em uma placa de alumina metalizada com ouro, como pode ser observado da figura A.1. Na figura A.2 podemos observar o passo-a-passo para a montagem da célula eletroquímica e o acoplamento da alumina (com amostra) na mesma.

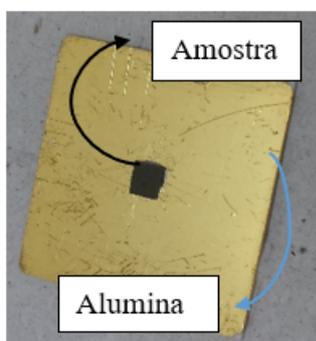
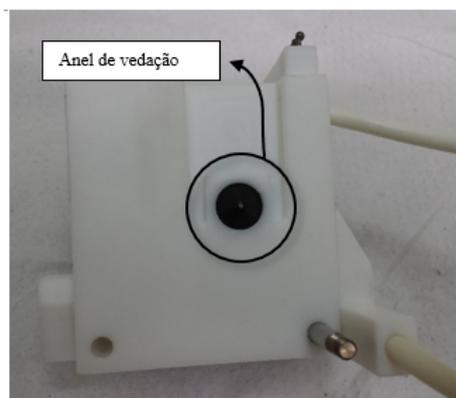


Figura A.1: Pedaço de amostra colada em uma placa de alumina metalizada com ouro.

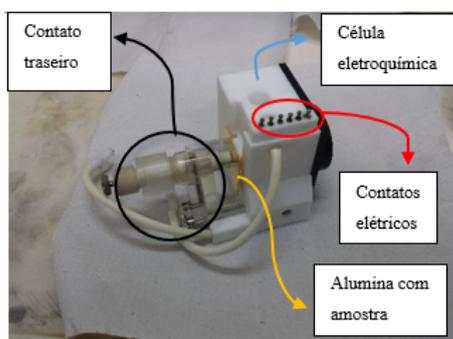
Sendo InP o material estudado, a solução indicada pelo manual do equipamento para o processo de corrosão é o *Pearl Etch*. O *Pearl Etch* é uma mistura de 250 partes de Metanol com 9 partes de ácido clorídrico e 6 partes de ácido nítrico. Para garantir que não houvesse contaminação da solução, todos os recipientes foram condicionados (enxaguados 3 vezes com os reagentes). Usando a mesma solução, a célula foi condicionada e ao final o interior foi preenchido com a solução. Essa foi a da primeira fase do processo, podendo ser visto na figura A.3, com a célula pronta para o início das medidas.



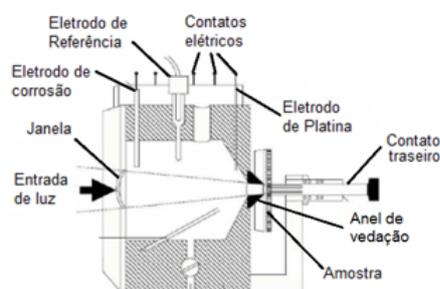
A.2(a):



A.2(b):



A.2(c):



A.2(d):

Figura A.2: Montagem da célula eletroquímica e acoplamento da amostra. (a) Célula eletroquímica, com anel de vedação que ficará em contato com amostra. (b) Célula eletroquímica com contato traseiro montado, sem amostra. (c) Célula eletroquímica com amostra acoplada. (d) Representação esquemática da célula eletroquímica com uma amostra acoplada.

Segunda fase - calibração dos parâmetros no software

A célula foi posicionada no equipamento e o eletrodo de calomel saturado (SCE) foi adicionado. Este calomel contém em seu interior uma solução de HCl. Este item é usado para que o equipamento tenha uma referência dos parâmetros do eletrólito (*Pearl Etch*) em contato com a amostra. O equipamento possui um software próprio e ao inicia-lo devemos previamente informar os detalhes da amostra, ajustar o diâmetro do anel de vedação, medir os parâmetros referenciados pelo calomel e verificar os contatos ôhmicos. Antes de começar a medida são realizados 4 passos que servem para determinar os parâmetros do software que devem ser ajustados. O primeiro passo é medir a curva de tensão x corrente (IV), que serve para identificar a tensão e corrente a serem utilizadas na corrosão. Em seguida são medidas as curvas de capacitância x tensão e dissipação x tensão (CV) que são usadas para determinar a tensão de medida. Este valor de tensão será usado para manter a corrente de medida o

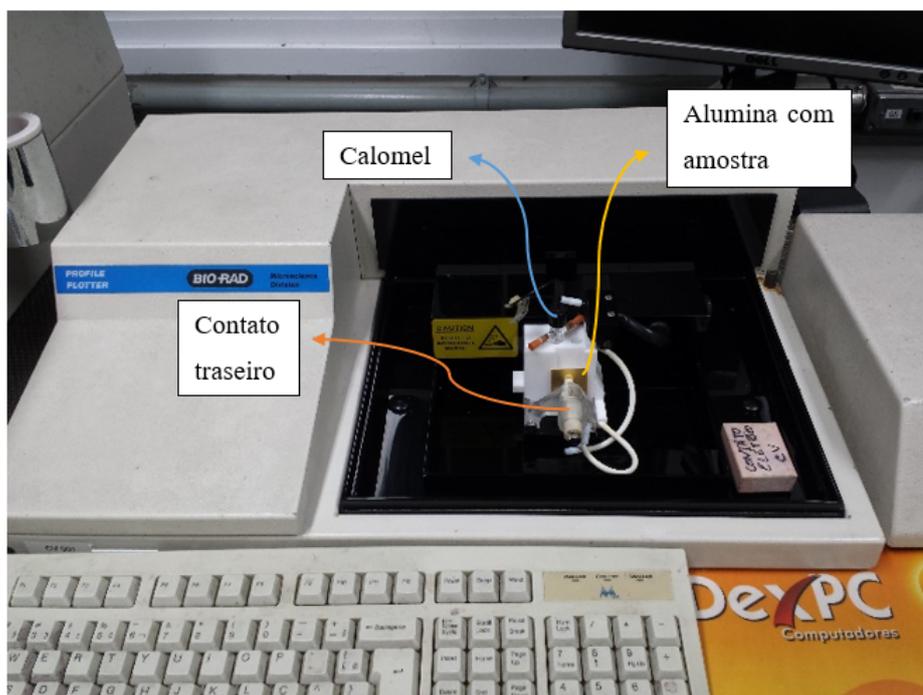


Figura A.3: Montagem final da célula com a amostra acoplada ao equipamento de ECV.

mais próximo do 0 A e a dissipação abaixo de 0,4. Em seguida é realizado o teste de depleção que complementa o resultado do IV e auxilia na escolha da tensão de medida. Por fim é feito o teste “*spot measure*” que possui a finalidade de testar os valores de tensão escolhidos. A figura A.4 mostra o resumo dos passos.

Terceira fase - medida

Nesta fase, para que a medida possa ser feita, é necessário manter os valores da corrente de medida em 0 A e da corrente de corrosão entre 0,300 e 0,450 A. Para que estas correntes fossem controladas foi feito um ajuste manual durante todo o processo. O gráfico do nível de dopagem em função da profundidade de difusão é construído ponto a ponto e ao final é possível obter os seguintes dados: o nível de dopagem superficial ou máxima e a profundidade do Zn difundido. Também podemos verificar a espessura da camada de InP crescida e seu nível de dopagem residual, além do nível de dopagem do substrato. Durante todo o processo de medida é possível pausar e refazer as medidas de CV, IV, depleção e “*spot measure*”, para certificar que as condições de medida e corrosão continuam adequadas. O perfil do furo corroído foi determinado a posteriori usando um perfilômetro espacial de ponta de prova.

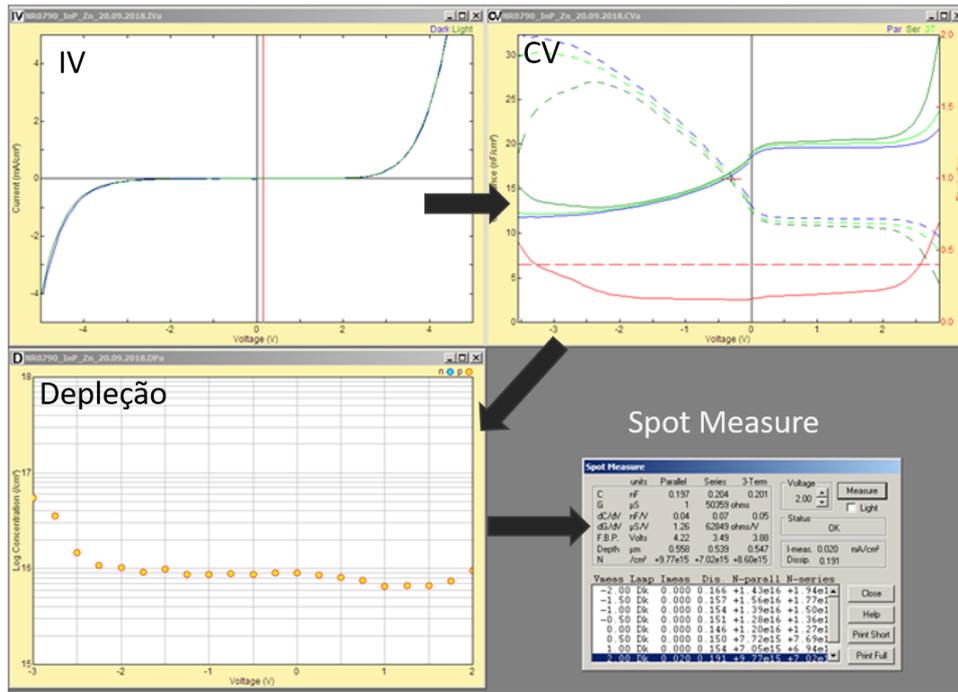


Figura A.4: Imagem com os 4 passos necessários para plotar o perfil de difusão.

Quarta fase - reprocessamento dos dados

Após obter os dados do ECV e as informações do perfilômetro, é utilizado um software que reprocessa o perfil de dopagem, utilizando a profundidade e o diâmetro obtidos no perfilômetro. Esse último passo é essencial para corrigir o resultado obtido no ECV e garantir que a interpretação dos resultados não seja falsa.