AUTORIZAÇ INSTITUTO DE PESQUISAS ESPACIAIS	CÃO PARA PUBLICAÇÃO
PALAVRAS CHAVES/KEY WORDS PbSnTe EPITAXIA A PARTIR DA FASE LÍQUIDA - LPE LASER SEMICONDUTOR AUTOR RESPONSAVEL RESPONSIBLE AUTHOR CULARDO Eduardo Abramof Eduardo Abramof	AUTORIZADA POR/AUTHORIZED B Marco Anconio Raupp Direcor Geral REVISADA POR/REVISED BY Iraja Newton Bandeira
621.375.826	DATA/DATE Agosto 1988
PUBLICAÇÃO Nº PUBLICATION NO INPE-4685-TDL/341 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LASERS SEMI CONDUTORES DE Pb <sub>1-x</sub> Sn Te UTILIZANDO A TÉ <u>C</u> NICA DE EPITAXIA A PARTIR DA FASE LÍQUIDA - LPE	ORIGEM ORIGIN PG/LAS PROJECT FRH/ECO NO OF PAGES 111 VERSÃO VERSÃO VERSION NO OF MAPS
Eduardo Abramof	
RESUMO-NOTAS/ABSTRACT-NOTES São descritas todas as etapas de fabr o crescimento do monocristal até a caracterização do LPE é utilizada para a formação da junção p-n. São d com as seguintes estruturas: p+-n e p+-n-n+. A caraca a 80K inclui: curva ixV, curva I <sub>x</sub> i e espectro emiti densidades de corrente limiar na faixa de 2.5-10 KA/ 5.8 µm. Vários problemas no processo de fabricação e vam à degradação do dispositivo depois de um certo t	ricação dos lasers, desde o dispositivo. A técnica fabricados lasers de PbTe cterização do dispositivo ido. Os lasers apresentam /cm <sup>2</sup> e pico de emissão em e na montagem do laser l <u>e</u> tempo de uso.

Dissertação de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações, aprovada em agosto de 1986.

1\_



São descritas todas as etapas de fabricação dos lasers, desde o crescimento do monocristal até a caracterização do dispositivo. A técnica LPE é utilizada para a formação da junção p-n. São fabricados lasers de PbTe com as seguintes estruturas: p+-n e p+-n-n+. A caracterização do dispositivo a 80K inclui: curva ixV, curva I xi e espectro emitido. Os lasers apresentam densidades de corrente limiar na faixa de 2.5-10 KA/cm<sup>2</sup> e pico de emissão em 5.8 µm. Vários problemas no processo de fabricação e na montagem do laser l<u>e</u> vam à degradação do dispositivo depois de um certo tempo de uso.

- OBSERVAÇÕES/REMARKS -

Dissertação de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações, aprovada em agosto de 1986.

Aprovada pela Banca Examinadora em cumprimento a requisito exigido para a obtenção do Título de Mestre em Eletrônica e Telecomunicações

Dr. Ivan Costa da Cunha Lima Presidente Fis. Irajā Newton Bandeira, Mestre duin Orientador Dr. Frederico Dias Nunes Membro da Banca -convidado-

Eng? Amauri Silva Montes, Mestre

Membro da Banca

Candidato: Eduardo Abramof

São José dos Campos, 27 de agosto de 1986

#### ABSTRACT

All the steps in the lasers fabrication are described, since the single crystal growth until the characterization of the device. The LPE technique is applied to the formation of the p-n junction. PbTe lasers are fabricated with the following structures:  $p^+-n$  and  $p^+-n-n^+$ . The device characterization at 80K includes: ixV curve,  $I_Lxi$  curve and spectral emission. The threshold current density of the lasers is in the range of 2.5 KA/cm<sup>2</sup> and the peack emission in 5.8 µm. Many problems in the fabrication process and in the mounting package of the laser lead to degradation of the device after a time of usage. .1.

# SUMÁRIO

# Páq.

LISTA DE FIGURAS	vii
<u>CAPÍTULO 1</u> - <u>INTRODUÇÃO</u>	1
CAPÍTULO 2 - LASERS SEMICONDUTORES	3
2.1 - Introdução	3
2.2 - Física dos lasers semicondutores	5
2.2.1 - Processos de transição	5
2.2.2 - Inversão de população em semicondutores	6
2.2.3 - Ganho local	9
2.2.4 - Ganho limiar em uma cavidade Fabry-Perot	11
2.3 - Laser semicondutor: dispositivos	12
2.3.1 - Técnicas de excitação	12
2.3.1.1 - Excitação por feixe eletrônico	12
2.3.1.2 - Evcitação ótica	12
2.3.1.3 - Ionização por impacto	13
2.3.1.4 - Laser de injeção	14
2.3.2 - Laser-diodo e a densidade de corrente limiar	14
2.3.3 - Estrutura de lasers-diodo	21
2.3.4 - Fabricação dos lasers-diodo	23
2.4 - Propagação de ondas em lasers semicondutores	27
2.4.1 - Variações dielétricas perpendiculares à junção	27
2.4.2 - Modos longitudinais da cavidade	27
2.4.3 - Propagação em um quia de ondas	28
	25
CAPITULO 3 - PROPRIEDADES DO SISTEMA PO-Sh-Te	35
3.1 - Estruturas de bandas e propriedades cristalinas	35
3.2 - Diagramas de fase	39
3.3 - Crescimento dos cristais	49
3.4 - Índice de refração e coeficiente de absorção	53
CAPÍTULO 4 - LPE APLICADO AO SISTEMA POSNTE	57
4.1 - Introdução	57

# Páq.

•

4.2 - O sistema para a técnica LPE	••• 57
4.3 - Preparação do substrato	61
4.4 - Preparação da solução	61
4.5 - Tipos de crescimento e o ciclo térmico	63
4.6 - Caracterização das camadas	66
<u>CAPÍTULO 5</u> - <u>FABRICAÇÃO DOS LASERS</u>	71
5.1 - Introdução	71
5.2 - Fabricação da geometria de faixa	71
5.2.1 - Deposição de $Si0_2$	72
5.2.2 - Fotolitografia	72
5.3 - Contatos metálicos	75
5.4 - Cavidade ressonante e o dispositivo final	76
CAPÍTULO 6 - CARACTERIZAÇÃO DOS LASERS	··· 79
6.1 - Introdução	
6.2 - Montagem dos lasers	79
6.3 - Curva ixV	81
6.4 - Curva Ixi	83
6.5 - Espectro emitido	88
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

# LISTA DE FIGURAS

2.1 - Processos de transição	6
2.2 - Energia versus densidade de estados em semicondutor	7
2.3 - Configurações de excitação por feixe eletrônico	13
2.4 - Excitação ótica	14
2.5 - Diagrama de energia de um laser-diodo	15
2.6 - Intensidade luminosa versus corrente para uma homoestrutura de PbTe	17
2.7 - Variação de J <sub>th</sub> com a temperatura para uma heteroestrutura dupla	18
2.8 - J <sub>th</sub> versus temperatura	19
2.9 - Dependência de J <sub>th</sub> com a temperatura para a homoestrutura Pb <sub>0.87</sub> Sn <sub>0.13</sub> Te	20
2.10 - Estruturas de lasers-diodo	22
2.11 - Dispositivo final	24
2.12 - Disposicivo com geometria de faixa	25
2.13 - Outras geometrias utilizadas em lasers-diodo	25
2.14 - Tipos de montagem	26
2.15 - Emissão de um laser $Pb_{0.353}Sn_{0.047}Se$	29
2.16 - Sistema de coordenadas cartesiano relativo ao laser diodo.	30
3.1 - Primeira zona de Brillouin do PbTe	36
3.2 - Estrutura de bandas do PbTe	37
3.3 - Variação da energia do "gap" do Pb <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Te em função da co <u>m</u> posição	38
3.4 - Representação esquemática da inversão de bandas do Pb <sub>l-x</sub> Sn <sub>x</sub> Te a 12K	38
3.5 - Constante de rede da liga Pb <sub>1-x</sub> Sn Te versus concentração de Sn na liga	39
3.6 - Diagrama de fase do PbTe	40
3.7 - Ampliação do diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da composição estequiométrica	41
3.8 - Diagrama de fase do Pb <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Te	42
3.9 - Diagrama de fase do sistema ternário Pb-Sn-Te	44
3.10 - Concentração de portadores em função da temperatura para várias composições da liga Pb <sub>le</sub> Sn <sub>v</sub> Te	45

Páq.

3.11 - Projeções do diagrama de fase do sistema ternário Pb-Sn-Te sobre as coordenadas triangulares	46
3.12 - Diagrama de fase da liga Pb-Sn-Te	47
3.13 - Composição líquida versus composição sólida com base em d <u>i</u> versos autores	48
3.14 - Ampola de quartzo para destilação	50
3.15 - Crescimento Bridgman e VLS	51
3.16 - Porcentagem de Sn no monocristal sólido versus fração sol <u>i</u> dificada	53
3.17 - Coeficiente de absorção versus comprimento de onda para o PbTe	54
3.18 - Índice de refração versus comprimento de onda para o PbTe.	55
3.19 - Pico do índice de refração versus composição para diversas temperaturas	55
4.1 - Bote de grafite para crescimento LPE	59
4.2 - O sistema para LPE	60
4.3 - Circuito dos gases	60
4.4 Curva de resfriamento da solução de crescimento na vizinha <u>n</u> ça da temperatura de saturação	64
4.5 - Ciclo térmico	66
4.6 - Inclusões metálicas em uma camada de PbTe	67
4.7 - Crescimento em ilhas	68
4.8 - Riscos transversais	69
4.9 - Camada com una boa morfologia	70
5.1 - Centrífuga para espalhar a resina	73
5.2 - Foto do contato de faixa em uma camada de Pbte	75
5.3 - Processo de fabricação do laser	77
5.4 - O dispositivo final	78
6.1 - Criostato de nitrogênio líquido	80
6.2 - Montagem para a obtenção da curva ixV	82
6.3 - Curva ixV característica de uma homoestrutura de PbTe	82
6.4 - Montagem para a obtenção da curva Ixi	83
6.5 - Circuito do "driver"	84
6.6 - Curva lxi de uma homoestrutura P-PbTe/N-PbTe	85
6.7 - Duas curvas Ixi	86
6.8 - Montagem para a obtenção do espectro emitido	88

.

# Paq.

6.9 - Degradação de um laser através de sua curva ixV	90
6.10 - Fotos de degradação do espelho	91
6.11 - Variação do sinal do laser com a temperatura	92

· • •

# CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A emissão estimulada em semicondutores foi intensamente investigada nas duas últimas décadas, sendo a maioria dos trabalhos feitos em composto e ligas de gálio (GaAlAs, InGaAsP, InGaAs) e em sais de chumbo.

A epitaxia a partir da fase líquida (Liquid Phase Epitaxy - LPE) é a técnica mais utilizada na formação de junções p-n nestes materiais semicondutores. Os lasers utilizando arseneto de gálio foram os mais desenvolvidos e emitindo no infravermelho próximo, sua principal aplicação é em sistemas de telecomunicações óticas.

Já os lasers semicondutores de sais de chumbo são utilizados, entre outras aplicações, em monitoração de poluição ambiental e em técnicas de separação de isótopos de urânic. A importância... dostos dispositivos em espectroscopia não só é devida a sua capacidade de alta resolução, mas também a faixa do infravermelho (3-301m) que eles cobrem, onde estão incluídos os comprimentos de onda de absorção de quase todas as moléculas poluentes de interesse e a do hexafluoreto de urânio. A si<u>n</u> tonização da frequência de emissão pode ser feita variando a composição da liga, havendo ainda a possibilidade de sintonização fina através da mudança da temperatura de operação.

Os lasers de PbSnte se encontram em circuitos comerciais, com densidades de corrente limiar na faixa de 1 - 5 KA/cm<sup>2</sup>, picos de emissão de 6 - 15  $\mu$ m, tempos de vida médios até 1000 horas (Laser Focus, 1986).

- 1 -



## CAPÍTULO 2

#### LASERS SEMICONDUTORES

### 2.1 - INTRODUÇÃO

Durante os anos de 1957 a 1961, a emissão estimulada em junções p-n foi independentemente proposta por, Nishizawa e Watanabe, B<u>a</u> sov e Aigrin. Em 1962, Dumke mostrou a possibilidade da amplificação quântica da luz em smicondutores de "gap" direto e estabeleceu critérios para tal usando o conceito de quase-níveis de Fermi.

No fim de 1962, vários grupos liderados por Hall, Nathan ee Quist conseguiram independentemente um laser pulsado de Ga As emitim do em 8400 Å, utilizando uma junção p-n polarizada diretamente à tempe ratura de 77 K. Logo depois, Halanyak e Bevacqua conseguiram um laser de Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) em 7100 Å. Esta descoberta demonstrou que o comprimento de onda do laser poderia variar modificando a concentração x de rósroro na liga.

O primeiro laser de PbTe foi obtido em 1964 por Butler et alii (1964), conseguindo uma emissão estimulada em 6,5 µm, a 12K, util<u>i</u> zando uma junção p-n feita por difusão.

Utilizando excitação ótica, feixe de elétrons ou junções p-n polarizadas diretamente, vários novos materiais foram utilizados <u>pa</u> ra a fabricação de lasers semicondutores, conseguindo assim variar o comprimento de onda da radiação emitida desde o ultravioleta até o <u>in</u> fravermelho termal (Sze, 1969).

Com o uso de heteroestruturas duplas (Hayashi et alii, 1970) e da geometria de faixa (Ripper et alii, 1971) consegue-se uma r<u>e</u> dução na densidade de corrente limiar e uma melhor performance do disp<u>o</u> sitivo. Além de heteroestruturas, consegue-se uma redução na den sidade de corrente limiar nos lasers de  $Pb_{1-x}Sn_x$ Te, utilizando homoes truturas com diferentes concentrações de portadores nas camadas (Oron and Zussman, 1980).

Várias outras estruturas e geometrias têm sido propos tas com a contínua melhoria do dispositivo.

Os lasers semicondutores são semelhantes a outros tipos de lasers com relação à coerência espacial e temporal, existindo, en tretanto, diferenças importantes em alguns aspectos:

- Nos lasers convencionais as transições quânticas ocorrem entre niveis discretos, enquanto nos lasers semicondutores estas tran sições estão relacionadas com a estrutura de bandas dos mate riais.
- Un laser semicondutor é bem compacto no seu tamanho (0,5mm) de comprimento) e como a região ativa é muito pequena  $(0,1-1 \mu m)$  a divergência do feixe é muito maior que nos lasers comuns.
- Para um laser de junção p-n a emissão da radiação é produzida passando uma corrente através do diodo, assim a energia de ex citação é usada diretamente para popular a banda de condução, resultando em um sistema muito eficiente que pode ser modulado facilmente alterando a corrente. Como os tempos de vida dos portadores são muito pequenos podem-se conseguir modulações em freqüências relativamente altas.
- Como a energia do "gap" dos materiais semicondutores varia com a temperatura, pode-se sintonizar o comprimento de onda da ra diação emitida variando a temperatura.
- Nas próximas seções serão considerados os princípios básicos dos lasers semicondutores e será apresentada uma visão geral das diversas estruturas e características dos dispositivos.

### 2.2 - FÍSICA DOS LASERS SEMICONDUTORES

# 2.2.1 - PROCESSOS DE TRANSIÇÃO

Existem três processos básicos relacionados com a opera ção de um laser: absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. Um diagrama simples para ilustrar este processo é mostrado na Figura 2.1, onde se consideram dois níveis de energia  $E_1$  e  $E_2$  em um átomo, sendo  $E_1$ o estado fundamental e E, um estado excitado. Qualquer transição entre estes dois estados envolve, de acordo com a lei de Planck, a emissão ou absorção de um foton de freqüência f, dado por  $hf=E_2-E_1$ , onde h é a constante de Planck. O processo de absorção (Figura 2.1a) consiste na incidência de um foton de energia hf e a consequênte transferência do atomo do estado fundamental para o estado excitado. Como o estado exci tado é instável, o átomo pode fazer uma transição para o estado funda hf, mental, sem nenhum estímulo externo, liberando um fóton de energia e este processo é chamado emissão espontânea (Figura 2.1b). Um processo importante è a emissao estimulada (Figura 2.1c) que acontece se um fñ ton de energia hf incidir no sistema quando o átomo ainda estiver no es tado excitado, causando uma transição deste para o estado fundamental e liberando um foton de energia hf em fase com o foton incidente.



Fig. 2.1 - Processos de transição.

FONTE: Sze (1969)

# 2.2.2 - INVERSÃO DE POPULAÇÃO EM SEMICONDUTORES

A inversão de população ocorre quando existem mais  $\underbrace{\operatorname{ato}}_{\operatorname{mos}}$  mos no estado excitado do que no estado fundamental. Se fotons de energia hf incidirem em um sistema onde a população do nível  $E_2$  é in vertida em relação ao nível  $E_1$ , a emissão estimulada irá exceder ab sorção ocorrendo o fenômeno chamado amplificação quântica.

A Figura 2.2 ajuda a entender o processo de inversão de população em um semicondutor mostrando a energia versus densidade de es tados em um semicondutor de "gap" direto. A Figura 2.2a mostra um semi condutor intrínseco em equilíbrio a T=OK, a área hachurada representa os estados ocupados, onde se pode ver a banda de valência completamen te cheia e a de condução completamente vazia, separadas pela energia do "gap":E... A Figura 2.2b mostra a situação de inversão de população a T=OK, que pode ser obtida, por exemplo, incidindo uma radiação com ener gia hf>E $_{g}$  (fotoexcitação). A banda de valência torna-se vazia de elé trons até uma energia  $\mathbf{E}_{FV}$  (quase-nível de Fermi da banda de valência) e a banda de condução cheia até uma energia  ${\rm E}_{\rm FC}$  (quase-nível de Fermi da banda de condução). Neste caso fotons com energia hf de tal forma que E<sub>q</sub><hf<E<sub>FC</sub>-E<sub>FV</sub> podem causar transições para a banda de valência provocan do portanto a emissão estimulada.



Fig. 2.2 - Energia versus densidade de estados em um semicon dutor. FONTE: Sze (1969).

En temperaturas finitas, a distribuição de portadores te rá uma outra forma como mostra a Figura 2.2c. Embora esta situação seja de não-equilíbrio, os portadores em uma dada banda de energia estarão em equilíbrio térmico entre si. A probabilidade de ocupação de um esta do na banda de condução é dada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$F_{C}(E) = [1 + Exp(E-E_{FC})/KT]$$
, (2.1a)

onde  $E_{FC}$  é o quase-nível de Fermi para elétrons na banda de condução. Para a banda de valência tem-se analogamente:

$$F_{v}(E) = [1 + Exp(E - E_{Fv})/KT]$$
 (2.1b)

Considerando a emissão de fótons em uma frequência f de vido à transição de um grupo de estados perto de E na banda de condu ção para estados (E-hf) na banda de valência, a taxa de emissão será proporcional ao produto da densidade de estados ocupados  $n_c(E)F_c$  (E) e a densidade de estados não-ocupados na banda de valência  $n_v(E-hf)$  [1- $F_v$ (E-hf)]. A taxa total é obtida integrando a densidade de estado em to das as energias:

$$W_{em} \sim \int n_{c}(E) F_{c}(E) n_{v}(E-hf) [1 - F_{v}(E-hf)] dE.$$
 (2.2)

Semelhantemente pode-se escrever para a taxa de absorção:

$$W_{abs} \sim \int n_V (E-hf) F_V (E-hf) n_C(E) [1 - F_C(E)] dE$$
 (2.3)

com a mesma constante de proporcionalidade que inclui o quadrado do ele mento de matriz da probabilidade de transição.

Para que se tenha uma amplificação resultante, a taxa de emissão deve ser maior que a taxa de absorção, ou seja W(emissão) > W(absorção). A condição para que isso ocorra é:

$$E_{FC} - E_{FV} > hf.$$
 (2.4)

Esta condição, necessária para a emissão estimulada ser dominante sobre a absorção, será derivada detalhadamente na próxima seção através da função ganho.

2.2.3 - GANHO LOCAL

A função ganho para um laser semicondutor é mais complexa que para um sistema de dois níveis, pois assim que a taxa de excitação aumenta as funções de distribuição  $F_{c}(E)$  e  $F_{v}(E)$  variam.

- 9 -

Para calcular o ganho geralmente parte-se das taxas de transição. A taxa na qual os fótons são emitidos por unidade de volume pode ser escrita por (Lasher and Stern, 1964):

$$W(E) = W_{espont}(E) + a W_{estim}(E), \qquad (2.5)$$

onde a é o número de fotons por modo e em equilibrio térmico vale:

$$a(E) = [Exp(E/KT) - 1]^{-1}.$$
 (2.6)

O Lemmo  $W_{\text{begent}}(E)$  na Expressão 5 dá a taxa de transições espontâneas e  $W_{\text{estim}}(E)$  é a diferença entre a taxa estimulada e a taxa de absorção.

Se o elemento de matriz é o mesmo para os estados iniciais e finais, W<sub>espont</sub>(E), W<sub>estim</sub>(E) podem ser escritos como:

$$W_{espont}(E) = B \int n_{c}(E') n_{v}(E'-E) F_{c}(E') [1 - F_{v}(E'-E)] dE', (2.7a)$$

$$W_{estim}(E) = B \int n_{c}(E') n_{v}(E'-E) [F_{c}(E') - F_{v}(E'-E)] dE'$$
, (2.7b)

onde  $n_c e n_v$  são as densidades de estados por unidade de volume e unidade de energia, e para ambas as direções de spin. O coeficiente B é dado por:

$$B = 4n e^{2} E/m^{2} h^{2} c^{3} \langle |M|^{2} \rangle V , \qquad (2.7c)$$

onde n é o índice de refração, V o volume,  $\langle |M|^2 \rangle$  é a média dos quadr<u>a</u> dos dos elementos de matriz sobre as bandas de condução e de valência.

A taxa total de emissão é obtida integrando a taxa de emis são espontânea sobre as bandas de valência e condução:

$$W_{st} = \int dE W_{espont}(E)$$
 (2.8a)

Quando não há nenhuma regra de seleção esta integral vale:

$$W_{et} = B n p , \qquad (2.8b)$$

onde n e p são as concentrações de elétrons e buracos, respectivamente. O termo  $W_{st}$  dá a taxa total de fótons que são emitidos espontaneamente por unidade de volume e portanto o coeficiente B tem dimensões de cm<sup>3</sup>/ seg.

Caso se admita que elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência podem ser caracterizados em equilíbrio pelos qua se-níveis de Fermi,  $E_{Fc} e E_{Fv}$ , então são válidas as distribuições (2.1a e 2.1b). Com estas distribuições e as Equações 2.7 e 2.8 as taxas espontânea e estimulada podem ser relacionadas por:

$$W_{estim}(E) = W_{espont}(E) \{ 1 - Exp[(E_{Fc} - E_{Fv}))/KT] \}.$$
 (2.9)

O ganho é relacionado com a taxa de emissão estimulada por (Lasher and Stern, 1964):

$$g(E) = -\alpha(E) = (\pi^2 C^2 h^3 / n^2 E^2)_{W_{estim}}(E) =$$

$$= (\pi^{2}c^{2}h^{3}/n^{2}E^{2})W_{espont}(E) \{1 - Exp[(E - (E_{Fc} - E_{Fv}))/KT]\}cm^{-1},$$

onde g é o ganho local e  $\alpha$  o coeficiente de absorção. Pode-se ver que o ganho é positivo, correspondendo a uma amplificação quando  $E=hf<(E_{FC}-E_{FV})$ , que é a condição de amplificação citada na Seção 2.2.1; por ou tro lado quando  $hf>(E_{FC}-E_{FV})$ , o ganho é negativo correspondendo à absorção de luz.

#### 2.2.4 - GANHO LIMIAR EM UMA CAVIDADE FABRY-PEROT

Para conseguir um laser são necessários três requisitos básicos: (1) um método de excitação dos elétrons de um nível mais baixo para um superior, (2) uma inversão de população para que a emissão est<u>i</u> mulada sobreponha à absorção e (3) uma cavidade ressonante para asse<u>çu</u> rar uma realimentação e, portanto, amplificação quântica.

Os métodos de excitação serão discutidos na Seção 2.3.1 e a cavidade ressonante mais utilizada é a cavidade de Fabry-Perot.

As condições para conseguir um laser em uma cavidade de Fabry-Perot são as mesmas em todos os dispositivos. Considera-se uma c<u>a</u> vidade com espelhos separados de uma distância L e com coeficiente de reflexão R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> respectivamente, para incidência normal de fótons. A luz se propaga através da cavidade com um coeficiente de ganho por unidade de comprimento e um coeficiente de absorção  $\alpha$ , que inclui a absorção de portadores livres dentro da região de inversão de popul<u>a</u> ção,  $\alpha_{fc}$ , e a absorção de luz nas regiões vizinhas à de inversão de popul<u>a</u> com a perda ótica total. Integrando a intensidade resultante, A, atr<u>a</u> vés de um caminho fechado de comprimento 2L dentro do dispositivo e co<u>n</u> siderando que g e  $\alpha$  são independentes da posição dentro da cavidade, o<u>b</u> tém-se:

$$A = A_{R_1} R_{R_2} \exp [2L(g-\alpha)]$$
 (2.11)

Da condição limiar de um laser: nenhuma atenuação em um caminho fech<u>a</u> do, ou seja,  $A = A_0$ , tem-se:

$$1 = (R_1 R_2)^{\frac{1}{2}} \exp[L(g-\alpha)] , \qquad (2.12)$$

mas tipicamente  $R_1R_2=R$ , logo:

$$1 = R \exp \left[ L(g-\alpha) \right] , \qquad (2.13)$$

e o ganho limiar é dado por:

$$g_{th} = \alpha + L^{-1} \ln R$$
 (2.14)

2.3 - LASER SEMICONDUTOR: DISPOSITIVOS

2.3.1 - TÉCNICAS DE EXCITAÇÃO

## 2.3.1.1 - EXCITAÇÃO POR FEIXE ELETRÔNICO

As três configurações básicas usadas em excitação por fei xe eletrônico são mostradas na Figura 2.3. Na Figura 2.3a, a cavidade de Fabry-Perot é perpendicular ao feixe eletrônico, enquanto na Figu ra 2.3b a cavidade é paralela ao feixe. A menor densidade de corrente limiar é obtida com a configuração de "reflexão interna total" mostr<u>a</u> da na Figura 2.3c.

# 2.3.1.2 - EXCITAÇÃO ÓTICA

Neste caso o material é geralmente excitado com uma fonte ótica que possui energia de fóton maior que a energia do "gap" do sem<u>i</u> condutor em estudo. Uma técnica comum consiste em usar lasers de GaAS,  $Ga(As_{1-x}P_x)$  ou (AlGa)As para excitar materiais com "gap" menores. A F<u>i</u> gura 2.4 mostra um esquema de uma excitação ótica em um cristal de InS.



# Fig. 2.3 - Configurações de excitação por feixe eletrônico. FONTE: Kressel (1972).

# 2.3.1.3 - IONIZAÇÃO POR IMPACTO

Campos elétricos altos  $(>10^5 V/cm)$  podem gerar portadores livres por um processo de ionização por impacto. Os portadores livres são acelerados por este campo elétrico e interagem com os elétrons de valência para gerar portadores adicionais, levando a um processo de ava lanche. Esta técnica não é muito utilizada devido a sua relativa baixa eficiência.





### 2.3.1.4 - LASER DE INJEÇÃO

Este processo consiste em polarizar uma junção p-n diret<u>a</u> mente passando uma corrente através desta junção e é o mais utilizado em lasers semicondutores. Neste trabalho será usado este tipo de exc<u>i</u> tação e portanto este ítem será discutido separadamente na próxima s<u>e</u> ção.

# 2.3.2 - LASER-DIODO E A DENSIDADE DE CORRENTE LIMIAR

Neste tipo de laser a excitação é feita através da inje ção de elétrons-buracos na junção p-n. A Figura 2.5 mostra o diagrama de uma junção p-n. Em equilíbrio, se os dois lados da junção forem su ficientemente dopados  $(10^{17} - 10^{19}/cm^3)$  para se tornarem degenerados, o nível de Fermi ficará na banda de valência no lado p e na banda de condução no lado n (Figura 2.5a). Caso se polarize a junção diretamente, existirã uma região próxima a junção, chamada região ativa, onde haverá uma inversão de população. Os elétrons poderão fluir através do topo da barreira do lado p e fazer transições para estados vazios na banda de valência emitindo fótons com energia aproximadamente igual à do "gap". Em adição buracos podem fluir par a o lado n, onde podem recombinar-se com elétrons e emitir luz. O processo dominante é determinado pelas den sidades relativas de impurezas, as mobilidades e os tempos de vida mé dio dos portadores. A cavidade de Fabry-Perot é feita perpendicularmen te à junção de forma que um guia de ondas seja formado na região de in versão de população, ou seja, na região ativa.



Fig. 2.5 - Diagrama de energia de um laser-diodo. FONTE: Sze (1969).

Em baixas correntes existe emissão espontânea em todas as direções, assim que a corrente aumenta o ganho cresce até chegar a condição de ganho limiar (Equação 2.14).

Esta característica do sistema é representada pela densi dade de corrente limiar, ou seja, a densidade de corrente na qual o ganho começa a sobrepor as perdas.

Experimentalmente a densidade de corrente limiar é obt<u>i</u> da pela curva que relaciona a intensidade de luz emitida pelo disposit<u>i</u> vo e a corrente que passa pelo diodo. Uma curva deste tipo é mostrada para uma homoestrutura p-PbTe/n-PbTe a 4,2 e 77K na Figura 2.6, onde estão representadas as respectivas densidade de corrente limiar.

Cálculos da densidade de corrente limiar para lasers de PbSnTe e a sua dependência com a temperatura foram feitos por diversos autores sendo específicos para cada tipo de estrutura.

Estes cálculos geralmente acompanham as seguintes etapas:

- a O ganho obtido por Lasher e Stern (1964), dado pela Equação
  2.10, é calculado en função da concentração de portadores minoritários inje
  tados: No caso de a camada ser do tipo p, o ganho g é dado por g(n).
- b A concentração de portadores minoritários injetados na condição limiar (n) é obtida igualando o ganho do item a ao ganho limiar determinado pelas perdas nos espelhos e dado pela Equação 2.14.
- c O tempo de vida de recombinação radiativa,  $\tau_r$ , pode ser cal culado dividindo a taxa de emissão espontânea total (Equação 2.8) pela concentração de portadores minoritários.
- d A densidade de corrente é determinada pela equação de continuidade:

$$J_{th} = q d n/\eta_i \tau_i$$
, (2.15)

onde d é a largura da região ativa, e n<sub>i</sub> é a eficiência quân tica interna.



Fig. 2.6 - Intensidade luminosa versus corrente para uma homoestrutura de PbTe. FONTE: Tomasetta (1974).

Tomasetta e Fonstad (1975) calcularam a densidade de corrente limiar para uma heteroestrutura dupla n-PbTe/p-PbSnTe/p-PbTe utilizando um modelo no qual se considerava a variação espacial do ga nho e um nível de injeção crítico, ou seja, uma concentração de porta dores minoritários mínima, que deve existir antes de se estabelecer al gum ganho real. Para temperaturas maiores que 40K este nível de inje ção crítico torna-se o fator dominante na densidade de corrente limiar, sendo responsável pelo seu rápido aumento com a temperatura. A Figura 2.7 mostra a comparação entre estes cálculos e os resultados experimentais, onde se pode ver uma discordância deste modelo para baixas temperaturas (menores que 40K).

Kasemset e Fonstad (1979), tentando melhorar o modelo an terior, fizeram novos cálculos do tempo de vida dos portadores minori tários introduzindo também cálculos de tempo de vida de processos não -radiativos (tipo recombinação Auger) e da velocidade de recombinação na interface das heteroestruturas. Eles conseguiram manter as caracte risticas do modelo anterior e obtiveram uma boa concordância para bai xas temperaturas, como mostra a Figura 2.8.



Fig. 2.7 - Variação de J<sub>th</sub> com a temperatura para uma heteroestrutura dupla.

- Uma comparação entre a teoria e as medidas experimentais é apresentada para a heteroestrutura PDTe/PD 0.82°0.18°Te/PDTe.

FONIE: Tomasetta and Fonstad (1975).

Como citado na introdução deste capítulo, Oron e Zus sman (1980) obtiveram densidades de corrente limiar em homoestruturas com concentração de portadores controlada, comparada à de heteroestrutu ras duplas. Um cálculo para este tipo de estrutura (Gron et alii, 1982) é apresentado levando em consideração, além da recombinação radiativa, a recombinação Auger e correntes de tunelamento. A Figura 2.9 mostra o resultado destes capítulos comparando com resultados experimentais.



Fig. 2.8 - J<sub>th</sub> versus temperatura. - A linha sólida representa os cálculos teóricos.

FONTE: Kasemset and Fonstad (1979).

Geralmente a Equação 2.15 para a densidade de corrente l<u>i</u> miar é escrita como:

$$J_{th} = (d/n_i \Gamma A) g_{th}$$
, (2.16)

onde A é uma constante obtida ao calcular o ganho em função da densid<u>a</u> de de portadores minoritários (Seções 2.2.1 e 2.2.2) e  $\Gamma$  é um fator que leva em consideração o confinamento ótico da região ativa ( $\Gamma$  = 1 para um confinamento ótico perfeito).

Um outro parâmetro que ainda é definido na operação de l<u>a</u> sers semicondutores é a eficiência quântica externa diferencial, defin<u>i</u> da como:

$$P_{ext} = P/[hf(I-I_{th})/e],$$
 (2.17)

onde P é a potência emitida em Watts, hf é a energia do fóton emitido (aproximadamente  $F_g$ ), I é a corrente que passa no diodo e  $I_{th}$  é a corrente limiar.





(-) cálculo devido à recombinação radiativa e Auger. (--) Cálculo corrigido para tunelamento.
 FONTE: Oron et alii (1982).

A eficiência quântica externa diferencial pode ser relaci<u>o</u> nada com os parâmetros básicos do laser através do raciocínio que se s<u>e</u> gue. O termo  $(g_{th} - \alpha)$  é a diferença entre o ganho por unidade de co<u>m</u> primento na condição limiar e acima desta e a taxa de absorção; porta<u>n</u> to a razão entre a eficiência quântica externa diferencial e a interna acima de condição limiar é dada por  $(g_{th} - \alpha)/g_{th}$ , e pela Equação 2.14, tem-se

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{i} \ln R^{-1} / (\alpha L + \ln R^{-1}) . \qquad (2.18)$$

# 2.3.3 - ESTRUTURA DE LASERS-DIODO

Em princípio um laser-diodo consiste simplesmente de uma junção p-n com a menor resistência série possível. Mas para obter uma alta eficiência requer-se a combinação de um baixo coeficiente de absor ção e um alto fator de ganho; portanto, várias estruturas foram desen volvidas e serão discutidas nesta seção.

A estrutura mais simples é o laser de homojunção (Figu ra 2.10a) na qual somente um tipo de semicondutor é utilizado na form<u>a</u> ção da junção p-n, sendo estas estruturas as que apresentam menor fator de ganho.

Para reduzir a densidade de corrente limiar são utilizadas heteroestruturas (Hayashi et alii, 1970) como mostrado na Figura 2.10b e c. Estas novas estruturas têm duas características básicas: (1) <u>po</u> dem confinar os portadores na região ativa pelas barreiras de potencial e (2) garantem um confinamento ótico dentro da região ativa devido à r<u>e</u> dução repentina do índice de refração fora desta região.

A Figura 2.10b mostra a heterojunção simples. A maior ino vação deste tipo de laser é a utilização de um material com energia de "gap" maior (por exemplo PbTe) na região 1 do que na região ativa 2 (por exemplo PbSnTe). Esta estrutura tem a vantagem de confinar melhor os portadores, diminuindo a largura da região ativa (menor d na Equa ção 2.16). Porém, ela não apresenta uma melhoria no confinamento ótico em relação à homoestrutura devido à sua assimetria provocada pela exis tência da descontinuidade do índice de refração em apenas uma interface (1-2). Esta assimetria pode até causar algum efeitos indesejáveis como: atrasos longos, "Q-Switching".



A heterojunção dupla (Figura 2.10c) utiliza um material de "gap" maior também na região 3, portanto consegue-se um melhor confina mento de portadores diminuindo ainda mais a largura da região ativa. Além disso, a descontinuidade no índice de refração nas interfaces 1-2 e 2-3, junto com a simetria da estrutura, leva a uma grande melhoria no confinamento ótico (maior I na Equação 2.16) em relação a outras estruturas.

Um fator que limita o crescimento epitaxial de heteroestr<u>u</u> turas é que a constante de rede dos materiais não deve variar em mais de 1%, pois isto afeta muito a qualidade da junção e das camadas cresc<u>i</u> das por LPE principalmente.

Recentemente diversas outras estruturas de lasers foram d<u>e</u> senvolvidas e algumas destas serão relatadas na próxima seção.

# 2.3.4 - FABRICAÇÃO DOS LASERS-DIODO

Para a fabricação das diversas estruturas apresentadas na seção anterior várias técnicas são utilizadas: difusão, epitaxia a par tir da fase líquida (LPE), epitaxia a partir da fase vapor (VPE) e epi taxia por feixe molecular (MBE). A técnica de difusão só é utilizada na frabricação de homojunções, e das três técnicas epitaxiais citadas a epitaxia a partir da fase líquida é a mais utilizada devido à obtenção de bons resultados combinado com um baixo custo. Neste trabalho utiliza -se a técnica LPE e ela serã discutida detalhadamente no Capítulo 4.

Os passos requeridos na fabricação do las<br/>er podem ser r<u>e</u> sumidos como segue:

 (1) O substrato é orientado na direção desejada e preparado para o crescimento epitaxial ou difusão.

(2) A estrutura desenada é feita utilizando uma das técnicas cita das acima.

(3) O substrato é polido até a espessura final (tipicamente 100-200 µm).

(4) Os contatos metálicos são feitos evaporando ou fazendo depos<u>i</u> ção eletrolítica dos metais escolhidos.

(5) Dois lados são clivados ou cortados e polidos perpendicularmen te ao plano da junção para a formação do comprimento L da cavidade de Fabry-Perot (L=300-500µm).

(6) Os outros dois lados são cortados (largura típica 300  $\mu$ m) com pletando a cavidade de Fabry-Perot.

Um esquema do dispositivo final é mostrado na Figura 2.11.





Para permitir a passagem de corrente em apenas uma região do laser e conseguir apenas um filamento de luz na cavidade utilizase o laser com contatos de faixa mostrado na Figura 2.12. Uma camada de SiO<sub>2</sub> cobre a superfício de dispositivo e através da técnica de fotolito grafia uma faixa estreita (5-50µm) do óxido é retirada e os contatos são feitos somente nesta faixa restringindo a região onde se passa a corrente.

Outras geometrias, além da de contatos de faixa descrita acima, são utilizadas para obter este melhor confinamento ótico lateral e são mostradas na Figura 2.13.

A Figura 2.13b mostra a geometria de faixa de junção p-n onde o isolante se localiza entre o substrato e a camada ativa, apresen tando esta geometria uma melhoria no confinamento em relação à de cont<u>a</u> to de faixa da Figura 2.13a. Um confinamento lateral ainda melhor é con seguido utilizando a estrutura de mesa com faixa mostrado na Figura 2.13c e na estrutura com "buried layer" mostrada na Figura 2.13d.

- 24 -



Fig. 2.12 - Dispositivo com geometria de faixa. FONTE: Sze (1969).



Fig. 2.13 - Outras geometrias utilizadas em lasers-diodo. FONTE: Preier (1979).
Em certas aplicações, às vezes é necessário luz com uma pureza espectral, tornando-se essencial o controle sobre os modos axiais de oscilação do laser. Uma estrutura utilizada para obter este objetivo é o laser com realimentação distribuída mostrado na Figura 2.13e.

Depois de pronto, o dispositivo é montado em um trocador de calor (geralmente cobre metalizado com ouro) com um sistema que pe<u>r</u> mita fazer os contatos elétricos. A montagem dos lasers é muito crítica devido ao resfriamento às vezes necessário para o seu funcionamento. A degradação dos lasers devido aos ciclos térmicos pode ser evitada sel<u>e</u> cionando os materiais próprios para a montagem e para o trocador de c<u>a</u> lor. Três tipos de montagem são mostrados na Figura 2.14, enquanto são utilizados contatos de pressão nos casos a e c; no caso b utilizamse contatos soldados que oferecem melhor estabilidade mecânica e térm<u>i</u> ca durante os ciclos térmicos.



Fig. 2.14 - Tipos de montagem. FONTE: Preier (1979).

## 2.4 - PROPAGAÇÃO DE ONDAS EM LASERS SEMICONDUTORES

Um guia de ondas é essencial para a operação de um laser diodo sendo que ele determina a eficiência, a densidade de corrente limiar e os padrões de "Far Field". Nesta seção serão revistos alguns aspectos da propagação de ondas em diodos.

Os modos na cavidade de um laser de injeção são separados em três conjuntos independentes: (1) modos longitudinais que estão r<u>e</u> lacionados ao comprimento L da cavidade, (2) modos transversais "d" que dependem das variações dielétricas perpendiculares ao plano da junção.

### 2.4.1 - VARIAÇÕES DIELÉTRICAS PERPENDICULARES À JUNÇÃO

Vários fatores contribuem para um maior índice de refração na região ativa dos lasers do que nas regiões vizinhas, propiciando as sim um confinamento ótico na direção perpendicular à junção: (1) uma menor concentração de portadores na região de recombinação acarretando um pequeno aumento no índice de refração; (2) a parte imaginária da constante dielétrica muda com o ganho da região ativa: desde que a parte real e a imaginária estão relacionadas, a parte real da constan te dielétrica também mudará; (3) o coeficiente de absorção de um semi condutor varia com o nível de dopagem deste, existintdo portanto uma va riação no índice de refração com a dopagem para uma mesma energia de "gap" e (4) variações da energia de "gap" podem introduzir relativa mente diferenças no índice de refração. Estas variações e o confinamen to que elas podem produzir foram discutidas na Seção 2.3.2, sendo elas responsáveis pelo alto fator de ganho obtido pelos lasers de hetero junção dupla.

#### 2.4.2 - MODOS LONGITUDINAIS DA CAVIDADE

Os modos longitudinais permitidos são facilmente determin<u>a</u> dos a partir de considerações elementares. Exigindo que somente um num<u>e</u> ro inteiro "q" de meios comprimentos de onda se ajustem dentro do co<u>m</u> primento L da cavidade ressonante tem-se:

$$q(\lambda/2n) = L, \qquad (2.19)$$

onde  $\overline{n}$  é o índice de refração correspondente ao comprimento de onda no meio e L é o comprimento da cavidade.

A separação,  $\Delta\lambda$ , entre estes modos longitudinais é a diferença entre os comprimentos de onda correspondentes a q e q+1. Diferenciando a Equação 2.19 com respeito a  $\lambda$ , obtém-se para a q grande:

$$(\Delta\lambda)q \sim \lambda^2/2L(n-\lambda dn/d\lambda), \Delta q=1;$$
 (2.20)

o termo em parênteses na Equação 2.20 aparece devido ao fato de o meio ser dispersivo. A Figura 2.15 mostra a emissão de um laser de PbSnSe em três temperaturas distintas e perto da condição limiar.

### 2.4.3 - PROPAGAÇÃO EM UM GUIA DE ONDAS

vários modelos foram propostos para tratar o problema de propagação de ondas em lasers diodo nas três dimensões. Um modelo de propagação de ondas em três camadas nas quais o índice de refração é constante em cada uma delas foi considerado para os lasers de heterojun ção (Kressel et alii, 1970). Soluções das equações de Maxwell onde o ín dice de refração varia continuamente nas direções perpendiculares ao plano da junção foram propostas por Zachos e Ripper (1968) e serão con sideradas aqui.

A Figura 2.16 apresenta um sistema de coordenadas x, y, z relativo ao laser. Os planos z=0 e z=-L coincidem com dois planos dos espelhos do laser e as coordenados transversais x e y coincidem com as direções perpendiculares e paralela ao plano da junção respectivamente. O perfil da constante dielétrica  $\varepsilon(x, y)$  é suposto ter um valor máximo ao longo do eixo z decrescendo deste valor assim que |x| e |y|aumentam. A constante dielétrica  $\varepsilon(x, y)$  será representado por uma expansão em série de potências sobre o eixo z e devido à simetria ela será uma fun ção par de x e y. Deixando os termos até a 2<sup>a</sup> ordem, o índice de refra ção

$$\overline{n}(x,y) = (\varepsilon(x,y)/\varepsilon_0)^{1/2}$$
(2.21)

toma a forma:

$$\overline{n}(x,y) = \overline{n}_0 \left[ 1 - (x/x_0)^2 - (y/y_0) \right]^{1/2}, \qquad (2.22)$$

onde  $\overline{n}_{o}$  é o valor máximo de  $\overline{n}(x,y)$  e  $x_{o}$  e  $y_{o}$  são constantes. Esta aproximação é justificada pelo fato que para modos transversais de baixa or dem as ondas são confinadas na vizinhança do eixo z de forma que

$$(x/x_0)^2$$
,  $(y/y_0)^2 < 1$ .



Fig. 2.15 - Emissão de um laser de Pb<sub>0.353</sub> Sn<sub>0.047</sub> Se. FONTE: Linden et alii (1977).

As equações de Maxwell para um meio caracterizado por uma permissividade  $\varepsilon_0 \overline{n}^2$  e uma permeabilidade  $\mu_0$  podem ser escritos como:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{n}^2 \vec{E}$$
, (2.23a)

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$$
, (2.23b)  
 $\Delta \times \vec{H} = -iw\epsilon_0 \vec{n}^2 \vec{E}$ , (2.23c)

$$\Delta \mathbf{x} \mathbf{\vec{E}} = \mathbf{i} \mathbf{w} \mu_0 \mathbf{\vec{H}} , \qquad (2.23d)$$

onde a dependência temporal é suposta ser da forma exp (-iwt).



Fig. 2.16 - Sistema de coordenadas cartesiano relativo ao laser diodo.

- Os planos z=0 e z=-L coincidem com os dois es pelhos da cavidade ressonante.

FONTE: Sze (1969).

Para o índice de refração da Equação 2.22 as soluções das equações de Maxwell são modos hibridos caracterizados por inteiros m, n e q. Os inteiros m e n indicam que a intensidade dos campos trans versais passa por m zeros na direção x e n zeros na direção y, e o in teiro q foi definido na seção anterior. Supondo que

 $m\lambda/IIx_{o}$  ,  $n\lambda/IIy_{o} << 1$  ,

obtém-se a equação de onda simplificada da equação 2.23:

$$[\Delta^{2} + (\vec{n}K)^{2}\vec{B} = 0, \qquad (2.24)$$

onde K=2  $\Pi/\lambda$  é o número de onda no vácuo.

Com n dado pela Equação 2.22 e sujeito às condições que o campo elétrico se anule quando x e y  $\rightarrow \infty$ , as soluções obtidas por se paração de variáveis da Equação 2.24 são dadas por:

$$\mathbf{E}_{m,n,q}^{\pm}(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z}) = \mathbb{A}_{m,n,q} X_{m}(\mathbf{x}) Y_{n}(\mathbf{y}) \operatorname{Exp}(\pm iK \gamma_{m,n,q} \mathbf{Z}) , \qquad (2.25)$$

onde A e uma constante e:

$$X_{m}(x) = H_{m}[(2\Pi n_{o}/\lambda x_{o})^{\frac{1}{2}} x] \exp[-x^{2}/(\lambda x_{o}/\Pi n_{o})]$$
, (2.26)

$$Y_{n}(y) = H_{n} \left[ (2 \Pi_{0} / \lambda y_{0})^{\frac{1}{2}} y \right] \exp \left[ -y^{2} / (\lambda y_{0} / \Pi_{0}) \right] ,$$
 (2.27)

$$\gamma_{m,n,q} = \bar{n}_{0} \left[ 1 - (2m+1)/\bar{n}_{0} x_{0} K - (2n+1)/\bar{n}_{0} y_{0} K \right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.28)

As funções  $H_m(\xi)$  são polinômios de Hermite de ordem m e ambos  $X_m(x)$  e  $Y_n(y)$  são funções de Hermite-Gauss. Os sinais +- são ass<u>o</u> ciados com os dois sentidos de propagação.

. Considerando uma das ondas,  $E^+$ , a definição de um modo reque:

$$E_{m,n,q}^{+}(x,y,o) = \pm E_{m,n,q}^{+}(x,y,-L) . \qquad (2.29)$$

Pela Equação (2.25), a condição acima é satisfeita quando:

$$Y_{m,n,q} = q_{II}/KL = q_{\lambda}/2L , \qquad (2.30)$$

onde q é um inteiro.

Substituindo a Equação 2.30 na 2.28 obtêm-se as freqüên cias de ressonância da cavidade:

$$f_{m,n,q} = c(4\Pi_0)^{-1} [((2m+1)/x_0) + (2n+1)/y_0] +$$

+ 
$$cq(2Ln_0)^{-1} \{1 + [(1/2 q)((2m+1)/x_0 + (2n+1)/y_0)]^2\}^{\frac{1}{2}}$$
.(2.31)

A superposição de ondas que viajam na direção z positiva e negativa dá o padrão de onda estacionária na cavidade que é dado por:

$$E_{m,n,q}(x,y,z,t) = 2 A_{m,n,q} X_{m}(x) Y_{n}(y) \cos(q\Pi z/L) \cos(2\Pi_{m,n,q}t);$$
(2.32)

cada nodo ressonante é caracterizado pelo campo  $E_{mnq}$  dado pela Equação 2.32 e por uma freqüência correspondente  $f_{mnq}$  dada por 2.31. Estas equações expressam o campo e a frequência em termos do modo (m,n,q), o comprimento da cavidade L e as propriedades do meio x e y.

A separação  $\Delta\lambda$  entre os modos ressonantes pode ser obtido diferenciando a Equação 2.31. Para o caso de modos transversais de ba<u>i</u> xa ordem, de forma que

$$(L/2Iq)[(2m+1)/x_{0} + (2n+1)/y_{0}] <<1$$
 (2.33)

obtém-se:

$$L\Delta\lambda/\lambda^{2} = -(1/2n_{e}) \left[L\Delta m/\Pi x_{o} + L\Delta n/\Pi y_{o} + \Delta q\right], \qquad (2.34)$$

onde  $L(\Delta\lambda/\lambda^2)$  pode ser considerada a largura de banda normalizada e

$$\overline{n}_{e} = \overline{n}_{o} \left[ 1 - \left( \left( \lambda / \overline{n}_{o} \right) d\overline{n}_{o} / d\lambda \right) \right]$$
(2.35)

é um índice de refração equivalente que leva em consideração o fato de o meio ser dispersivo. Quando  $\Delta m=\Delta n=0$  a Equação 2.34 dá a separação dos modos longitudinais dado pela Equação 2.20 com  $\Delta q=-1$ .

A separação  $\Delta\lambda$  entre os modos ressonantes cujos números di ferem na direção x, perpendicular ao plano da junção, é obtida fazendo  $\Delta n=\Delta q=0$  na Equação 2.34 e analogamente com respeito à direção y basta fazer  $\Delta m=\Delta q=0$  na Equação 2.34; portanto para os dois modos ressonantes caracterizados pelos números (m,n,q) e (m,n,q+1), a separação ( $\Delta\lambda$ )q d<u>e</u> pende de L. Para modos (m,n,q) e (m,n+1,q), ( $\Delta\lambda$ )n depende de y<sub>0</sub>, e para os modos (m,n,q) e (m+1,n,q), ( $\Delta\lambda$ )m depende de x<sub>0</sub>.



### CAPÍTULO 3

#### PROPRIEDADES DO SITEMA Pb-Sn-Te

#### 3.1 - ESTRUTURAS DE BANDAS E PROPRIEDADES CRISTALINAS

O  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  é um semicondutor de "gap" direto e estas l<u>i</u> gas apresentam a estrutura cúbica do NaCl de modo que as zonas de Bri<u>l</u> louin correspondem à rede cúbica de face centrada. A Figura 3.1 mostra a primeira zona de Brillouin do PbTe onde são apresentados os pontos de simetria  $\Gamma$ ,L,X e dois elipsóides de energia constante.

A Figura 3.2 mostra a estrutura de bandas do PbTe onde se pode notar que os extremos das bandas de valência e condução se situam no ponto L da zona de Brillouin nos estados  $L_6^+$  e  $L_6^-$ , respectivamente.

A Figura 3.3 mostra a variação da energia do "gap" com a concentração x de estanho, a 12 e 77K. De acordo com o modelo de inve<u>r</u>são de bandas propostos por Dimmock et alii (1966), a energia do "gap" decresce inicialmente com o aumento de SnTe na liga, ocorrendo a apr<u>o</u>ximação dos estados  $L_6^+$  (máximo da banda de valência) e  $L_6^-$  (mínimo da banda de condução). A uma composição x=0,35 (T=12K) a energia de "gap" torna-se nula, e o posterior acréscimo de Sn produz uma inversão de bandas, com os estados  $L_6^+$  e  $L_6^-$  correspondendo agora aos extremos da banda da de condução e de valência, respectivamente (Figura 3.4).

Esta possibilidade de controle da energia do "gap" com a variação da composição da liga é que torna o  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  um dos melh<u>o</u> res materiais para a fabricação de lasers e detetores para o infraverm<u>e</u> lho termal.

O PbTe é um semicondutor polar no qual a energia de liga ção é devida a forças eletrostáticas entre os ións que formam c cristal. A Figura 3.5 mostra a variação da constante de rede com a composição x. As diferenças na constante de rede são muito importantes quando for co<u>n</u> siderado o crescimento epitaxial de heteroestruturas.



Fig. 3.1 - Primeira zona de Brillouin do PbTe.

- São mostrados os pontos [,L,X, bem como dois elipsóides de energia constante.

FONTE: Dalven (1969).





- A largura de banda mínima é de transição direta no ponto  $L(L_6^+ a L_6^-)$ .

FONTE: Dalven (1969).

- 37 -



Fig. 3.3 - Variação da energia do "gap" do  $Pb_{1-x}$  Sn Te em função composição.

đa







FONTE: Dimmock et alii (1966).

- 38 -



Fig. 3.5 - Constante de rede da liga  $Pb_{1-x}$  Sn Te versus concentração de Sn na liga. FONTE: Bandeira (1985).

### 3.2 - DIAGRAMAS DE FASE

O que determina o caráter n ou p do semicondutor  $Pb_{1-x} Sn_x$ Te são os desvios da estequiometria, excesso de metal que caracteriza o semicondutor do tipo n e excesso de telúrio, do tipo p. Normalmente ut<u>i</u> liza-se o controle sobre este excesso, em vez de dopantes, para a form<u>a</u> ção de junções p-n.

O composto binário PbTe possui fase sólida somente nas vizinhanças da composição estequiométrica, representada pela linha vertical na Figura 3.6. Uma ampliação desta linha nas vizinahnças da composição estequiométrica pode ser vita na Figura 3.7, onde se verif<u>i</u> ca que o ponto de fusão está no lado rico em Te e este fato se ace<u>n</u> tua quando os átomos de chumbo são substituídos pelos de estanho. Vêse ainda que a liga PbTe apresenta completa solubilidade para compos<u>i</u> ções até 85% de telúrio, ou seja, na região em que o líquido está em equilíbrio com o sólido (L+S) para qualquer y do composto  $Pb_{1-y}Te_{y}$  na fase líquida obtém-se um sólido  $Pb_{0.5}Te_{0.5\pm\delta}$ , onde  $\delta$  representa um <u>pe</u> queno desvio da estequiometria e é função da temperatura e da pressão de vapor dos constituintes.



Fig. 3.6 - Diagrama de fase do PbTe. FONTE: Melngailis and Harman (1970).

O diagrama de fase da liga pseudobinária  $Pb_{1-x} Sn_x$  Te pode ser visto na Figura 3.8. Os pontos de fusão dados pela linha de líquido decrescem com o aumento da composição x, sendo 924°C para o PbTe e de 805°C para o SnTe. Este diagrama de fase é de extrema importância no crescimento de monocristais como será visto na Seção referente a cre<u>s</u> cimento de cristais.



Fig. 3.7 - Ampliação do diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da com posição estequiométrica.

FONTE: Melngailis and Harman (1980).



FONTE: Melngailis and Harman (1970).

O diagrama de fase temperatura-composição para a liga  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ , onde x é a porcentagem atômica de Sn e y a solubilida de de telúrio, é mostrado na Figura 3.9. A temperatura está representa da no eixo vertical e o diagrama do PbTe da Figura 3.6 está representa do no plano que compreende a reta que liga Pb e Te e o eixo das tempera turas. A região de existência do sólido é representada pelo "plano sóli do" hachurada que está localizado entre as duas retas verticais nas com posições estequiométricas de PbTe e SnTe. Os desvios da estequiometria são aqui negligenciados, possuindo este plano na realidade uma espessu ra. Ele possui espessura zero somente na temperatura mais alta diminuin do a temperatura sua espessura aumenta para depois diminuir novamente. Expansões em torno da estequiometria podem ser vistas para alguns valo res de x na Figura 3.10. Nesta figura pode-se ainda obter a concentra ção de portadores para alguns valores de x em função da temperatura.

Pode-se ver pelo diagrama da Figura 3.9 que a uma certa temperatura uma solução líquida de composição  $x_L$  e solubilidade y está conectada a um sólido de composição x e estequiométrico  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{0,5}$ Te<sub>0.5+6</sub>, onde 6 é o desvio da estequiometria já mencionado.

A técnica de crescimento LPE consiste em colocar uma solu ção fundida sobre um substrato, aplicar uma taxa de resfriamento e retirar a solução depois de um certo tempo, do substrato. Como o substrato utilizado em LPE é do mesmo material da solução que irá sol<u>i</u> dificar sobre ele, as temperaturas de crescimento devem obviamente ser mais baixas que as de funsão. Portanto, pelo diagrama da Figura 3.9 deve-se trabalhar em regiões de temperatura baixas (em torno dos 600°C), correspondendo a y=0,05, não se trabalhando no entanto com y=0,5 que corresponde a temperaturas próximas às de fusão.



Fig. 3.9 - Diagrama de fase do sistema ternário Pb-Sn-Te.

FONTE: Harman (1973).



Fig. 3.10 - Concentração de portadores em função da temperatura para vá rias composições da liga  $Pb_{1-x}$  Sn Te. FONTE: Harman (1973).

Para se tornar mais fácil a visualização deste diagrama de fase são feitas projeções sobre a base triangular de vértices Pb, Sn e Te. Na Figura 3.11 estão representadas estas projeções com algumas isotermas e isoconcentrações do diagrama de fase ternário. Pode-se ver por exemplo que para uma temperatura de 600°C, que corresponde a y=0,04, para obter um x=0,16 deve-se usar um x=0,30.

Uma maneira mais simples de apresentar estas projeções é mostrada na Figura 3.12 para temperaturas entre 450 e 700°C e x entre 0,05 e 0,30. Nesta figura também é mostrada a linha que divide regiões cujos crescimentos dão portadores do tipo n ou do tipo p (ver Figura 3.10).



Fig. 3.11 - Projeções do diagrama de fase do sistema ternário Pb-Sn-Te sobre as coordenadas triangulares. FONTE: Stafeev et alii (1978).



Fig. 3.12 - Diagrama de fase da liga Pb-Sn-Te. FONTE: Stafeev et alii (1978).

Estes resultados sobre o diagrama de fase podem ser ob tidos através de cálculos teóricos (Lauvier et alii, 1974; Stafeev, 1978) ou através de métodos experimentais como difração de raio-x de cristalitos formados nas superfícies da solução, os quais fornecem os parâmetros de rede e, portanto, as composições (Hatto and Crocker, 1982). Existe uma certa variação nos resultados obtidos por pesquisado res distintos e a Figura 3.13 mostra esta diferença para T=600<sup>O</sup>C.



Fig. 3.13 - Composição líquida versus composição sólida com base em di versos autores.

- 1) Lauvier et alii (1974); 2) Longo (1973) segundo Toma setta (1974); 3) Tomasetta (1974); 4) Stafeev et alii (1978); 5) Tamari and Shtrikman (1978); 6) Hatto e Cro cker (1982).

FONTE: Bandeira (1985).

#### 3.3 - CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

Os monocristais de PbSnTe que serão utilizados como subs trato podem ser crescidos por diversos processos; tais como Czochrals ki, Bridgman e o crescimento por transporte de fase vapor com a forma ção de uma interface líquido-sólida denominado VIS. Neste trabalho os cristais utilizados foram crescidos pelos dois últimos métodos.

A carga para crescimento é preparada a partir dos elemen tos Pb,Sn e Te (Cominco American) com pureza nominal de 99,9999%. An tes de serem colocados na ampola de crescimento os elementos Pb e Sn so frem um ataque químico para retirar os óxidos de suas superfícies.

O ataque químico do Pb consiste na imersão deste elemento em uma solução (1:1:1) de ácido acético glacial, peróxido de hidrogê nio (30%) e água DI, enxaguando depois com água DI e secando com nitro gênio super-seco. O ataque químico do Sn consiste em uma solução (1:1) de HF/HNO2, sendo exaguado com água DI e seco com nitrogênio super seco.

Depois de feito o ataque, os elementos são pesados de acordo com a composição desejada e colocados no tubo interno da ampola da Figura 3.14 que é evacuada a 10<sup>-6</sup> Torr e selada. A ampola é então in troduzida em um forno com um perfil de temperatura que permita a desti lação da carga, isto é, o material é evaporado e condensado na parte in ferior da ampola. Esta destilação tem o objetivo de propiciar uma lim peza na carga. Após a destilação a carga é homogeneizada (T=950<sup>O</sup>C) e resfriada bruscamente na água para manter a homogeneidade obtida na fa se líquida.

A carga destilada é quebrada em pedaços e colocada em ou tra ampola para crescimento. O lado direito da Figura 3.15 mostra as am polas para crescimento pelo método Bridgman e VLS, tendo estas um forma to pontiagudo com o objetivo de favorecer a nucleação unidirecional pa ra obtenção do monocristal. As ampolas são também evacuadas a  $10^{-6}$  Torr e seladas.



2

FORNO DE 3 ZONAS Fig. 3.14 - Ampola de quartzo para destilação. FONTE: An (1984).



Fig. 3.15 - Crescimento Bridgman e VLS. FONTE: Bandeira (1985).

O método Bridgman consiste em abaixar a ampola lentamen te através de um gradiente de temperatura bem definido, mostrado na Fi gura 3.15 ao lado do diagrama de fase da Figura 3.8. Assim que a ponta da ampola atinge a temperatura de solidificação (linha de líquido), a solução de composição  $x_L$  vai-se nucleando e formando o cristal de compo sição x, correspondente âquela temperatura dada pela linha de sólidos.

Existe uma certa quantidade de Sn que é rejeitada do so lido para o líquido na interface solido-líquido, fazendo com que o lí quido logo acima da interface fique com excesso de Sn, mudando sua com posição para  $x'_L$ . Este novo líquido ao solidificar-se, agora à tempera tura mais baixa, irá formar um solido mais rico em Sn com composição  $x'_S$ . Este processo continua até que se estabeleça um estado estacionário no qual.a taxa de rejeição de Sn pela fase sólida, devido à segregação, for igual à taxa de difusão do Sn para o sólido na interface ( $x_{s}^{"} = x_{L}^{"} = x_{L}$ , onde  $x_{L}$  é o x líquido inicial). Este estado estacionário é difícil de ser obtido devido à existência de correntes convectivas que transportam Sn para as camadas superiores da coluna líquida. No método Bridgman, como a coluna líquida é muito grande, o estado estacionário só se estabelece depois que uma considerável fração do material já se solidificou.

A técnica de crescimento VIS reduz sensivelmente o tama nho da coluna líquida, pois o material fica dentro de um tubo suspenso (Figura 3.15) e o transporte do material se faz através da fase vapor. Esta redução da coluna líquida permite a obtenção do estado estacioná rio com maior rapidez.

A Figura 3.16 mostra uma comparação entre os dois méto dos deixando evidente a maior homogeneidade axial obtida pelo método VLS. O metodo VLS ainda apresenta a vantagem de proporcionar uma nova destilação da carga.

Neste trabalho os cristais de PbTe utilizados foram crescidos pelo método Bridgman, onde obviamente não há preocupação com a rejeição do Sn, e os de Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te pelo método VLS.



Fig. 3.16 Forcentagem de On no monocristal sólido versus fração soli dificada. FONTE: An e Bandeira (1985).

### 3.4 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO E COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

Entre os principais parâmetros necessários para cálculos de campos óticos em lasers semicondutores estão o coeficiente de absor ção e o índice de refração. Como foi dito no Capítulo 1 estes dois par<u>â</u> metros estão relacionados pelas relações de Kramers-Kronig.

A Figura 3.17 mostra o coeficiente de absorção do PbTe versus comprimento de onda, onde se pode ver que este coeficiente é  $m\underline{i}$  nimo próximo da energia do "gap".

A Figura 3.18 mostra a variação do Índice de refração do PbTe versus o comprimento de onda.



Fig. 3.17 - Coeficiente de absorção versus comprimento de onda para o PbTe.

FONTE: Tomasetta (1974).

O comportamento do Índice de refração do  $Pb_{1-x}Sn_x$ Te é semelhante ao do PbTe.

A Figura 3.19 mostra a variação do pico do índice de refração com a composição x para diversas temperaturas, onde se observa um aumento no índice de refração com um aumento de x, e este fato, como foi visto no Capítulo 2, é muito importante no confinamento ótico de he teroestruturas.

- 54 -



Fig. 3.18 - Índice de refração versus comprimento de onda para o PbTe. FONTE: Tomasetta (1974).



Fig. 3.19 - Pico do índice de refração versus composição para diversas temperaturas. FONTE: Tomasetta (1974).

.'.

### CAPÍTULO 4

#### LPE APLICADO AO SISTEMA POSNTe

### 4.1 - INTRODUÇÃO

A técnica LPE consiste no crescimento de uma camada epi taxial colocando uma solução saturada de composição predeterminada s<u>o</u> bre um substrato monocristalino orientado.

Em materiais onde a técnica pode ser utilizada ela tem a vantagem de fornecer camadas de composição e espessura controladas, pois os únicos parâmetros a variar são orientação do substrato, composição da solução, taxa de resfriamento e tempo de crescimento. Além de produzir camadas com menor densidade de deslocação que o subtrato, elas podem ser reproduzidas facilmente. Uma grande limitação da técnica LPE é a dificuldade em crescer camadas nas quais a constante de rede varie em mais de 1% que o substrato.

Em LPE, após o contato da solução com o substrato, é aplicada uma taxa de resfriamento ao sistema. Pode-se resfriar o sist<u>e</u> ma a partir de três tipos de soluções: supersaturada, subsaturada e em equilíbrio. A temperatura no momento do contato é que determina o est<u>a</u> do da solução tendo este extrema influência na morfologia das camadas crescidas.

# 4.2 - O SISTEMA PARA A TÉCNICA LPE

O crescimento de camadas de espessura é composição con troladas requer um aparato experimental no qual a solução líquida de composição desejada entre em contato com o substrato por um determin<u>a</u> do intervalo de tempo e em definidas condições de temperatura.

A primeira técnica desenvolvida consiste em um bote no qual é colocado em uma extremidade o substrato e em outra a solução. O bote é colocado em um tubo com atmosfera inerte, e para colocar a solução em contato com o substrato inclina-se o tubo de forma que a so lução escorra para o substrato, retornando o tubo à posição inicial a solução é retirada.

A segunda técnica utiliza um forno vertical e um tubo de crescimento com um reservatório que contém a solução na parte inf<u>e</u> rior e o substrato preso a um suporte móvel de forma a permitir o cont<u>a</u> to substrato-solução.

A terceira e principal técnica, que é a utilizada neste trabalho, permite o crescimento de mais de uma camada e é o método usado universalmente em LPE. O aparato aqui utilizado será descrito em detalhe.

Os principais componentes são: um bote de grafite alt<u>a</u> mente purificado para colocar o substrato e a solução, um tubo de quar<u>t</u> zo para provir uma atmosfera não-corrosiva e um forno de resistência horizontal com controlador e programador de temperatura.

O bote utilizado pode ser visto em detalhe na Figura 4.1. O substrato é colocado no poço da parte inferior e' as soluções são colocadas em reservatórios que se localizam na régua da parte sup<u>e</u> rior que pode ser movida através de uma vareta de quartzo. Este bote permite crescer até duas camadas, botes com mais poços e reservatórios são utilizados quando se deseja crescer várias camadas.

Um diagrama esquemático do sistema de LPE utilizado é mostrado na Figura 4.2. O tubo de quartzo fechado nas extremidades tem entradas para hidrogênio e nitrogênio, e vácuo. Depois que o bote é carregado com o substrato e as soluções, ele é colocado dentro do tubo com um fluxo de nitrogênio SS. Evacua-se o tubo e logo após admite-se um fluxo controlado de hidrogênio purificado para o crescimento. O h<u>i</u> drogênio antes de ser admitido passa por um purificador de H<sub>2</sub> (Matheson 8372), removedores de O<sub>2</sub>, removedores de partículas e óleo, e medid<u>o</u> res de pressão. Um diagrama do circuito dos gases e mostrado na Fig<u>u</u> ra 4.3. Um fluxo de nitrogênio sempre é estabelecido quando se deseja abrir o tubo para colocar ou retirar o bote.





Fig. 4.1 - Bote de grafite para crescimento LPE.

- 1) parte fixa do bote; 2) poço para o substrato;
3) orifício para o termopar; 4) parte móvel do bote; 5) reservatório para as soluções; 6) apoio para vareta de quartzo.

O forno semitransparente, de forma a propiciar uma vi são da solução no bote, pode-se mover ao longo do tubo de quartzo e é constituído com um controlador central e dois escravos (Eurotherm) que proporcionam um perfil de temperatura uniforme ao longo de todo o bote  $(\pm 0,2^{\circ}C)$ , com uma estabilidade de  $(\pm 0,1^{\circ}C)$ . Existe ainda acoplado ao forno um programador de temperatura (Eurotherm) que permite determinar taxas de resfriamento e aquecimento que variam de  $0,1^{\circ}C/h$  a  $990^{\circ}C/h$ , porém as taxas utilizadas em LPE neste trabalho variam de  $0,1^{\circ}C/min$  a  $1^{\circ}C/min$ .

O termopar de medida é introduzido dentro do bote de grafite protegido por um tubo de quartzo que é conectado com o ext<u>e</u> rior, e os termopares de controle se localizam entre o forno e o tubo de quartzo.



Fig. 4.2 - O sistema para LPE.





- 1) fonte de  $H_2UP$ ; 2) filtro; 3) removedor de  $O_2$ ; 3) purificador; 5) medidor de fluxo; 6) forno de crescimento; 7) medidor de fluxo; 8) fonte de  $N_2$  SS; 9) bomba de vácuo; 10) medidor de pressão; 11) medidor de vácuo.

### 4.3 - PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Os substratos são preparados a partir de monocristais crescidos pelos métodos descritos na Seção 3.3 e orientados na direção (100) pelo método Laue.

O cristal é cortado em uma serra de fio em fatias de 1 mm de espessura perpendicular à direção (100), e estas fatias são co<u>r</u> tadas em retângulos de 5 x 6 mm<sup>2</sup> com o objetivo de serem ajustados no poço do bote de grafite. Os cristais retangulares são presos com cera em um cilindro de aço para desbaste. Desbasta-se uma face com abrasivo 9T no vidro até uma espessura de 800 µm e depois, virando o cristal, a outra face é desbastada até 550 µm. Esta face é polida com abrasivo 5T no prato de piche, 2T no pano e 2T no veludo. Depois deste polime<u>n</u> to mecânico é feito um polimento mecânico-químico com uma solução de iodo-metanol (1g de iodo para 100 ml de metanol) sobre um pano. O polimento com iodo-metanol é feito até que as marcas do polimento m<u>e</u> cânico tenham desaparecido.

A espessura final do cristal é em torno de 420  $\mu$ m. G<u>e</u> ralmente utiliza-se tricloro etileno ou tetracloreto de carbono para remover a cera do cristal.

Antes de ser colocado no bote para o crescimento LPE é feito um polimento eletroquímico, "Norr etch" (Norr, 1962), onde o substrato é emergido em uma solução de 20g de KOH dissolvida em 45 ml de água DI, 30 ml deglicerina e 20 ml de etanol e então aplica-se uma tensão de 10V entre o cristal e uma rede de platina com uma densidade de corrente da ordem de 0,5 A/cm<sup>2</sup> durante 15-20 seg. Depois o substr<u>a</u> to é deixado em água DI corrente durante 30 min, seco com nitrogênio SS e colcoado no bote para o crescimento.

### 4.4 - PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO

Existem três características da camada a ser crescida por LPE que devem ser predeterminadas antes do crescimento: a compos<u>i</u> ção x, a concentração e o tipo de portadores que se deseja.
Escolhendo qual a concentração desejada e a composição x da camada, determina-se qual a temperatura de crescimento através do gráfico da Figura 3.10. Escolhida a temperatua de crescimento, através das projeções do diagrama de fase ternário (Figura 3.12) seguindo a linha de isocomposição para o x determinado, determina-se a solubil<u>i</u> dade y de Te e a composição da solução  $x_r$ .

Pode-se notar através da Figura 3.10 que para o cresci mento de camadas epitaxiais de Pb, Sn Te sem dopantes existem certas restrições: para uma solução rica em metal (y<0,5) somente camadas de PbTe do tipo n podem ser crescidas e ainda, para temperaturas de cres cimento abaixo de 600°C, só é possível obter camadas tipo n para x<0,13 e do tipo p para x>0,17. Estas restrições limitam as possibilidades de fabricação de dispositivos com estruturas mais complexas sendo as vezes necessária a utilização de dopantes (Cd e In para camadas do ti po n e Tl para camadas do tipo p). A preparação da solução (Po Sn ) Te  $l = x_L x_L y y$ que resultará em uma camada epitaxial de composição (Pb $_{i-x}$ Sn $_{v,5}$ ). Te é ieita a partir dos elementos Pb e Sn com pureza nominal 6/9 e da li ga PbTe policristalina. O PbTe utilizado nesta preparação geralmente é destilado pelo método descrito na Seção 3.3. Antes de serem pesados é feito um ataque químico nos elementos Pb e Sn, como também foi des crito na Seção 3.3.

As equações que determinam as massas a partir de uma massa inicial de chumbo são:

$$\begin{split} m_{\rm PbTe} &= \left[ (N_{\rm Pb} + N_{\rm PbTe}) / N_{\rm Pb} \right] \left[ y / (1 - 2y + xy - x) \right] m_{\rm Pb} = \\ &= 1.616 \left[ y / (1 - 2y - x + xy) \right] m_{\rm Pb} , \\ m_{\rm Sn} &= \left[ x / (1 - x) \right] (N_{\rm Sn} / N_{\rm Pb}) \left[ r_{\rm Pb} + (N_{\rm Pb} / (N_{\rm Pb} + N_{\rm Sn})) m_{\rm PbTe} \right] \\ &= \left[ x / (1 - x) \right] (0.573 m_{\rm pb} + 0.355 m_{\rm pbTe} ) , \end{split}$$

onde N é peso atômico dos materiais.

Estas equações só são válidas para soluções ricas em m<u>e</u> tal (y<0,5) sendo a região de existência de y definida por y<(x-1)/(x-2).

#### 4.5 - TIPOS DE CRESCIMENTO E O CICLO TÉRMICO

Dependendo da temperatura no momento do contato solução -substrato podem-se realizar 3 tipos de crescimento em LPE: a partir da solução em equilíbrio, subsaturada ou supersaturada.

O crescimento a partir de uma solução em equilíbrio é feito colocando a solução sobre o substrato, durante um resfriamento com uma taxa definida, a uma temperatura  $T_0$ , dada pela linha de "liqui dus" nos diagramas de fase. Esta temperatura,  $T_0$ , pode ser obtida atra vés de cálculos teóricos ou experimentalmente, porém, como já foi ci tado na Seção 3.2, não há uma grande concordância entre os autores.

Para garantir um crescimento em equilibrio às vezes uti liza-se um outro substrato, do mesmo tipo do substrato de crescimento, que se localiza em outro poço do bote é chamado substrato de sacrifí cio. A técnica consiste em colocar a solução sobre este substrato de sacrifício na temperatura em que se deseja fazer o crescimento durante um tempo necessário para que a solução fique em equilíbrio, aplicase então a taxa de resfriamento passando ao mesmo tempo a solução para o substrato.

O crescimento feito com uma solução subsaturada é real<u>i</u> zado a partir de uma temperatura  $T>T_0$ , neste caso a superfície do sub<u>s</u> trato será dissolvida até que a solução fique em equilíbrio na temper<u>a</u> tura T. Às vezes deseja-se utilizar esta técnica pois ela propicia um ataque químico na superfície do substrato diminuindo eventuais defe<u>i</u> tos. O crescimento que produziu melhores resultados neste trablaho foi feito a partir da solução supersaturada (superesfriada) onde o crescimento é feito a uma temperatura  $T < T_{o}$ .

A técnica utilizada (Sternberg et alii, 1982) consiste na observação de uma temperatura  $T_1$  na qual começa a haver nucleação espontânea, ou seja, formação de cristalitos na superfície da solução. Esta temperatura é de fácil observação pois a superfície da solução começa a encrustar, perdendo seu brilho original.

De acordo com Sternberg et alii (1982) esta temperatura  $T_1$  é menor que a temperatura de saturação  $T_0$ , sendo que  $\Delta T = T_0 - T_1$  repr<u>e</u> senta o maior grau de superesfriamento da solução. Em  $T_1$  ocorre nucle<u>a</u> ção espontânea acompanhada de liberação de calor latente, propiciando uma elevação na temperatura da solução até a curva de "liquidus" que, devido ao fato de se tornar saturada, acompanha esta curva (Figura  $A_1A$ )



Fig. 4.4 - Curva de resfriamento da solução de crescimento na vizinhan ça da temperatura de saturação. FONTE: Sternberg (1982).

Colocando a solução sobre o substrato, durante o res friamento, em temperaturas de crescimento  $T_c$  que estão entre  $T_o \in T_1$ uma rápida nucleação ocorre na superfície do substrato resultando em uma camada com menos inclusões metálicas e uma melhor morfologia. Nes ta técnica o crescimento é feito em uma temperatura  $T_c = T_1 + \delta$  (0,5 <  $\delta$  < 2°C), onde representa o grau de superesfriamento da solução no momento do crescimento.

Um ciclo térmico característico desta técnica em LPE está mostrado na Figura 4.5. Primeiramente o sistema é elevado a uma temperatura de homogeneização  $T_H$  que está a uns 50°C acima da tem peratura de crescimento para que a solução fique bem homogênea (I). O tempo de homogeneização é da ordem de 60 min. Depois a temperatura é abaixada até uma temperatura de estabilização  $T_E$  (10°C>T<sub>o</sub>)(II) e perm<u>a</u> nece nesta temperatura uns 30 min. Aplica-se uma taxa de resfriamento, (0,1 a 1°C/min) e observa-se através do forno a temperatura T<sub>1</sub> (III). Tendo determinado esta temperatura, o sistema é novamente elevado até  $T_{II}$  (IV), permanecendo uns 20 min e sendo então resfirado até  $T_E$  (V) per macendo nesta temperatura uns 20 min. Aplica-se a mesma taxa anterior e em  $T_C=T_1+\delta$  (VI) é feito o contato solução-substrato, e o crescimen to ocorre durante um AT predeterminado sendo então a solução retira da do substrato e finalmente o forno é desligado.



Fig. 4.5 - Ciclo térmico.

# 4.6 - CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS

Depois de crescidas as camadas faz-se primeiramente uma foto Laue com raio-x para verificar se a camada ficou realmente cri<u>s</u> talina e orientada na direção do substrato. Verificou-se que a maioria das camadas eram cristalinas e mantinham a mesma orientação do sub<u>s</u> trato.

Devido à pequena espessura da camada (uns 10 µm) e do efeito "shunt" provocado pela alta concentração de portadores do sub<u>s</u> trato não foi possível realizar medidas de concentração de portadores e mobilidade das camadas pelo método convencional de feito Hall. Um método de medida de efeito Hall utilizando uma junção p-n exterior para isolar a camada do substrato deverá ser implantado no futuro. As camadas foram também examinadas utilizando um micro cópio ótico com uma câmera fotográfica (Zeiss).

Os principais defeitos que aparecem na morfologia das camadas crescidas são: riscos transversais, ondulações e inclusões me tálicas.

Segundo Sternberg (1982), as inclusões metálicas consi<u>s</u> tem em uma parte da solução de crescimento que fica entre as ilhas in<u>i</u> ciais de crescimento devido à subsaturação local causada pela depos<u>i</u> ção preferencial de soluto nas ilhas. Estes defeitos possuem geralme<u>n</u> te a forma circular com diâmetros que vão de alguns mícrons até 50  $\mu$ m (Figura 4.6).



50 µm

Fig. 4.6 - Inclusões metálicas em uma camada de PbTe.

Os riscos podem ser causados por dois motivos: devido ao movimento da solução quando ela é colocada ou retirada do substrato (Hsieh, 1980), ou devido a riscos de polimento que ficam nos substr<u>a</u> tos mesmo depois do polimento eletroquímico. O polimento e o tratamento final do substrato são de extrema importância na morfologia das camadas, sendo principalmente responsáveis pela densidade de sítios de nucleação (Sternberg, 1982). Uma baixa densidade de sítios resulta em um tipo de crescimento cham<u>a</u> do "crescimento em ilhas", como mostrado na Figura 4.7. O polimento eletrolítico (Norr etch, 10V), descrito na Seção 4.3, propicia uma alta densidade de sítios resultando em uma alta taxa de nucleação no início do crescimento.

O tipo de crescimento também influencia muito na taxa de nucleação. Como discutido na Seção 4.5, o crescimetno a partir de uma solução supersaturada, é o que apresenta maior taxa de nucleação no início do crescimento em comparação com os outros tipos de cresc<u>i</u> mento (em equilíbrio e subsaturado).



Fig. 4.7 - Crescimento em ilhas.

Desvios da direção (100) na orientação do substrato são responsáveis pelos riscos transversais em direção definida e pelas pequenas ondulações que aparecem nas camadas (Tamari and Shtrikman, 1979) (Figura 4.8). Desvios de até 1º fora da direção (100) são tol<u>e</u> ráveis. Camadas nas quais o desvio do substrato eram de 3 ou 4º fora da direção (100) apresentaram uma morfologia pior comparada com as de desvio menor ou igual a l°.



Fig. 4.8 - Riscos transversais.

Houve certos crescimentos nos quais uma parte da solu ção solidificou no substrato. O ajuste do substrato no poço do bote é um dos responsáveis. Nos casos em que a distância entre o substrato e o topo do poço excedia 80 µm este fato acontecia. Os defeitos do sub<u>s</u> trato, tais como inclusões metálicas, deslocações e contornos de grão afetam diretamente a qualidade das camadas. As bordas do substrato, onde a densidade de defeitos é maior devido ao corte, são a região que apresenta a pior morfologia em comparação com o resto da camada.

Portanto, utilizando substratos com baixa densidade de defeitos e com desvio de orientação menor que 1º fora da direção (100), realizando um polimento e tratamento da superfície dos substratos ad<u>e</u> quados e fazendo o crescimento a partir de soluções supersaturadas, c<u>a</u> madas com uma boa morfologia podem ser obtidas (Figura 4.9).



Fig. 4.9 - Camada com uma boa morfologia.

# CAPÍTULO 5

### FABRICAÇÃO DOS LASERS

## 5.1 - INTRODUÇÃO

No capítulo 2 foram apresentadas as diversas estruturas utilizadas em lasers semicondutores e especificamente na Seção 2.3.3 discutiram-se as estruturas usadas para o confinamento elétrico e ótico na direção perpendicular ao plano da junção e a consequente redução da densidade de corrente limiar.

As melhores camadas, do ponto de vista morfológico, obti das neste trabalho foram homoestruturas de PbTe. Devido a este fato e sendo este trabalho a primeira tentativa de fabricar lasers semiconduto res de PbTe no Brasil, optou-se pela fabricação e caracterização de la sers de homoestruturas de PbTe. As homoestruturas feitas foram as seguin tes:

$$p^+$$
-PbTe(5 x 10<sup>18</sup>)/n - PbTe(500<sup>O</sup>C - 1 x 10<sup>17</sup>),

$$p^+$$
-PbTe(5x10<sup>18</sup>)/n - PbTe(600°C - 4 x10<sup>17</sup>),

 $p^+$ -PbTe(5x10<sup>18</sup>)/n - PbTe(500<sup>o</sup>C)/n<sup>+</sup>-PbTe : In(7 x 10<sup>18</sup>).

A fabricação do laser após o crescimento das camadas se rá mostrado nas próximas seções.

# 5.2 - FABRICAÇÃO DA GEOMETRIA DE FAIXA

A geometria de faixa tem, como descrito no Capítulo 2, o objetivo de só permitir a passagem de corrente em uma área bem definida do laser de forma a propiciar apenas um filamento de luz na cavidade. Para se fazer a geometria de faixa é necessário colocar um isolante entre o contato metálico e a camada e retirar este isolante das regiões onde se deseja passar corrente. O isolante mais utilizado é o SiO<sub>2</sub> e uma das técnicas utilizadas neste processo é a fotolitografia.

### 5.2.1 - DEPOSIÇÃO DE SiO2

O início do processo de fabricação da geometria de faixa consiste na deposição de uma camada de  $SiO_2$  sobre a camada crescida por LPE. Esta deposição foi feita evaporando o  $SiO_2$  em uma evaporadora da "Edwards" equipada com um feixe de elétrons também da "Edwards". O  $SiO_2$ foi colocado em um cadinho de grafite e este foi envolvido por uma espi ra de tungstênio e a evaporação se deu por um feixe de elétrons estabel<u>e</u> cido entre a espira e o cadinho.

As camadas de  $SiO_2$  depositadas foram da ordem de 0.3  $\mu$ m, sendo sua espessura determinada pela cor da camada.

### 5.2.2 - FOTOLITOGRAFIA

A técnica de fotolitografia consiste na deposição de uma resina fotossensível na superfície de um material que se deseja traba lhar. As áreas da superfície expostas tornam-se resistentes à ação do agente corrosivo e a resina das áreas não-expostas é removida pelo reve lador.

Neste trabalho utilizou-se a resina KIFR (Kodak Thin Film Resist), pois esta apresenta resolução de microns e é amplamente utiliza da na indústria microeletrônica. Esta resina constitui a emulsão KIFR, o KIFR solvente e o KIFR revelador. No início do processo dilui-se a emulsão KIFR com o solvente na proporção de 2(solvente):1(emulsão). Para espalhar a resina uniformemente sobre a camada util<u>i</u> zou-se uma plataforma giratória acoplada a um motor (Figura 5.1). O sub<u>s</u> trato era preso à plataforma por vácuo e o sistema era girado com al<u>gu</u> mas gotas da resina sobre o substrato. As rotações utilizadas foram da ordem de 2000 rpm e logicamente quanto maior era a rotação mais fina era a camada.



Fig. 5.1 - Centrifuga para espalhar a resina.

Após aplicada a resina, levava-se à estufa para secar a 120<sup>o</sup>C durante 15 minutos.

As exposições são feitas com uma fonte de ultravioleta co locando a máscara desejada sobre o substrato com o filme seco. A máscara utilizada possuía faixas escuras de 100  $\mu$ m, onde se desejava retirar o SiO<sub>2</sub>, espaçadas de 1 mm cada uma. As exposições foram feitas em uma expo sitora de ultravioleta (Colight DMVL 830-2) de 5000 Watts de potência. A máscara era presa ao substrato com uma prensa de vácuo da própria exposi tora.

Os tempos de exposição necessários para polimerizar o fil me dependem da espessura da resina e da potência da fonte. Com a exposi tora de 5000 Watts e para um filme espalhado com 2000 rpm, um tempo de 30 seg. mostrou-se satisfatório.

Depois de exposto, o filme é colocado na colução revolado ra. O tempo de revelação necessário foi de 1 min. Após a revelação é in teressante fazer uma pós-secagem na estufa a  $50^{\circ}$ C por 5 min.

Depois do filme polimerizado e revelado inicia-se o ata que do  $SiO_2$  que é feito com ácido fluorídrico (HF). O tempo de ataque de pende da concentração do ácido e da espessura da camada. Para as espessu ras das camadas depositadas (0,3 µm) e um ácido diluído a 10%, um tempo de 15 seg era necessário para retirar toda a camada. Não se deve exceder muito no tempo de ataque pois o ácido começa a penetrar na região polime rizada.

Uma foto do contato de faixa feita em uma homoestrutura PbTe/PbTe é mostrado na Figura 5.2.



Fig. 5.2 - Foto do contato de faixa em una camada de PbTe.

# 5.3 - CONTATOS METÁLICOS

Depois de feita a geometria de faixa, são feitos os con tatos metálicos nos dois lados da junção, porém, antes de iniciar este processo, desbasta-se a pastilha-diodo pelo substrato até uma espessura de 200 µm.

Os metais utilizados para fazer os contatos foram Au e In. Os contatos de Au foram feitos tanto por evaporação quanto por deposição eletrolítica usando um banho de ouro (AURUNA 539) da "Degussa S.A". Uma densidade de corrente de 20mA/cm<sup>2</sup>, a  $45^{\circ}$ C, durante 100 segundos era ne cessária para depositar uma camada de espessura igual a 1 µm. O contato com In foi feito por deposição eletrolítica usando uma solução de sulf<u>a</u> mato de índio de "Indium Coorporation of America". Uma densidade de cor rente de 4mA/cm<sup>2</sup>, a  $20^{\circ}$ C, durante 30 minutos era necessária para depos<u>i</u> tar 1 µm aproximadamente.

Para o lado n, onde havia a fotolitografia, a primeira tentativa de contato foi a evaporação de Au. Porém, como a superfície era muito lisa e ainda havia o SiO2, a adesão do Au com esta técnica se apresentou péssima. Tentou-se portanto a deposição eletrolítica de In direto na fotolitografia, mas a camada não se apresentou muito uni forme. Partiu-se então para a deposição eletrolítica de Au e esta foi a que apresentou melhores resultados, pois além de apresentar uma exce lente adesão, propicia uma boa visualização das faixas, facilitando 0 corte dos lasers. A camada de Au depositada era de aproximadamente 0,5 μm.

Às vezes fazia-se em seguida uma deposição eletrolítica de In para facilitar o contato no lado n.

No lado p (substrato), o contato de Au era feito tanto por evaporação quanto por deposição eletrolítica e optou-se pelo segun do por apresentar uma adesão ainda melhor.

Como o In é dopante do tipo n para o PbTe, tentou-se o contato Au-Pt-In para melhor evitar a difusão do In para o lado p, porém a deposição eletrolítica de Pt se apresentou muito ruim, optando-se portanto pelo contato Au-In.

5.4 - CAVIDADE RESSONANTE E O DISPOSITIVO FINAL

Depois de feito os contatos inicia-se a fabricação do laser propriamente dita. A Figura 5.3 ilustra este processo de fabrica ção.

A partir da pastilha (substrato + camada + contatos), que possui área de 5 x 6 mm<sup>2</sup> e uma espessura de 200  $\mu$ m, uma fatia de aproximadamente 1 mm é cortada na serra de fio (Figura 5.3a).



c)



Fig. 5.3 - Processo de fabricação do laser.

Como o PbSnTe é um material muito macio e portanto de di ficil clivagem, a fabricação dos espelhos da cavidade de Fabry-Perot é feita através do polimento.

Para o polimento da cavidade ressonante, a fatia cortada é colocada em um cilindro de aço de polimento entre dois espaçadores (pedaços de PbTe) e presos com cera (Figura 5.3b). O polimento é feito observando a sequência de abrasivos: 9T no vidro, 5T no vidro, 5T no prato de piche, 2T no veludo, e por último é feito o polimento com iodo metanol até que a superfície fique espelhada e sem riscos.

Depois de polido um lado da cavidade, a fatia é retira da, apoiada com o lado polido sobre o cilindro de aço e presa novamen te com cera entre os espaçadores de forma que o outro lado da cavidade possa ser polido paralelamente ao primeiro. O polimento é feito da mes ma maneira descrita acima até que se chegue ao comprimento final deseja do (500  $\mu$ m).

Para que não ocorra o arredondamento das bordas da fatia durante o polimento, ela deve estar bem ajustada entre os espaçadores, e para garantir o paralelismo dos espelhos deve-se usar um cilindro de polimento cuja base esteja realmente plana.

A fatia é então presa na base da serra de fio para cor tar os lasers individuais (Figura 5.3c). Este corte garante que os la dos perpendiculares à cavidade fiquem rugosos e ele deve ser feito com extremo cuidado para garantir um corte realmente plano e um posiciona mento central da faixa no dispositivo. O comprimento varia de 500 a 900 µm. O dispositivo final é mostrado na Figura 5.4.



Fig. 5.4 - O dispositivo final.

## CAPÍTULO 6

#### CARACTERIZAÇÃO DOS LASERS

# 6.1 - INTRODUÇÃO

A caracterização dos lasers é feita através das medidas da curva de corrente por tensão aplicada ao diodo (ixV), da curva de in tensidade luminosa por corrente ( $I_L$ xi) onde é determinada a densidade de corrente limiar e do espectro emitido obtido da curva de intensidade lu minosa por comprimento de onda ( $I_L$ x $\lambda$ ).

Além disso, são feitos comentários sobre a degradação destes lasers por ser um fato marcante neste tipo de dispositivo.

Estas medidas e o modo como são feitas, juntamente com alguns resultados típicos, serão descritos a seguir.

# 6.2 - MONTAGEM DOS LASERS

Os lasers para serem caracterizados são montados em um criostato de nitrogênio líquido. A Figura 6.1 mostra o criostato util<u>i</u> zado neste trabalho.

A montagem dos lasers no criostato é extremamente crítica devido ao bom acoplamento térmico necessário ao resfriamento do dis positivo durante os altos pulsos de corrente nele aplicados. Além dis so, a estabilidade mecânica é muito importante devido à fragilidade do dispositivo inerente ao seu tamanho (0.5x0.7x0.2 mm).

Inicialmente os lasers eram apoiados diretamente no dedo frio do criostato e presos com um contato de pressão feito com uma lâmi na de cobre metalizada com Au. O laser era posicionado de forma que a radiação emitida de seu espelho fosse totalmente transmitida pela jane la do criostato não sendo portanto refletida no dedo frio.



Fig. 6.1 - Criostato de nitrogênio líquido.
- O detalhe mostra como o laser era montado com contato de pressão.

Posteriormente os lasers passaram a ser soldados em uma placa de cobre onde havia sido depositada uma grossa camada de In (20  $\mu$ m). A soldagem era feita posicionando o laser na placa, aquecendo-a até a temperatura de fusão do In e resfriando-a repentinamente em segui da. Esta placa era aparafusada no dedo frio e o contato da camada de ci ma era também feito por pressão. Esta solda da base do laser na placa de Cu-In ocasionou apenas uma pequena melhoria no acoplamento térmico, melhorando um pouco a degradação devido à pressão nos lasers.

Observou-se que o contato por pressão junto com a passa gem de corrente ocasionava uma degradação não só dos contatos metálicos da camada de cima como até da camada propriamente dita.

Resolveu-se portanto desenvolver um outro contato na par te superior do laser. Este contato passou a ser feito pela soldagem de um fio de cobre estanhado ( $\phi$ =80 µm) com um pequeno pedaço de In coloca do em cima do laser e sendo este sistema aquecido até cerca de 200<sup>O</sup>C.Es te último tipo de contato resolveu o problema da degradação devido à pressão, melhorando sensivelmente a estabilidade do sinal de radiação emitido pelo dispositivo.

6.3 - CURVA ixV

A curva de corrente por tensão é a primeira caracteri zação que é efetuada pois ela confirma a formação da junção P-N, já que esta informação não foi obtida na caracterização das camadas.

Utilizou-se a montagem mostrada na Figura 6.2 para a ob tenção desta curva. A montagem constitui-se de um gerador de sinal (Tektronix FG 501A), um conversor corrente-tensão e um registrador X-Y (HP 7044B). Esta curva fornece, além da informação descrita acima, a resistência incremental do diodo e uma informação sobre a degrad<u>a</u> ção do laser quando tirada durante a sua vida.

Uma curva ixV característica de lasers de homoestrut<u>u</u> ra PbTe/PbTe é mostrada na Figura 6.3.



Fig. 6.2 - Montagem para a obtenção da curva ixV.



Fig. 6.3 - Curva ixV característica de uma homoestrutura de Pbre.

6.4 - CURVA Lxi

A curva de intensidade luminosa por corrente que passa no diodo, que fornece a densidade de corrente limiar, é obtida atr<u>a</u> vés da montagem mostrada na Figura 6.4.



Fig. 6.4 - Montagem para a obtenção da curva Lxi.

Como não havia um gerador de pulsos com corrente (até 20A) necessária para pulsar o laser, precisou-se construir um "driver" para o laser. O circuito do "driver" montado é mostrado na Figura 6.5. O gerador de pulsos (HP 8005B) gatilha os transistores na freqüência desejada e a fonte de corrente (HP 6228B) fornece os pulsos para o laser. Pulsos com largura até 10 nseg, taxa de repetição até 100 KHZ, com intensidade de 20A podiam ser aplicados com os transistores util<u>i</u> zados.

Uma das desvantagens deste circuito é que nenhuma das extremidades do laser se apoiava em um ponto de terra, como pode ser visto na Figura 6.5, portanto a carcaça do criostato se tornava uma terra virtual e introduzia um grande ruído no sistema de medidas.



Fig. 6.5 - Circuito do "driver".

Utilizando um monitor de corrente (Tektronix P6022) ac<u>o</u> plado a um oscilatório (Tektronix SC 504) mediam-se os pulsos de co<u>r</u> rente que o "driver" fornecia ao laser. A radiação omitida polo lacor era captada por detetores de PbTe e Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te fabricados no próprio Instituto (Ferreira, 1986) e com detetividade na faixa de  $10^9 -10^{11}$ CmHz<sup>1/2</sup>W<sup>-1</sup>.

O sinal do detetor era medido através de um amplificador sintonizado na freqüência que o laser era pulsado. (EG&G, Lock in 124A).

Os lasers foram pulsados com freqüência de 100-500Hz e larguras de pulso na faixa de 5 a 100 nseg.

Todas as curvas de  $I_L$ xi foram tiradas com detetores de PbTe (corte em 5,9 µm a 77K). Tentou-se tirar estas curvas com os det<u>e</u> tores de PbSnTe (corte em 12 µm a 77K), mas o ruído introduzido pela fonte impediu as medidas. A razão deste ruído se manifestar somente nos detetores de PbSnTe reside nas diferenças das resistências in crementais dos dois detetores: enquanto os de PbTe possuem resistência na ordem de 1 KΩ, os de PbSnTe, possuem na ordem de 10Ω (Ferreira, 1986). Uma curva típica de intensidade luminosa por corrente de uma homoestrutura P-PbTe/N-PbTe com Jth=2.5KA/cm<sup>2</sup> é mostrada na Figu ra 6.6.



Fig. 6.6 - Curva I xi de uma homoestrutura P-PbTe/N-PbTe.

A Figura 6.7 mostra duas curvas  $L_{L}$ xi para um mesmo laser. Na primeira curva, tirada logo ao montar o laser, tem-se Jth=6KA/cm<sup>2</sup>, já na segunda curva, tirada após 2 horas de uso intermitente, vê-se um grande aumento em Jth que passou para 14KA/cm<sup>2</sup>, demonstrando a degr<u>a</u> dação do dispositivo devido ao aquecimento procovado pela passagem de corrente.



Fig. 6.7 - Duas curvas Lxi.

- Na curva l tem-se Jth=6KA/cm<sup>2</sup> e na curva 2, após 2 horas de uso, Jth= 14KA/cm<sup>2</sup>. Como foi dito na introdução do Capítulo 4, foram feitos basicamente dois tipos de homoestrutura de PbTe:  $P^+-N$  (500 e 600°C) e  $P^+-N-N^+$ . A diferença entre a camada a 500 e 600°C está somente na com centração de elétrons, como mostrado no Capítulo 5. O perfil de com centração de portadores no segundo tipo de estrutura tem como objetivo propiciar uma variação na constante dielétrica nas regiões vizinhas a região ativa, ocasionando um confinamento ótico na direção perpendicu lar à junção.

A Tabela 6.1 mostra as densidades de corrente limiar de alguns dos lasers das homoestruturas testadas, os ciclos de trabalho aplicados e o tipo de contato usado.

### TABELA 6.1

SÉRIE DE LASERS	Nº DE LASERS	CAMADA(S) TIPO N	TIPO DE CONTATO	CICLO DE TRABALHO	Jth a 77K (KA/cm <sup>2</sup> )
L3701	4	Pole (600°C)	PRESSÃO	0,017 0,020	2 - 6
L3702	2	Polle (600°C)	PRESSÃO	0,020	2 - 3
L3801	3	Polle (600°C)	PRESSÃO	0,006	6
14101	5	PoTe (500°C)	SOLDA	0,006	8 - 12
L4402	. 3	Polle (500°C)/ Polle : In	SOLDÀ	0,006	12 - 14
L5002	3	Polle (600°C)	SOLDA	0,020 0,006	4 - 6 10
L4201	3	· Polle (500°C)/ Polle : In	SOLDA	0,015 0,015	3
L4203	2	PoTe (500°C)/ PoTe : In	SOLDA	0,015	3 - 4

#### TABELA DOS RESULTADOS

Nota-se uma dependência inversa entre Jth e o ciclo de trabalho aplicado ao laser. A razão disto está no fato de que para uma mesma corrente, maior potência é entregue ao laser para ciclos de tr<u>a</u> balhos maiores. Pode-se ver que ocorreram variações entre as densidades de corrente limiar em crescimentos diferentes de uma mesma estrutura e até em uma mesma série de lasers, porém alguns fatos podem ser destaca dos: praticamente não existiu diferença em Jth entre crescimentos a 500 e  $600^{\circ}$ C; não existiu uma diferença significativa entre Jth das estrutu ras P<sup>+</sup>-N e P<sup>+</sup>-N-N<sup>+</sup>.

Os lasers cujos contatos superiores foram feitos com sol da apresentaram uma maior estabilidade na radiação emitida, justificada pela maior estabilidade mecânica oferecida por este tipo de contato.

## 6.5 - ESPECIRO EMITIDO

Na tentativa de obter o espectro emitido do laser,vários problemas surgiram chegando mesmo a inviabilizá-lo no modo convencional.

A montagem utilizada para o espectro emitido é mostrada na Figura 6.8.



Fig. 6.8 - Montagem para a obtenção do espectro emitido.

A radiação emitida pelo laser era transmitida através do monocromador de rede de difração (ORIEL). A resolução do monocroma dor dependia da rede e da abertura da fenda, para a rede de 4  $\mu$ m e uma abertura de 0,5 mm a resolução era de 0,025  $\mu$ m. O sinal captado pelo de tetor logo após o monocromador era sintonizado no amplificador "lock in", e a saída deste ligada ao eixo Y do registrador. O tempo era var rido no eixo X.

O alinhamento ótico do sistema foi feito substituindo a rede por um espelho plano e utilizando um laser de GaAs ( $\lambda$ =0.83µm) e/ou um LED infravermelho (TEXAS TIL32,  $\lambda$  =0.94 µm). Lentes de KRS-5 também foram utilizadas para ajudar a focar a radiação no detetor.

Depois de alinhado, substituía-se o laser de GaAs (ou o LED) pelo laser de PbTe. Mantendo ainda o espelho no monocromador con seguia-se um sinal detectável (5 a 10 vezes maior que o ruído intrínse co do detetor) com uma corrente J-2.Jth, porém, ao substituir o espelho pela rede, correntes ainda maiores eram necessárias e, devido à degrada ção muito rápida do dispositivo nestas correntes, junto com uma insta bilidade muito grande do sinal, tornou-se muito difícil obter o espec tro emitido neste modo convencional.

A Figura 6.9 mostra a degradação de um laser através da degradação da sua curva ixV ao aumentar a corrente para tentar tirar o espectro emitido e a Figura 6.10 mostra esta degradação através de foto grafias do espelho do laser. A Figura 6.10a mostra o espelho antes de passar corrente e a Figura 6.10b mostra após passar uma corrente J=3. Jth durante 3 horas (intermitente). Nota-se a degradação do espelho exa tamente na região da faixa onde se passa a corrente. A razão desta de gradação está ligada a um resfriamento não-satisfatório do dispositivo pelo criostato.

Tentou-se portanto resfriar o laser a temperaturas mais baixas que 80K utilizando um criostato a hélio (AIR PRODUCTS, DISPLEX), onde a menor temperatura obtida foi de 20K.



Fig. 6.9 - Degradação de um laser através de sua curva ixV.
 - Ourva 1 - antes de aplicar corrente; curva 2 - após 8KA/cm<sup>2</sup>; curva 3 - após 10KA/cm<sup>2</sup>.

Com um detetor de PbTe fixo a temperatura de 77K ( $\lambda_c$ = 5,85 µm) variou-se a temperatura do laser de 60 a 90K, mantendo fixa a corrente de operação em J=10KA/cm<sup>2</sup> e monitorando a intensidade do sinal no detetor.



Fig. 6.10 - Fotos de degradação do espelho.
- (a) antes de aplicar corrente; (b) aplicar J=3.Jth.

após

O gráfico da Figura 6.11 mostra o espectro emitido do de tetor a 77K e a variação do sinal do laser com a temperatura que modul<u>a</u> va o seu "gap". Nota-se que conforme a temperatura do laser diminui (<u>e</u> nergia do "gap" diminui e comprimento de onda de pico aumenta), o sinal de emissão do laser diminui bruscamente, exatamente na região de corte do detetor, como seria de se esperar, já que a emissão do laser passa a sendar em comprimentos de onda maiores que o comprimento de onda de corte do detetor.



Fig. 6.11 - Variação do sinal do laser com a temperatura.

- A curva l mostra a resposta espectral do detetor a 77K perto do corte e a curva 2 mostra o sinal do laser em função da temperatura de operação.

Inverteu-se então o processo, mantendo o laser fixo a 77K e variando a temperatura do detetor no criostato de He. Notou-se que quando a temperatura do detetor era maior que 80K o sinal do laser desaparecia indicando o início de sua emissão estimulada em  $\lambda > 5.8 \mu m$ que é o corte do detetor a 80K. Estes dados confirmam o que era espera do, isto é, emissão estimulada em torno do "gap" do semicondutor. O resfriamento do laser deverá ser melhorado para que correntes bem maiores que  $J_{th}$  possam ser aplicadas sendo possível então a obtenção de espectros emitidos convencionais.



### CAPÍTULO 7

#### CONCLUSÕES

A técnica de crescimento epitaxial por LPE aplicada ao sistema PbSnTe para a fabricação de lasers de PbTe foi desenvolvida e assimilada.

Tornou-se clara a necessidade de construir um criostato com maior capacidade de refrigeração para facilitar a operação e o estu do deste tipo de dispositivo.

Mostrou-se também necessário o uso de um outro tipo de "driver" que elimine o problema do ruído introduzido pelo terra virtual.

Contatos de faixas menores que 100  $\mu$ m devem ser implementados para utilizar menores correntes, diminuindo o aquecimento do laser.

Um estudo sobre os contatos metálicos deve ser feito para aumentar a aderência e diminuir a resistência série do laser.

Deve-se tentar utilizar lasers com espessuras menores que 200  $\mu$ m para melhorar o resfriamento.

O ciclo térmico de soldagem do laser na placa e a espes sura da camada de In devem ser otimizadas para evitar as tensões no dis positivo que, junto com a passagem de corrente, levam à degradação.

Enfim, uma otimização no processamento do laser deve ser implementada pois é nesta etapa que se localizam os principais proble ma relacionados com a degradação do dispositivo.

As heteroestruturas simples e dupla devem ser desenvolvi das posteriormente, junto com um estudo sistemático das camadas de LPE,

- 95 -

para tentar reduzir as densidades de corrente limiar, ao mesmo tempo que a introdução do Sn permitirã que a emissão seja sintonizada em ou tros comprimentos de onda.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AN, C.Y. Fabricação de detetores fotovoltaicos de  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . Disser tação de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações. São José dos Campos, INPE, 1984 (INPE-3311-TDL/179).
- AN, C.Y.; BANDEIRA, I.N. Crescimento de monocristais de Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te por transporte de fase vapor, com formação de uma interface de crescime<u>n</u> to sólido-líquido. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, 1(1):52-61, 1985.
- ASTLES, M.G.; YOUNG, M.L. Liquid phase epitaxial growth and assessment of the Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te alloys. Journal of Eletronic Materials, 10(1): 1-41, 1981.
- BANDEIRA, I.N. Crescimento epitaxial a partir da fase líquida de Pb, Sn Te São José dos Campos, INPE, 1985 (INPE-3427-RPI/121).
- BUTLER, J.F.; CALAWA, A.R.; PHELAN, R.J.; HARMAN, T.C.; STRAUSS, A.J.; REDIKER, R.H. PbTe diode laser. Applied Physics Letters, 5(4): 75-77. Aug. 1964.
- DALVEN, R. A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO. Infrared Physics, 9(7):141-184, 1969.
- DIMMOCK, J.O.; MELNGAILIS, I.; STRAUSS, A.J. Band structure and laser action in Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te. Physical Review Letters, 16(26):1193-1196, 1966.
- FERREIRA, S.O. Fabricação de detetores fotovoltaicos de PbSnTe util<u>i</u> zando a técnica de epitaxia a partir da fase líquida - LPE. Disser tação de Mestrado em eletrônica e Telecomunicações. São José dos Campos, INPE, 1986.
- HARMAN, T.C. Control of imperfections in crystals of  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ,  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  and  $Pb_{1-x}S_xSe$ . Journal of Non-Metals, 1:183-194, 1973.
- HATTO, P.; CROCKER, A.J. Solidus of the Pb-Sn-Te alloy system. Journal Crystal Growth, 57(3):507-515, 1982.
- HAYASHI, I.; PANISH, M.B.; FOY, P.M.; SUMSKI, S. Function lasers which operate continuously at ambient temperature. Applied Physics Letters, 17(3):109-111, 1970.
- HSIEH, J.J. Liquid-phase epitaxy. In: KELLER, S.P., ed. Handbook on Semiconductors. Amsterdam, North Holland, 1980. Cap. 6, p. 415.
- KASEMSET, D.; FONSTAD, C.G. Minority carrier lifetime and lasing thresholds of PbSnTe heterostructures lasers. IEEE Journal of Quantum Eletronics, QE15(11):1266-1270, 1979.
- KRESSEL, H. Semiconductor laser: devices. In: ARECCHI, F.T.; SCHULZ-DUBOIS, E.D. Laser Handbook. Amsterdam, North Holland, 1972. v. 1, Part B5, p. 441-495.
- KRESSEL, H.; NELSON, H.; HAWRYLO, F.Z. Control of optical losses in p-n junction lasers by use of a heterojunction theory and experiment. Journal of Applied Physics, 41(5):2019-2031, Apr. 1970.
- LASER FOCUS/ELECTRO-OPTICS BUYERS GUIDE. 21 ed. Littleton, MA, Penwell Publishing, 1985. p. 116.
- LASHER, G.; STERN, F. Spontaneous and stimulated recombination in semiconductors. Physical Review, 133(2A):553-563, 1964.
- LAUVIER, A.; CADOV, J.; FAURE, M.; MOULIN, M. Thernary phase diagram and liquid phase epitaxy of Pb-Sn-Se and Pb-Sn-Te. Journal Crystal Growth, 21(2):235-242, 1974.
- LINDEN, K.I.; NILL, K.W.; BUILER, J.F. Single heterostructure lasers of  $PbS_{1-x}Se_x$  and  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  with wide tunalability. IEEE Journal of Quantum Eletronics, QE13(8):720-724, 1977.
- MELNGAILIS, I.; HARMAN, T.C. Single-Crystal Lead-Tin chalcogenides. In: WILLARDSON, R.K.; BEER, A.C., ed. Semiconductors and Semimetals. New York, NY, Academic Press, 1970. v.5, p. 111-174.
- NORR, M.K. An Eletrolytic polish and etch for Lead Telluride. Journal of the Eletrochemical Society, 109(5):433-434, 1962.
- ORON, M.; ZUSSMAN, A. Liquid phase epitaxy homostructure  $Pb_{1-x}Sn_{x}Te$ diode laser with controlled carrier concentration. Applied Physics Letters, 37(1):7-9, 1980.

- ORON, M.; ZUSSMAN, A.; KATZIR, A. Life time mechanisms, tunnelling currents and lasing thresholds of PbSnTe diode lasers. Infrared Physics, 22(3):171-174, 1982.
- PREIER, H. Recent advances in lead-chalcogenide diode lasers. Applied Physics, 20:189-206, 1979.
- RIPPER, J.E.; DYMENT, J.C.; D'ASARO, L.A.; PAOLI, L.T. Stripegeometry double heterostructure junction lasers: mode structure and cw operation above room temperature. Applied Physics Letters, 18(4):155-159, 1971.
- STAFEEV, V.I.; BANIN, E.S.; TEREKHOVICH, T.F.; MIRONOVA, O.A.; PELENIV, O.V.; GIRICH, E.G.; MOKHOVAYA, T.G.; NIKOLAEV, M.I. Investigation on P-N Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> Te/PbTe heterojunctions with a variable gap region. Soviet Physics Semiconductors, 12(9):1020-1022, 1978.
- STERNBERG, Y.; YELLIN, N. Solvent inclusions in LPE grown PbSnTe layes. Journal Crystal Growth, 53(3):535-541, 1981.
- epilayers grown by LPE from supercooled growth solutions. Journal Crystal Growth, 58(3):486-494, 1982.
- SZE, S.M. Semiconductor lasers. In: \_\_\_\_. Physics of Semiconductor Devices. New York, NY, John Wiley, 1969. Cap. 13, p. 687-725.
- TAMARI, N.; SHTRIKMAN, H. Experimentally determined solid-liquid tielines of Pb<sub>1-x</sub>Sn Te. Journal Crystal Growth, 43(5):653-654, 1978.
- \_\_\_\_\_ Improved nucleation and a planar interface in LPE grown Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te heterostructures. Journal Crystal Growth, 47:463-466, 1979.
- TOMASETTA, L.R.  $Pb_{I-x}$  Sn Te laser heterostructure grown by liquid phase epitaxy. Ph.D. thesis MIT, Cambridge, MA, USA, 1974.
- TOMASETTA, L.R.; FONSTAD, C.G. Lead-Tin-Telluride double heterojunction lasers diodes: theory and experiment. IEEE Journal of Quantum Eletronics, QE11(7):384-390, 1975.

- YOSHIKAWA, M.; ITO, M.; SHINORA, K.; UEDA, R. Misfit dislocations in PbTe-PbSnTe heterojunction. Journal Crystal Growth, 47(1): 230-234, 1979.
- ZACHOS, T.H.; RIPPER, J.E. Ressonant modes of GaAs Junction lasers. IEEE Journal Quantum Eletronics, 4:167, 1968.