3
Procedimento experimental

As amostras foram processadas em dois tipos de geometria, de acordo com o tipo de acoplamento (figura 3.1). O tipo 1 foi processado para acoplamento a 45° na borda, e o tipo 2 foi processado para acoplamento com uma grade de difração bidimensional.

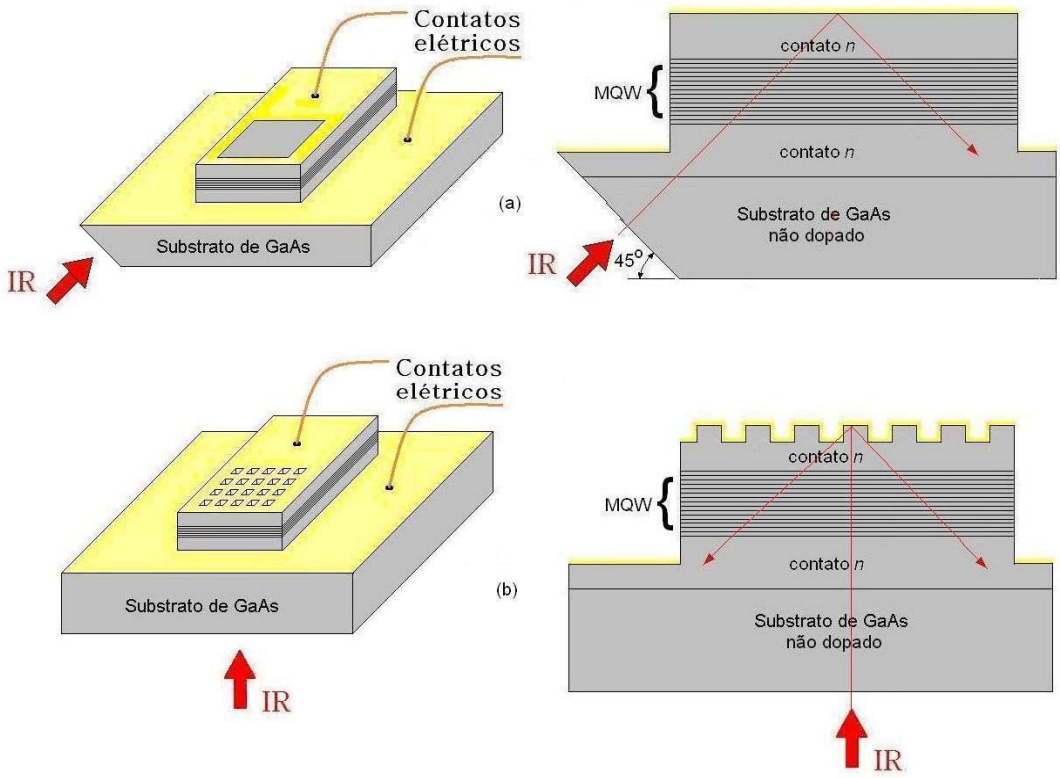
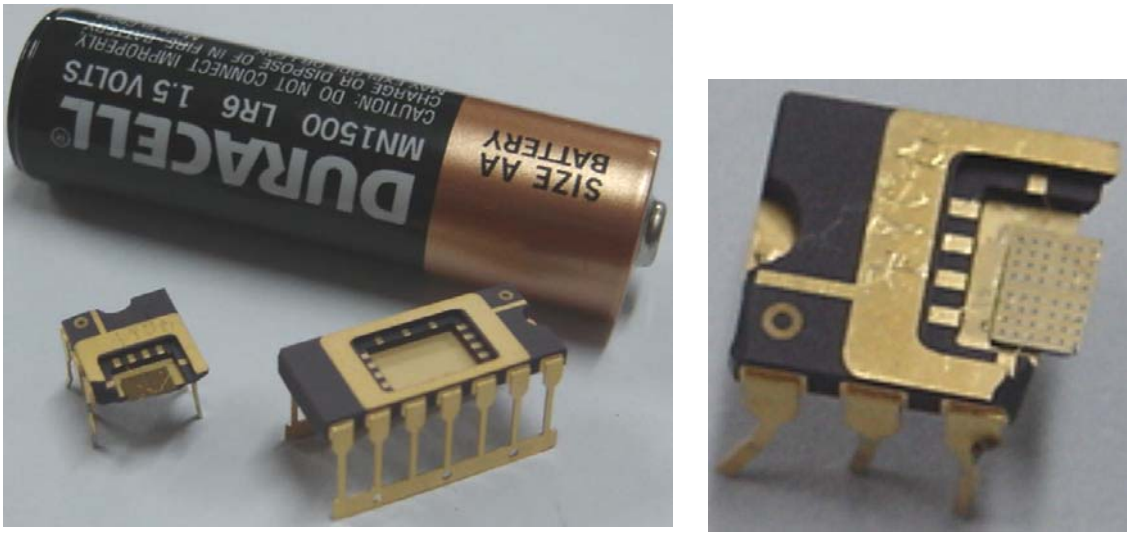


Figura 3.1 – Estruturas de processamento: (a) tipo 1; (b) tipo 2.

Para se chegar à estrutura desejada, foram necessárias diversas etapas de litografia, metalização e corrosão com soluções ácidas. Uma vez processadas, os contatos elétricos das amostras foram soldados em um suporte de encapsulamento, para então passarem por uma série de procedimentos de caracterização. A figura 3.2 mostra o suporte de encapsulamento utilizado, que precisava ser cortado para

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

a amostra fosse soldada com uma extremidade livre, já que a luz incide pelo lado do substrato.



(a) (b)

Figura 3.2 – Suporte de encapsulamento (a) vista geral; (b) vista em detalhe.

3.1.
Crescimento epitaxial por MOVPE

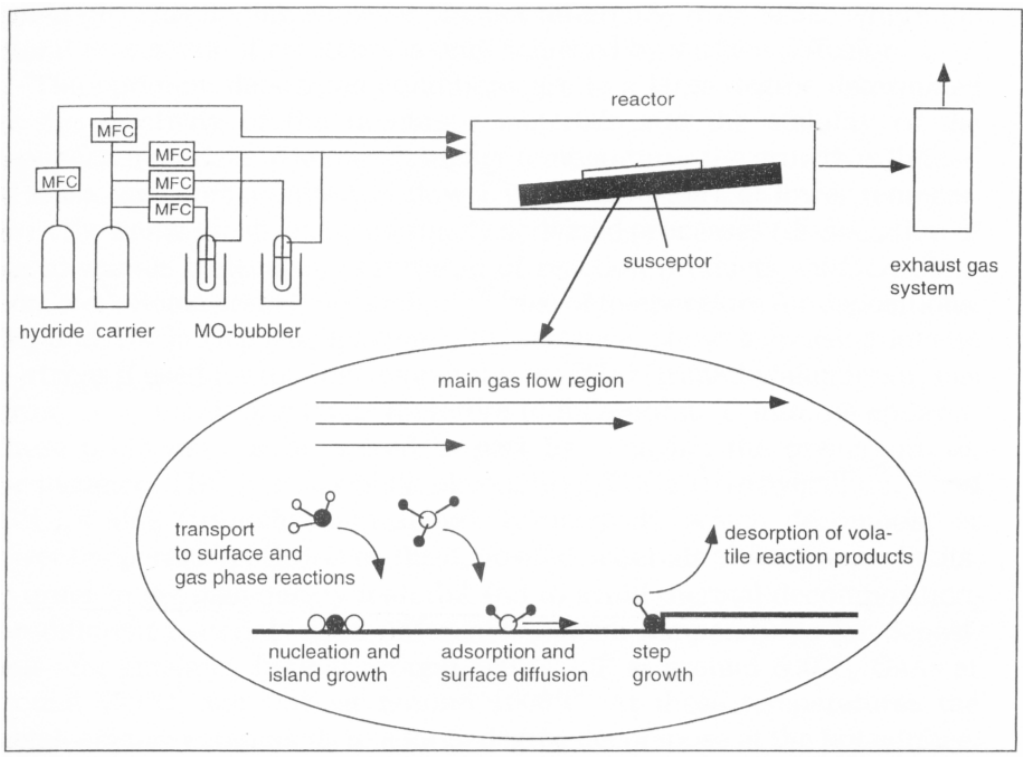
A epitaxia de fase vapor de metalorgânicos (*metalorganic vapor phase epitaxy* - MOVPE) é uma importante técnica de crescimento de heteroestruturas, poços quânticos e super-redes. Lasers com baixa corrente de limiar e eficientes fotodetectores são exemplos de dispositivos fabricados com camadas crescidas pela técnica MOVPE, usada na fabricação de dispositivos optoeletrônicos que utilizam estruturas de multicamadas.

A técnica de crescimento epitaxial realiza-se a partir de organometálicos e hidretos como precursores do grupo III e do grupo V, respectivamente. Trimetil-alumínio (TMAl), trimetil-índio (TMIn), trimetil-gálio (TMGa), arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3) são exemplos de fontes utilizadas na técnica MOVPE. Historicamente, o desenvolvimento da técnica MOVPE começou com o pionerismo de Manasevit na década de 60. A figura 3.3 apresenta o esquema de um sistema MOVPE típico.

O fluxo laminar de gases no sistema MOVPE necessita que a câmara de reação tenha um formato suave, i.e., não possua “cantos” e defeitos. As paredes da câmara de reação são de quartzo, livre de cantos e defeitos, a fim de possibilitar

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

um fluxo de gás laminar. A câmara de reação contém um suporte chamado *susceptor*, onde a amostra permanece durante o crescimento. Os requisitos do *susceptor* são: (i) baixa pressão de vapor com o objetivo de evitar contaminação da amostra durante o crescimento e (ii) alta condutividade elétrica e térmica. O grafite é freqüentemente usado como material *susceptor.* A alta condutividade térmica é desejável a fim de se obter uma distribuição homogênea de calor em sua área. O *susceptor* é aquecido por um conjunto de seis lâmpadas halógenas com 1200W de potência.



$$Ga(CH_3)_3(g) + AsH_3(g) \xrightarrow{T} GaAs(s) + 3CH_4(g)$$

Trimetil Alumínio Trimetil Gálio Arsina

$$\frac{a}{(a+b)}Al(CH_3)_3(g) + \frac{b}{(a+b)}Ga(CH_3)_3(g) + AsH_3(g) \xrightarrow{T} Al_{\frac{a}{(a+b)}}Ga_{\frac{b}{(a+b)}}As(s) + 3CH_4(g)$$

Figura 3.3 – Ilustração esquemática de sistema MOVPE típico.

O maior atrativo dessa técnica em comparação com outras técnicas é a sua versatilidade e habilidade para produção em larga escala. Tem-se mostrado a técnica mais econômica, particularmente para a produção de dispositivos que requerem grandes áreas, como LEDs e células solares, com possibilidade de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

produção em larga escala, altas taxas de crescimento, uniformidade e reprodutibilidade do material.

Uma das desvantagens da técnica MOVPE em relação ao MBE (*molecular beam epitaxy*) é a dificuldade de caracterização *in-situ* do material, ou seja, a possibilidade de caracterizar o material durante o seu crescimento (Mendes, 1990). A maior desvantagem da técnica de crescimento MOVPE é a utilização em grande quantidade de gases venenosos, como por exemplo a arsina (AsH_3) e a fosfina (PH_3) (Pires, 1998).

O reator MOVPE utilizado para o crescimento das amostras no LabSem é um modelo AIX 200, fabricado pela empresa AIXTRON. A figura 3.4 apresenta a estrutura semicondutora genérica dos fotodetectores crescidos no LabSem, mostrando os parâmetros de projeto que determinam as características finais do dispositivo.

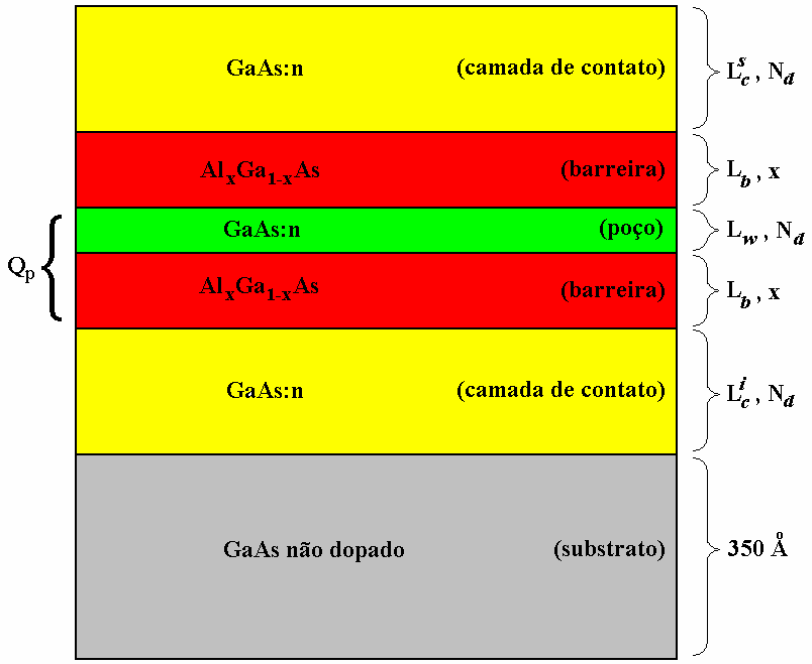


Figura 3.4 – Estrutura semicondutora genérica dos qwips crescidos.

As estruturas semicondutoras foram crescidas sobre substratos de GaAs não dopado, orientados com o plano (100) paralelo à superfície.

As camadas de GaAs com dopagem tipo *n*, localizadas acima e abaixo da estrutura MQW, (espessuras L^s_c e L^i_c e dopagem N_d), são as camadas de contato,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

através das quais é aplicada uma tensão elétrica para coleta dos elétrons gerados na estrutura de poços quânticos múltiplos (fotocorrente).

A estrutura MQW propriamente dita é formada pelo empilhamento de Q_p períodos de pares poço/barreira, conforme ilustrado na figura 3.4, seguida de uma última camada de $Al_xGa_{1-x}As$, para que ocorra o confinamento quântico também no último poço de GaAs. As espessuras do poço e da barreira são L_w e L_b, respectivamente. A dopagem no poço é dada por N_d e a proporção entre Al e Ga na barreira é definida pelo valor de x.

3.2. Litografia óptica

A litografia óptica é o processo através do qual são definidos padrões geométricos sobre um material semicondutor, usando luz. É a técnica utilizada para a fabricação de padrões de pequena escala para circuitos integrados. Dependendo do dispositivo a ser construído, a litografia é empregada em várias etapas.

São elementos indispensáveis em um processo de litografia óptica:

a) Fotoresiste – resina fotosensível à luz ultravioleta. Existem dois tipos: as *positivas*, cuja exposição ao ultravioleta aumenta sua solubilidade em relação a uma solução reveladora, e as negativas, cuja solubilidade diminui com a exposição. O fotoresiste tem duas tarefas principais. Primeiramente, deve reagir à radiação da exposição de tal maneira que a imagem da máscara seja transferida ao fotoresiste. Além disso, as áreas que permanecem cobertas de fotoresiste após a revelação devem proteger o substrato durante o processo de corrosão ou metalização;

b) *Spinner* – equipamento para aplicação do fotoresiste sobre a superfície da amostra. Controlando-se o tempo e a velocidade de rotação, pode-se determinar a espessura final da camada depositada;

c) Placa aquecedora – realiza o cozimento (*bake*) do fotoresiste após o *spinning*, em torno de 110°C, promovendo a secagem e o endurecimento do mesmo, através da evaporação de solventes ainda presentes no filme e água adsorvida à superfície;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

d) Máscara – é posicionada entre a fonte de luz e a amostra, definindo as regiões a serem atacadas ou metalizadas, contendo partes claras e opacas que definem o padrão a ser criado na superfície. Durante a exposição da amostra (que está coberta com fotoresiste) à luz, as regiões que estão sob as partes opacas da máscara não são sensibilizadas. Dependendo do tipo de dispositivo, são necessárias máscaras específicas para cada etapa de litografia;

e) Fotoalinhadora – Realiza o alinhamento preciso entre a máscara e a amostra, controlando o grau de contato, e a própria exposição à luz ultravioleta, podendo-se definir parâmetros como tempo de exposição e potência da lâmpada UV;

f) Solução reveladora – solvente que realiza a revelação (retirada) das partes sensibilizadas (processo positivo) ou não sensibilizadas (processo negativo), dependendo do tipo de fotoresiste.

A composição do fotoresiste, o sistema óptico e a precisão no alinhamento da fotoalinhadora são fatores determinantes na resolução máxima do processo de litografia óptica. Este método apresenta ainda alguns inconvenientes para definição das bordas devido ao fenômeno de difração da luz entre máscara e amostra. Em geral, é possível obter bons padrões com até 1μm de resolução. Padrões menores são obtidos em outros tipos de litografia (por feixe de elétrons, por exemplo). A figura 3.5 mostra de forma simplificada os processos positivo e negativo de litografia óptica.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

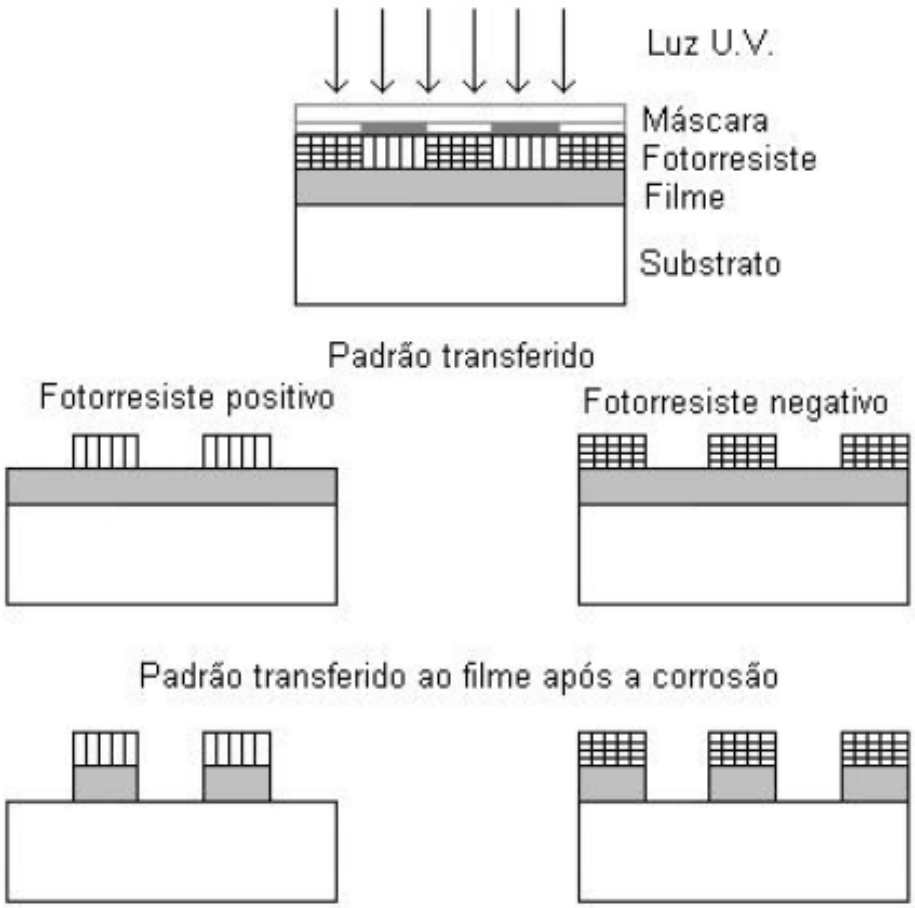


Figura 3.5 - Transferência de padrões por litografia óptica.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

a) Projeto das máscaras para litografia dos detectores

Foi projetado um conjunto de seis máscaras para litografia (#0, #1-8, #1-10, #1-12, #2 e #3). Para os fotodetectores do tipo 1 foram utilizadas as máscaras #0 e #3 (figuras 3.6 e 3.9), enquanto que os do tipo 2 foram processados com as máscaras #1-8, #1-10, #1-12, #2 e #3 (figuras 3.7, 3.8 e 3.9). As máscaras foram confeccionadas no CENPRA - Centro de Pesquisas Renato Archer (Campinas/SP) sobre placas de vidro de 4”x 4”x 1mm. Nos desenhos a seguir, as partes cinzas representam as regiões da placa de vidro cobertas com metal (cromo), enquanto que as partes brancas são as regiões não metalizadas (por onde a radiação UV irá passar).

Máscara #0:

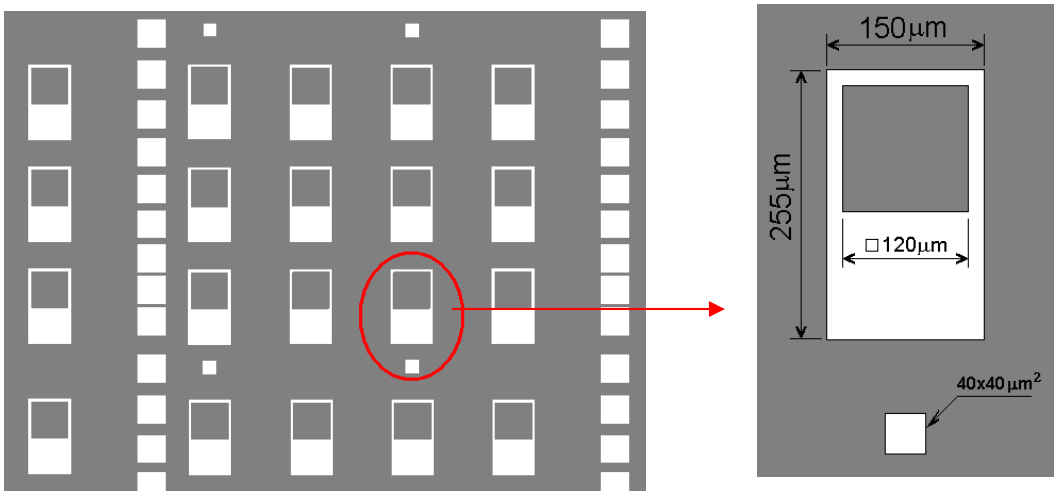


Figura 3.6 – Layout da máscara #0.

Descrição:

Utilizada apenas no processamento tipo 1, o objetivo dessa máscara é a preparação da superfície da amostra para a metalização do contato elétrico superior de cada fotodetector, que consiste num retângulo de 150µm x 255µm com uma janela óptica de 120x120µm^2 (por onde passa a radiação incidente). Também são metalizadas sobre a amostra colunas de 9 quadrados para medidas de resistência de contato (avaliação da qualidade do contato), assim como pequenos quadrados de 40x40µm^2 que são apenas figuras de alinhamento para a litografia seguinte, não exercendo função alguma no dispositivo final.

Máscaras #1-8, #1-10 e #1-12:

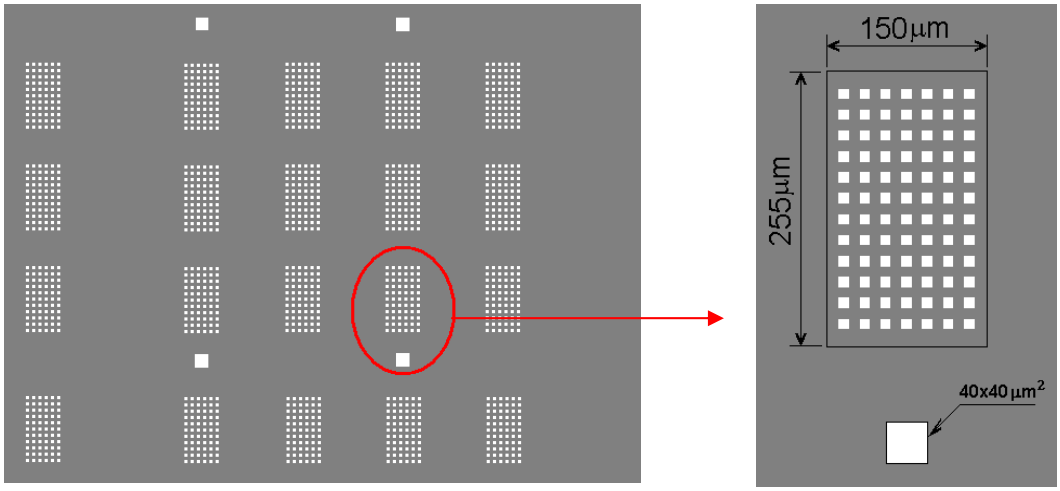
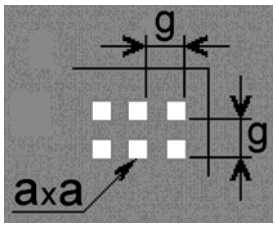


Figura 3.7 – Layout das máscaras #1-8, #1-10 e #1-12.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA



	#1-8	#1-10	#1-12
g=λ/*n*	2,449μm	3,062μm	3,674μm
a=g/2	1,225μm	1,531μm	1,837μm
h=λ/(4*n*)	0,612μm	0,766μm	0,919μm

Tabela 3.1 – Parâmetros das grades de difração.

Descrição:

Utilizada apenas no processamento tipo 2, o objetivo dessa máscara é a preparação da superfície da amostra para a corrosão da grade de difração de cada fotodetector. Os parâmetros das grades de difração, assim como as respectivas profundidades de corrosão *h,* são apresentadas na tabela 3.1. As três variações da máscara representam os três comprimentos de onda centrais de atuação das grades projetadas (8, 10 e 12μm). Assim como na máscara #0, os pequenos quadrados de 40x40μm^2 são apenas figuras de alinhamento para a litografia seguinte.

Máscara #2:

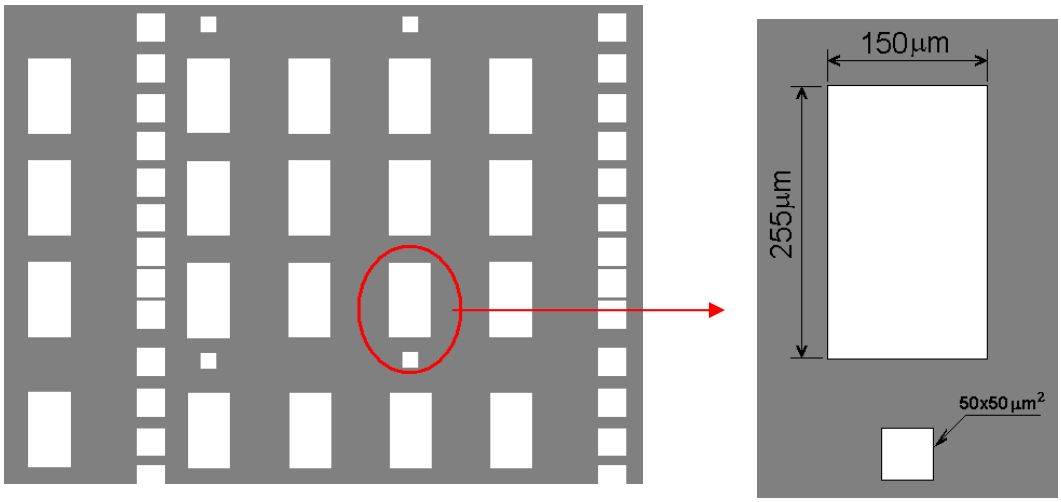


Figura 3.8 – Layout da máscara #2.

Descrição:

Utilizada apenas no processamento tipo 2, o objetivo dessa máscara é a preparação da superfície da amostra para a metalização do contato elétrico superior de cada fotodetector, que consiste num retângulo de 150μm x 255μm (nesse dispositivo a radiação incide pelo lado de baixo, atravessando a amostra e

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

sofrendo reflexão quando atinge a grade de difração). Também são metalizadas sobre a amostra colunas de 9 quadrados para medidas de resistência de contato (avaliação da qualidade do contato). Os pequenos quadrados de 50x50μm^2 são utilizados como referência de alinhamento com os quadrados metalizados sobre a amostra (provenientes da máscara #1), para então se executar a exposição à radiação UV.

Máscaras #3:

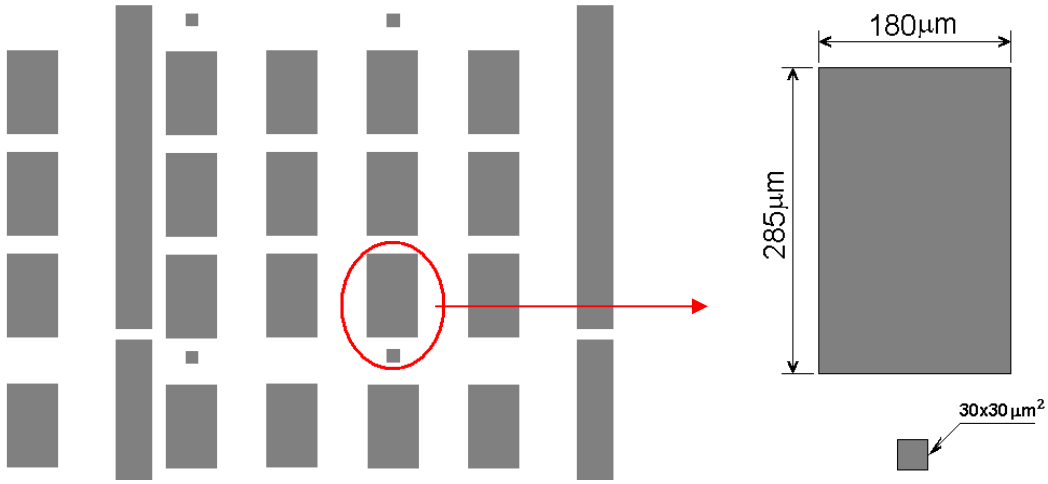


Figura 3.9 – Layout da máscara #3.

Descrição:

Utilizada nos dois tipos de processamento (1 e 2), o objetivo dessa máscara é a preparação da superfície da amostra para a corrosão da "mesa" do fotodetector e posterior metalização do contato elétrico. Os pequenos quadrados de 30x30μm^2 são utilizados como referência de alinhamento com os quadrados metalizados sobre a amostra (provenientes da máscara #0 ou #1), para então se executar a exposição à radiação UV.

3.3. Etapas de processamento

Após o crescimento epitaxial dos filmes sobre o substrato de GaAs, inicia-se o processamento para a obtenção dos dispositivos *n-i-n*. Inicialmente é retirada uma amostra de aproximadamente 1cm^2, clivada mecanicamente com o auxílio de um bisturi. Em seguida, a amostra é limpa e inicia-se o processo de fotogravação,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

delimitação da região dos fotodetectores e metalização dos contatos elétricos. O processamento termina com a soldagem dos contatos elétricos (por meio de uma microsoldadora) em um suporte de encapsulamento. A tabela 3.2 apresenta um sumário com a seqüência de processamento dos dois tipos de fotodetectores desenvolvidos. As etapas serão detalhadas nas subseções seguintes.

		Tipo 1 Incidência a 45º	Tipo 2 Grade de difração
1	Clivagem da amostra	x	x
2	Limpeza da amostra	x	x
	Colagem da amostra sobre placa de Al_2O_3	x	x
3	Aplicação da polimida HMDS sobre a amostra	x	x
	Aplicação de fotoresiste sobre a amostra	AZ-5214	S-1400-17
	Bake (cura do fotoresiste)	x	x
	Exposição UV (fotoalinhadora)	Máscara #0	Máscara #1-X
	Revelação	x	x
4	Corrosão da grade de difração	–	x
5	Remoção do fotoresiste restante	–	x
6	Limpeza da amostra	–	x
	Colagem da amostra sobre placa Al_2O_3	–	x
7	Aplicação da polimida HMDS sobre a amostra	–	x
	Aplicação de fotoresiste sobre a amostra	–	AZ-5214
	Bake (cura do fotoresiste)	–	x
	Exposição UV (fotoalinhadora)	–	Máscara #2
	Revelação	–	x
8	Limpeza com plasma de oxigênio	x	x
	Remoção de óxidos com $HCl:H_2O$ (1:1)	x	x
9	Metalização *n* (contato superior)	x	x
	Lift-off (remoção da metalização sobre fotoresiste)	x	x
10	Colagem da amostra sobre placa Al_2O_3	x	x
11	Aplicação da polimida HMDS sobre a amostra	x	x
	Aplicação de fotoresiste sobre a amostra	AZ-5214	AZ-5214
	Bake (cura do fotoresiste)	x	x
	Exposição UV (fotoalinhadora)	Máscara #3	Máscara #3
	Revelação	x	x
12	Corrosão da mesa do detector	x	x
13	Limpeza com plasma de oxigênio	x	x
	Remoção de óxidos com $HCl:H_2O$ (1:1)	x	x
14	Metalização *n* (contato inferior)	x	x
	Lift-off (remoção da metalização sobre fotoresiste)	x	x
15	Recozimento RTA	x	x
16	Soldagem dos contatos elétricos (microsoldadora)	x	x

Tabela 3.2 - Seqüência de processamento dos fotodetectores desenvolvidos.

a) Limpeza e Colagem das amostras

A limpeza da amostra consiste de um conjunto de etapas com objetivo de remover materiais indesejados (gordura, poeira, etc) da superfície da mesma,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

preparando-a para o processamento litográfico. Esses resíduos podem ser trazidos de processos anteriores à fabricação ou adquiridos da própria vizinhança, e podem gerar efeitos indesejados no dispositivo, comprometendo sua eficiência.

São usados três tipos de solvente para remoção de resíduos orgânicos: Tricloroetileno, Acetona e Álcool Isopropílico, todos eles com alto grau de pureza e qualidade para análise (PA).

O procedimento de limpeza consiste primeiramente em colocar a amostra em um bécker contendo tricloroetileno fervente, permanecendo mergulhada por 5min. Em seguida, um banho de 5min em acetona fervente. Por fim, 5min em álcool isopropílico fervente. A secagem é feita com um jato de nitrogênio gasoso. Com isso, são removidas partículas de gordura, óleos, bem como resíduos orgânicos como o próprio fotoresiste (oriundo de processamento anterior). Se após o procedimento descrito ainda forem observados resíduos, deve-se realizar um novo ciclo de limpeza.

Após a limpeza, é realizada a colagem da amostra sobre uma placa de $2x2cm^2$ de alumina (Al_2O_3), usando o próprio fotoresiste, deixando curar durante 5min sobre uma placa aquecedora a 91^oC. O objetivo da placa cerâmica é apenas facilitar o manuseio da amostra durante o processamento propriamente dito.

b) Aplicação e Cura do fotoresiste

O processo de aplicação de uma camada de fotoresiste sobre a amostra é realizado através do método de *spincoating*. Este procedimento é feito colocando-se um pouco de fotoresiste sobre a amostra e em seguida colocando-a para girar no *spinner* Karl Suss (SUSS SM 240). A espessura desta película depende da viscosidade do resiste e da velocidade do *spinner*. Para obter-se um filme homogêneo com espessura da ordem de 1 μm, foi utilizada uma velocidade de 4000 rpm, pelo período de 40 segundos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

Figura 3.10 – Equipamento “spinner”.

Nos dois tipos de processamento realizados, aplicava-se uma camada do solvente orgânico HMDS sobre a amostra antes do fotoresiste propriamente dito, com o objetivo de promover a adesão do fotoresiste.

Após a aplicação de HMDS e fotoresiste, a amostra é colocada sobre uma placa aquecedora a uma temperatura de 91ºC por 5min. Com este procedimento, promove-se a cura do resiste (também chamada de “*bake*”), através da evaporação de solventes ainda presentes no filme e água adsorvida à superfície.

c) Exposição UV e Revelação

Foram utilizados dois tipos de fotoresiste: AZ-5214 (Hoescht) e S1400-17 (Shipley). O fotoresiste AZ-5214 tem um pico de absorção em 360nm, compatível com o sistema de iluminação ultravioleta. É um fotoresiste do tipo positivo, isto é, as partes expostas à luz serão removidas com o uso de um revelador.

O fotoresiste S1400-17 é indicado para processos de corrosão de geometrias finas, tendo sido usado apenas na litografia de preparação para a corrosão da grade de difração (processamento tipo 2). Nas outras etapas, que não demandam um fotoresiste de alta resolução, foi utilizado o AZ-5214.

Na litografia em si, o padrão é transferido para a amostra, usando-se do fato de o fotoresiste ser sensível à luz ultravioleta. Uma máscara que define o desenho do dispositivo é colocada sobre a amostra, selecionando qual região será ou não exposta ao UV. Foi utilizada uma fotoalinhadora de máscaras MA6, da KarlSuss, para realizar o alinhamento amostra-máscara e o controle da intensidade e do

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

tempo de exposição. A exposição à luz muda a estrutura química do fotoresiste, deixando-o vulnerável à ação do revelador (figura 3.11).

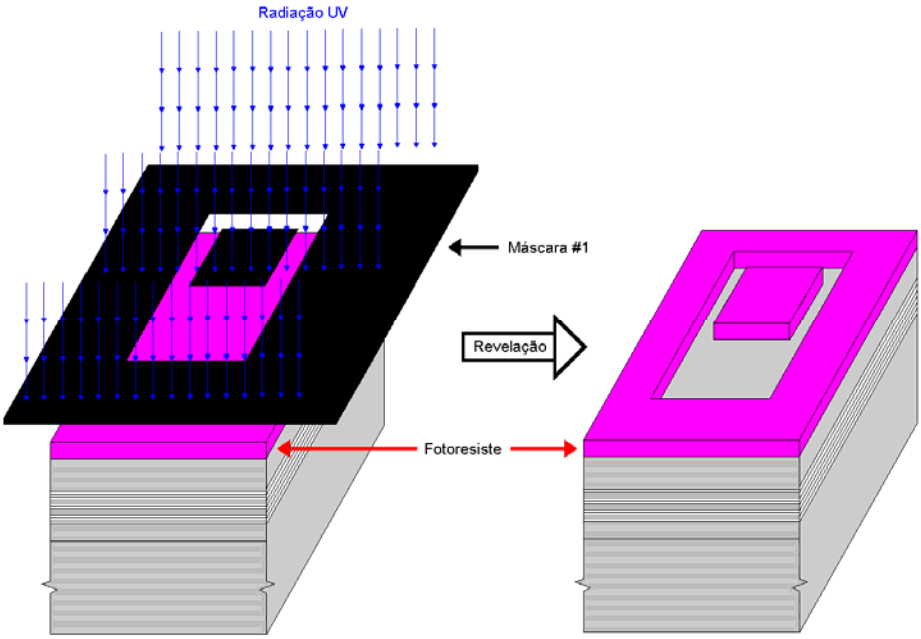


Figura 3.11 – Exposição UV e revelação do fotoresiste sensibilizado (processo positivo).

A revelação do fotoresiste sensibilizado é realizada mantendo-se a amostra mergulhada por 40s em um bécker contendo uma solução de $KOH:H_2O$ 3% diluída em água na proporção de 1:4, sendo em seguida mergulhada em um bécker com água deionizada e mantida por 20s. Finalmente, seca-se a amostra por meio de um jato de N_2 gasoso.

d) Limpeza com plasma e remoção de óxidos

Antes da metalização, realiza-se uma limpeza com plasma de oxigênio, com o objetivo de remover possíveis resíduos orgânicos sobre a amostra, nas regiões sem fotoresiste. Foi utilizado o equipamento Plasma-Preen I, da Plasmatic Systems. A amostra é colocada no interior de uma câmara de microondas, sob uma atmosfera controlada de oxigênio. Durante 1min, as microondas mantém as moléculas de O_2 ionizadas, formando o plasma que colide com a superfície da amostra, realizando a limpeza.

Após essa limpeza, formam-se óxidos sobre a superfície da amostra, que prejudicam a adesão dos filmes metálicos que são depositados na etapa seguinte.

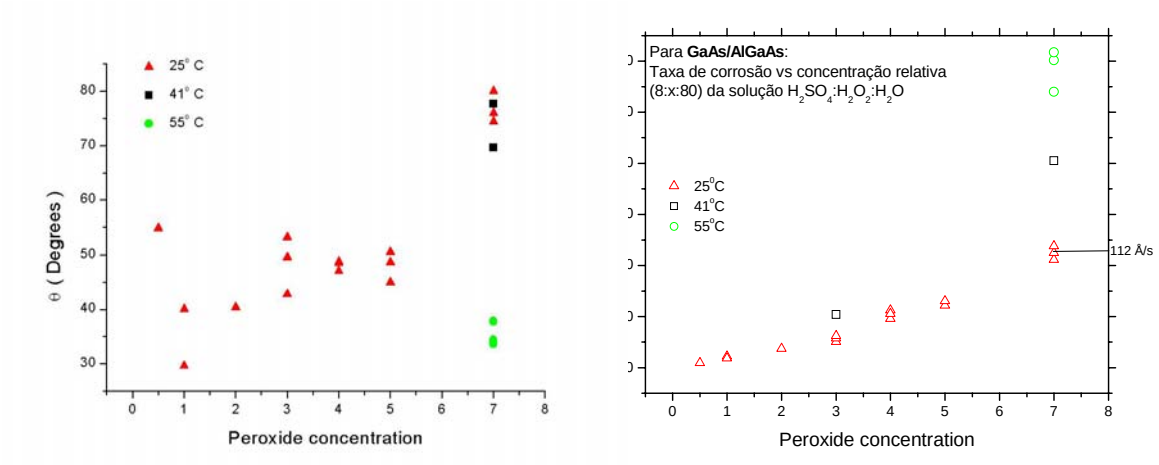
PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

Sendo assim, realiza-se uma limpeza química, específica para a remoção desses óxidos, mantendo-se a amostra mergulhada durante 40s em um bécker com solução $HCl:H_2O$ 1:1. Em seguida, a amostra passa por mais dois béckeres com água deionizada durante 20s em cada. Finalmente, seca-se a amostra por meio de um jato de N_2 gasoso.

e) Corrosão química e remoção do fotoresiste restante

O processo de corrosão ou ataque químico foi empregado em duas etapas: na corrosão da grade de difração (processamento tipo 1), e na corrosão da mesa do detector (em ambos os tipos de processamento). A figura 3.1 (página 71) apresenta os perfis de corrosão desejados nos dois casos. Os ataques químicos foram realizados a partir da solução de $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ (8:7:80). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) atua como agente oxidante e o H_2SO_4 reage com o óxido de Ga e As formados.

O perfil de corrosão varia com a temperatura e proporção de H_2O_2 na solução ácida (Xavier *et al*, 2002). É importante que o ângulo de ataque θ_{at} seja 90°, (i.e., a corrosão seja apenas vertical, gerando um perfil com seção retangular). O ângulo de ataque e a taxa de corrosão dessa solução foram calibrados conforme as curvas apresentadas na figura 3.12, obtendo-se o valor de 112A/s para a proporção 8:7:80, que gerou o perfil de corrosão de melhor qualidade ($\theta_{at}=90^o$).



(a) (b)

Figura 3.12 – Curvas de calibração da solução $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ sobre GaAs/AlGaAs: (a) calibração do ângulo de ataque θ_{at}; (b) taxa de corrosão (Xavier *et al*, 2002).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

Após a corrosão, a amostra passa por mais dois béckeres com água deionizada durante 20s em cada. Finalmente, seca-se a amostra por meio de um jato de N_2 gasoso. A profundidade de corrosão foi medida em um perfilômetro modelo Alpha-Step 200, da Tencor Instruments. Entretanto, ele não oferece resolução suficiente para a medição da forma do perfil. Baseou-se então no trabalho de Xavier e*t al* (2002), que desenvolveu o seguinte método: após a corrosão as amostras eram clivadas, e eram tiradas fotos da seção reta dos perfis em um microscópio ótico, podendo-se então medir o ângulo de ataque. A figura 3.13 mostra a foto de um perfil de corrosão otimizado.

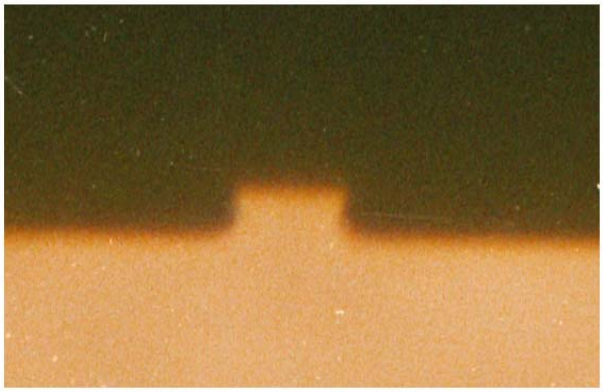


Figura 3.13 – Perfil otimizado de corrosão de H_2SO_4:H_2O_2:H_2O (8:7:80) sobre GaAs/AlGaAs (Xavier *et al*, 2002).

f) Metalização dos contatos elétricos e "lift-off"

As deposições metálicas dos contatos elétricos foram realizadas numa evaporadora por feixe de elétrons modelo AUTO 306 Vaccum Coater, da Edwards, consistindo dos seguintes metais: Ti(100A) / Au(50A) / Ge(30A) / Ni(100A) / Au(2000A). Mesmo as regiões cobertas com fotoresiste são metalizadas (figura 3.14). Após a metalização, é necessário fazer o *lift-off*, que consiste em retirar o fotoresiste que, durante a metalização, protegeu as partes da amostra que não se desejava que fossem metalizadas. Esse fotoresiste é removido juntamente com a camada metálica que foi depositada sobre o mesmo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

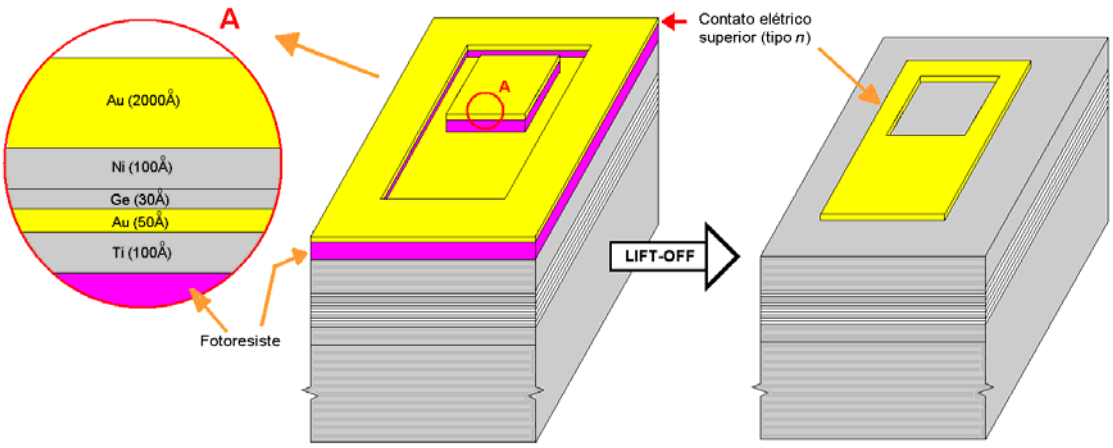


Figura 3.14 – Esquema da seqüência de metais depositados sobre a amostra para a formação do contato elétrico superior (análogo para o contato elétrico inferior).

É importante que o contato metal-semicondutor seja ôhmico, apresentando uma resistência de contato pequena para que a tensão aplicada na região intrínseca do fotodetector não se divida em outras partes da amostra. Tribuzy (2001) realizou medidas de resistência de contato através do método TLM (*transmission line method*). Este método consiste em obter um gráfico da resistência medida entre duas áreas metalizadas sobre a superfície da amostra, que se encontram espaçadas por uma distância L, como mostrado na figura 3.15.

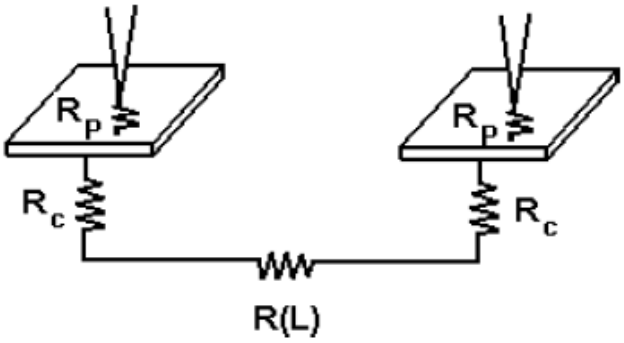


Figura 3.15 – Esquema da medida por TLM (Tribuzy, 2001).

A resistência total (R_T) medida é igual a

$$R_T = 2R_P + 2R_c + R(L) \tag{3.1}$$

onde R_P é a resistência devido às pontas de prova, R_c é a resistência de contato que se deseja medir, e $R(L)$ depende da distância L entre as áreas de contato da forma

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

$R(L)=a*L$, onde a é uma constante, de maneira que o gráfico de R_T versus L é uma reta cujo coeficiente linear é igual a $2R_P + 2\ R_c$. $2R_P$ foi determinado medindo-se a resistência entre dois pontos de uma mesma área metalizada e estimada em 5Ω. O gráfico é levantado a partir das medidas realizadas entre os 9 quadrados dois a dois, que são metalizados junto com os fotodetectores (conforme desenho das máscaras).

As medidas de TLM da metalização à base de Ti/Au/Ge/Ni/Au sobre $GaAs:n^+$ resultaram no valor de $\rho_c=5x10^{-4}\Omega cm^{-2}$. O Ge é um metal utilizado para metalização em $GaAs:n^+$ pois sua difusão provoca a formação de uma região altamente dopada favorecendo o contato ôhmico (Lin *et al*, 1990). A camada de Ni promove a adesão do contato à superfície da amostra, além de impedir que haja difusão de Ge para a última camada de Au.

No procedimento de *lift-off*, a amostra é mergulhada em acetona aquecida por 10min. Em seguida, é usado um cotonete para retirar levemente os resíduos de fotoresiste+metal que não se soltaram sob a ação do solvente orgânico. Após essa etapa, a amostra passa por mais dois béckeres com acetona e um de álcool isopropílico, ambos aquecidos, durante 5min em cada. Finalmente, seca-se a amostra por meio de um jato de N_2 gasoso.

g) Recozimento RTA (*Rapid Themal Annealing*)

O recozimento térmico rápido (RTA) é um tratamento térmico cujo objetivo é reduzir a resistência dos contatos elétricos das amostras. O RTA consiste em se manter a amostra sob alta temperatura, durante um tempo curto (da ordem de poucos segundos). Isto é possível de ser feito em fornos especiais, que são formados geralmente por uma pequena câmara de quartzo, para processar uma única lâmina por vez, sendo o aquecimento realizado por radiação luminosa a partir de um banco de lâmpadas halogênicas. A lâmina é aquecida com taxas (ou "rampas") controladas de 50 a 100ºC/s, sendo mantida num patamar fixo por alguns segundos, e em seguida é resfriada rapidamente pelo desligamento das lâmpadas.

A figura 3.16 mostra o esquema do forno utilizado para realizar o RTA no LabSem. Trata-se de um sistema artesanal, não apresentando um controle preciso da rampa de aquecimento como nos equipamentos comerciais. As amostras foram

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

submetidas a uma temperatura de 400°C por 20s, sob uma atmosfera de N_2 para evitar a oxidação dos contatos metálicos.

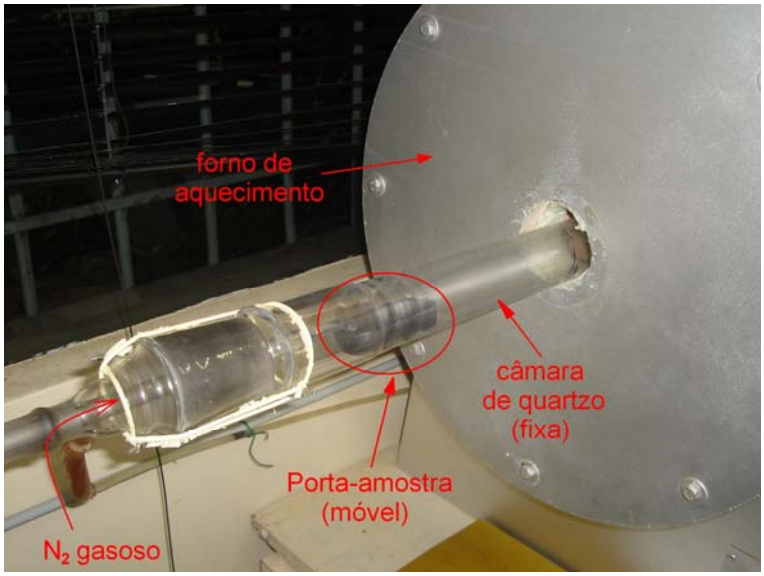


Figura 3.16 – Forno artesanal utilizado no LabSem para RTA com atmosfera de N_2.

h) Soldagem dos contatos elétricos

Para fazer a medida de fotocorrente, é preciso conectar os contatos da amostra aos terminais de um suporte de encapsulamento, através do qual a fotocorrente será medida. Isto é feito por meio de uma microsolda da amostra no suporte. Esta etapa foi realizada em uma microsoldadora Thermosonic Gold Ball Bonder modelo 4124, da Kulicke and Sofa (figura 3.17), utilizando um fio de Au de 17μm de diâmetro, contendo impurezas de Ge. Nesse tipo de microsoldadora, é necessário que a ponta do fio seja fundida antes de realizar a solda, formando uma bola. Esta é conduzida até a superfície da amostra e então é pressionada. Através de um pulso ultrasônico, a bola adere sobre o metal da amostra, que é mantida aquecida a 120ºC sobre o suporte do equipamento.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

Figura 3.17 – Microsoldadora Thermosonic Gold Ball Bonder modelo 4124, da Kulicke and Sofa.

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Espectroscopia de fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica não-destrutiva largamente empregada na análise de materiais semicondutores. A luz incide sobre a amostra, onde é absorvida e provoca um excesso de energia dentro do material, num processo chamado de fotoexcitação. Esse excesso de energia pode ser liberado pela amostra por meio de emissão de luz, ou luminescência. No caso de uma fotoexcitação, essa emissão de luz é denominada fotoluminescência. A intensidade e o conteúdo espectral dessa fotoluminescência é uma medida direta de propriedades importantes do material.

Especificamente, a fotoexcitação faz com que os elétrons dentro do semicondutor sejam excitados para estados de energia permitidos. Quando esses elétrons retornam para o estado de equilíbrio, a energia em excesso é liberada e pode incluir emissão de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo). A energia da luz emitida – ou fotoluminescência – está relacionada com a diferença entre os níveis de energia dos dois estados envolvidos na transição, i.e., entre o estado excitado e o de equilíbrio. A quantidade de luz emitida está relacionada com a contribuição relativa do processo radiativo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

A presença de impurezas ou defeitos na rede implica no aparecimento de novos estados no interior do gap e, portanto, em novos caminhos para a recombinação radiativa dos portadores excitados. As principais transições radiativas observadas na fotoluminescência estão representadas na figura 3.18.

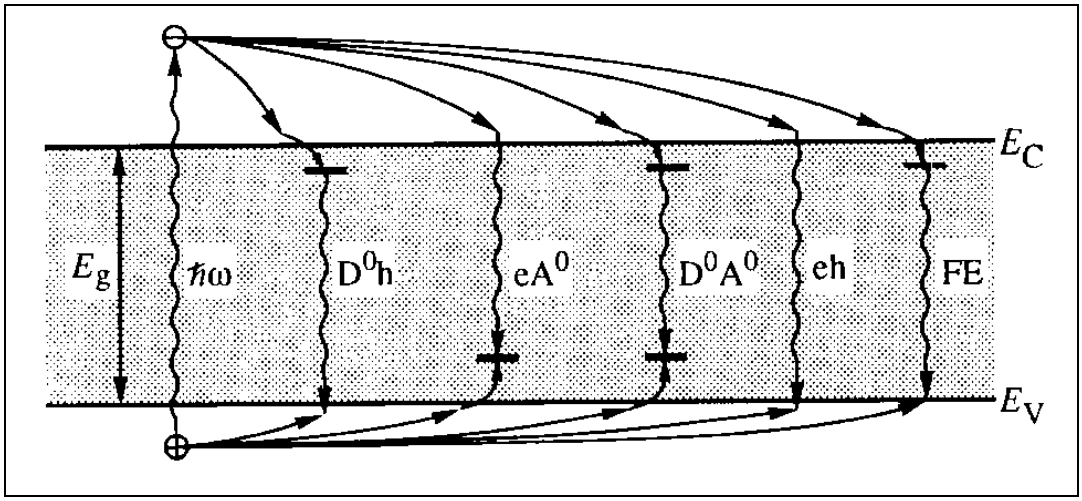


Figura 3.18 – Esquema das transições radiativas em semicondutores de gap direto incluindo doador-buraco (*D°h*), elétron-aceitador (*eA°*), par doador-aceitador (*D°A°*), banda-banda (*eh*) e transições de excitons livres (*FE*). (Ribeiro, 2001)

Além de informações sobre níveis eletrônicos, o espectro de fotoluminescência pode fornecer informações sobre a qualidade cristalina da amostra e, variando-se os parâmetros do experimento, tais como temperatura, potência de excitação ou polarização da luz incidente, tem-se acesso a várias outras características do material. No entanto, a fotoluminescência apresenta limitações devido ao fato de que só fornece essas informações qualitativas, assim como só fornece informações sobre processos radiativos.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas com a montagem experimental ilustrada na figura 3.19. Uma elevada concentração de pares elétron-buraco fora do equilíbrio é excitada por uma fonte externa. O sistema de detecção consiste num monocromador e num detector. Um amplificador *lock-in* é usado para aumentar a relação sinal-ruído do sistema de detecção.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

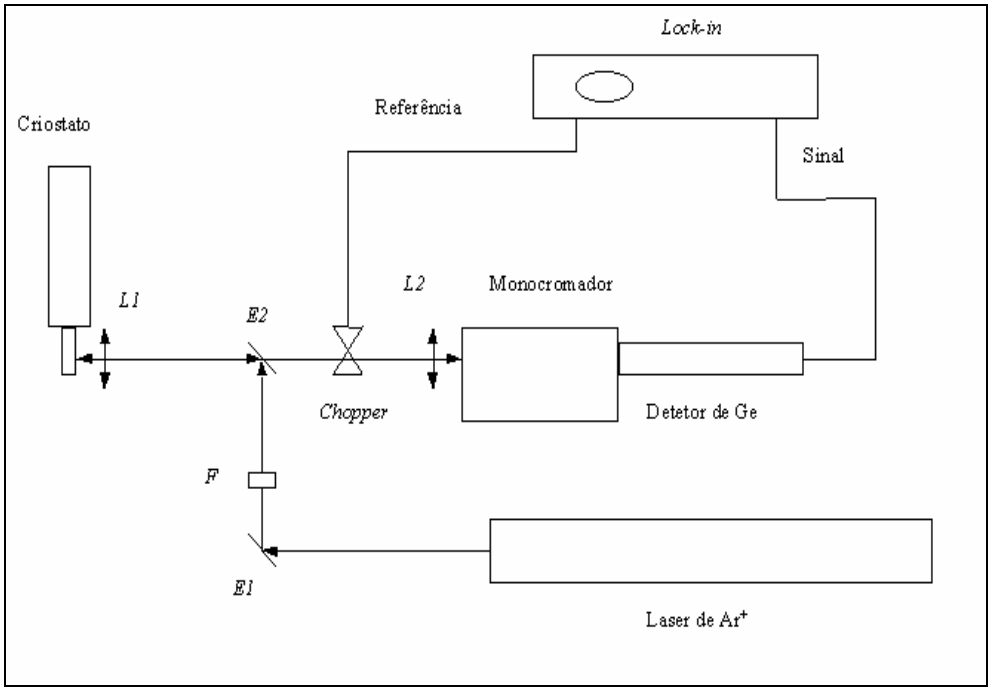


Figura 3.19 – Ilustração esquemática da experiência de fotoluminescência. (Pires, 1998)

A fonte de excitação utilizada foi um laser de argônio (Ar^+) modelo 95, fabricado pela Lexel Laser. O comprimento de onda utilizado foi de 514 nm. A variação de potência do laser é obtida através do controle da corrente. Pode-se utilizar filtros de densidade neutra para atenuar a intensidade do raio laser e variar a potência de excitação sobre a amostra. Na saída do laser, o feixe é desviado por espelhos planos de alta refletividade (E1). Após a reflexão nos espelhos, o feixe passa por um filtro interferencial (F) cuja finalidade é eliminar comprimentos de onda diferentes de 514 nm, garantindo uma excitação essencialmente monocromática. Passando pelo filtro interferencial, o feixe incide num espelho dicróico (E2), ou seja, um espelho seletivo que possui alta refletância para os comprimentos de onda na região do espectro correspondente à excitação (verde) e alta transmissão para o infravermelho próximo, região de comprimento de onda emitido pela amostra. Refletido pelo espelho dicróico, o feixe é focalizado por uma lente plano-convexa de distância focal 80 nm na amostra (L1). A amostra está situada no interior de um criostato de ciclo fechado de hélio, de fabricação da Leybold modelo RDK 10-320, onde a temperatura pode ser variada numa faixa entre 13 e 300 K.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

A luminescência emitida pela amostra percorre o mesmo caminho óptico que o feixe de excitação, é colimada por L1, sendo transmitida por meio de E2 para a segunda lente plano-convexa de distância focal 100 nm, que focaliza a radiação proveniente da luminescência na fenda de entrada de um monocromador, utilizado para efetuar a análise espectral. O monocromador utilizado foi um Jobim Yvon H 250 mm, com rede de difração de 600 linhas/mm e dispersão espectral de 60 Å/mm de abertura de fendas. A resolução depende da largura da fenda. Entre L2 e a fenda de entrada do monocromador, foi colocado um filtro passa alta (em comprimento de onda), com o objetivo de bloquear a passagem de excitação que é transmitida pelo espelho dicróico. Através de um motor de passo, o monocromador é acionado pelo computador. A detecção do sinal é obtida por um detector de germânio (Ge) resfriado por nitrogênio líquido (N_2). Foi realizada a detecção síncrona com o objetivo de aumentar a relação sinal-ruído. Para isto, utilizamos um chopper mecânico cuja finalidade é modular o laser em onda quadrada em 150 Hz. O sinal de referência do chopper é direcionado para a referência de um amplificador *Lock-In*.

A obtenção dos espectros é controlada por uma CPU utilizando um *software* desenvolvido no Labview (Pires, 1998). A aquisição de dados foi realizada por meio de um conversor A/D da Real Time device modelo AD5000.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

3.4.2.
Difração de raios x

A difração de raios x de alta resolução é uma importante ferramenta não destrutiva na investigação de camadas epitaxiais binárias, ternárias, quaternárias, heteroestruturas, super-redes e ligas. Informações são obtidas por meio de linhas de difração que evidenciam a composição e a uniformidade das camadas epitaxiais, sua espessura, tensão interfacial e a perfeição cristalina. Além disso, pode-se obter informações a respeito da interface decorrente, por exemplo, da interdifusão.

A energia de um fóton está relacionada com o seu comprimento de onda λ por $E = h\nu = hc / \lambda$, onde λ é o comprimento de onda e E é a energia em eV. Para

o estudo dos cristais, os fótons devem possuir energia no intervalo entre 10 e 50 KeV (Cullity *et al*, 2001).

Os raios x podem ser gerados tanto pela desaceleração dos elétrons num alvo metálico quanto pela excitação dos elétrons dos átomos do alvo. O primeiro processo fornece um espectro contínuo largo; o segundo fornece linhas acentuadas. Um alvo de cobre (Cu) bombardeado por elétrons possui uma linha forte de CuK_α em 1,54056 Å no centro do intervalo.

As ondas eletromagnéticas são espalhadas elasticamente por estruturas periódicas, por exemplo, estruturas de materiais semicondutores. A magnitude do vetor de onda incidente (k_i) e espalhado (k_s) são idênticos devido à natureza elástica do espalhamento, i.e.

$$k_{incidente} = k_{espalhado} = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{3.1}$$

onde k é a magnitude do vetor de onda e λ é o comprimento da onda eletromagnética. A reflexão total da radiação eletromagnética numa estrutura periódica é denominada reflexão de Bragg e ocorre para um comprimento de onda específico. A condição de Bragg para interferência construtiva é dada por

$$n\lambda = 2d sen\theta \tag{3.2}$$

onde θ é o ângulo entre o vetor incidente e a superfície do cristal e d é a distância entre dois planos atômicos paralelos de interesse. Freqüentemente, a reflexão de Bragg (004) é usada para determinar o parâmetro de rede.

A construção da esfera de Ewald correspondente é demonstrada na figura 3.20 $\vec{G}_{hkl}$ denota o vetor da rede recíproca, onde *hkl* são os índices de Miller e ω o ângulo entre o vetor de onda incidente e a superfície.

$$\vec{K}_s = \vec{K}_i + \vec{G}_{hkl} \tag{3.3}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

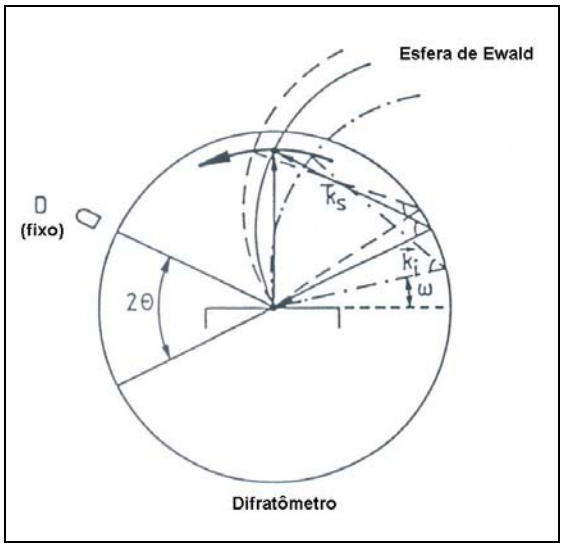


Figura 3.20 – Construção da esfera de Ewald para uma varredura em ω. (Ribeiro, 2001)

A varredura para medir a intensidade de Bragg devido a um ponto (*hkl*) na rede recíproca está indicado na figura 3.20. Numa varredura em ω, o detector é fixo em uma posição e a amostra é girada, i.e. ω muda. No espaço recíproco, isto corresponde ao caminho indicado pela seta sólida. Medindo-se a intensidade da reflexão de Bragg em função do ângulo ω, obtém-se a *rocking-curve*. É indispensável a presença de pelo menos um cristal monocromador na saída do tubo de raios x, cortando a emissão $K_{\alpha 2}$ e aumentando a monocromacidade do feixe (Campos, 1998). O monocromador, disposto na saída do tubo de raios x é de GaAs (004). A posição desse cristal deve obedecer à geometria (+n,-n) que é chamada de geometria de duplo cristal (Campos, 1998 e Bauer *et al*, 1996), conforme ilustrado na figura 3.21. Dessa forma, a radiação policromática ao colidir com o primeiro cristal (monocromador) é refletida conforme o ângulo de Bragg correspondente. O segundo cristal é posicionado na posição de Bragg equivalente ($-\theta_B$), refletindo todos os comprimentos de onda, se orientado paralelamente ao primeiro (figura 3.20). Então na geometria (+n,-n), a difração de raios x é não dispersiva, isto é, raios x com diferentes comprimentos de onda difratam num mesmo ω.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

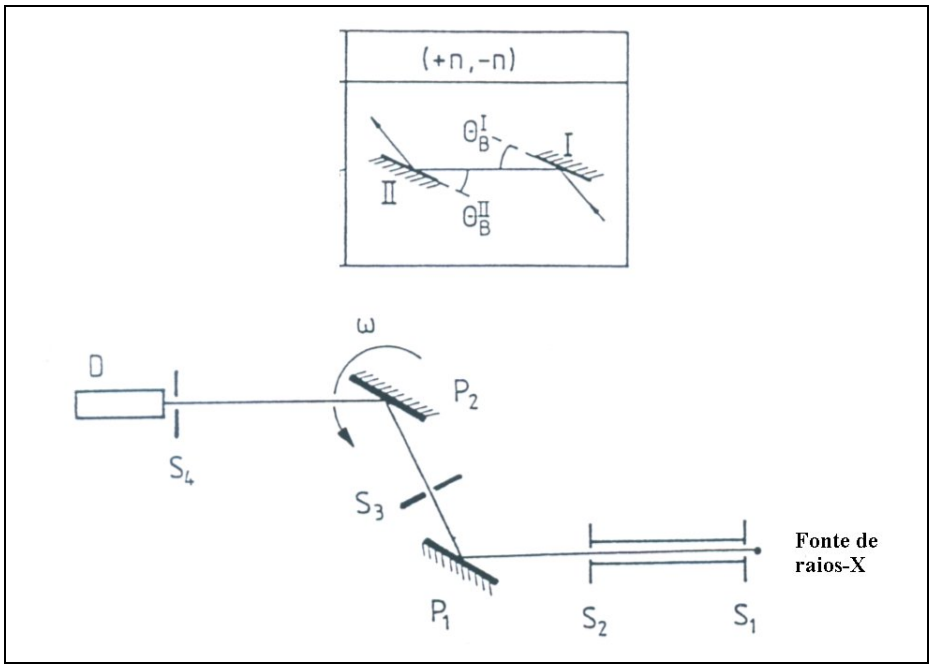


Figura 3.21 – Geometria (+n,-n) para Difratometria de Duplo-Cristal. S_1…S_4 representam as fendas e P_1 e P_2 representam o cristal monocomador e a amostra respectivamente. (Ribeiro, 2001)

As medidas de raios x foram obtidas através de um difratômetro da Bede Scientific QC2a.

3.4.3.
Efeito Hall

O efeito Hall é utilizado usualmente para caracterizar materiais semicondutores, uma vez que permite, quando conjugado com medidas de condutividade, determinar o tipo de portadores, a concentração de portadores e a sua mobilidade. Medidas isoladas de condutividade em semicondutores permitem apenas determinar o produto da concentração e da mobilidade de portadores. O conhecimento da dependência na temperatura destas quantidades permite ainda a determinação do hiato de energia do semicondutor e de características das impurezas no semicondutor tais como a sua concentração e a sua energia de ligação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

a) Condutividade

A condutividade de um semicondutor está relacionada com as concentrações e as mobilidades dos portadores através da expressão

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q(\mu_p p + \mu_n n) \tag{3.4}$$

onde as mobilidades de elétrons e buracos (respectivamente, μ_n e μ_p), para campos elétricos não muito elevados, são independentes do campo aplicado e onde *q, p* e *n* são respectivamente a carga dos portadores, a concentração de buracos e a concentração de elétrons. Esta expressão aplica-se a um semicondutor quando as concentrações de elétrons e buracos são ambas significativas. Quando um semicondutor é dopado com impurezas apropriadas, os portadores de carga passam a ser predominantemente de um tipo (ou elétrons ou buracos). Assim, para semicondutores do tipo-p ou tipo-n, a expressão anterior pode ser aproximada respectivamente por

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \approx q\mu_p p \text{ ou} \qquad \sigma = \frac{1}{\rho} \approx q\mu_n n \tag{3.5}$$

A condutividade de um material semicondutor depende da sua temperatura, podendo-se considerar três intervalos de variação distintos: i) para baixas temperaturas, encontramos o regime de condução ativada, onde à medida que a temperatura aumenta o número de portadores aumenta como resultado de uma ionização crescente das impurezas e conseqüentemente a condutividade aumenta; ii) à medida que a temperatura aumenta observa-se uma estabilização da condutividade com a temperatura, associada a uma ionização completa de todas as impurezas. Este é o regime de condução extrínseca; iii) a elevadas temperaturas, a condução é designada por intrínseca. Nesta situação, os portadores são transferidos por excitação térmica desde a banda de valência até à banda de condução. Nesta última situação, a concentração de elétrons na banda de condução e a concentração aproximadamente igual de buracos na banda de valência crescem segundo a relação

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

$$n \approx p \approx AT^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}\right), \tag{3.6}$$

sendo E_g a energia do banda proibida, T a temperatura absoluta e k_B a constante de Boltzmann (1.3806×10^{-23} J K^{-1}). Conseqüentemente, a dependência da condutividade, σ, com a temperatura, a altas temperaturas, é descrita pela seguinte expressão:

$$\sigma \approx \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \tag{3.7}$$

uma vez que as mobilidades variam apenas como uma potência da temperatura (mais detalhes serão dados mais adiante).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

b) Método de Van der Pauw para determinação da condutividade

A condutividade de um material semicondutor, σ, numa medida segundo o método de dois pontos (aplicação da lei de Ohm), é dada por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{A} \cdot \frac{I}{U} \tag{3.8}$$

onde ρ é a resistividade do material e l, A, I e U são, respectivamente, o comprimento, a seção, a corrente e a queda de tensão entre os terminais da amostra. Este método apresenta um problema: o fato de a resistência dos contatos no semicondutor poder falsear a medida da resistividade da amostra semicondutora.

O método de Van der Pauw permite eliminar este problema. Este método permite a medida da resistividade de uma amostra plana, de forma arbitrária, que cumpra os seguintes requisitos:

- os contatos estão na periferia da amostra;
- os contatos são suficientemente pequenos;

- a amostra tem uma espessura homogênea *t*;

- a superfície da amostra é simplesmente conexa, isto é, não tem buracos.

Van der Pauw demonstrou que, se numa amostra de forma arbitrária se realizam 4 contatos que verificam as condições anteriores, a resistividade é dada por

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi\, t}{2 \ln 2}\left(R_{AB,DC} + R_{BC,AD}\right) \tag{3.9}$$

onde

$$R_{AB,DC} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}}; \qquad R_{BC,AD} = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}}. \tag{3.10}$$

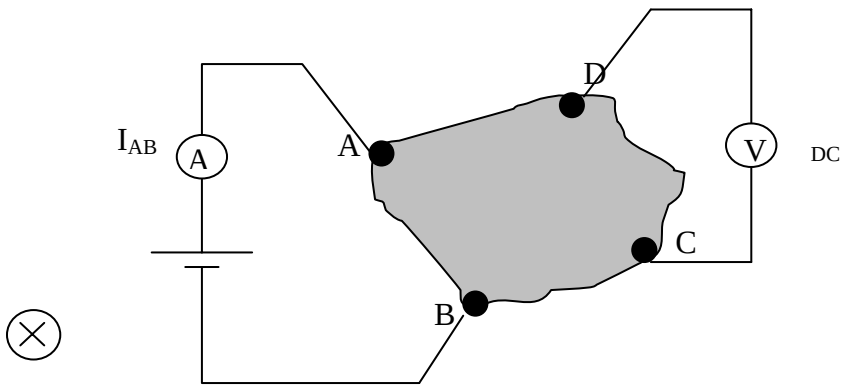


Figura 3.22 – Geometria Van der Pauw.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

c) Constante Hall

Se um semicondutor, com a forma de uma barra retangular, e no qual circula uma corrente elétrica, é colocado num campo magnético perpendicular à corrente, surge uma f.e.m. perpendicular à corrente – designada por tensão elétrica Hall, U_H.

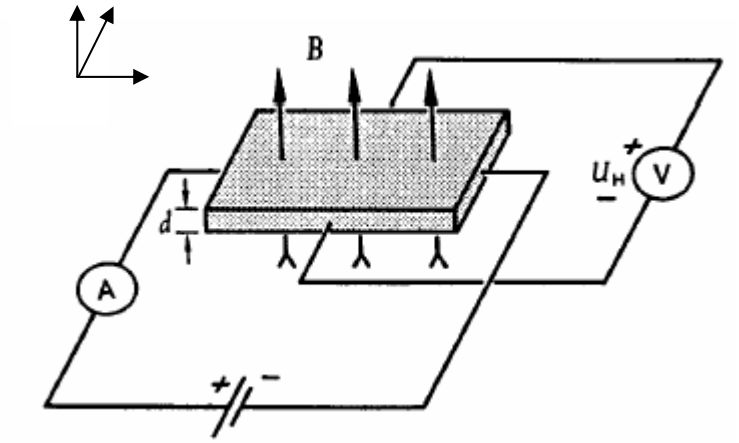


Figura 3.23 – Esquema da montagem experimental que permite a observação do efeito de Hall.

Este fenômeno é devido à força de Lorentz: os portadores de carga que originam a corrente ao longo da barra são desviados pelo campo magnético conforme o seu sinal de carga e a sua velocidade. Quando o campo é moderado, a tensão Hall U_H pode aproximar-se por

$$V_y = U_H = \frac{R_H I_x B_z}{t} \tag{3.11}$$

onde t é a espessura da placa semicondutora, R_H é designada por constante Hall, I_x é a corrente e B_z é o campo magnético. Uma vez que cargas positivas e negativas se movem em direções opostas no semicondutor, ambas são desviadas na mesma direção pelo campo magnético. Se as direções da corrente e do campo magnético forem conhecidas, o sinal da tensão Hall indica se a corrente é devida predominantemente a elétrons ou a buracos. Dada a convenção de sinal indicada na Figura 3.23, a tensão Hall é positiva para buracos.

É possível demonstrar que a constante Hall está relacionada com as mobilidades e as concentrações de portadores através da expressão

$$R_H = \frac{r_H (p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{q(p\mu_p + n\mu_n)^2} \tag{3.12}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

onde r_H é o fator Hall:

$$r_H = \frac{\langle \tau_m^2 \rangle}{\langle \tau_m \rangle^2} \tag{3.13}$$

onde τ_m é o tempo de relaxação do momentum, o qual depende da energia e $<\tau_m>$ é o valor esperado de τ_m para a temperatura ambiente. Para efeitos de simplificação o fator Hall é considerado unitário.

A expressão anterior da constante Hall não permite identificar nenhum parâmetro do semicondutor, a não ser que se possa fazer alguma simplificação. Assim, se a condutividade do semicondutor estiver dominada por elétrons com carga -e (semicondutor do tipo-n) e $\mu_n / \mu_p > 1$,

$$R_H \approx -\frac{1}{en} \tag{3.14}$$

Se a condutividade do semicondutor estiver dominada por buracos (semicondutor do tipo-p)

$$R_H \approx \frac{1}{ep} \tag{3.15}$$

Observa-se que a constante Hall tem sinais opostos para semicondutores do tipo-n e do tipo-p. As equações anteriores permitem a determinação das concentrações de portadores, p ou n, e quando combinadas com as equações (3.5) para a condutividade, permitem a determinação das mobilidades dos portadores, μ_n ou μ_p .

A interpretação das medidas no efeito Hall é simples no caso de apenas um tipo de impurezas e a temperaturas baixas. A presença de vários tipos de impurezas ou concentrações de elétrons e buracos da mesma ordem tornam esta interpretação não trivial.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

d) Dependência da mobilidade com a temperatura

A combinação das medidas de condutividade e da constante Hall a temperatura variável permite a determinação da dependência da mobilidade com a temperatura,

$$\mu(T) = |R_H(T)|\sigma(T) \tag{3.16}$$

A partir da dependência da mobilidade com a temperatura é possível averiguar que tipo de espalhamento afeta os portadores de carga (impurezas, vibrações da rede cristalina, etc). Por exemplo, o espalhamento por impurezas tem uma dependência da forma

$$\mu \propto T^{3/2} \tag{3.17}$$

e o espalhamento por vibrações da rede,

$$\mu \propto T^{-3/2}. \tag{3.18}$$

No caso de semicondutores fortemente dopados, o espalhamento por impurezas domina a temperaturas baixas, enquanto que o espalhamento por vibrações da rede domina a temperaturas elevadas (ver figura 3.24).

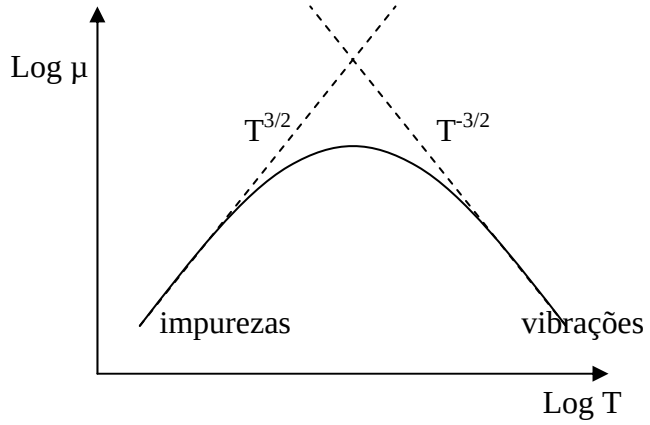


Figura 3.24 – A mobilidade em função da temperatura.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

Para o GaAs, essa temperatura de transição do tipo de dependência da mobilidade com a temperatura é tipicamente em torno de 77K (Stillman *et al*, 1970).

e) Preparação da amostra

A amostra foi cortada na geometria quadrada e os contatos metálicos pontuais foram feitos nos quatro vértices do quadrado (figura 3.25). O formato de trevo (*cloverleaf*) possui o menor erro devido à menor área de contato efetiva, porém é mais complexo de se fabricar do que um quadrado. Os contatos são feitos de índio-estanho (InSn) ou índio-zinco (InZn) para o caso de amostras tipo *n* e tipo *p*, respectivamente.

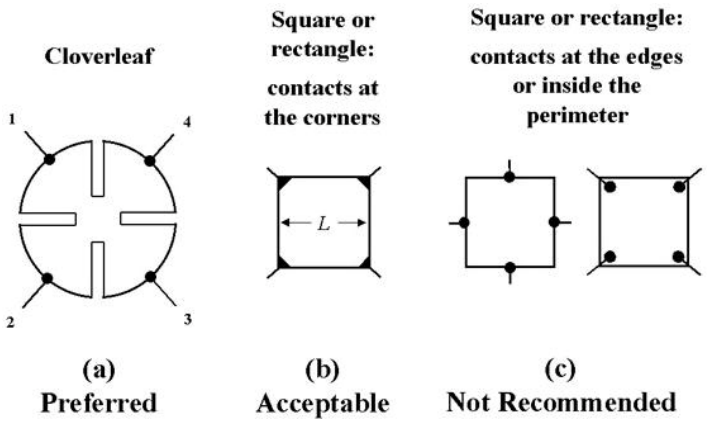


Figura 3.25 – Tipos de geometria da amostra para medidas de resistividade Van der Pauw e efeito Hall. (NIST, 2005)

As medidas de resistividade Van der Pauw e efeito Hall foram realizadas a temperatura ambiente (T=300K) no equipamento Hallmeter modelo HL5500, da Bio-Rad, que possui um software de controle que realiza automaticamente os cálculos necessários para se chegar ao valor da concentração de portadores majoritários, bastando ao operador informar o tipo de material e a espessura da amostra.

3.4.4. Espectroscopia de IR por transformada de Fourier

Inventado a mais de cem anos atrás, o interferômetro de Michelson ainda é o principal componente dos mais modernos espectrômetros de infravermelho por

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

transformada de Fourier (FTIR). Ele consiste de um espelho fixo, um espelho móvel e um divisor de feixe (*beamsplitter*), conforme ilustrado na figura 3.26.

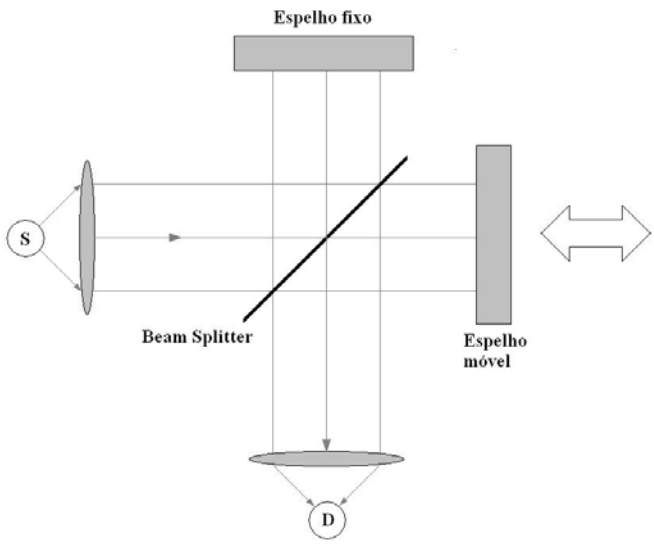


Figura 3.26 – Diagrama óptico de um interferômetro de Michelson clássico.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

O beamsplitter é um material laminado que reflete e transmite a luz com a mesma intensidade. O feixe de infravermelho (IR) colimado oriundo da fonte (S) é parcialmente transmitido para o espelho móvel e parcialmente refletido para o espelho fixo pelo beamsplitter. Os dois feixes de IR são então refletidos de volta para o beamsplitter pelos espelhos. O detector (D) então vê simultaneamente o feixe transmitido oriundo do espelho fixo e o feixe refletido oriundo do espelho móvel. Os dois feixes combinados interferem construtiva ou destrutivamente dependendo do comprimento de onda da luz e da diferença de caminho óptico introduzida pelo espelho móvel. Essa diferença é denominada retardo, δ (cm). Para obter um interferograma I(δ), o sinal do detector é digitalizado e registrado como uma função do retardo. A intensidade do interferograma de uma fonte policromática é descrita pela seguinte expressão:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(k)\cos(2\pi k\delta)\,dk \tag{3.19}$$

onde $B(k)$ é a intensidade espectral no número de onda k (cm^{-1}).

O interferograma I(δ) é uma onda senoidal simples quando uma fonte monocromática é usada, conforme mostrado na figura 3.27. Para uma fonte

contínua (policromática), I(δ) é uma superposição de ondas senoidais para luz IR em todos os números de onda *k*. Na diferença de caminho zero (ZPD) ou retardação óptica zero, todas as ondas senoidais são totalmente construtivas, produzindo uma rajada curta de sinal (*centerburst*) no centro do interferograma.

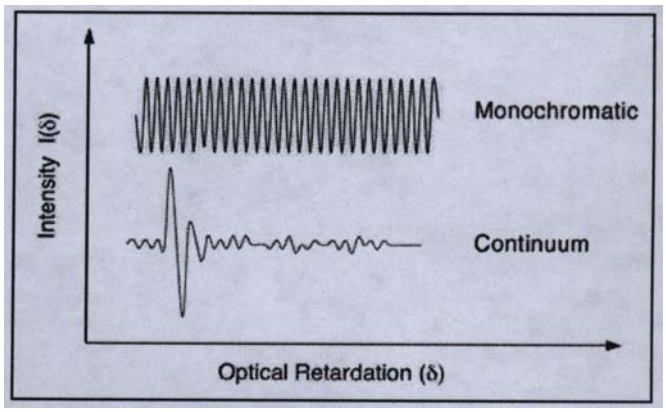


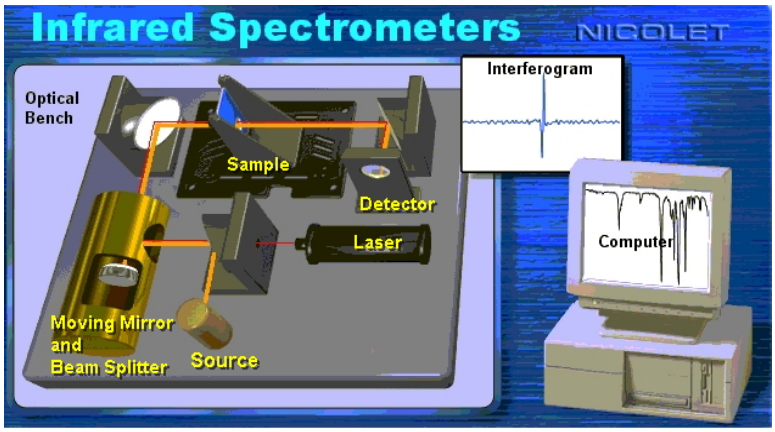
Figura 3.27 – Interferogramas senoidal e com rajada central (*centerburst*) para fontes de luz monocromática e contínua, respectivamente.

A transformada de Fourier (FT) de I(δ) resulta no espectro IR de feixe único expresso como

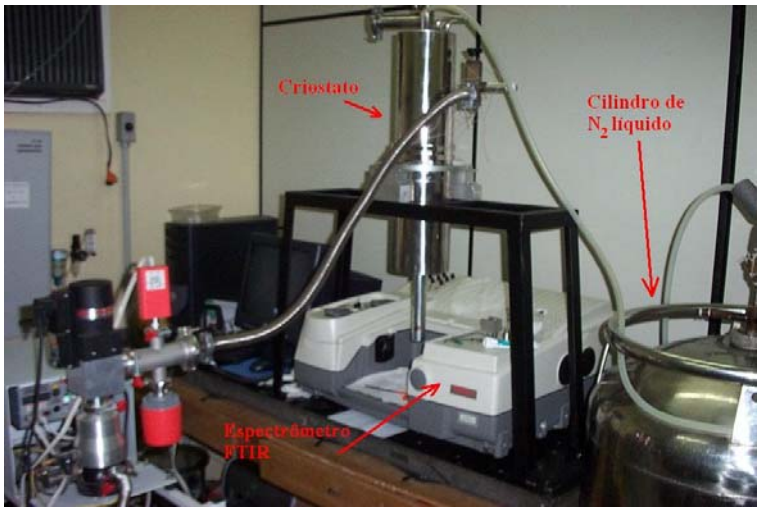
$$B(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta)\cos(2\pi k\delta)\,d\delta \qquad (3.20)$$

Foi utilizado um espectrômetro FTIR modelo 8700, da Nicolet (figura 3.28), para levantamento das curvas de absorção e de fotocorrente dos fotodetectores, entre 0,25 e 25μm.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA



(a)



(b)

Figura 3.28 – Espectrômetro FTIR modelo 8700, da Nicolet: (a) esquema de funcionamento interno; (b) configuração com criostato para medidas a baixa temperatura.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

3.4.5. Absorção

As medidas de absorção foram realizadas no espectrômetro FTIR, e consistem basicamente em se comparar os espectros de transmissão da amostra e do substrato puro, verificando-se a faixa de comprimentos de onda em que há queda na transmissão da luz devido à presença da amostra.

Foram realizadas medidas em duas temperaturas: 300K (ambiente) e 77K (nitrogênio líquido). Para a temperatura criogênica foi utilizado um criostato (figura 3.28), dentro do qual havia um suporte para fixação da amostra.

Para aumento da eficiência da absorção de IR pela estrutura MQW, antes da medida as amostras eram submetidas a um polimento *waveguide*, que consiste de

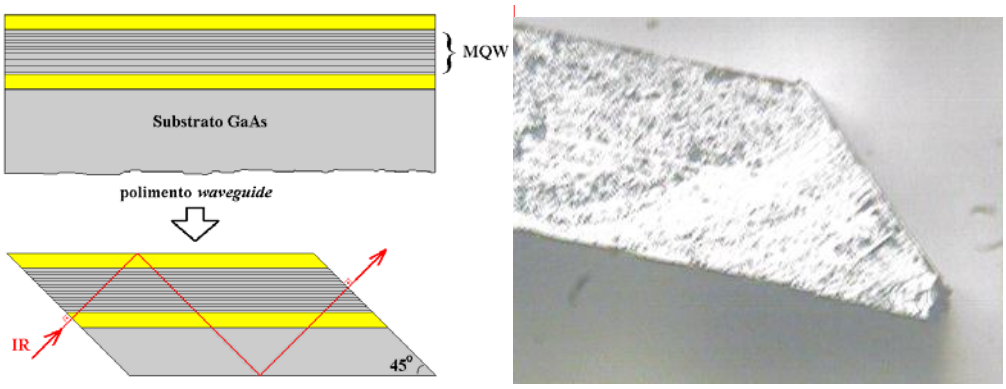
uma seqüência de polimentos mecânicos com pastas de diamante com granulometrias de 3, 1 e 0,25μm, utilizando-se uma politriz metalográfica.

Primeiramente, realiza-se um polimento da parte inferior, para a retirada da parte rugosa do substrato. Em seguida, é realizado um polimento a 45° em duas laterais paralelas, utilizando a ferramenta apresentada na figura 3.29.

Figura 3.29 – Ferramenta para polimento das amostras a 45°.

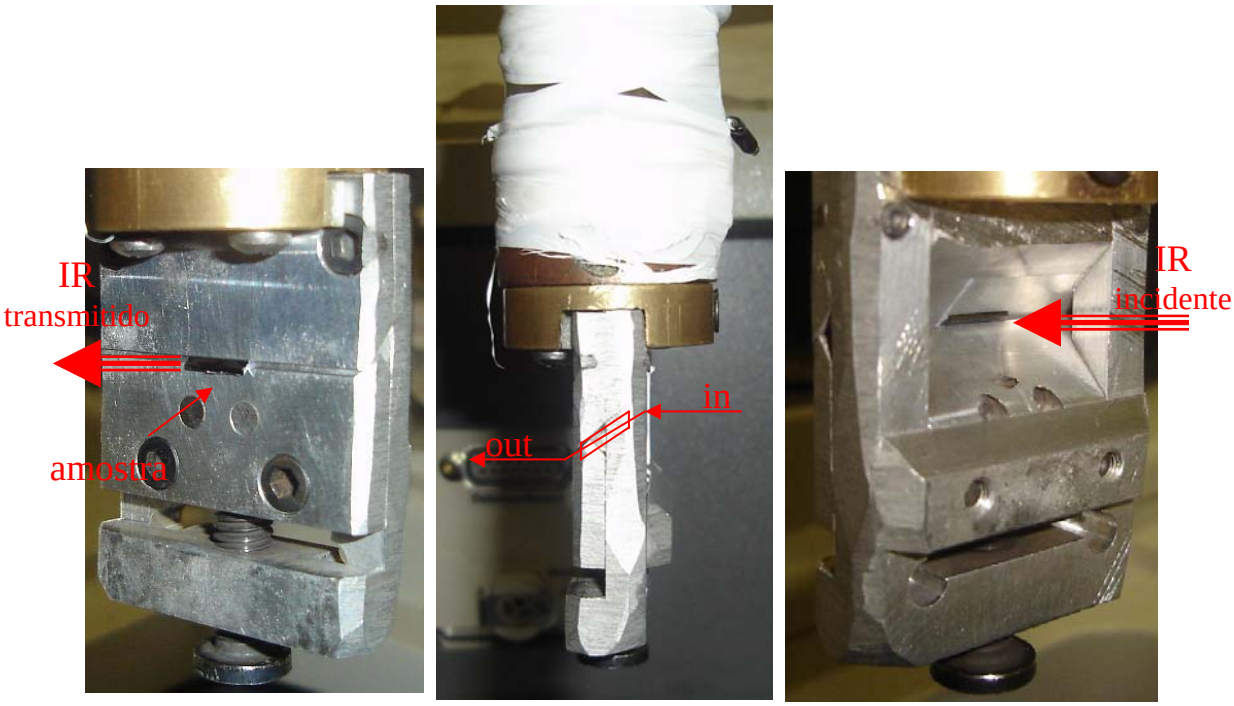
A forma final da amostra está ilustrada na figura 3.30. A medida é realizada utilizando o suporte de fixação mostrado na figura 3.31, no qual a amostra é posicionada de tal forma que funciona como um guia de onda: a luz incide perpendicularmente em uma das laterais polidas, atravessa a amostra, e é refletida nas superfícies superior e inferior, aumentando assim o número de passagens da luz através dos poços no ângulo de 45° (condição mais favorável para que haja absorção intrabanda). Finalmente, a luz transmitida emerge pela outra face polida, também perpendicularmente, em direção ao detector do espectrômetro.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA



(a) (b)

Figura 3.30 – Seção transversal da amostra após o polimento waveguide: (a) esquema de guiamento da luz; b) micrografia óptica com 50x de aumento.



(a) (b) (c)

Figura 3.31 – Suporte para medidas de transmissão no modo guia de onda (a) lado por onde a luz emerge após atravessar a amostra; (b) vista lateral; (c) lado de incidência da luz.

O espectro transmitido através da amostra é medido pelo detector enquanto o equipamento varia o comprimento de onda da luz incidente. Este sinal é dividido pelo espectro medido do substrato puro (sobre o qual não foi crescida amostra) para eliminar a característica espectral do mesmo. O espectrômetro FTIR

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

possui um software que realiza esse cálculo automaticamente, obtendo-se o espectro de transmissão em unidades arbitrárias.

3.4.6. Fotocorrente

A focalização do feixe de luz sobre a amostra na experiência de fotocorrente é feita de forma idêntica à experiência de absorção. A diferença está no fato desta experiência medir a corrente gerada pela incidência da luz sobre a amostra e não a luz transmitida. Pode-se ver um esquema desta experiência na figura 3.32, onde a óptica é a mesma usada na experiência de absorção. O circuito *T*, descrito na figura 3.33, é usado para cortar o sinal dc que vai para o pré-amplificador e para poder polarizar a amostra representada por um diodo. A luz é modulada por um *chopper* com uma freqüência de 220Hz, melhorando a relação sinal/ruído.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA

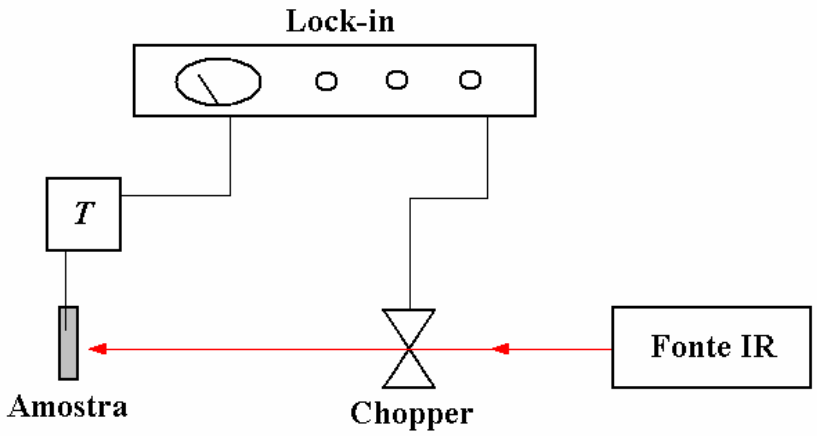


Figura 3.32 – Esquema da experiência de fotocorrente.

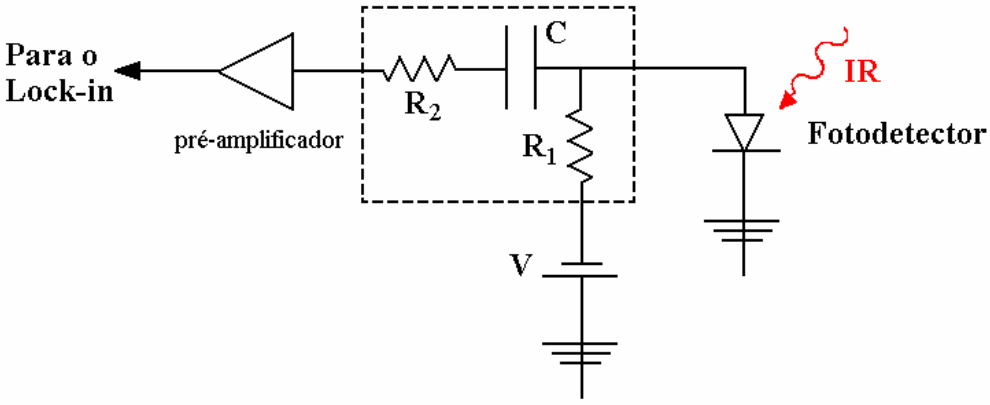


Figura 3.33 – Esquema do circuito de polarização da amostra.

O pré-amplificador utilizado é da EG&G Judson modelo PA-7, com um ganho variável de 10^5, 10^6 e 10^7. As resistências *R1* e *R2* são de 1,47KΩ e 750Ω, respectivamente, e a capacitância *C*=0,1μF. A tensão da fonte *V* foi variada de 0 a 9 V para medir o espectro de fotocorrente das amostras para diferentes polarizações.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0313456/CA