

McGlennon da Rocha Régis

**Estudo da Oxidação
de *AlAs* em Heteroestruturas
Semicondutoras**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL
2002

**Estudo da Oxidação
de *AlAs* em Heteroestruturas
Semicondutoras**

McGlennon da Rocha Régis

**Estudo da Oxidação
de *AlAs* em Heteroestruturas
Semicondutoras**

McGlennon da Rocha Régis

Orientador: Prof. Wagner Nunes Rodrigues

Co-Orientador: Prof. Franklin Massami
Matinaga

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Física da Universidade
Federal de Minas Gerais, em preenchimento
parcial dos requisitos para a obtenção do
grau de Mestre em Física.

Belo Horizonte, MG, Brasil

2002

Dedico esta dissertação

*À minha mãe, Marinilda Monteiro da Rocha,
pelo amor, incentivo e exemplo de vida.*

*Aos meus irmãos, Leticia e Anderson.
Amo vocês!*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Wagner Nunes Rodrigues, pela orientação, amizade e incentivo constante;

Ao professor Franklin Massami Matinaga, por me co-orientar neste trabalho e amizade;

Ao professor Jafferson K. Leal da Silva, pelo apoio em meus momentos iniciais no Departamento de Física;

Ao Clóvis, pela ajuda na preparação da sala limpa para a realização dos experimentos;

Ao William e Ney, pelas medidas de microanálise e SEM, respectivamente;

A Márcio, pelas discussões sobre física experimental e amizade;

Ao Daniel, pela ajuda na sala limpa;

Ao pessoal do Pará: Wilson Ricardo Matos Rabelo, Maria Lúcia de Moraes Costa, Wallon Nogueira e Moisés Augusto da Silva Monteiro de Araújo, pelo companheirismo, amizade, paciência e conversas nos momentos difíceis;

Aos novos amigos: Anderson (Cabelinho), Philippe e Luiz Gustavo;

Aos colegas e amigos do Departamento de Física, em especial: Cezar Welter, Ângelo Malaquias, Cristiano Fantini, Makha Coulibaly, Luiz Darcy, Marco Antônio Sagioro, Ricardo Kagimura, Alexandre Gutenberg e Douglas Miquita;

À FAPEMIG, pelo apoio e suporte financeiros.

Enfim, a todos que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, estudamos o processamento por oxidação de AlAs em heteroestruturas semicondutoras. Nossos resultados mostram uma dependência direta do comprimento de oxidação com o tempo de exposição à atmosfera oxidante. Isso acarreta uma mudança na refletividade das heteroestruturas com um deslocamento da faixa de refletividade máxima para comprimentos de onda menores. Determinamos o perfil químico das estruturas e mostramos a perda de As nas regiões oxidadas. Nossos resultados mostram um desnível na fronteira entre as regiões oxidadas e não-oxidadas. Concluímos que o processo de oxidação ocorre significativamente nas camadas de AlAs, não sendo percebido o mesmo para as camadas de GaAs.

ABSTRACT

In this work, we investigate the oxidation processing of AlAs in semiconductor AlAs/GaAs multilayer structures. Our results show a direct dependence of the depth of oxidation with the time of exposure to the oxidating atmosphere. This leads to a change in the reflectivity of the multilayer structures, shifting the reflectivity maximum range towards lower wavelengths. We could demonstrate the loss of As in the oxidized regions. In our samples we could also observe a deepening of the oxidated regions relative to the non-oxidated ones. We conclude that the oxidation process takes place more significantly in the AlAs layer, in comparison with the GaAs ones.

Índice

1	Introdução	1
2	Metodologia	6
2.1	Introdução	6
2.2	Geometria Retangular	6
2.3	Geometria Cilíndrica	11
3	Métodos Experimentais	14
3.1	Amostras	14
3.2	Processamento	15
3.2.1	Limpeza Química	15
3.2.2	Fotolitografia	17
3.2.3	Corrosão Química	19
3.2.4	Oxidação	20
3.3	Técnicas de Análise	22
3.3.1	Reflectância	22
3.3.2	Microanálise por microsonda eletrônica	25
4	Resultados Experimentais	27
4.1	Temperatura	27
4.1.1	Comportamento da Temperatura no Forno de Difusão	27
4.1.2	Água Deionizada com Fluxo de Nitrogênio	30

4.2	Reflectancia	30
4.3	Resultados de SEM	35
4.4	Microanalise por raio x	38
4.5	Perfilometria	41
5	Perspectivas e Conclusão	52

Lista de Figuras

1.1	Espelho DBR	3
1.2	Máximos e mínimos de refletividade como função da espessura da camada .	3
1.3	Dependência da refletividade com o número de pares de AlAs/GaAs	4
1.4	Dependência da refletividade com o número de pares de Al-óxido/GaAs . . .	5
2.1	Estrutura <i>GaAs</i> – <i>AlAs</i> – <i>GaAs</i>	7
2.2	Estrutura oxidada	8
2.3	Processo de formação do óxido na camada de <i>AlAs</i>	10
2.4	Processo de formação do óxido na camada cilíndrica	12
3.1	Estrutura das amostras <i>BH-2K-14</i> e <i>BH-2KI-09</i>	15
3.2	Estrutura da amostra <i>BH-2KI-28</i>	16
3.3	Máscara utilizada na fotolitografia	17
3.4	Detalhe de uma mesa	18
3.5	Aspecto das amostras após a corrosão química	20
3.6	Sistema utilizado para oxidação	22
3.7	Montagem experimental para as medidas de reflectância	25
4.1	Medidas da temperatura interna do forno de difusão - <i>BH-2K-14a</i> , <i>BH-2K-14b</i> , <i>BH-2KI-09b</i>	28
4.2	Medida da temperatura interna do forno de difusão - <i>BH-2KI-28a</i>	29
4.3	Medidas de reflectância para a amostra <i>BH-2K-14a</i>	32

4.4	Medidas de reflectância para a amostra <i>BH-2K-14b</i>	33
4.5	Medidas de reflectância para a amostra <i>BH-2KI-09b</i>	33
4.6	Medidas de reflectância para a amostra <i>BH-2KI-28a</i>	34
4.7	Imagens obtidas por <i>SEM</i> para a amostra <i>BH-2K-14a</i>	36
4.8	Imagens obtidas por <i>SEM</i> para a amostra <i>BH-2K-14b</i>	36
4.9	Imagens obtidas por <i>SEM</i> para a amostra <i>BH-2K-09b</i>	37
4.10	Imagens obtidas por <i>SEM</i> para a amostra <i>BH-2KI-28a</i>	38
4.11	Microanálise de raios-x para a amostra <i>BH-2K-14a</i> - mesa 1	43
4.12	Microanálise de raios-x para a amostra <i>BH-2K-14a</i> - mesa 2	44
4.13	Microanálise de raios-x para a amostra <i>BH-2K-14b</i> - mesa 1	45
4.14	Microanálise de raios-x para a amostra <i>BH-2K-14b</i> - mesa 2	46
4.15	Microanálise de raios-x para a amostra <i>BH-2KI-09b</i> - mesa 1	47
4.16	Microanálise de raios-x para a amostra <i>BH-2KI-09b</i> - mesa 2	48
4.17	Microanálise de raios-x para a amostra <i>BH-2KI-28a</i> - mesa 1	49
4.18	Microanálise de raios-x para a amostra <i>BH-2KI-28a</i> - mesa 2	50
4.19	Variação percentual da espessura das camadas	51
4.20	Perfilometria para as amostras	51

Capítulo 1

Introdução

A oxidação de camadas de *AlAs* em heteroestruturas semicondutoras é importante para a fabricação e aprimoramento de novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, entre os quais podemos citar os constituídos por estruturas do tipo metal-óxido-semicondutor [1], cristais fotônicos [2], memórias magnéticas [3] e *vertical-cavity surface-emitting lasers* (VCSELs) [4, 5, 6].

O objetivo deste trabalho é implementar o processamento por oxidação de heteroestruturas semicondutoras contendo *Al*. Um meio óptico periódico conhecido como espelho DBR (*distributed Bragg reflector*) foi escolhido como estrutura de controle. A escolha desse sistema se deve ao fato de conhecermos o comportamento da sua refletividade antes e depois da oxidação e por podermos visualizar a penetração lateral do óxido, visto que as amostras são limitadas superiormente por uma camada fina de *GaAs*, permitindo, assim, determinarmos esta penetração como função do tempo. Além disso, outros projetos do Grupo de Semicondutores do Departamento de Física necessitarão dessa etapa de processamento. O conhecimento das condições ótimas de oxidação são o alvo desta dissertação .

Os estudos experimentais da oxidação de heteroestruturas dos componentes do grupo III-

V iniciaram-se com o trabalho feito por Dallesasse e colaboradores no ano de 1990. Eles observaram que heteroestruturas do tipo $Al_xGa_{1-x}As/AlAs/GaAs$ ($x \sim 0.8$), quando mantidas por um longo período (2 anos) no ar, à temperatura ambiente, deterioravam-se devido à oxidação das camadas de AlAs [7]. Com o intuito de acelerar o processo, o mesmo grupo de pesquisadores realizou, também em 1990, um experimento que consistia em manter essas heteroestruturas sob elevada temperatura ($400^{\circ}C$) expostas ao vapor de H_2O ($95^{\circ}C$) por 3 horas obtendo, desta forma, o mesmo resultado [8]. É importante ressaltar a significativa simplicidade deste método e o amplo controle das variáveis envolvidas.

Por outro lado, os estudos teóricos do processo de oxidação são similares ao modelo desenvolvido por Deal e Grove [11] para a oxidação do *Si*. Eles levam em conta a geometria da amostra e se dividem em duas frentes de trabalho: geometria retangular [9] e geometria cilíndrica [10].

Neste trabalho, os espelhos DBR são constituídos pela alternância entre camadas de *GaAs* e *AlAs* crescidas sobre um substrato de *GaAs* como mostra a figura 1.1. Essas camadas intercaladas possuem diferentes índices de refração ($n_{GaAs} = 3,53$ e $n_{AlAs} = 2,91$) e este fato faz com que a luz que passa por este meio sofra sucessivas reflexões de tal forma que a intensidade da luz refletida possua máximos e mínimos para modos específicos do campo eletromagnético. Podemos ver pela figura 1.2 que, para um dado comprimento de onda λ e uma camada de espessura d , haverá um máximo de reflexão quando $d = \lambda/4$ e nula quando $d = \lambda/2$.

Portanto, a intensidade da luz refletida por um DBR (para determinado comprimento de onda podemos ter reflexão total, parcial ou nula) depende basicamente de dois fatores: da diferença entre os índices de refração e da quantidade de pares de camadas envolvidas.

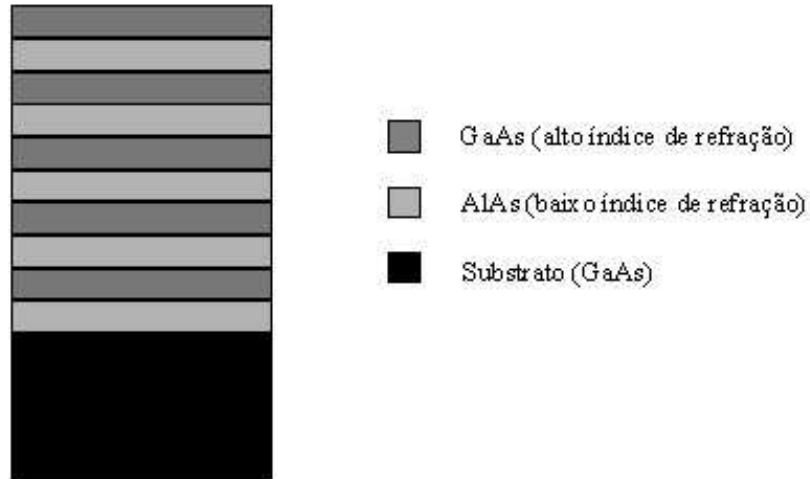


Figura 1.1: Espelho DBR constituído por pares alternados de AlAs/GaAs

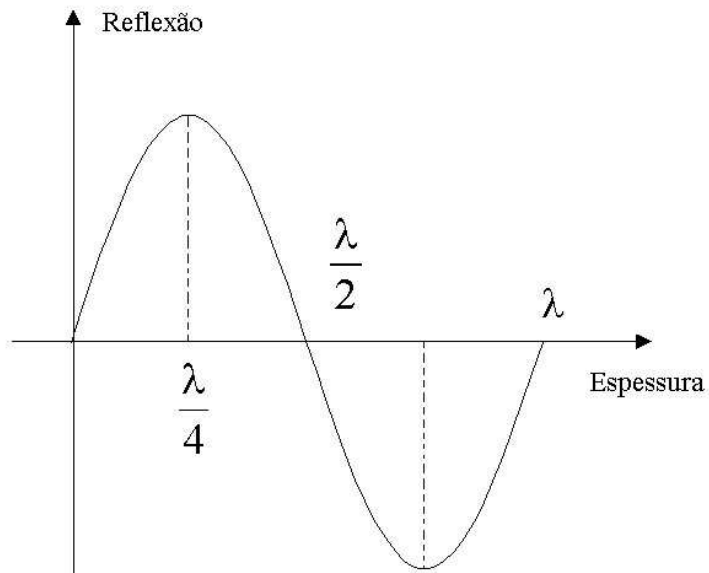


Figura 1.2: Máximos e mínimos de refletividade como função da espessura da camada

Na figura 1.3 apresentamos uma simulação para a refletividade de espelhos DBR constituídos por pares de camadas *AlAs/GaAs* onde podemos notar uma melhora na refletividade à medida em que vamos aumentando a quantidade de pares na estrutura. A diferença no índice de refração desses dois materiais é $\Delta n = 0.62$ o que explica a baixa refletividade para poucos pares de camadas e a necessidade de uma grande quantidade das mesmas para termos um bom espelho. Por outro lado, a oxidação de *AlAs/GaAs* dando origem a

Al-óxido/GaAs implica em um significativo aumento na diferença dos índices de refração ($\Delta n \sim 2.05$) pois, como mostra Wohler [14], $n_{Al-óxido} \sim 1.48$. A figura 1.4 ilustra claramente este fato mostrando que mesmo para uma quantidade pequena de pares de camadas temos uma boa eficiência deste espelho.

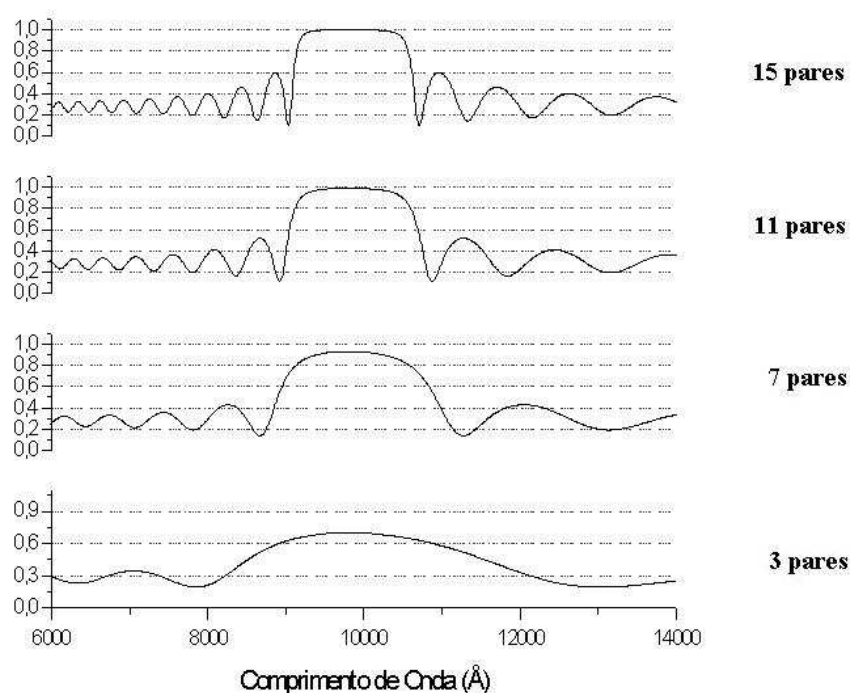


Figura 1.3: Dependência da refletividade com o número de pares de AlAs/GaAs

Devemos enfatizar aqui que o crescimento dessas heteroestruturas (*AlAs/GaAs*) tem custo elevado além de depender um tempo grande para a sua confecção, justificando a necessidade de conseguirmos uma boa refletividade com um número pequeno de camadas.

As amostras utilizadas foram crescidas usando-se a técnica de epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*). Após o crescimento realizamos o processamento das

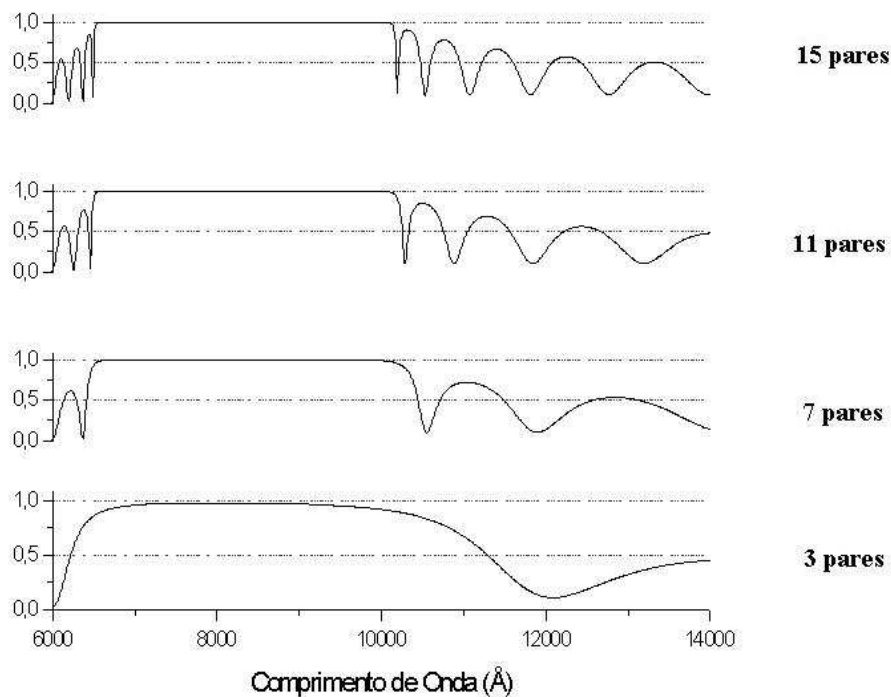


Figura 1.4: Dependência da refletividade com o número de pares de Al-óxido/GaAs

mesmas que consistiu nas seguintes etapas: clivagem, limpeza química, litografia, corrosão química (*etching*) e oxidação . Já a análise das amostras foi feita através das técnicas: reflectância, microanálise por microsonda eletrônica, microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscope - SEM*) e perfilometria.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no capítulo 2 descrevemos dois modelos teóricos para a oxidação de *AlAs* (geometria retangular e cilíndrica). No capítulo 3 são descritas de maneira sucinta as técnicas de investigação utilizadas. No capítulo 4 são apresentados e analisados os resultados experimentais e finalmente no capítulo 5 temos a conclusão do trabalho.

Capítulo 2

Oxidação de Camadas de AlAs em Interfaces Planares de GaAs-AlAs-GaAs

2.1 Introdução

No presente capítulo faremos uma discussão dos aspectos teóricos relacionados com a oxidação lateral de camadas de *AlAs* limitadas superior e inferiormente por camadas de *GaAs*. Estudaremos a cinética desta oxidação e a dependência da taxa de oxidação em relação às espessuras das camadas de *AlAs*. Esse estudo se dará em estruturas de geometria retangular [9] e geometria cilíndrica [10]. Esses modelos são similares ao desenvolvido por Deal e Grove para a oxidação do *Si* [11].

2.2 Geometria Retangular

Consideremos uma camada de *AlAs* de espessura d entre duas de *GaAs* como ilustra a figura (2.1). Estando esta estrutura imersa em uma atmosfera que contenha agentes

oxidantes (O_2 ou H_2O) e supondo que a camada de $AlAs$ já esteja oxidada de um comprimento x_0 , o processo de oxidação é constituído de três estágios distintos (ver figura (2.2)):

1. Transporte do gás oxidante desde o ambiente externo até a interface exterior da camada oxidada;
2. Difusão do agente oxidante através da região oxidada em direção a interface interna da camada oxidada;
3. Reação química na fronteira entre as partes oxidada e não oxidada para formar o óxido de alumínio.

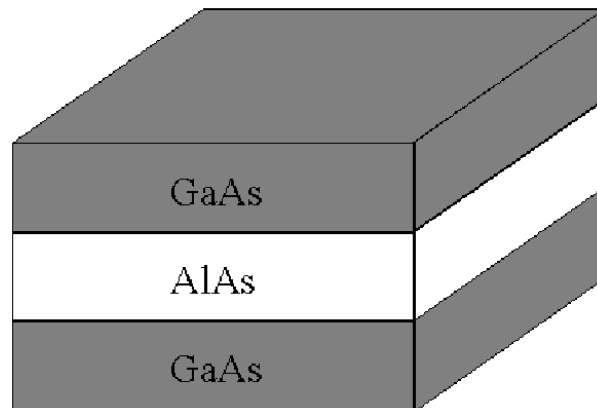


Figura 2.1: Estrutura $GaAs - AlAs - GaAs$

A concentração do agente oxidante varia em cada ponto tanto dentro (parte da camada já oxidada) quanto fora da estrutura. Portanto, a cada estágio associamos uma densidade de fluxo (número de partículas por unidade de área e por unidade de tempo), responsável pelo transporte deste material, com uma dependência direta nas concentrações. Após um

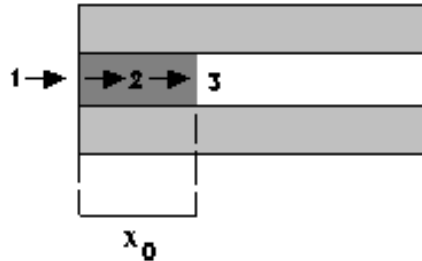


Figura 2.2: Estágios no processo de oxidação de uma mesa retangular *GaAs – AlAs – GaAs*. As setas indicam: 1 - o transporte do gás oxidante desde o ambiente externo até a interface exterior da camada oxidada; 2 - Difusão do agente oxidante através da região oxidada em direção à interface interna da camada oxidada; 3 - Reação química na fronteira entre as partes oxidada e não oxidada.

período de transição inicial a densidade de fluxo na interface gás-óxido é dada por

$$F_1 = h[C^* - C(x = 0, y)] \quad (2.1)$$

onde h é o coeficiente de transporte da fase gás, C^* é a concentração de equilíbrio do oxidante e $C(x = 0, y)$ é a concentração do oxidante próximo à interface externa do óxido. Uma igualdade nas concentrações C^* e $C(x = 0, y)$ implicaria num fluxo nulo nesta etapa inicial e teríamos uma interrupção em todo o processo.

O transporte do agente oxidante na parte oxidada se dá através de difusão. Isso se deve ao fato de termos um gradiente de concentração das moléculas oxidantes dentro do material originando uma densidade de fluxo em direção à interface das regiões "óxido"/"não-óxido". Essa difusão molecular é dada pela lei de Fick,

$$F_2 = -\vec{D} \cdot \nabla C(x, y) \quad (2.2)$$

onde \vec{D} , o coeficiente de difusão, reflete a mobilidade da espécie em difusão no meio. O sinal negativo indica que as partículas movem-se para fora de regiões com concentrações elevadas.

No equilíbrio, a densidade de fluxo F_2 é a mesma em todos os pontos o que implica em uma variação espacial nula, ou seja, $\nabla F_2 = 0$. Considerando as componentes do vetor \vec{D} proporcionais entre si, $D_x = \eta D_y = D$, onde η é uma constante de proporcionalidade, e levando-se em conta a invariância espacial de F_2 encontramos

$$C(x, y) = [M \exp(\frac{\pi}{a}x) + \exp(-\frac{\pi}{a}x)] \sin(\frac{\pi}{a}y') \quad (2.3)$$

onde $a = \sqrt{\eta}d$, M e N são constantes e $y' = \sqrt{\eta}y$. Para obtermos a equação (2.3) usamos o fato de que a concentração do agente oxidante na interface *AlAs – GaAs* é desprezível [12] e com isso a condição $C(x, y') = 0$ em $y = 0$ e $y = d$. A solução (2.3) indica que a formação do óxido acontece de forma a estreitar-se originando uma ponta convexa dentro da estrutura, conforme ilustra a figura (2.4) e observado experimentalmente (ver figura 2.4) [13]. A variação em y' dá a dependência da espessura das camadas no processo de oxidação e escrevemos as concentrações em $x = 0$ e na interface "óxido"/"não-óxido" como sendo, respectivamente,

$$C(x = 0, y') = C_0 \sin \frac{\pi}{a}y'$$

e

$$C(x_0, y') = C_i \sin \frac{\pi}{a}y'$$

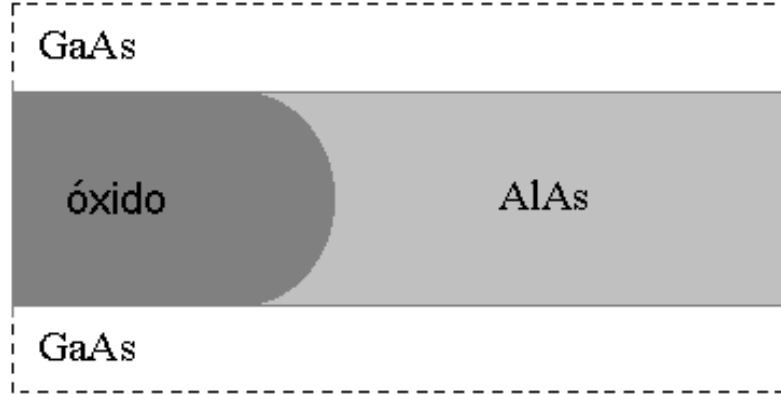


Figura 2.3: Processo de formação do óxido na camada de *AlAs*

A densidade de fluxo F_3 correspondente à reação de oxidação é expressa como

$$F_3 = kC_i \sin\left(\frac{\pi}{a}y'\right) \quad (2.4)$$

sendo k a constante de taxa da reação de oxidação .

Na condição de estado estável, o fluxo total deve ser o mesmo em qualquer ponto nos três estágios. A taxa de crescimento do óxido na estrutura é dada por

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{\int_0^a \frac{F_3(x_0, y')}{N_0} dy'}{\int_0^a \sin\left(\frac{\pi}{a}y'\right) dy'} \quad (2.5)$$

onde N_0 é a densidade de partículas oxidantes incorporadas ao material oxidado.

Da equação (2.5) obtemos o tempo necessário para oxidarmos uma camada de *AlAs* de comprimento x ,

$$t(x) = \int_0^x dx_0 \frac{A \frac{2\pi}{a} \cosh\left(\frac{\pi}{a}x_0\right) + \left(1 + \frac{4\pi^2}{a^2} A^2 \beta^2 \alpha\right) \sinh\left(\frac{\pi}{a}x_0\right)}{B \frac{2\pi}{a}} \quad (2.6)$$

com

$$A \equiv 2D \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{k} \right) \quad (2.7)$$

$$B \equiv \frac{2D\tilde{C}}{N_0} \quad (2.8)$$

$$\beta \equiv \frac{\frac{1}{h}}{\frac{1}{h} + \frac{1}{k}} \quad (2.9)$$

$$\alpha \equiv \frac{1 - \beta}{\beta} \quad (2.10)$$

$$\tilde{C} = C^* \frac{\pi}{2} \quad (2.11)$$

Essa integral não possui uma solução analítica e só pode ser resolvida numericamente.

2.3 Geometria Cilíndrica

Similarmente ao modelo cartesiano descrito na seção anterior, o processo de oxidação de uma camada cilíndrica de AIs de raio $\rho = R_0$ (figura 2.4) é composto dos mesmos três estágios. Conseqüentemente, escrevemos as densidades de fluxo correspondente a cada etapa como,

$$F_1 = h[C^* - C_0] \quad (2.12)$$

$$F_2 = -\vec{D} \cdot \nabla C \quad (2.13)$$

e

$$F_3 = kC_i \quad (2.14)$$

onde F_1 , F_2 e F_3 representam as densidades de fluxo correspondentes para cada estágio, C_0 é a concentração do oxidante na fronteira externa da camada oxidada em qualquer tempo t e C^* é a concentração de equilíbrio do oxidante.

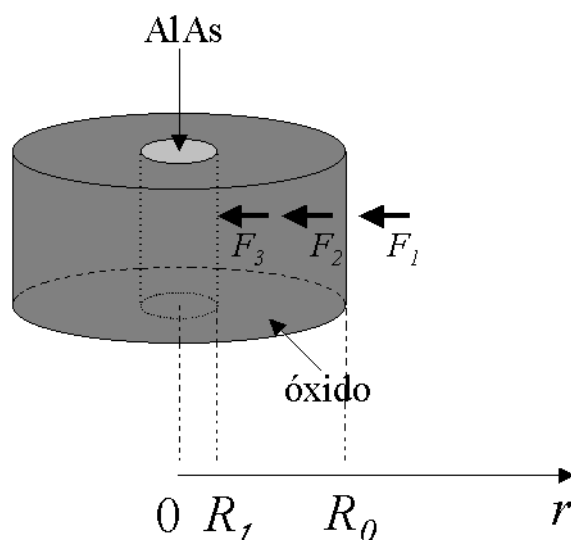


Figura 2.4: Processo de formação do óxido na camada cilíndrica de *AlAs*

Como o processo é realizado na condição de estado estável, o fluxo total do oxidante é o mesmo nas três fases:

$$\left(\int F_1 dS\right)_{\rho=R_0} = \left(\int F_2 dS\right)_{\rho=R_1} = \left(\int F_3 dS\right)_{\rho=R_1} \quad (2.15)$$

onde dS é a superfície elementar e R_0 e R_1 são os raios da superfície externa de uma camada já oxidada e de uma interface óxido/*AlAs*, respectivamente.

A taxa de crescimento do óxido na camada é descrita pela equação diferencial,

$$-\frac{dR_1}{dt} = \frac{F_2}{N_1} \quad (2.16)$$

Sendo o comprimento da camada oxidada dado por

$$x = R_0 - R_1 \quad (2.17)$$

Nós obtemos como solução da equação (2.17), com t como função de x ,

$$Bt = \left[\frac{x^2}{2} + (A + R_0)x + 2\left(\frac{D}{h}\right)x\left(1 - \frac{x}{R_0}\right) + (R_0 - x)^2 \cdot \ln\left(1 - \frac{x}{R_0}\right) \right] \quad (2.18)$$

onde

$$A \equiv 2D\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h}\right) \quad (2.19)$$

$$B \equiv 2D\frac{C^*}{N_1} \quad (2.20)$$

onde N_1 é a concentração da molécula oxidante na parte da camada já oxidada.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

3.1 Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas através da técnica de crescimento epitaxial por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*). Foi utilizado um sistema *Riber 2300* que possui quatro câmaras: uma para entrada e saída dos substratos, uma para recozimento e movimentação dos substratos, uma para crescimento MBE dos compostos III-V e uma câmara de deposição de fibra e análise de superfícies. O leitor interessado em obter uma descrição mais detalhada do funcionamento do sistema pode consultar [15, 16, 17].

As estruturas escolhidas para crescimento tem a finalidade de serem utilizadas em outros projetos do Grupo de Semicdutores do DF. Para tanto, é necessário que as heteroestruturas possuam uma refletividade máxima em torno de 9200\AA o que justifica as espessuras das camadas em cada amostra.

As estruturas multicamadas crescidas foram:

a) duas microcavidades (amostras BH-2K-14 e BH-2KI-09) formadas por um poço quântico de *InAs* (meio ativo) enterrado em *GaAs*, e esse conjunto embutido entre dois espelhos

DBR (*distributed Bragg reflector*) constituídos pela alternância entre camadas de *AlAs* e *GaAs*, crescidos sobre um substrato de *GaAs* (figura 3.1);

b) um espelho DBR (amostra BH-2KI-28) simples constituído de camadas alternadas de *AlAs* e *GaAs*, crescidas sobre um substrato de *GaAs* (figura 3.2).

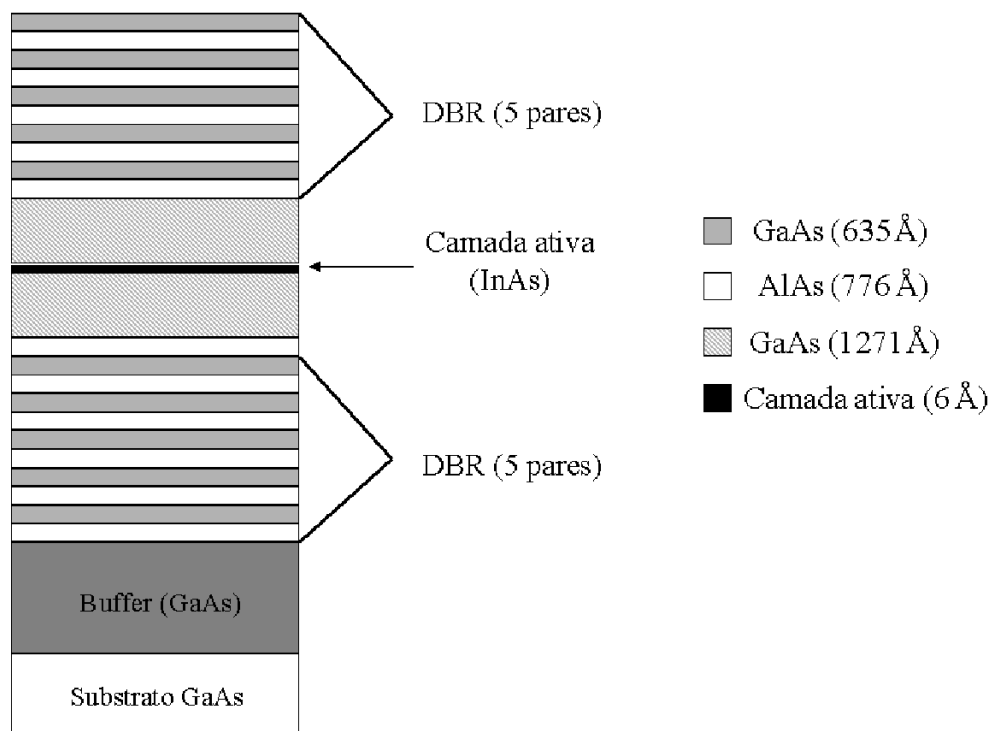


Figura 3.1: Estrutura das amostras *BH-2K-14* e *BH-2KI-09* (microcavidades) - A espessura do *buffer* é 5100 Å.

3.2 Processamento

3.2.1 Limpeza Química

Durante o manuseio da amostra várias impurezas indesejáveis podem se depositar em sua superfície, tais como: óleos, graxas, ceras e materiais orgânicos. É de vital importância que

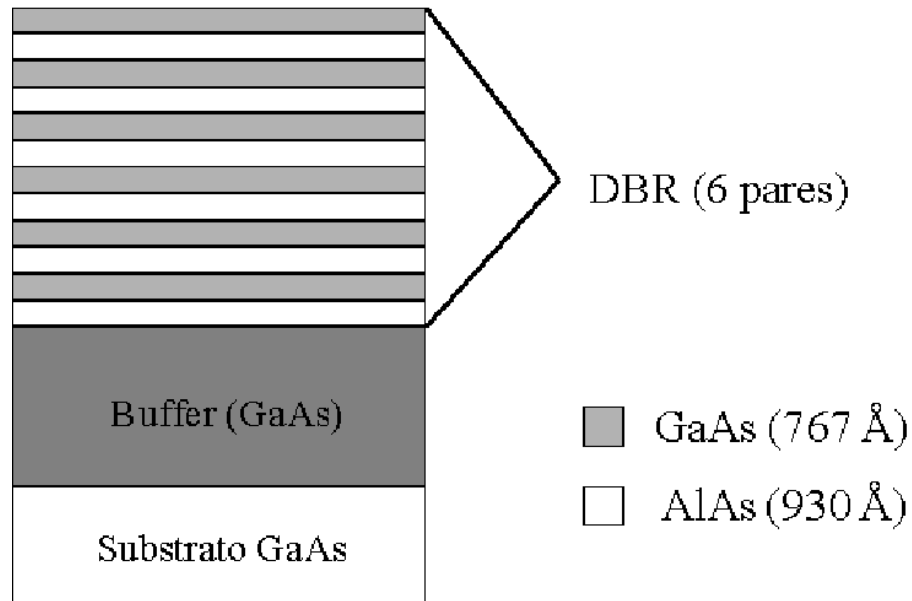


Figura 3.2: Estrutura da amostra *BH-2KI-28* (espelho DBR) - A espessura do *buffer* é 9900 Å.

esses contaminantes sejam devidamente retirados para que não comprometam o processo de fotolitografia. A limpeza química da superfície é feita utilizando-se solventes orgânicos e é compreendida das seguintes etapas:

- Imersão em tricloretileno (TCE) (ultrasom por 40 segundos);
- Imersão em isopropanol (ultrasom por 40 segundos);
- Imersão em acetona (ultrasom por 40 segundos);
- Imersão em água deionizada por 1 minuto (para remoção da acetona);
- Secagem com jato de nitrogênio gasoso.

Com esse procedimento obtivemos uma limpeza satisfatória das impurezas presentes na superfície da amostra.

3.2.2 Fotolitografia

A fotolitografia tem como finalidade transferir uma imagem registrada em uma máscara para a superfície da amostra utilizando para isso um material sensível à luz e resistente a ataques químicos (fotoresiste).

As máscaras são placas de vidro ou quartzo na qual é desenhada a imagem a ser transferida. O desenho consiste em um filme fino (cromo, óxido de ferro ou silício) opaco à luz ultravioleta usada para sensibilizar o resiste durante a exposição . A figura 3.3 mostra a máscara utilizada na fotolitografia sendo que a mesma é constituída por vários retângulos de $137\mu m \times 131\mu m$ (em detalhe na figura 3.4).

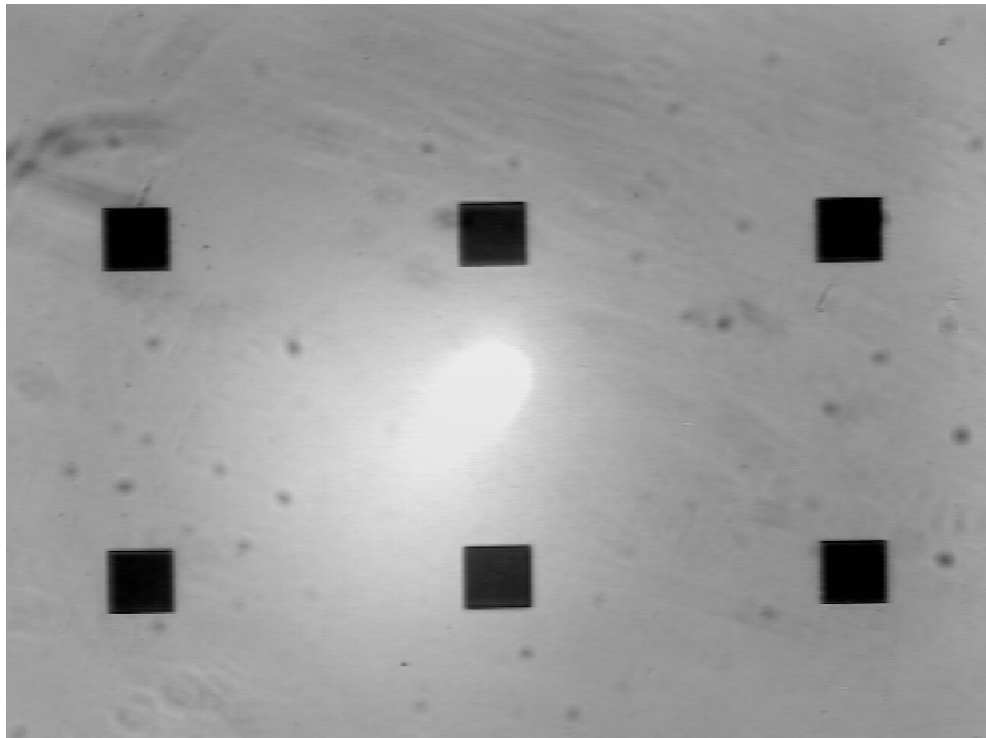


Figura 3.3: Imagem feita por videomicroscopia da máscara utilizada na fotolitografia.

Para registrar a imagem na amostra utilizamos o fotoresiste líquido *AZ5206E*. Trata-

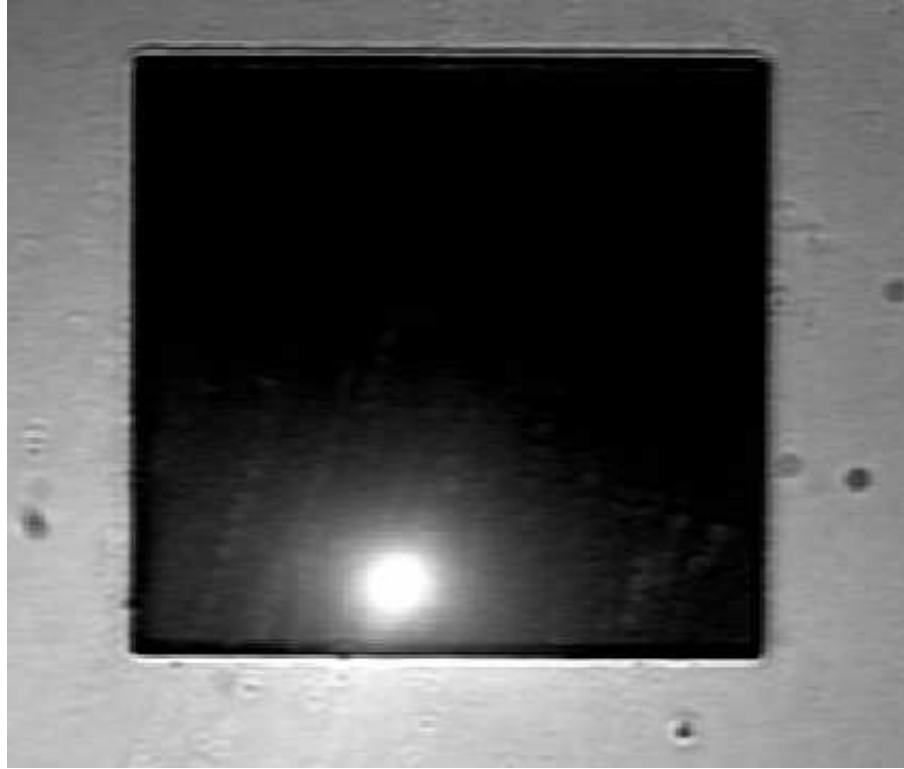


Figura 3.4: Detalhe de uma mesa ($137\mu m \times 131\mu m$).

se de um fotoresiste negativo pois o mesmo permanece na amostra após a revelação (os fotoresistes positivos são removidos durante a revelação). Colocamos uma certa quantidade na superfície da amostra e, para que o filme de fotoresiste fique o mais fino e plano possível (condições necessárias para a obtenção de uma boa resolução e uma boa definição de imagem e contornos), a submetemos a uma rotação de 5000 rpm por 40 segundos no *spinner* [18].

Apesar do processo de rotação deixar o fotoresiste seco é importante que se faça um tratamento térmico em estufa para eliminar a maior parte da água e dos solventes que permaneceram no resiste após a rotação. Portanto, as amostras são levadas à estufa por 20 minutos e mantidas a uma temperatura de $90^{\circ}C$.

Para a sensibilização do fotoresiste usamos a fotoalinhadora MJB 3 [19]. Com este equipamento alinhamos a máscara na posição desejada em cima da amostra é feita a

exposição a mesma à luz ultravioleta por 20 segundos para sensibilizar o fotoresiste e, assim, fixar o desenho.

Feito isso, revelamos a imagem usando como solução uma mistura entre o revelador *AZ400K* e água deionizada (1:3, respectivamente). A revelação consiste em mergulhar a amostra nesta solução por 45 segundos e imediatamente depois parar o processo com a imersão em água deionizada. A secagem é feita com nitrogênio gasoso.

3.2.3 Corrosão Química

Para definirmos no relevo das amostras as mesas (desenho da máscara) realizamos a corrosão química. Esse ataque faz com que a parte que não contenha o resiste sofra corrosão sendo que a região que ainda o possui fique protegida.

A solução utilizada no ataque químico das amostras tinha a seguinte composição : H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O na proporção 1:8:100, respectivamente. Visando uma boa definição das mesas e a exposição de todas as camadas da estrutura após a corrosão, imergíamos as amostras na solução por 7 minutos. Com esse tempo conseguimos uma corrosão de aproximadamente $3\mu m$ nas estruturas.

Após a corrosão mergulhamos as amostras em água deionizada para parar o processo. O fotoresiste que protegia as mesas foi removido com a imersão das amostras em acetona.

Realizado esse processo, as amostras ficaram como mostra a figura 3.5.

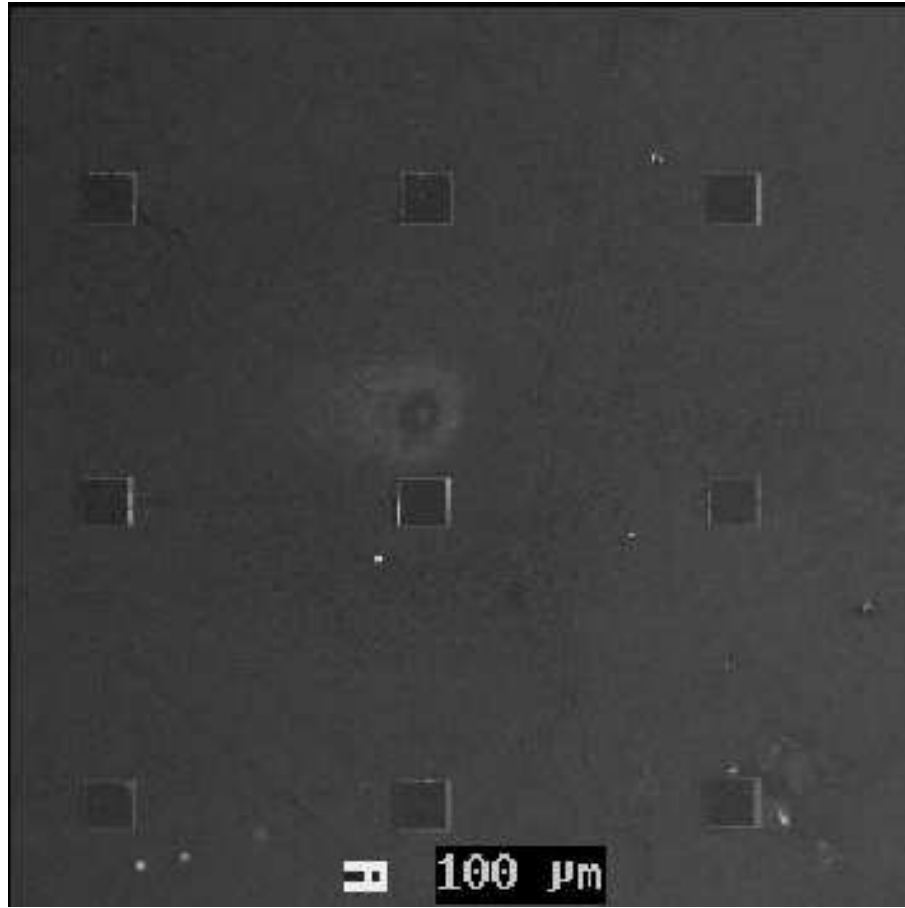


Figura 3.5: Aspecto das amostras após a corrosão química.

3.2.4 Oxidação

Para oxidarmos as amostras utilizamos o sistema esquematizado na figura 3.6 constituído pelas seguintes partes: recipiente contendo água deionizada, aquecedor, entrada de gás N_2 , termômetro, forno de difusão, controlador de temperatura e voltímetro.

Para a oxidação das amostras utilizamos um forno resistivo (forno de difusão). Este forno possui um filamento resistivo (fio Kanthal) ao redor de um tubo de quartzo, cuja resistência é de aproximadamente 40Ω . O corpo do forno constitui-se de uma caracaça metálica que preenchemos com manta isolante térmica (fibra de vidro). As extremidades do tubo são fechadas com tampas apropriadas e a vedação garantida por *O-rings* de

silicone presentes nas mesmas. O transporte das amostras para dentro do forno é feito por uma haste porta-amostra que consiste em um tubo de quartzo apropriadamente cortado e moldado. Um material metálico está colado à haste para fins de deslocamento. Usa-se então um ímã externo para a movimentação desejada da haste.

Inicialmente colocávamos água deionizada no recipiente hermeticamente fechado na parte superior sendo que essa continha duas aberturas: uma para a entrada de um termômetro utilizado no controle da temperatura da água e uma para a entrada do gás nitrôgenio que serve como condutor do vapor d'água para o forno de difusão. Após fazermos borbulhar o gás com um fluxo de $2l/min$ elevávamos, utilizando o aquecedor, a temperatura da água à aproximadamente $80^{\circ}C$. Conseguimos ter um bom controle da temperatura da água com variação máxima de $\pm 3^{\circ}C$.

Além disso, pré-aquecíamos o forno de difusão até a temperatura desejada ($\sim 420^{\circ}C$) com o auxílio do controlador de temperatura. A leitura da temperatura interna do forno era feita utilizando um termopar *alumel-chromel* introduzido dentro do mesmo onde medíamos a tensão no voltímetro.

Estando o sistema estabilizado partíamos para a oxidação das amostras. Portanto, introduzíamos a amostra dentro do forno por um tempo determinado. Os tempos de exposição foram de 5, 10, 20, 30 e 60 minutos. Na tabela 3.1 temos os tempos de oxidação das amostras utilizadas em nosso trabalho.

Amostra	Tempo oxidação (minuto)
BH-2K-14a	5
BH-2K-14b	10
BH-2KI-09b	20
BH-2KI-09a	30
BH-2KI-28a	60

Tabela 3.1: Tempos de oxidação das amostras.

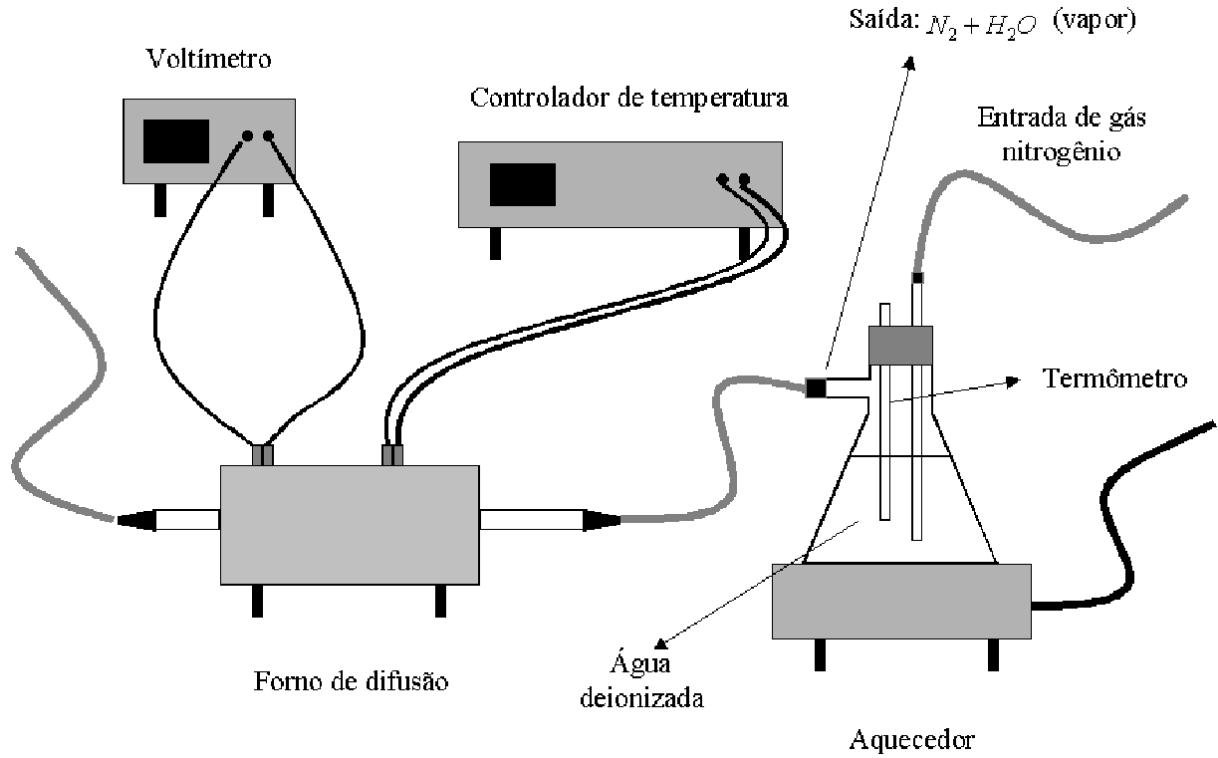


Figura 3.6: Sistema utilizado para oxidação .

3.3 Técnicas de Análise

3.3.1 Reflectância

Um espelho DBR (*distributed Bragg reflector*) é uma estrutura multicamada em que existe uma periodicidade no índice de refração ,

$$n(x) = \begin{cases} n_1, & \text{se } 0 < x < a \\ n_2, & \text{se } b < x < \Lambda \end{cases} \quad (3.1)$$

onde $\Lambda = a + b$ é o período e x é a direção de propagação . Portanto, temos que

$$n(x + \Lambda) = n(x) \quad (3.2)$$

para cada posição dentro da heteroestrutura.

Para a primeira camada (de espessura a) podemos escrever a distribuição do campo elétrico como uma soma de uma onda plana incidente e uma onda plana refletida. Pelas condições de contorno temos que os campos elétrico e magnético devem ser contínuos em cada interface. Uma álgebra simples nos leva à equação

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_0 \end{bmatrix} r = M_a \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} t, \quad (3.3)$$

onde definimos o coeficiente de reflexão r e o de transmissão t como sendo a razão entre as amplitudes do campo elétrico refletido e transmitido pela amplitude do campo elétrico incidente, respectivamente, e n_0 é o índice de refração do meio onde se encontra o espelho.

Temos ainda que

$$M_a = \begin{bmatrix} \cos(ka) & -\frac{i}{n_1} \sin(ka) \\ -in_1 \sin(ka) & \cos(ka) \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

onde $K = 2\pi \frac{n_1}{\lambda_0}$ e λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente.

Levando-se em conta a periodicidade da estrutura podemos escrever, para N pares de camadas,

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_0 \end{bmatrix} r = \underbrace{M_a M_b}_1 \underbrace{M_a M_b}_2 \cdots \underbrace{M_a M_b}_N \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} t = M_N \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} t, \quad (3.5)$$

sendo cada matriz dada por 3.6. Escrevendo

$$M_N = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

e utilizando a equação 3.5, encontramos

$$r = \frac{An_0 + Bn_2n_0 - C - Dn_2}{An_0 + Bn_2n_0 + C + Dn_2} \quad (3.7)$$

e

$$t = \frac{2n_0}{An_0 + Bn_2n_0 + C + Dn_2}. \quad (3.8)$$

Podemos agora definir a reflectância e a transmitância como sendo $R = |r|^2$ e $T = |t|^2$.

O sistema usado nas medidas de reflectância consiste de um espectrômetro (*T 64000* da *Instruments S. A. Jobin-Yvon*), fonte de luz branca, lentes convergentes, diafragma, divisor de feixe (*beam splitter*), espelho plano e suporte para a amostra (figura 3.7).

A luz branca proveniente da fonte passa por uma lente convergente cujo foco está na posição em que o diafragma se encontra. O diafragma tem a finalidade de diminuir o diâmetro do feixe de luz possibilitando que o mesmo tenha a dimensão necessária para atingir apenas as mesas a serem medidas. Após a incidência da luz branca nas mesas, a mesma é refletida e enviada para o espectrômetro e, posteriormente, para o computador para ser analisada.

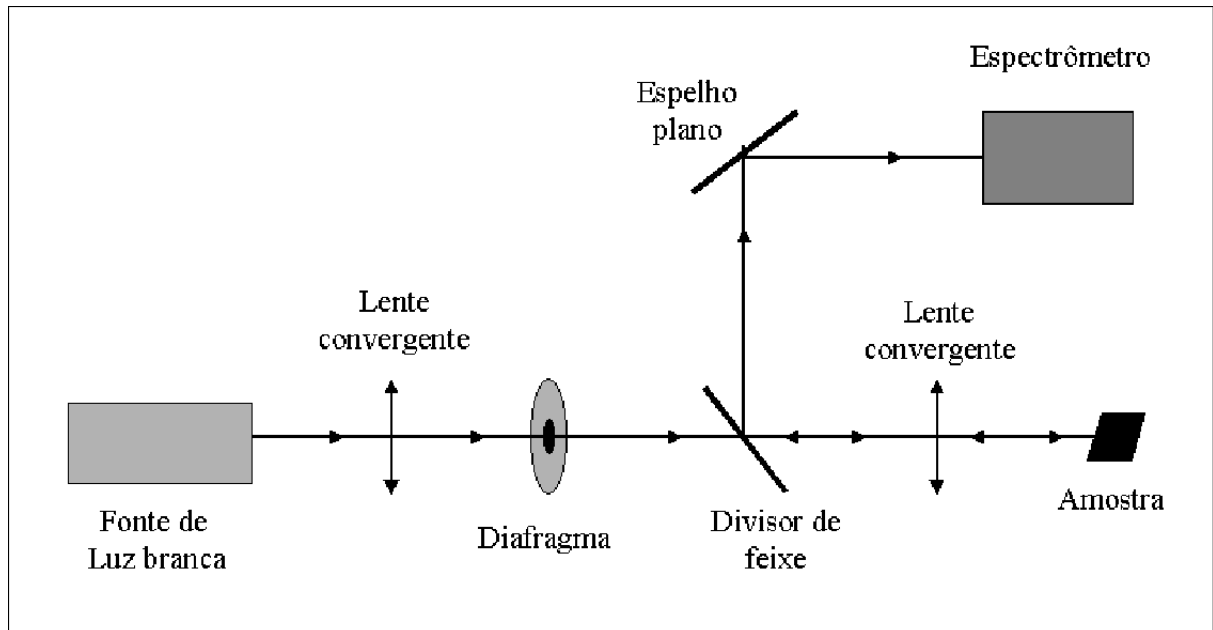


Figura 3.7: Montagem experimental para as medidas de reflectância.

3.3.2 Microanálise por Microsonda Eletrônica e Microscopia Eletrônica de Varredura

Quando um feixe de elétrons choca-se com uma amostra, obtém-se várias formas de emissão como: elétrons refletidos, elétrons secundários, elétrons absorvidos pela amostra, elétrons Auger, radiação X e luz visível. Através de detectores colocados próximos à amostra, algumas destas emissões podem ser coletadas e fornecerem informações sobre a amostra.

Neste trabalho estamos interessados em emissões na forma de raios-X e elétrons secundários.

O mecanismo de geração dos raios-X é simplismente o seguinte: os elétrons do feixe incidente entram em colisão com os elétrons que formam os níveis atômicos dos elementos presentes na amostra e os expulsam de seus níveis, tornando o átomo instável. Para o retorno do átomo excitado ao seu estado original, um elétron de nível de energia mais

alto pulará para esta vaga e a diferença de energia entre os dois níveis em questão será liberada em forma de um fóton de raios-X. Esses fótons são utilizados para identificação dos elementos presentes na região excitada pelo feixe já que fótons emitidos por diferentes elementos possuem diferentes comprimentos de onda. Estes fótons de raios-X são coletados por detetores colocados em regiões convenientes. Já os elétrons secundários são arrancados da superfície da amostra devido a excitação por elétrons provenientes do feixe incidente. Através da análise dos elétrons secundários conseguimos obter informações a respeito da topografia da amostra. As imagens de *SEM* são obtidas da análise dos elétrons secundários.

Para as medidas de *SEM* utilizamos um JSM-840A e para as de microanálise de raios-X um JXA-8900RL.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

4.1 Processo de Oxidação

4.1.1 Comportamento da Temperatura no Forno de Difusão

Na figura 4.1 temos a variação da temperatura interna do forno de difusão com o tempo para a oxidação das amostras *BH-2K-14a*, *BH-2K-14b* e *BH-2KI-09b*. As setas indicam o momento em que foram retiradas as amostras, visto que as mesmas foram colocadas conjuntamente no forno. A seta 1 indica a retirada da amostra *BH-2K-14a*, a seta 2 mostra o momento em que retiramos a amostra *BH-2K-14b* e a seta 3 aponta o final de todo o processo com a subtração da amostra *BH-2KI-09b* do forno. As temperaturas médias de oxidação nas três etapas estão mostradas na tabela 4.1. Os tempos acumulados de oxidação para as amostras *BH-2K-14a*, *BH-2K-14b* e *BH-2KI-09b* foram, respectivamente, 5, 10 e 20 minutos. Já na figura 4.2 podemos visualizar a variação da temperatura com o tempo de oxidação para a amostra *BH-2KI-28a* (oxidação por 60 minutos) sendo que a temperatura média de oxidação foi de $(42 \pm 3)10^{\circ}C$.

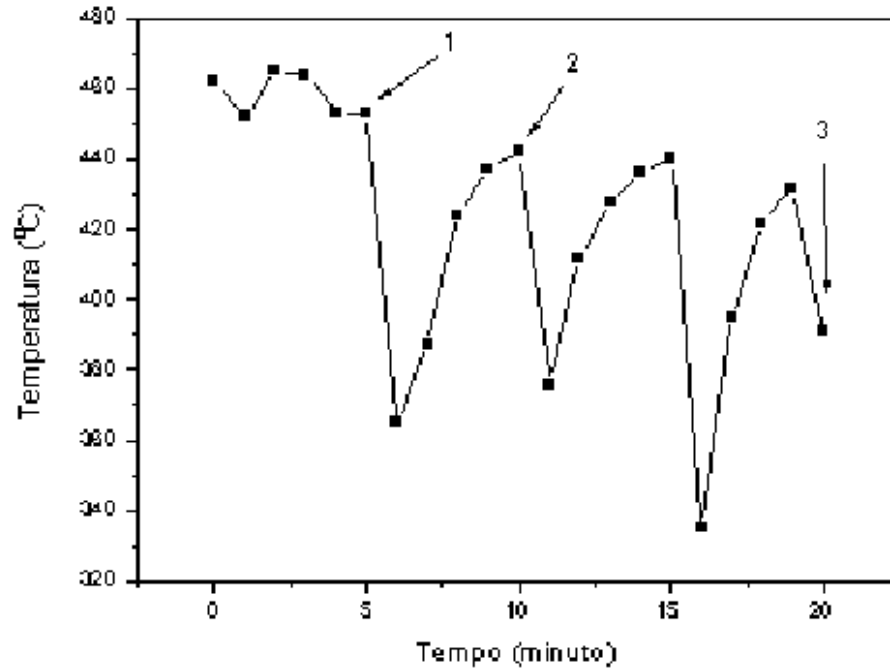


Figura 4.1: Medidas da temperatura interna do forno de difusão durante a oxidação das amostras *BH-2K-14a*, *BH-2K-14b* e *BH-2KI-09b*. As setas indicam: (1) retirada da amostra *BH-2K-14a*, (2) retirada da amostra *BH-2K-14b* e (3) retirada da amostra *BH-2KI-09b*.

<i>Tempo (minuto)</i>	<i>Média (°C)</i>
0 + 5	(45,8 ± 0,7)10
5 + 10	(41 ± 4)10
10 + 20	(41 ± 5)10

Tabela 4.1: Temperaturas médias de oxidação das amostras *BH-2K-14a*, *BH-2K-14b* e *BH-2KI-09b*. Amostra *BH-2K-14a* foi retirada depois de 5 minutos, a *BH-2K-14b* depois de 10 minutos e a *BH-2KI-09b* depois de 20 minutos.

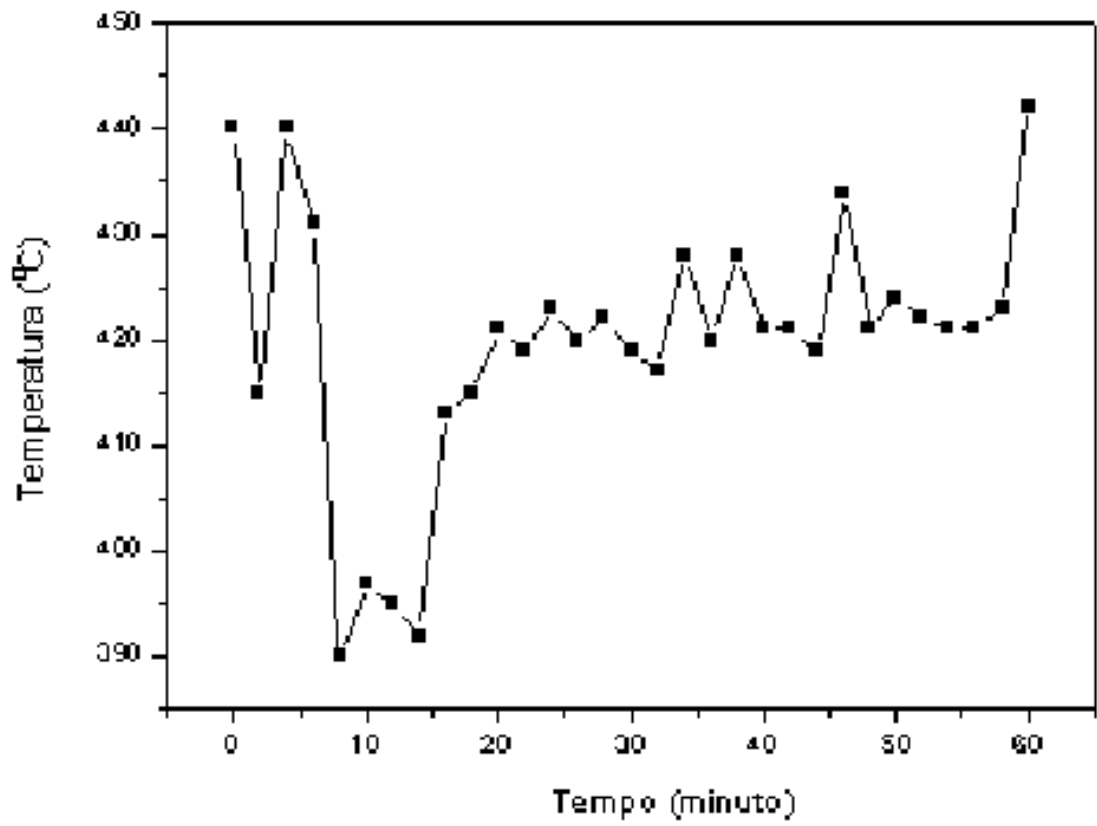


Figura 4.2: Medida da temperatura interna do forno de difusão durante a oxidação da amostra *BH-2KI-28a*.

Notamos que durante a oxidação das amostras parte da água deionizada transportada pelo gás nitrogênio se condensava nas paredes internas tanto da mangueira quanto do tubo de quartzo. Esse fato fazia que em determinados momentos grande parte dessa água fosse levada para dentro do forno ocasionando a diminuição da temperatura. Isso explica o comportamento da figura 4.1 que mostra claramente que ao inserirmos novamente uma amostra no forno a temperatura diminuía pois este ato ocasionava o transporte da água condensada para dentro do forno. Isto também explica os gráficos da figura 4.2.

4.1.2 Água Deionizada com Fluxo de Nitrogênio

Nesses experimentos é importante que saibamos a temperatura da água deionizada para uma melhor análise de todo o processo. Diferentemente da temperatura interna do forno de difusão, não houve uma grande variação da temperatura da água deionizada durante as oxidações realizadas. Isso pode ser observado na tabela 4.2.

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura(°C)</i>
<i>BH-2K-14a,</i>	82 ± 2
<i>BH-2K-14b,</i>	82 ± 2
<i>BH-2KI-09b</i>	82 ± 2
<i>BH-2KI-28a</i>	83 ± 1

Tabela 4.2: Temperaturas médias da água deionizada durante as oxidações .

4.2 Reflectância

Os gráficos de reflectância apresentados nesta seção mostram medidas feitas em uma mesma amostra antes (gráfico a) e depois da oxidação (gráfico b). Nas figuras 4.3, 4.4,

4.5 e 4.6 temos os gráficos de reflectância das amostras *BH-2K-14a*, *BH-2K-14b*, *BH-2KI-09b* e *BH-2KI-28a*, respectivamente.

A partir dos gráficos de reflectância podemos determinar qual as espessuras das camadas envolvidas podendo, assim, comparar os dados do crescimento das amostras com os valores reais das espessuras antes da oxidação . Para isso basta que deteminemos através dos gráficos de reflectância o ponto de central de máxima refletividade pois, para uma camada de espessura d e com um índice de refração n , temos que a refletividade máxima ocorre quando tivermos

$$nd = \frac{\lambda}{4}, \tag{4.1}$$

sendo λ o comprimento de onda onde há a reflexão máxima. Portanto, as espessuras das camadas de *AlAs* calculadas a partir da reflectância e os valores retirados dos dados de crescimento estão mostrados na tabela 4.3

<i>Amostra</i>	<i>Nominal(Å)</i>	<i>Medido(Å)</i>
<i>BH-2K-14a</i>	776	656
<i>BH-2K-14b</i>	776	670
<i>BH-2KI-09b</i>	776	643
<i>BH-2KI-28a</i>	930	777

Tabela 4.3: Espessuras das camadas de *AlAs* nas amostras antes da oxidação .

Observando as figuras 4.3 e 4.4 podemos notar uma pequena mudança na reflectância para as mesas e nas figuras 4.5 e 4.6 notamos uma significativa diferença. Sabendo que os tempos de oxidação são diferentes (ver tabela 3.1) e visto que as espessuras calculadas a partir da reflectância não são muito diferentes entre si, este fato sugere que quanto maior

for o tempo de oxidação , maior será a penetração do óxido na estrutura e portanto uma mudança mais significativa na reflectância será notada.

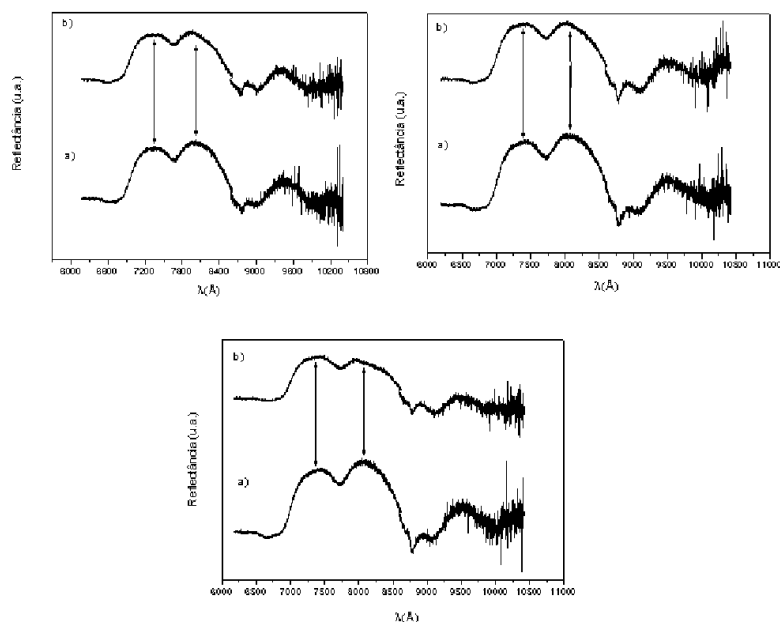


Figura 4.3: Medidas de reflectância para a amostra *BH-2K-14a*

Como mostrado na introdução desta dissertação , um dos fatores que influencia diretamente na refletividade de um espelho *DBR* é a diferença no índice de refração entre as camadas que o constituem. Foi visto também que na transformação de *AlAs* para *Al-óxido* (oxidação) há um aumento na diferença entre os índices de refração da camada de *GaAs* e a camada contendo *Al* passando a diferença de 0.62 para 2.05 [14]. Supondo, em primeira aproximação , que após a oxidação do *AlAs* as espessuras dessas camadas não mudem, podemos ver da equação 4.1 que um aumento no índice de refração implica em um deslocamento para a esquerda do ponto máximo da refletividade. Isto pode ser notado nos gráficos de reflectância aqui apresentados.

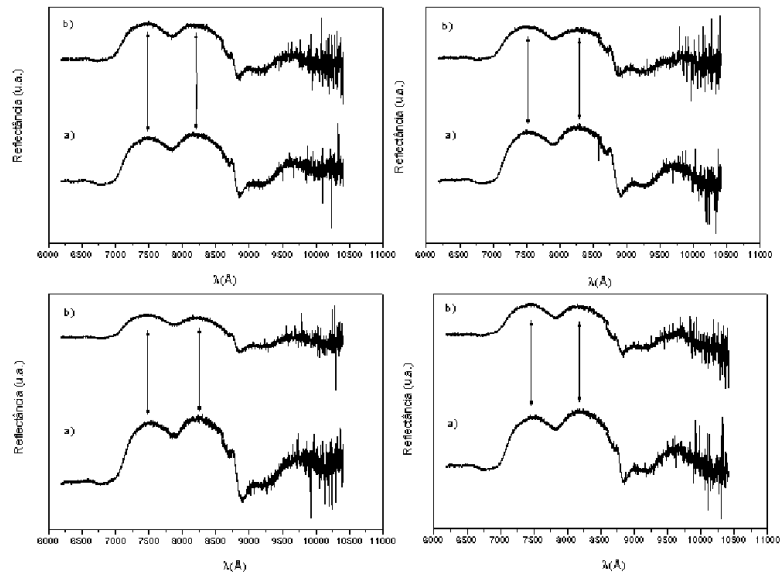


Figura 4.4: Medidas de reflectância para a amostra *BH-2K-14b*

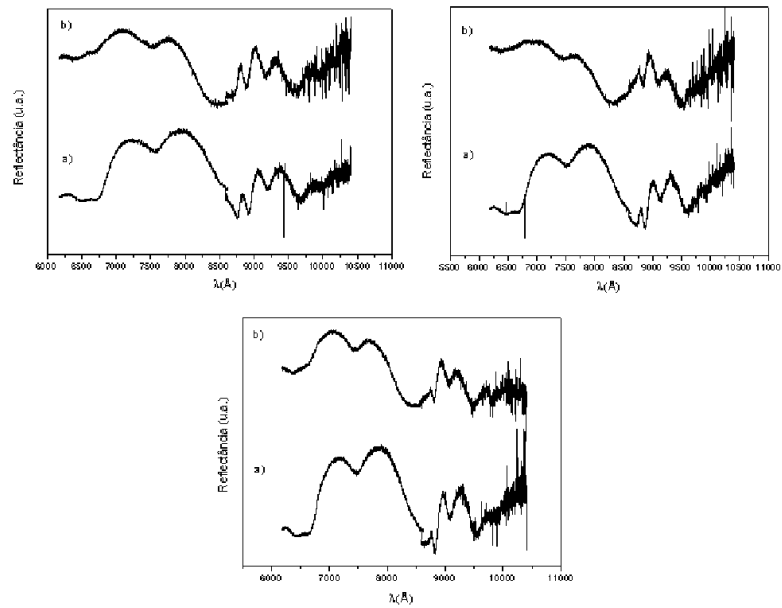


Figura 4.5: Medidas de reflectância para a amostra *BH-2KI-09b*

Nas figuras 4.3 e 4.4 podemos ver essa mudança nos pontos indicados pelas setas sendo que é um pouco mais perceptível no segundo pois o tempo de oxidação é maior. Observe nas setas à esquerda que há um aumento na reflectância enquanto que as setas à direita apontam para uma leve diminuição .

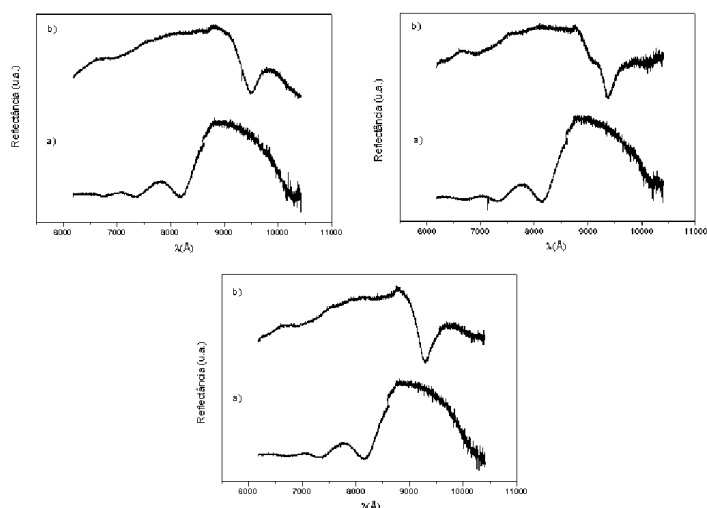


Figura 4.6: Medidas de reflectância para a amostra *BH-2KI-28a*

Podemos observar que nas figuras 4.5 e 4.6 há esse deslocamento para comprimentos de onda menores de uma forma mais acentuada que nos dois casos anteriores. A simulação da reflectância de espelhos feita e mostrada no capítulo 1, determina também que além desse deslocamento há um alargamento da faixa de comprimentos de onda em que a reflexão é máxima o que é notado nesses dois gráficos.

4.3 Resultados de SEM

Neste experimento, o objetivo é determinar o comprimento de oxidação por observação direta com microscopia eletrônica de varredura (*SEM*). Para isso usamos o fato de que nossas heteroestruturas são limitadas superiormente por uma camada fina e semitransparente de *GaAs*. Essa não sofre o processo de oxidação de maneira tão significativa quanto as camadas contendo *Al*.

A visualização da região oxidada é possível devido a dois fatores: primeiro, como será mostrado mais à frente neste capítulo, a região oxidada sofre uma mudança de volume em relação ao volume original. Isso leva ao surgimento de um degrau na superfície da mesa, facilmente analisável por microscopia eletrônica na condição de imagem de elétrons secundários, sensível ao relevo. Além disso, a região oxidada apresenta um contraste eletrônico, pois a camada de *AlAs* ao oxidar-se perde quase todo o *As* e esse é substituído por oxigênio, que é um elemento com número atômico menor. Isso implica em retroespalhamento diferente entre as regiões oxidadas e não-oxidadas. Os elementos mais leves retroespalhando menos, levando à uma intensidade menor na imagem.

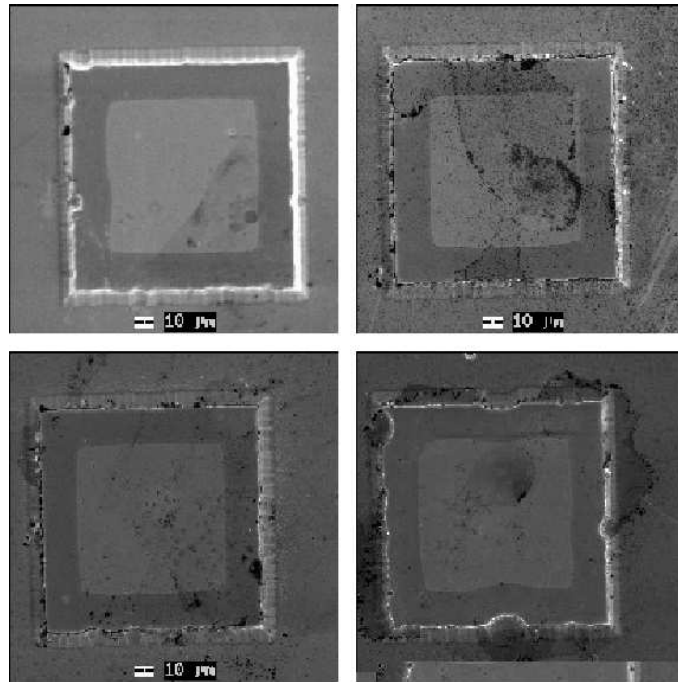


Figura 4.7: Imagens obtidas por *SEM* para a amostra *BH-2K-14a*

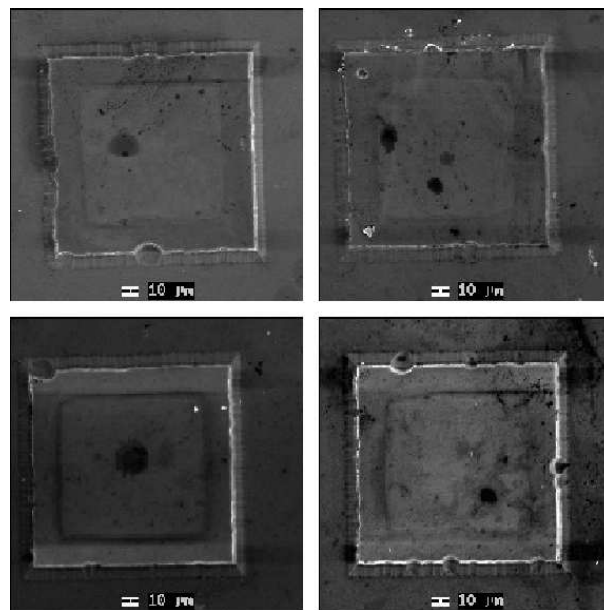


Figura 4.8: Imagens obtidas por *SEM* para a amostra *BH-2K-14b*

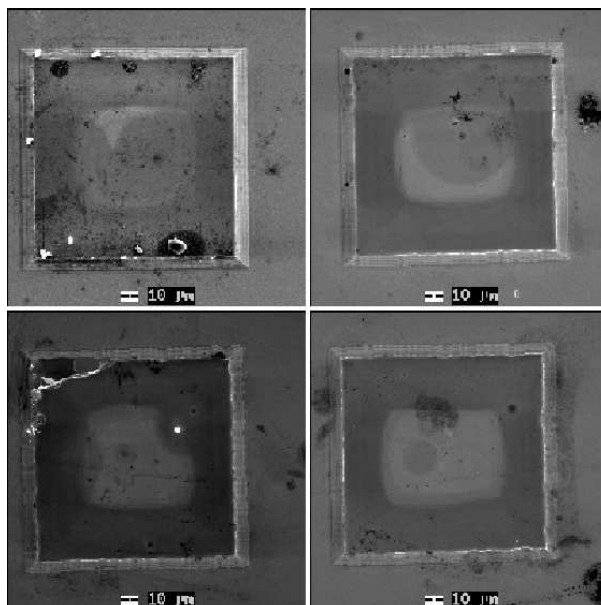


Figura 4.9: Imagens obtidas por *SEM* para a amostra *BH-2K-09b*

De cada amostra oxidada foram analisadas quatro mesas, de onde obtemos quanto o óxido penetrou lateralmente para cada caso. As figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 mostram as imagens de *SEM* obtidas. As regiões escuras correspondem à *Al-óxido* (região oxidada), enquanto que as partes claras são de *AlAs* não oxidado. Como pode ser visto, a oxidação ocorre por todos os lados das mesas no sentido de fora para dentro. Podemos notar também que em certos casos isso não acontece de forma igual, apesar de toda a mesa estar sujeita às mesmas condições. Isso sugere que outros fatores influenciam na penetração do óxido, tais como: orientação cristalina, resíduos de produtos químicos nas laterais, sujeira, *etc.*

A tabela 4.4 mostra as médias da oxidação lateral em cada amostra analisada. Nossos resultados de *SEM* indicam uma tendência de um maior comprimento de penetração a medida que o tempo de oxidação aumenta. Este fato está de acordo com o esperado, visto que um maior tempo de exposição à atmosfera oxidante significa um maior comprimento de oxidação e este depende também da temperatura em que é realizada a oxidação e da espessura das camadas de *AlAs* envolvidas como podemos ver em [9] e [13], respectivamente.

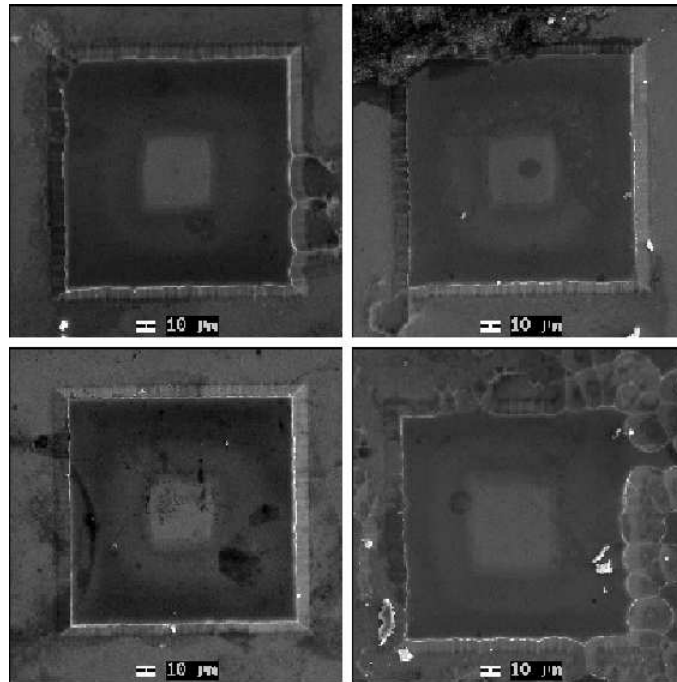


Figura 4.10: Imagens obtidas por *SEM* para a amostra *BH-2KI-28a*

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (minuto)</i>	<i>Penetração (μm)</i>
<i>BH-2K-14a</i>	5	18 ± 1
<i>BH-2K-14b</i>	10	16 ± 2
<i>BH-2KI-09b</i>	20	26 ± 8
<i>BH-2KI-28a</i>	60	39 ± 3

Tabela 4.4: Comprimento de penetração do óxido em função do tempo de oxidação .

4.4 Microanálise por Raio-X

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos por microanálise com raios-x. O objetivo dessas medidas é obter informações de forma qualitativa da composição química das estruturas oxidadas, principalmente, confirmar a presença de oxigênio nas regiões oxidadas e sua ausência em pontos fora dessa região.

Em cada amostra foram analisadas duas mesas sendo que as medidas foram tomadas a partir da região externa às mesas passando linearmente pela mesma e terminando na parte externa da outra extremidade. Nas figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17

e 4.18 apresentamos as medidas de microanálise com raios-x. Nessa análise procuramos identificar os elementos *alumínio*, *gálio*, *arsênio* e *oxigênio*, além de estudar o comportamento de cada um deles em toda a heteroestrutura.

Pela análise das figuras observa-se a inexistência de alumínio fora das mesas com exceção da amostra *BH-2KI-09b*. Portanto, temos uma confirmação de que a corrosão química expôs totalmente as heteroestruturas crescidas sobre os substratos com exceção da amostra já citada. Vale lembrar que os substratos utilizados são de *GaAs*. Será mostrado na próxima seção que o processo de oxidação acarreta em uma diminuição na espessura das camadas oxidadas pois a passagem de *AlAs* para Al_xO_y , ou seja, a troca de *As* por *O*, implica na diminuição do tamanho molecular. Por isso, ainda analisando os resultados para o *alumínio*, podemos explicar o fato da sua contagem na parte oxidada ser maior do que na não oxidada pois os raios-x provenientes da interação do feixe de elétrons com a amostra sofrem menos interações quando da passagem pelas camadas compostas por Al_xO_y do que pelas camadas de *AlAs*.

As medidas para o *gálio* revelam que a oxidação acontece significativamente apenas nas camadas de *AlAs*. Podemos concluir isso observando que nos gráficos para este elemento não ocorre variação perceptível da sua quantidade em toda a heteroestrutura, indicando que não temos a reação das camadas de *GaAs* com o oxigênio nas temperaturas e fluxos de H_2O utilizados. A contagem maior para o *gálio* nas extremidades dos gráficos (fora da heteroestrutura) acontece devido estarmos medindo no substrato (*GaAs*) ou muito próximo dele (amostra *BH-2KI-09b*).

Continuando a análise dos elementos químicos envolvidos em nosso experimento, os dados para o *arsênio* confirmam o exposto no parágrafo anterior, ou seja, que a oxidação ocorre

nas camadas de *AlAs*. Podemos notar que fora das mesas temos o mesmo comportamento que o *gálio* sendo a explicação a mesma. No entanto, as medidas realizadas sobre as mesas nos mostram claramente que na região oxidada temos uma quantidade menor de átomos de *arsênio* do que na parte não oxidada. O *arsênio* detectado na região oxidada é proveniente das camadas de *GaAs* sendo que podemos ter também resíduos de *arsênio* decorrentes das camadas de *AlAs*.

Já para os dados sobre o oxigênio podemos comprovar a sua existência nas regiões oxidadas e uma leve contagem fora delas. Isso é devido à deposição de moléculas de água na superfície das amostras decorrentes da exposição dessas ao vapor de água durante a oxidação ou também por contaminações durante o manuseio.

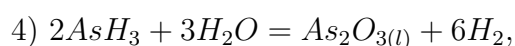
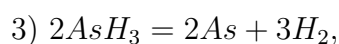
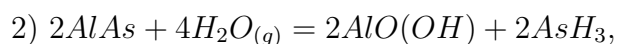
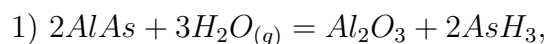
Podemos observar também nos dados obtidos, uma possível influência das bordas das mesas durante a realização das medidas. Isso acontece devido às posições dos detectores e da amostra dentro do sistema de medida. Dependendo do arranjo e da energia do feixe de elétrons utilizado para excitar as amostras, pode haver uma maior ou menor contagem para determinada posição. Essa influência pode ser vista nos gráficos para o *alumínio*, *arsênio* e *oxigênio* onde temos picos, na maioria dos casos, bem acentuados na parte esquerda e curtos (quando existentes!) do lado direito.

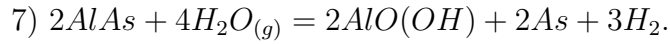
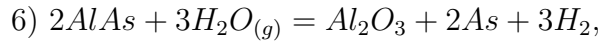
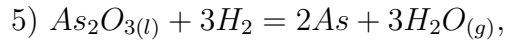
4.5 Perfilometria

Para finalizar este capítulo, vamos agora apresentar e discutir os resultados de perfilometria obtidos. Trata-se de um estudo da topografia da amostra e tem por objetivo verificar se existe um desnível entre as regiões oxidadas e não oxidadas.

Na figura 4.20 temos um exemplo das medidas realizadas, esta imagem foi obtida para a amostra *BH-2K-14b* cujo tempo de oxidação foi de 10 minutos e a penetração do óxido foi, em média, de $16\mu m$. Nota-se claramente um desnível na superfície da mesa indicando que as camadas oxidadas sofrem uma diminuição na sua espessura. Na figura 4.19 apresentamos o percentual da variação das espessuras das camadas após a oxidação . A ausência de resultado para a amostra *BH-2KI-09b* é justificada pois, como pudemos concluir pelas medidas de microanálise, nem todas as camadas de *ALAs* ficaram expostas para a oxidação e isso tornou inviável a determinação da quantidade de camadas oxidadas.

Os dados nos informam que existe uma diminuição na espessura das camadas que foram oxidadas. Essa diminuição na espessura pode ser explicada pelo fato do raio atômico do *As* ser menor que o do *O* originando um volume molecular menor para o *Al-óxido* em relação ao *ALAs*. As possíveis reações químicas envolvidas na oxidação das camadas de *ALAs* são





Uma análise simples dessas possibilidades indica que o processo de oxidação permite a formação não apenas de Al_2O_3 , mas também de $\text{AlO}(\text{OH})$, além de possivelmente deixar a camada oxidada com resíduos de As e também de H_2O .

A figura 4.19 nos mostra uma redução crescente na espessura das camadas oxidadas à medida em que aumentamos o tempo de oxidação, sendo que aumentar o tempo de oxidação também significa que as amostras ficam sujeitas a uma alta temperatura por mais tempo. O As , ou o As_2O_3 e outros resíduos voláteis da reação de oxidação podem assim escapar do filme oxidado favorecendo a diminuição do seu volume. Naturalmente, essa variação possui um limite que é referente à saída total dos componentes voláteis das estruturas oxidadas.

Uma análise simples, considerando os raios covalente do As , do O e do H , e admitindo que os produtos essenciais do processo de oxidação são Al_2O_3 e $\text{AlO}(\text{OH})$, nos permite esperar que, caso o filme fosse puramente de Al_2O_3 a concentração seria de $\sim 34\%$. Caso esse fosse puramente de $\text{AlO}(\text{OH})$ seria de 47% . No entanto a contração observada foi de $18,5\%$. Duas possibilidades se apresentam: ainda restam resíduos voláteis a sair do filme ou a composição incorpora outros compostos que não os considerados. A reação é muito mais favorável à formação do Al_2O_3 que do $\text{AlO}(\text{OH})$, tendo em vista as entalpias de formação desses compostos ($\Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1,674 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ e $\Delta_f H_{\text{AlO}(\text{OH})} = -465 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, em 700°C) [20].

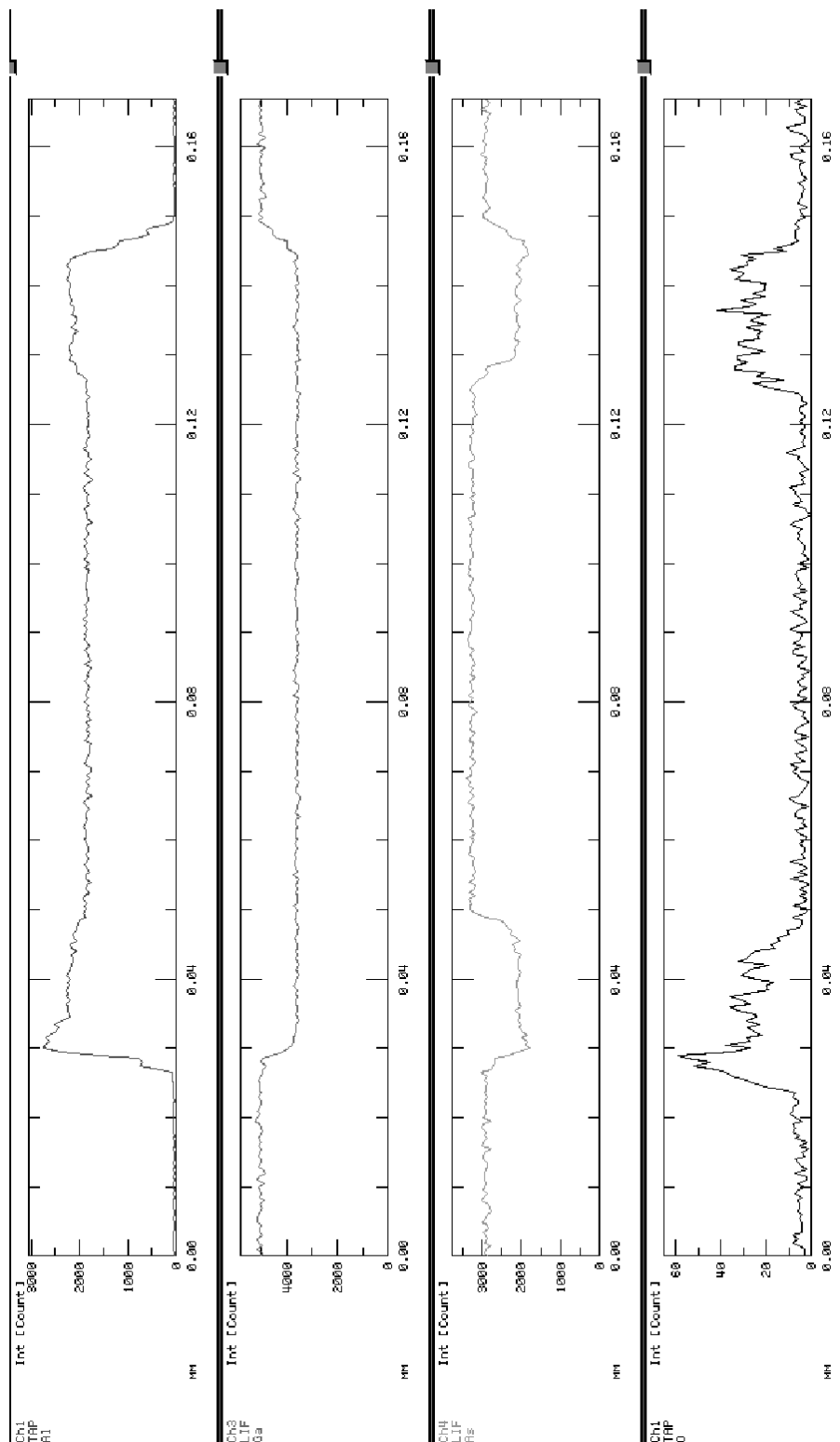


Figura 4.11: Microanálise de raios-x para a amostra *BH-2K-14a* - mesa 1

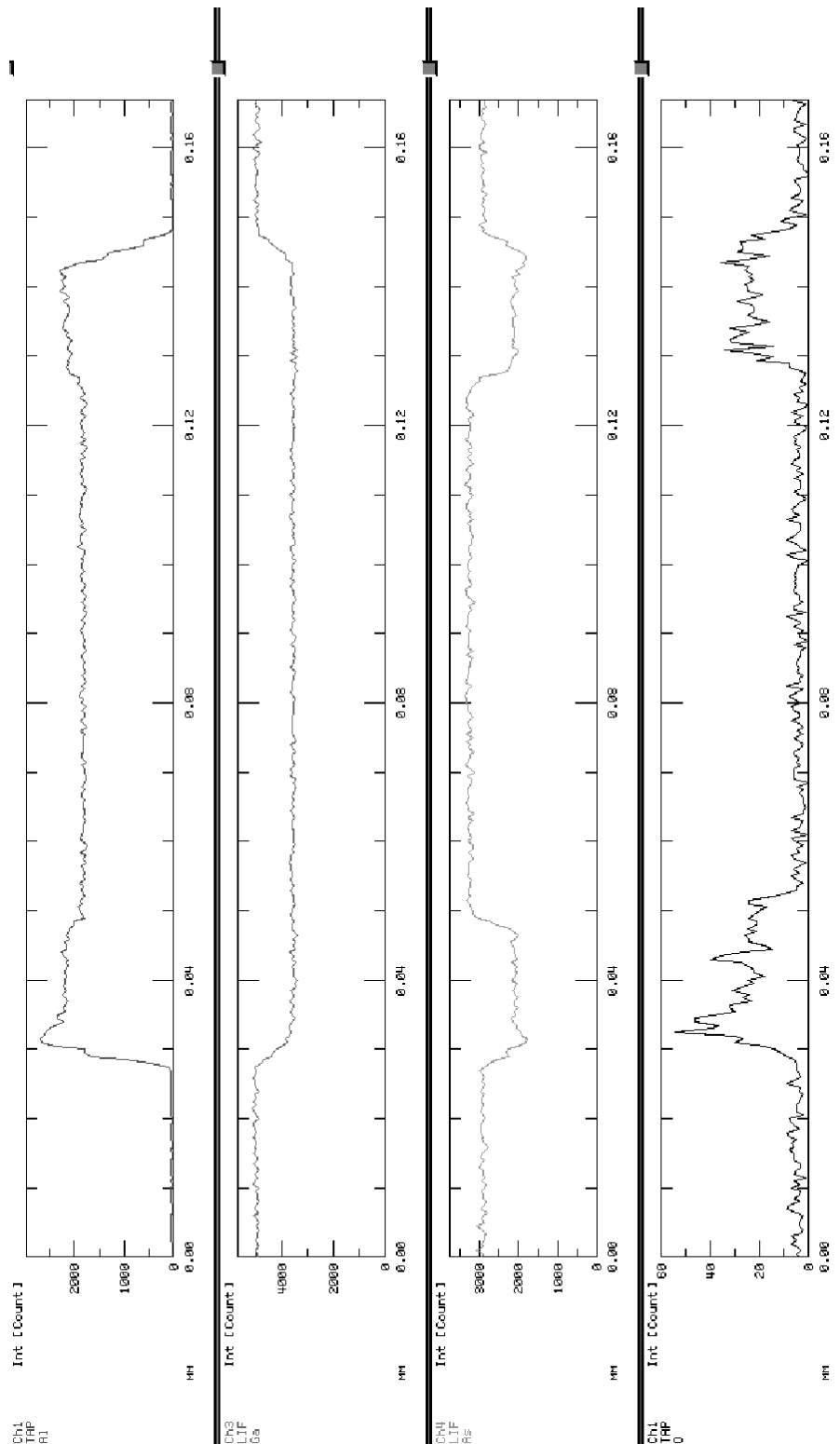


Figura 4.12: Microanálise de raios-x para a amostra *BH-2K-14a* - mesa 2

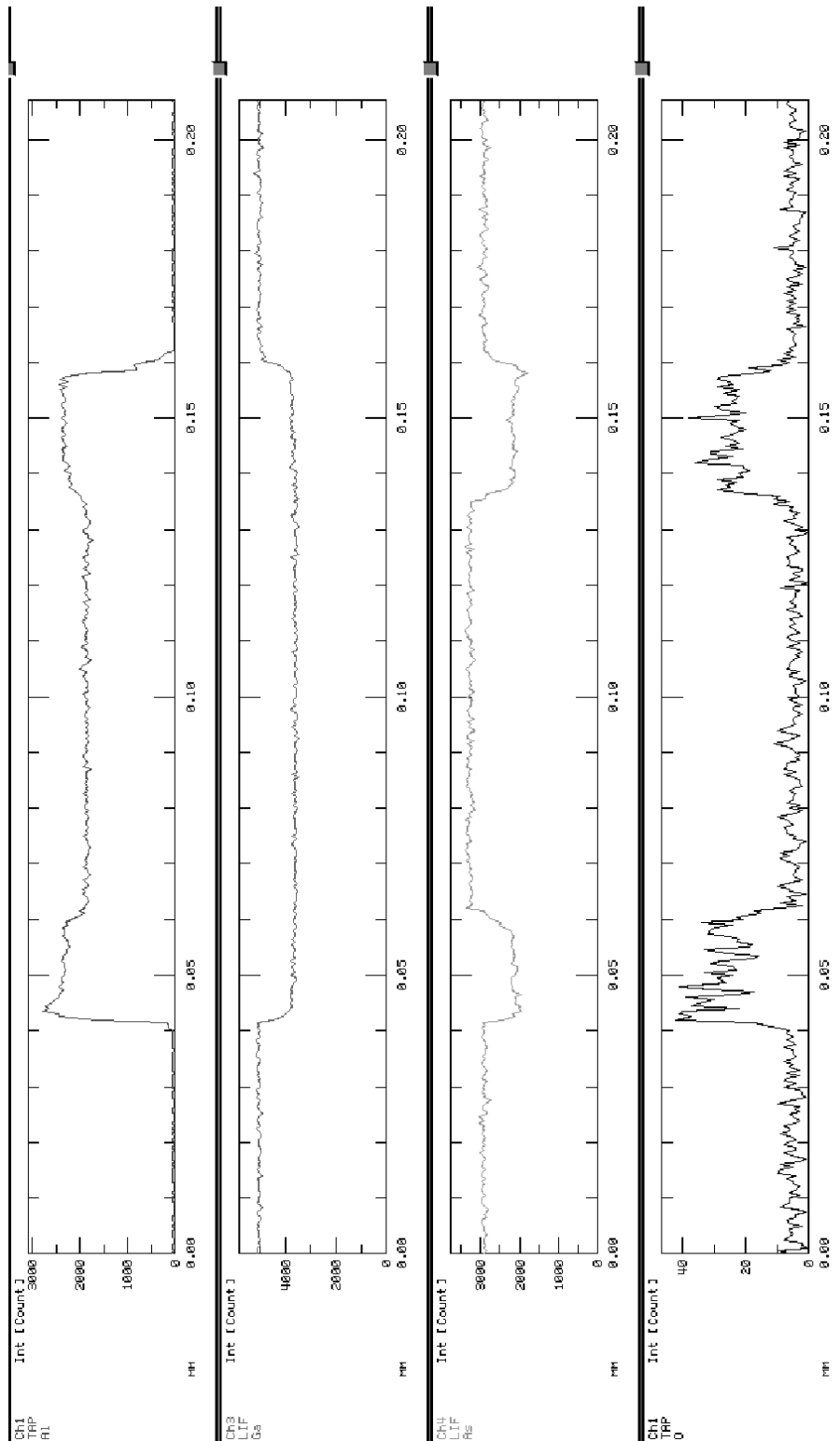


Figura 4.13: Microanálise de raios-x para a amostra *BH-2K-1/b* - mesa 1

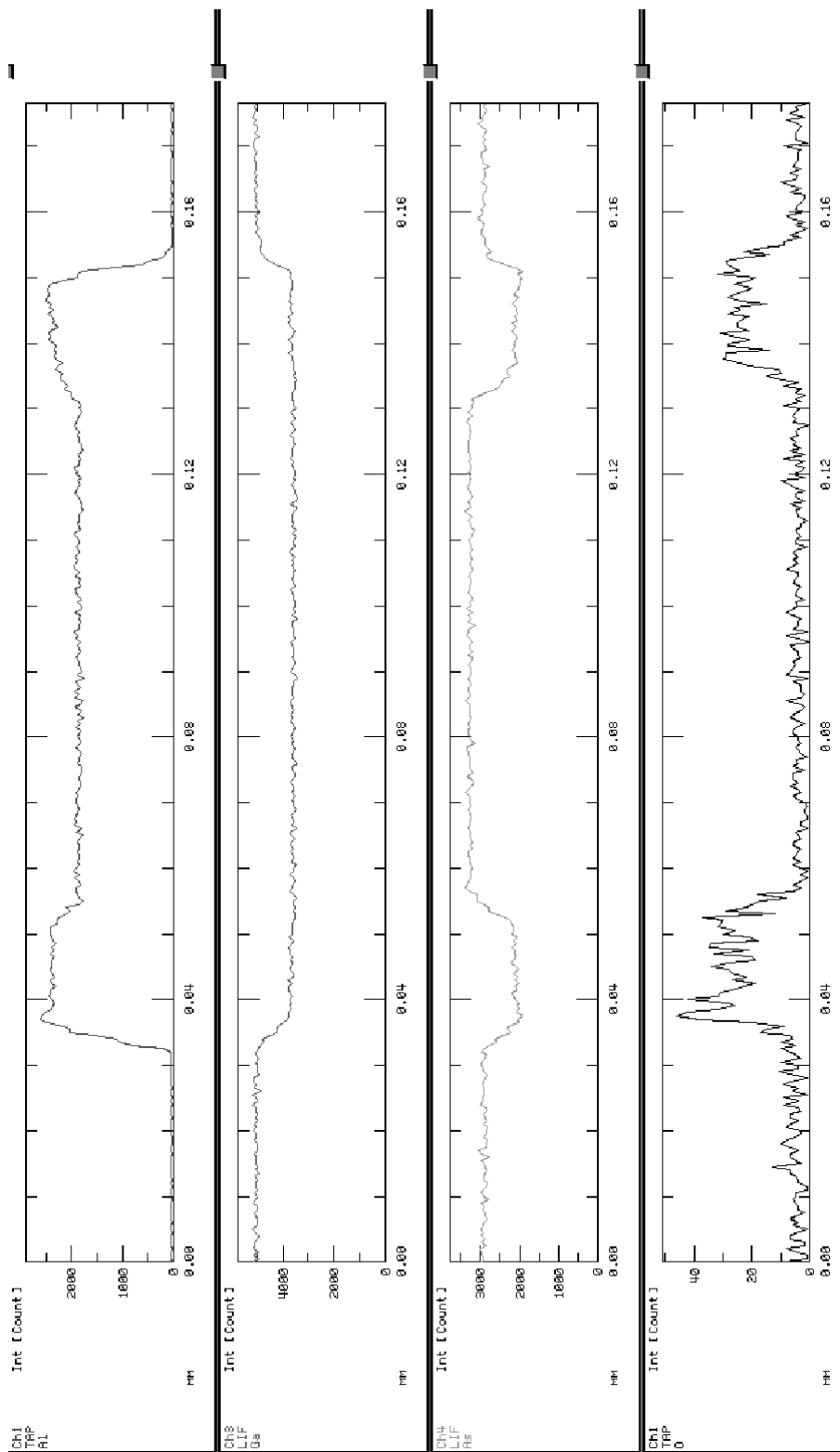


Figura 4.14: Microanálise de raios-x para a amostra *BH-2K-14b* - mesa 2

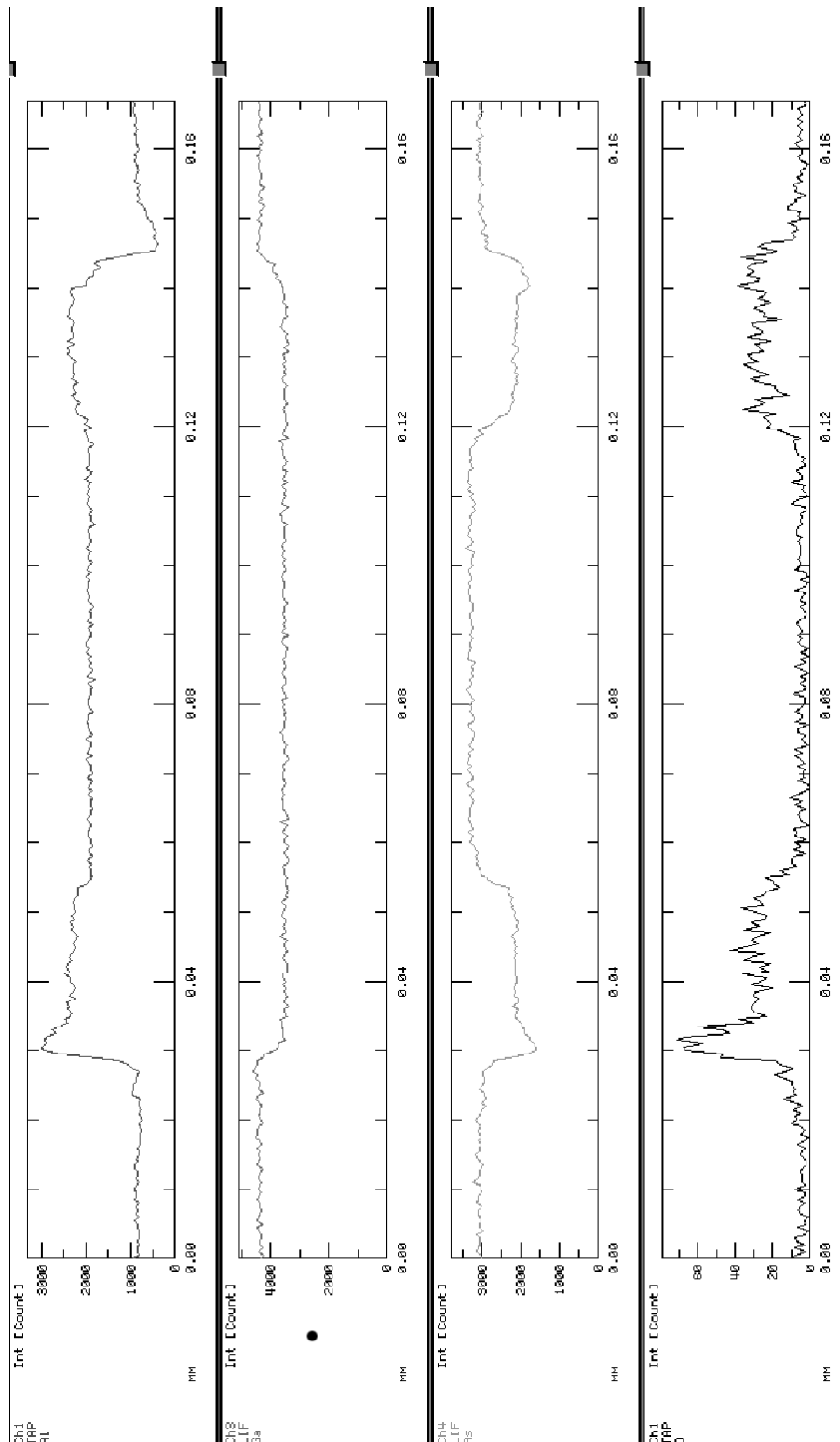


Figura 4.15: Microanálise de raios-x para a amostra *BH-2KI-09b* - mesa 1

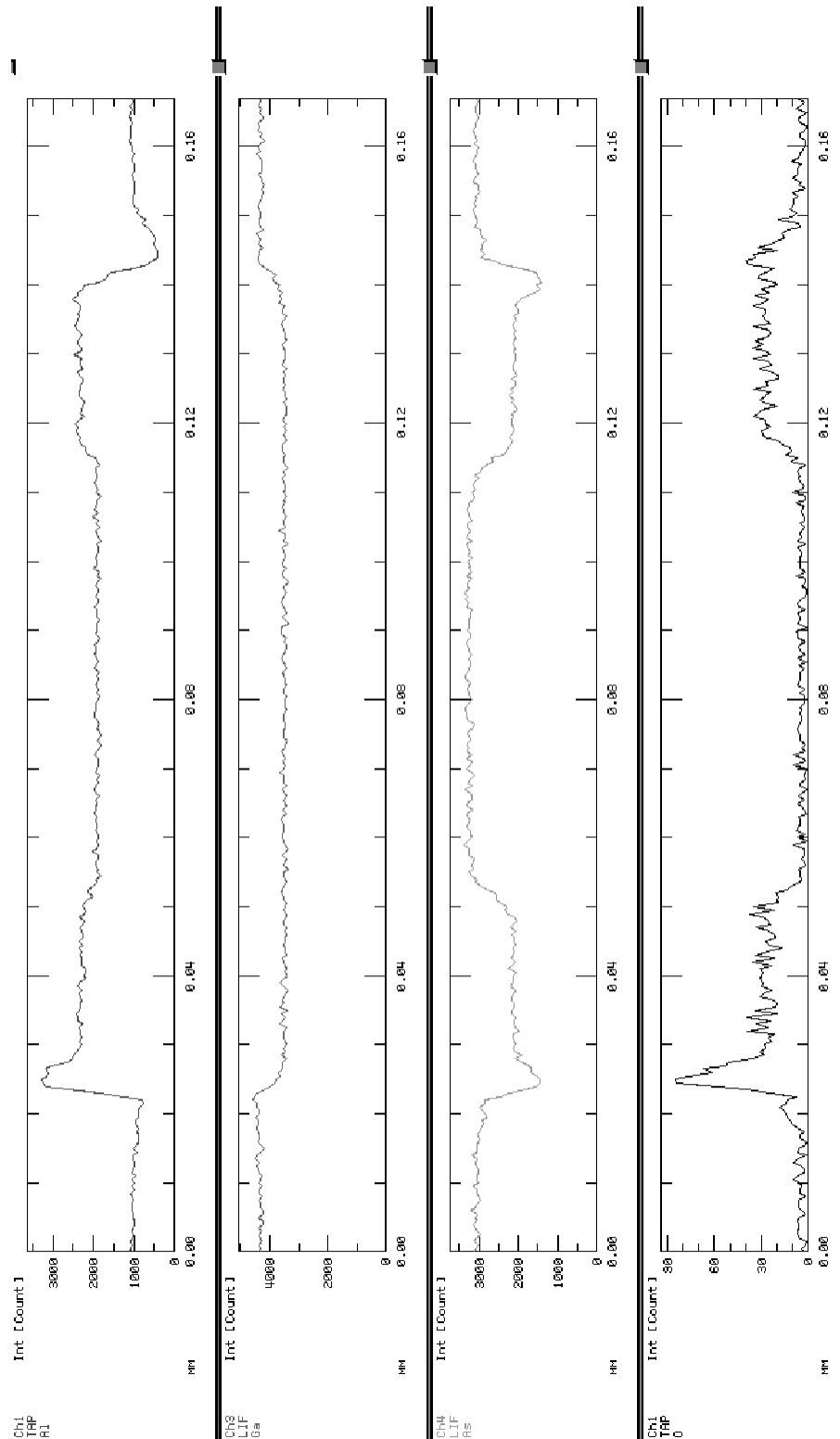


Figura 4.16: Microanálise de raios-x para a amostra *BH-2KI-09b* - mesa 2

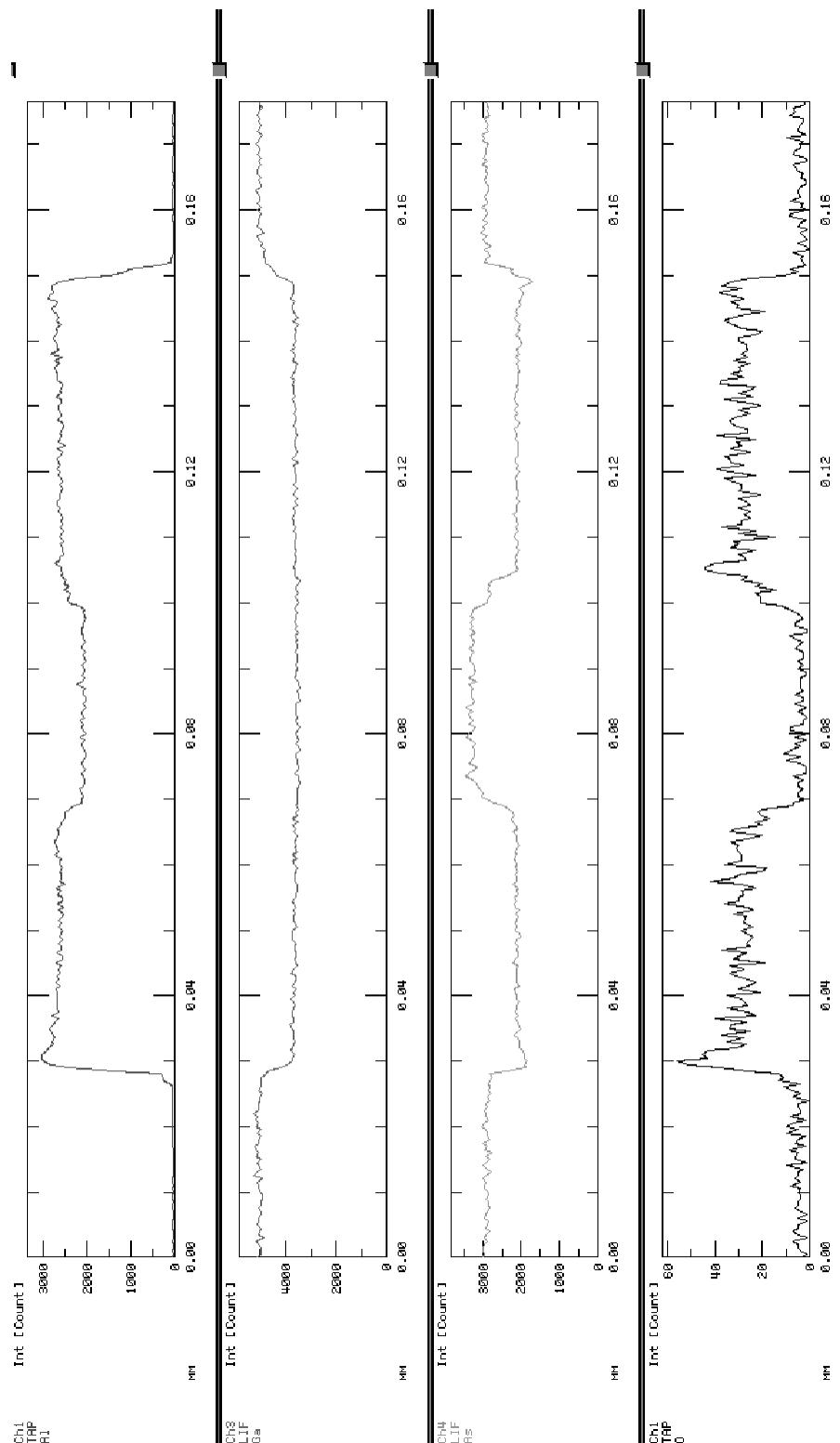


Figura 4.17: Microanálise de raios-x para a amostra *BH-2KI-28a* - mesa 1

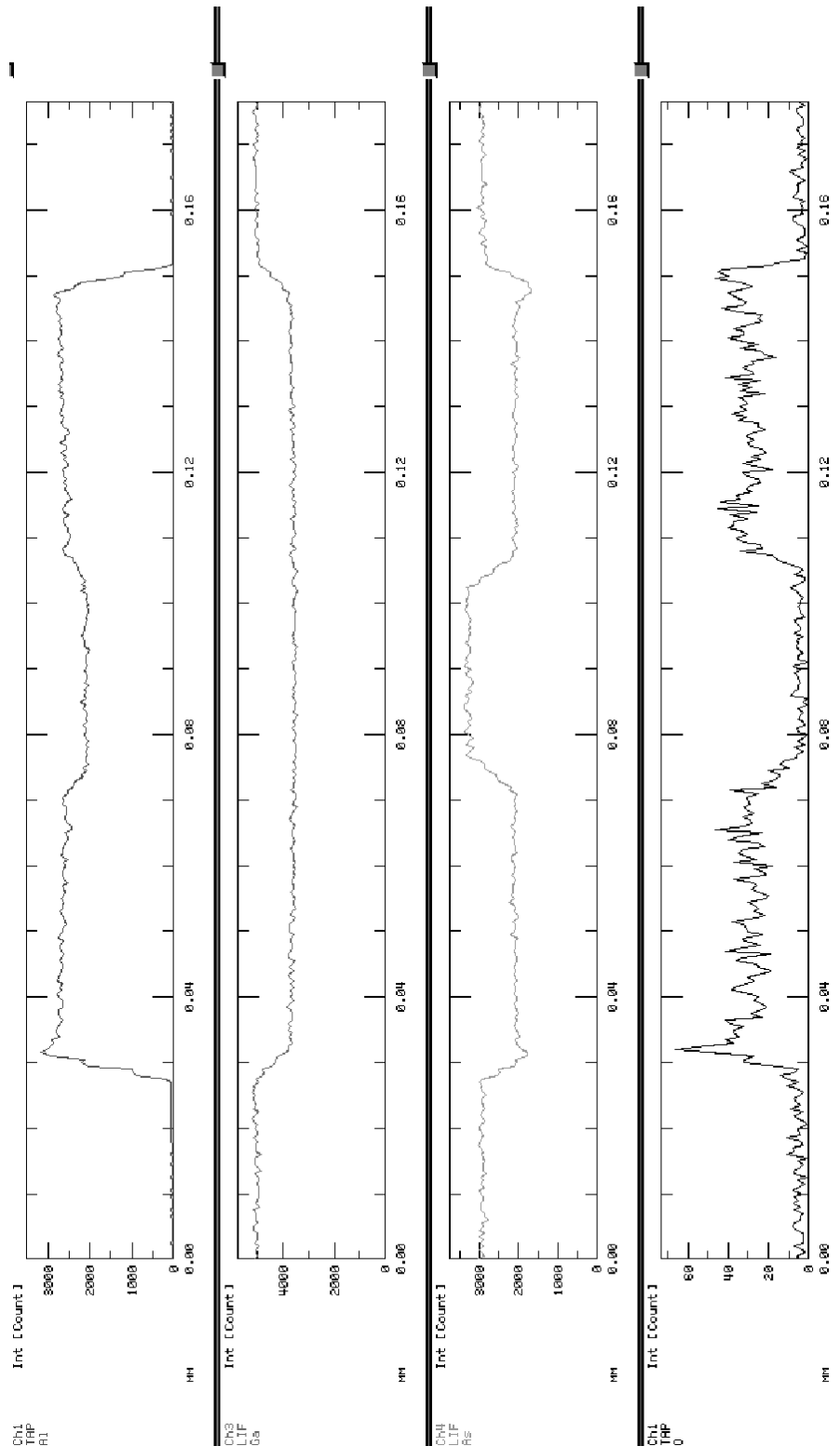


Figura 4.18: Microanálise de raios-x para a amostra *BH-2KI-28a* - mesa 2

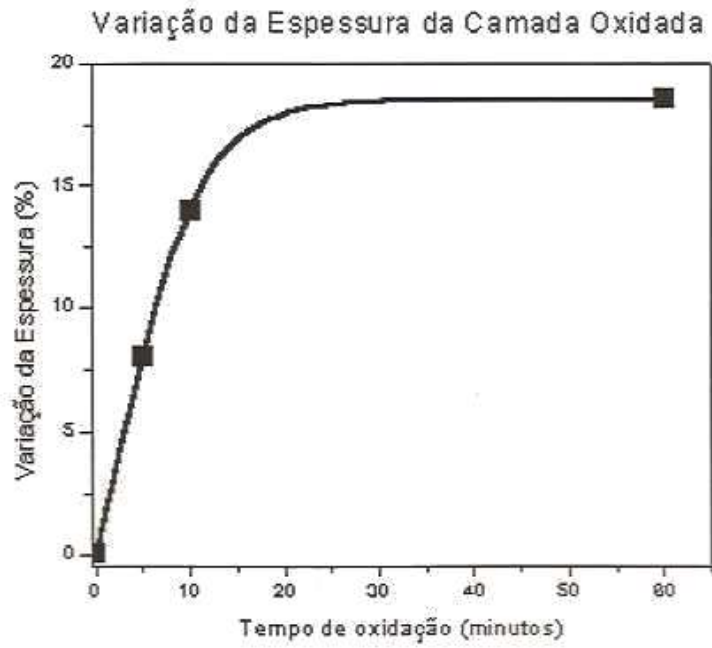


Figura 4.19: Variação percentual da espessura das camadas.

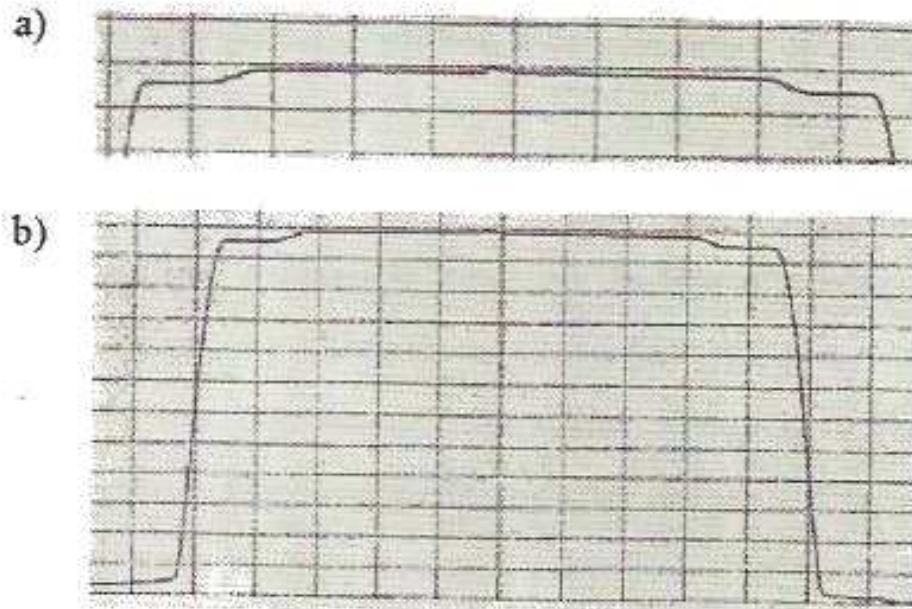


Figura 4.20: Perfilometria para a amostra *BH-2K-14b*. Em (a) temos um aumento da parte superior da imagem em (b).

Capítulo 5

Perspectivas e Conclusão

Neste trabalho realizamos um estudo do processo de oxidação em dois tipos de heteroestruturas semicondutoras contendo *Al*: microcavidades e espelhos DBR simples. Para isto utilizamos medidas de reflectância, *SEM*, microanálise de raios-X e perfilometria.

Primeiramente, avaliamos a mudança na refletividade das heteroestruturas através das medidas de reflectância. Os resultados obtidos a partir dessas medidas nos mostram a mudança na refletividade das amostras depois da oxidação. Esta, por sua vez, apresenta-se como um deslocamento do ponto máximo de refletividade para a esquerda (comprimentos de onda menores) e com um alargamento da faixa de comprimentos de onde em que a reflexão é máxima. Isso está associado à uma mudança no índice de refração das camadas oxidadas visto que a substituição de *AlAs* por *Al-óxido* acarreta em uma diminuição no índice de refração em aproximadamente 0,62.

A determinação do comprimento de oxidação lateral foi possível através das medidas de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados nos mostram que quanto mais tempo expomos as amostras à atmosfera oxidante, maior será a penetração lateral do óxido. Observamos também em alguns casos uma penetração lateral diferente para uma mesma amostra.

Através das medidas de microanálise de raios-x estudamos a variação dos elementos *alumínio*, *gálio*, *arsênio* e *oxigênio* nas mesas oxidadas. Foi observado que as camadas de *ALAs* sofreram oxidação significativa enquanto que as de *GaAs* permaneceram praticamente inalteradas. Foi detectado também a presença de oxigênio nas partes oxidadas e sua ausência fora delas.

Por último, a resposta sobre uma possível diferença de nível entre as regiões oxidada e não-oxidada nos foi dada pelas medidas de perfilometria. Determinamos uma variação crescente na diferença entre antes e depois da oxidação com o tempo de exposição na atmosfera oxidante. Notamos também um limite dessa diferença em 20%.

Referências

- [1] A. E. Bond, C. K. Lin, M. H. MacDougal, P. D. Dapkus, K. Kaviani, O. Adamczyk, and R. Nottenburg, *Electron. Lett.*, vol. 32, pp. 2271-2273, 21 Nov. 1996.
- [2] T. F. Krauss and R. M. De La Rue, *Progress Quantum Electron.*, vol. 23 (2), pp. 51-96, 1999.
- [3] J. Wong, A. Scherer, M. Todorovic, and S. Schultz, *J. Appl. Phys.*, vol. 85 (8/2B), pp. 5489-5491, 1999.
- [4] Y. Hayashi, T. Mukaiharu, N. Hatori, N. Ohnoki, A. Matsutani, F. Koyama, and K. Iga, *Electron. Lett.*, vol. 31, pp. 560-561, 1995.
- [5] K. D. Choquette, R. P. Schneider, Jr. K. L. Lear, and K. M. Geib, *Electron. Lett.*, vol. 30 (24), pp. 2043-2044, 1994.
- [6] K. D. Choquette, K. M. Geib, C. I. H. Ashby, R. D. Twisten, O. Blum, H. Q. Hou, D. M. Follstaedt, B. E. Hammons, D. Mathes, and R. Hull, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, vol. 3 (3), pp. 916-6-926, 1997.
- [7] J. M. Dallesasse, P. Gavrilovic, N. Holonyak, Jr., R. W. Kaliski, D. W. Nam, E. J. Vesely, and R. D. Burnham, *Appl. Phys. Lett.*, 56(24), 2436-2438, 11 June 1990.

- [8] J. M. Dallesasse, N. Holonyak, Jr., A. R. Sugg, T. A. Richard, and L. El-Zein, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57 (26), pp. 2844-2846, 24 Dec. 1990.
- [9] B. Koley, M. Dagenais, R. Jin, G. Simonis, J. Phan, G. McLane, F. Johnson and R. Whaley, Jr, *J. Appl. Phys.*, 84, 600 (1998).
- [10] B. Koley, M. Dagenais, R. Jin, J. Phan, G. Simonis, G. McLane, and D. Stone, *J. Appl. Phys.*, 82, 4586 (1997).
- [11] B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, 36, 3770 (1965).
- [12] F. A. Kish, S. J. Caracci, N. Holonyak Jr., K. C. Hsieh, J. E. Baker, S. A. Maranowski, A. R. Sugg, and J. M. Dallesasse, *J. Electron. Mater.*, 21, 1133 (1992).
- [13] R. L. Naone, L. A. Coldren, *J. Appl. Phys.*, 82, 2277 (1997).
- [14] D. E. Wohlert, H. C. Lin, K. L. Chang, G. W. Pickrell, Jr., J. H. Epple, K. C. Hsieh, and K. Y. Cheng *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75 (10), pp. 1371-1373, 1999.
- [15] G. M. Ribeiro, *Crescimento e Espectroscopia de Pontos Quânticos de InAs*. Belo Horizonte: Departamento de Física da UFMG, 1996. (Tese, Doutorado em Ciências).
- [16] J. C. G. Perez, *Multicamadas de Pontos Quânticos Auto-construídos de InAs em Matriz de GaAs*. Belo Horizonte: Departamento de Física da UFMG, 2000. (Tese, Doutorado em Ciências).
- [17] J. M. Geraldo, *O Efeito da Dopagem Planar nas Propriedades Eletrônicas da Interface Al:n-GaAs (100)*. Belo Horizonte: Departamento de Física da UFMG, 1991. (Dissertação , Mestrado em Ciências).
- [18] Manula da *Spinner* MOA.

[19] Manula da fotoalinhadora KSM MJB 3.

[20] Jornal of Physical and Chemical Reference XXX 14(1), 1985, pp. 121.