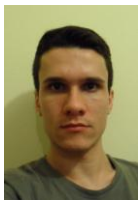


“Estudo da fabricação e caracterização de ressonadores de microdisco de InGaAsP/InP por sistema de feixe de íons focalizados (FIB)”

Relatório Final

F690 - Iniciação Científica II

Departamento de Física Aplicada – IFGW / Unicamp



Aluno: Elohim Fonseca dos Reis (elohimfr[arroba]gmail.com)

Orientador: Newton Cesário Frateschi (fratesch[arroba]ifi.unicamp.br)

Resumo do Projeto

Os ressonadores de microdiscos são extremamente vantajosos para a obtenção de emissão estimulada em volumes muito pequenos. Com esses dispositivos é possível obter altos tempos de vida fotônico sem a necessidade de implementar complexos sistemas de realimentação óptica, como no caso dos lasers de cavidade vertical, pois utiliza-se *whispering gallery modes* (WGM), que são ressonâncias bastante confinadas com intensidade máxima perto da borda do disco. Além disso, os microdiscos possuem uma estrutura planar e também uma emissão planar, o que permite uma fácil integração com outros dispositivos optoeletrônicos. Dessa forma, os ressonadores de microdiscos são dispositivos promissores para a obtenção de lasers de emissão planar fabricados com novos materiais amplificadores, como poços ou pontos quânticos, bem como para o desenvolvimento de elementos para processamento fotônico.

Neste trabalho propomos estudar a fabricação e caracterização de estruturas de ressonadores de microdisco em InGaAsP/InP. Utilizamos um processo híbrido que envolve etapas de litografia óptica, corrosão por Feixe de Íons Focalizados (FIB) para formação dos microdiscos e posterior ataque químico úmido. A fabricação utilizando o FIB mostrou bastante eficiência na obtenção de dispositivos com excelente qualidade e com baixa rugosidade das paredes. Entretanto, não está claro se os danos induzidos pelo FIB proíbem a fabricação de dispositivos de alto desempenho ou se uma combinação das condições de processamento e técnicas de passivação torna a fabricação possível. Essa questão é tratada neste trabalho.

Resumo das Atividades

A qualidade destes dispositivos está intimamente ligada à baixa rugosidade nas bordas dos discos devido à perda por espalhamento óptico. No entanto, é a corrosão para se obter a geometria circular que é feita com o FIB que determina o grau de rugosidade da borda dos discos. Entretanto, não se sabe ao certo a temperatura local a qual a amostra é submetida durante a utilização do FIB. Também não se sabe quanto dos íons utilizados no processo de *milling* ficam implantados no material. Assim, no primeiro momento deste projeto, foi feita uma abordagem teórica da influência da corrente de emissão do FIB por meio de simulações da temperatura e da implantação de íons de gálio utilizando, respectivamente, os programas COMSOL e SRIM. As simulações mostraram que existe uma corrente ótima que seria a que produziria o melhor resultado de fabricação.

Em seguida, foi feito um refinamento da análise de três ressonadores de microdisco previamente fabricados em outro trabalho de 8 μm de raio, cada um com uma corrente de emissão diferente (7 nA, 0,5 nA e 0,1 nA), para poder comparar os efeitos do FIB por meio de seus espectros. Além desses ressonadores, foi fabricado um quarto (8 μm de raio e 0,5 nA), mas com o intuito de utilizar uma técnica de passivação que usa ácido sulfúrico para retirar uma fina camada da região ativa onde, possivelmente, há implantação de gálio pelo FIB. Junto com esta amostra, uma amostra de GaAs com partes expostas ao FIB, foi levada ao microscópio de EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) para avaliar e comparar a quantidade de gálio implantado nas amostras. Os resultados mostram, como esperado, que há uma implantação de gálio pelo FIB.

Descrição das atividades

Estudo teórico

Nesta etapa do projeto foram feitas simulações para se averiguar a influência da corrente de emissão no produto final da fabricação dos ressonadores de microdiscos. Dois aspectos principais foram levados em conta: (1) a implantação de gálio na amostra e (2) o aquecimento da amostra quando exposta ao FIB.

Estudo da implantação de gálio na amostra

A corrosão com o FIB é feita com íons de gálio. Assim, esse processo implanta gálio na amostra. Esse fato pode acarretar diversos malefícios para o dispositivo. No caso dos microdiscos, que têm na sua região ativa gálio, pode ocorrer, por exemplo, uma alteração da concentração do gálio nos poços quânticos que constituem a região ativa do dispositivo ou dos outros elementos devidos aos choques e propriedades químicas, provocando um rearranjo nos poços, levando a um *quantum well intermixing*, o que altera as propriedades optoeletrônicas destes dispositivos.

Simulações feitas no SRIM para a implantação de Ga^+ em InGaAsP com energia de 30 keV e correntes de 50 pA, 0,5 nA e 1 nA mostraram que quanto maior a corrente de emissão maior a implantação de gálio, como esperado. Uma das simulações pode ser vista na figura 1 abaixo. Na fig. 1(a) temos a projeção vertical, que tem seu máximo em torno de 230 Å, e na fig. 1(b) temos a projeção horizontal, onde a maior distância lateral média percorrida pelo projétil é de 300 Å em torno de 700 Å de profundidade. Esta é uma situação estática, o que não ocorre no FIB. Deve-se imaginar que isto ocorre na medida em que o feixe vai corroendo a amostra. Portanto, é implantado gálio na borda do microdisco, o que pode afetar a emissão do ressonador.

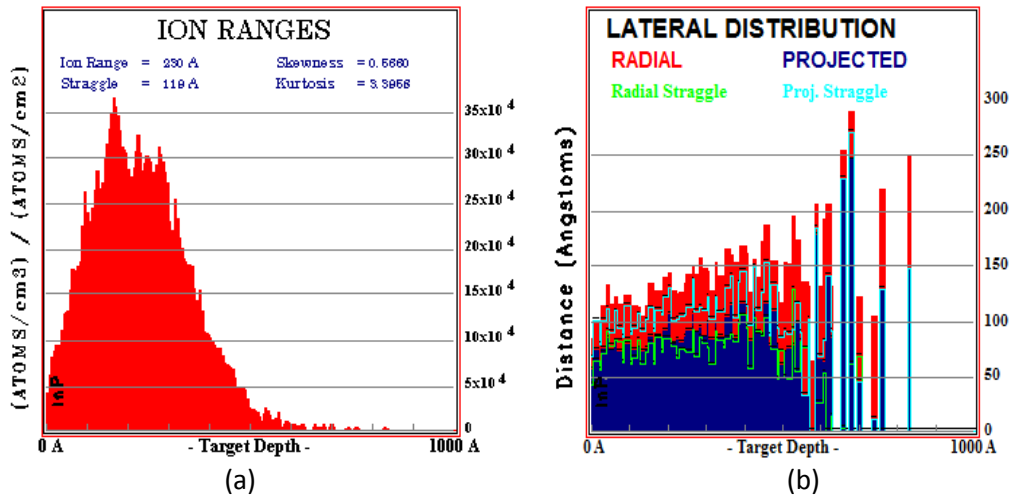


Fig. 1: Implantação de Ga^+ em InGaAsP a 30 kV e 0,5 nA: (a) vertical e (b) horizontal.

Estudo do aquecimento da amostra pelo FIB

Além da implantação de gálio, a corrosão com o FIB também provoca a elevação da temperatura da amostra, devido à potência dissipada nela. A potência dissipada, considerando que toda a energia do feixe é transformada em energia térmica, o que seria o pior dos casos, é dada por:

$$(I)$$

onde V é a potência de aceleração dos íons de gálio e I é a corrente de emissão, que nos diz quantos íons Ga^+ chegam na amostra por unidade de tempo. A simulação foi feita para saber qual é a temperatura que a amostra chega para uma determinada corrente. A tensão utilizada em tais processos, em geral, sempre é de 30 kV. Assim, foi utilizado o programa COMSOL, onde tínhamos um *bulk* de InP e incidíamos um feixe com uma potência correspondente à do FIB para uma dada corrente de emissão. A transferência de calor no interior da amostra é dada por:

$$(II)$$

onde T é a temperatura, k é a condutividade térmica do InP, T_0 é a temperatura no interior da câmara e C é a constante de Stefan-Boltzmann.

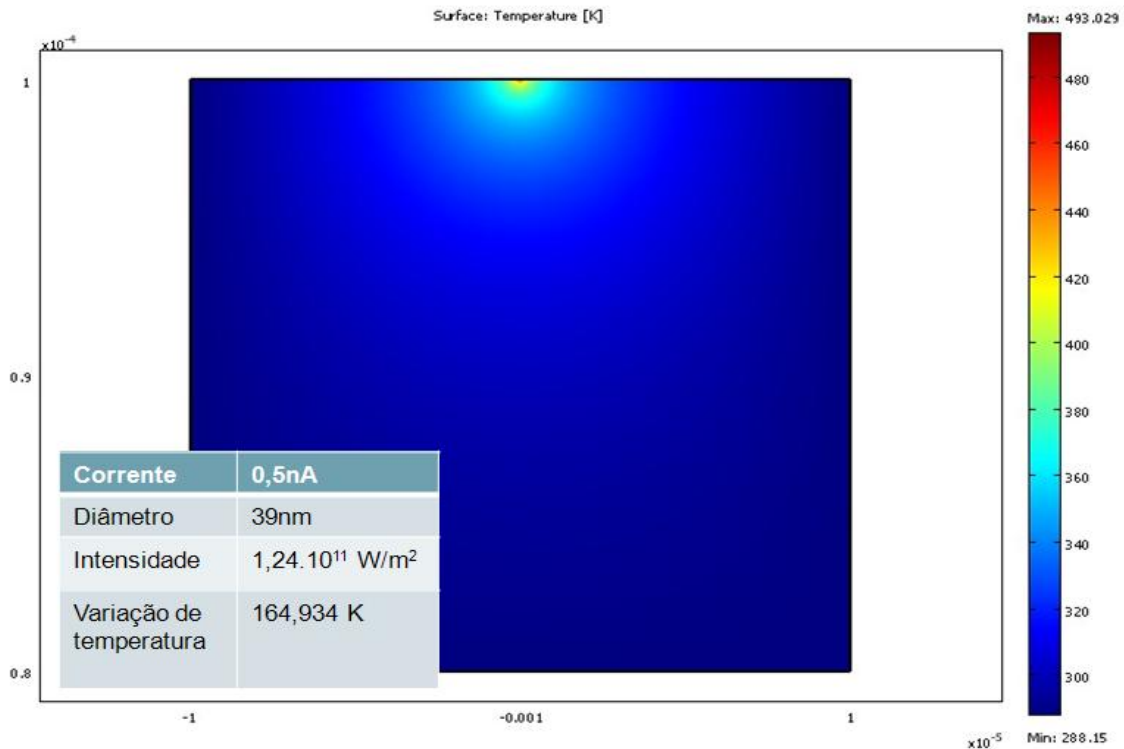


Fig. 2: Transferência de calor no interior de uma amostra de InP para um feixe com corrente de 0,5 nA.

A condição de contorno para o feixe na amostra é dada por:

$$(III)$$

onde q é o fluxo de calor para o interior da amostra e os outros símbolos são análogos aos símbolos da equação II. Na fig. 2 podemos ver a simulação para uma corrente de emissão do FIB de 0,5 nA que tem um feixe de 39 nm de diâmetro e intensidade de $1,24 \cdot 10^{11}$ W/m², provocando uma variação de 165 K na temperatura da amostra, isto é, do local onde o feixe está incidindo para as bordas opostas do material, que está na mesma temperatura que a câmara do FIB.

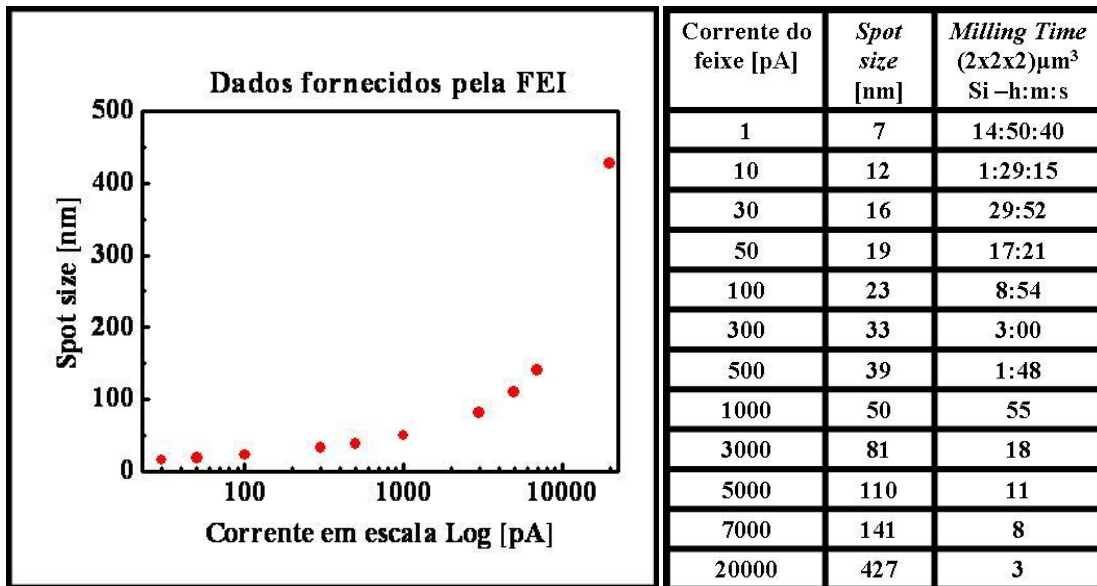


Fig. 3: Diâmetro do FIB em função da corrente de emissão. Esses dados foram fornecidos pelo fabricante do equipamento utilizado.

O valor de T é calculado a partir da potência dissipada pelo feixe, eq. (I), dividida pela área da seção do feixe que depende do diâmetro do feixe. O diâmetro do feixe do FIB aumenta com o aumento da corrente de emissão de uma forma não linear, como mostra o gráfico da fig. 3. Assim, para diferentes valores de corrente de emissão (50 pA; 0,5 nA; 1 nA; 7 nA e 20 nA) foi possível graficar a variação da temperatura no interior da amostra em função da corrente de emissão. Na fig. 4 vemos que a variação da temperatura alcança um máximo para uma determinada corrente devido ao fato do diâmetro do feixe aumentar não linearmente.

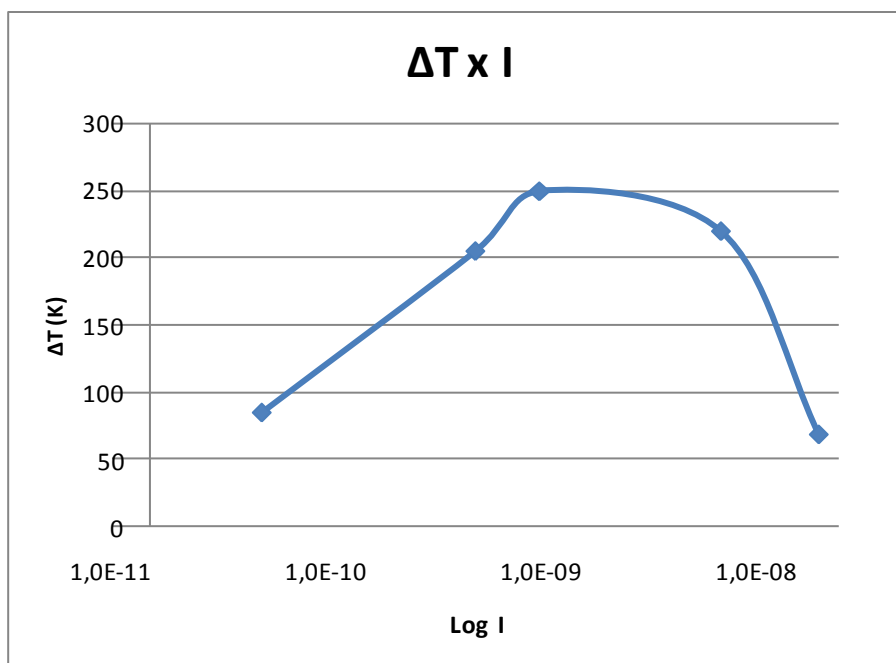


Fig. 4: Gráfico da variação da temperatura em função do logaritmo da corrente de emissão.

No entanto, o aquecimento não é alarmante, visto que a temperatura está bem abaixo de valores danosos ao material, acima de 400 °C. Portanto, a maior atenção ainda fica sendo para as possíveis alterações provocadas pela implantação de Ga^+ pelo FIB. Em vista disso, num futuro trabalho, devemos nos preocupar mais em diminuir ou remover os efeitos de implantação do Gálio após utilização do FIB.

Fabricação dos ressonadores de microdisco

A estrutura epitaxial da amostra utilizada é constituída de seis poços quânticos (6-QW) tensionados de $\text{In}_{x_1}\text{Ga}_{(1-x_1)}\text{As}_{y_1}\text{P}_{(1-y_1)}$ / $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{(1-x_2)}\text{As}_{y_2}\text{P}_{(1-y_2)}$ com camadas confinantes de InP, como é mostrado na figura 5. A camada de InGaAs é para realizar contato ôhmico.

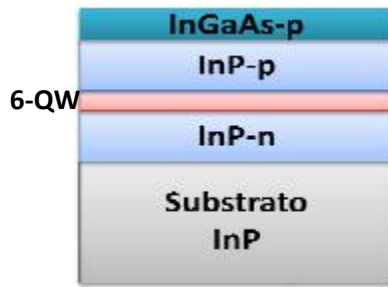


Fig. 5: Estrutura epitaxial da amostra utilizada.

A fabricação dos microdiscos é dividida nas etapas: limpeza da amostra, fotogração dos discos, metalização para formação do contato ôhmico p, *lift-off* para formação dos contatos p circulares, metalização para formação do contato ôhmico n, tratamento térmico, corrosão com o FIB, corrosão úmida seletiva, limpeza.

a) Limpeza da amostra: Nesta etapa a amostra se encontra como na figura 5. Para limpá-la, primeiro passa-se um jato de nitrogênio e depois ela é banhada em tricloroetileno (10min), acetona (10min) e isopropanol (5min) nesta ordem, todos em fervura. Sendo sempre seca com o jato de nitrogênio.

b) Fotogração positiva: A amostra é coberta por gotas de fotorresiste, uma substância coloidal fotossensível, e colocada em um *spinner* (espalhador por centrifugação) para obter uma camada homogênea sobre a superfície. Para a secagem do polímero, a amostra é levada a uma placa quente de temperatura controlada e para depois ir à sensibilização ultravioleta. Então, utiliza-se uma máscara de sombra, em geral de cromo sobre vidro ou quartzo, para transferir um padrão desejado, no caso, padrões circulares. A máscara é alinhada com a amostra e então ocorre a exposição ao ultravioleta, quando as ligações do polímero que estão em regiões transparentes da máscara são destruídas. A amostra é mergulhada em uma substância reveladora que retira todo o fotorresiste sensibilizado pelo ultravioleta. Em seguida, é feito novamente um tratamento térmico para fortalecer o fotorresiste que permaneceu na amostra.

c) Metalização I: Metalização de Ti/Pt/Au (300/1000/2000 Å) para formação do contato ôhmico p sobre a camada de InGaAs-p com a fotogração positiva, em um sistema de evaporação por feixe de elétrons modelo ULS400 da Balzers. Onde foi removido o fotorresite, o metal é depositado diretamente.

d) Lift-off: A amostra é tratada com acetona que remove todo o metal que não foi depositado diretamente na amostra, restando apenas discos de metal na superfície da amostra. Estes contatos podem ser observados na fig. 10(a).

e) Metalização II: Metalização de Ni/Ge/Au/Ni/Au (50/300/1000/500/1000 Å) na parte do substrato (não polido) para formação do contato ôhmico n, onde é utilizado o mesmo sistema da metalização I, mas sem fotograções porque o contato negativo é comum a toda a amostra.

f) Tratamento térmico: Para formação do contato elétrico da metalização é feito um tratamento térmico a 420°C por 30s em forno RTP (*Rapid Thermal Annealing*).

g) Corrosão com o FIB: A etapa de corrosão com o FIB é a etapa no qual pilares cilíndricos são feitos na amostra baseado na geometria circular dos discos de metal anteriormente depositados. Essa corrosão é feita com o feixe de íons de gálio na superfície onde se encontra o contato p. A intensidade do feixe é determinada pela corrente de emissão, já que utilizamos sempre a mesma diferença de potencial de 30 kV. Neste trabalho, temos quatro discos com 8 µm de raio com corrente de emissão e tempo de exposição: 7 nA (50s), 0,5 nA (697s), 0,1 nA (1560s), fabricados previamente, e 0,5 nA (11min), fabricado neste projeto. No fim desta etapa, a amostra se encontra como mostrado na figura 6(a).

h) Corrosão química úmida seletiva: A corrosão química é feita utilizando-se uma solução de 3 HCl : 1 H₃PO₄, que não corrói nenhuma liga que contenha arsênio. Portanto, são corroídas apenas as camadas de InP, como pode ser visto na figura 6(b).

Devido à estrutura cristalina do InP, a região corroída deixa um pedestal com base rômbrica. O tempo de corrosão total foi 55s. Note que agora a região ativa fica exposta.

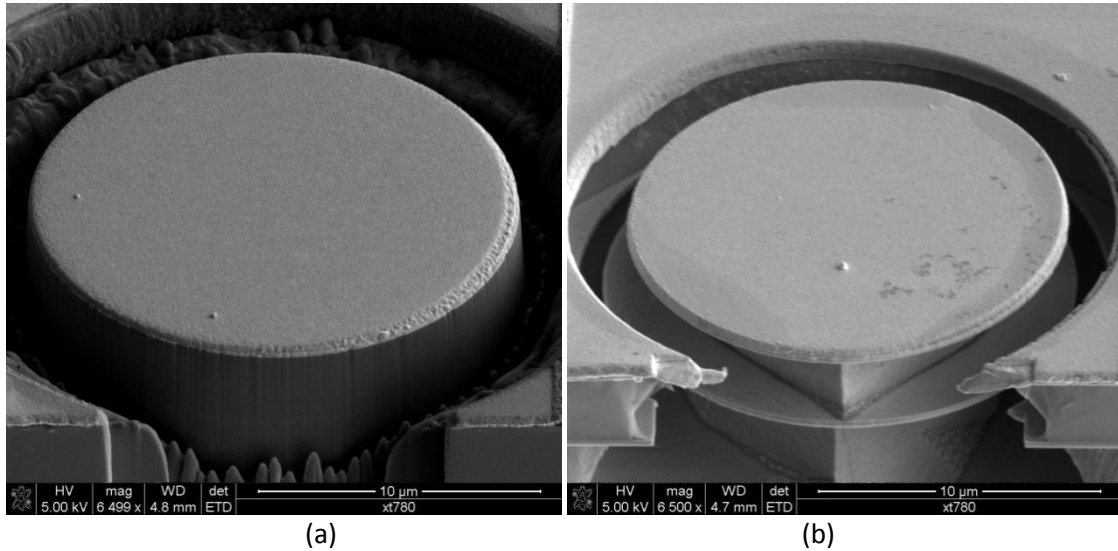


Fig. 6: Fotos feitas com o feixe de elétrons do FIB: (a) amostra corroída pelo FIB, (b) amostra após o processo de corrosão química.

i) **Limpeza:** Após o processo de corrosão química seletiva, a amostra é limpa novamente com acetona e isopropanol, e passa-se um jato de nitrogênio.

Além destas etapas, está sendo estudado o uso de H_2SO_4 como uma técnica de passivação dos efeitos da implantação do gálio. Ela consiste em dar um banho de $H_2SO_4+H_2O_2+H_2O$ após a utilização do FIB. Em um primeiro teste, usamos uma proporção de 1:8:160 por 5 segundos após a corrosão com o FIB, ou seja, após a etapa 'g'. O ácido sulfúrico faz uma corrosão seletiva atuando apenas na região ativa. Assim, expondo por pouco tempo, retira-se uma fina camada dessa região, ou seja, uma camada onde foi implantado gálio.

Outra técnica de passivação que tem mostrado bons resultados é um tratamento térmico do dispositivo após todas as etapas descritas acima com o intuito de atenuar os possíveis danos causados pelo FIB.

Comparação do desempenho dos ressonadores de microdisco em relação à corrente de emissão do FIB:

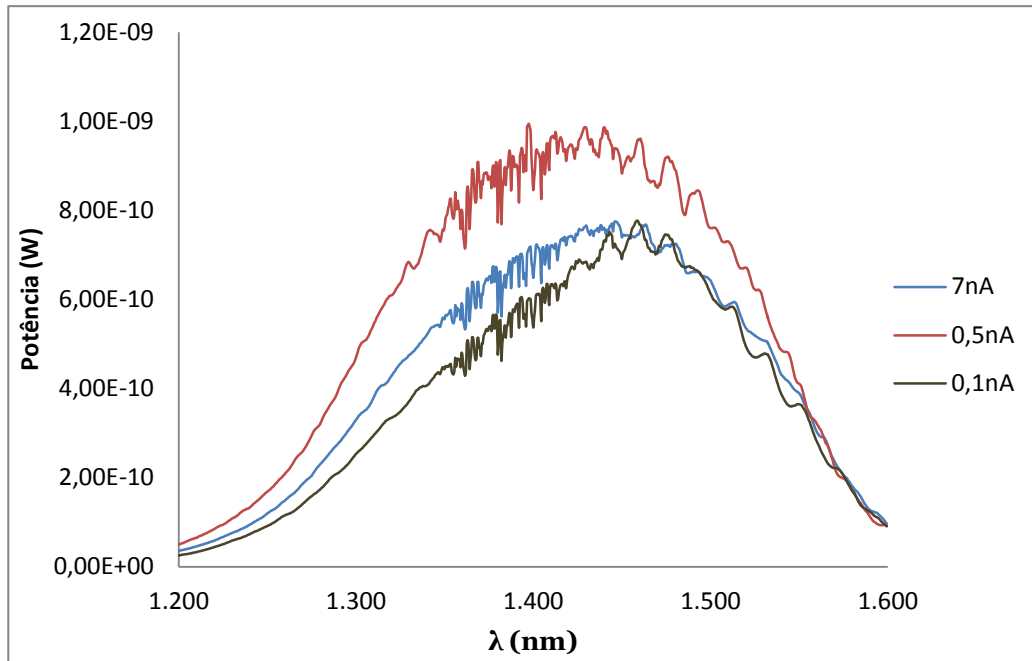


Figura 9: Espectros das emissões de microdiscos de 8 μm sob corrente de injeção de 10 mA, fabricados com FIB com diferentes correntes de emissão do feixe de íons (7 nA, 0,5 nA e 0,1 nA).

A figura 9 mostra o espectro de três discos de 8 μm de raio fabricados com FIB, mas cada um com uma corrente de emissão de íons diferente, sendo as três: 7 nA, 0,5 nA e 0,1 nA. Esses três espectros foram medidos com uma corrente de injeção de 10 mA, resolução de banda de 1nm e sendo feita uma média de dez varreduras com o amplificador de espectro óptico (OSA), modelo HP70950B.

Analisando a fig. 9, pode-se notar que o espectro com a maior intensidade de emissão é aquele referente ao disco fabricado com uma corrente de emissão de 0,5 nA. Esperava-se que o microdisco com melhor desempenho fosse aquele fabricado com a corrente de emissão de 0,1 nA. Isso porque uma corrente de emissão menor faria um melhor polimento das bordas do disco, o que diminui as perdas por espalhamento óptico, melhorando a qualidade de funcionamento do microdisco. Além disso, as simulações feitas com o SRIM nos diz que quanto maior a corrente de emissão maior a implantação de gálio. No entanto, esta simulação não leva em conta o tempo de

exposição, quanto menor for a corrente maior é o tempo. Isto pode levar a maiores danos provocados pelo gálio.

Análise no EDX

No microscópio de espectroscopia EDX é analisada a composição da amostra em questão. Isto é feito em uma câmara de vácuo onde um feixe de elétrons incide em um ponto da amostra. Os elétrons do feixe removem elétrons de camadas internas dos elementos da amostra e elétrons de camadas superiores decaem emitindo raios-X. Dentro da câmara há uma janela com um detector que envia para o computador sinais cujas intensidades são proporcionais à energia dos raios-X. No computador, um software converte a contagem em cada intensidade, energia dos raios-X, de modo a construir um espectro da emissão que é utilizado para a determinação da composição do material.

Nosso intuito com o EDX foi analisar a quantidade de gálio nas amostras devido à implantação com a corrosão do FIB. Foram analisadas amostras com ressonadores de microdisco e uma amostra de GaAs exposta ao FIB.

No caso dos microdiscos, devido a problemas técnicos, só foi possível realizar dois tipos de medidas. Uma medida do material sem a interferência do FIB, onde foi medida a composição do substrato (InP) e da região ativa (InGaAsP), fig. 10(a), e outra medida de um disco fabricado como descrito na seção de fabricação acrescido da etapa de passivação com ácido sulfúrico, fig. 10(b).

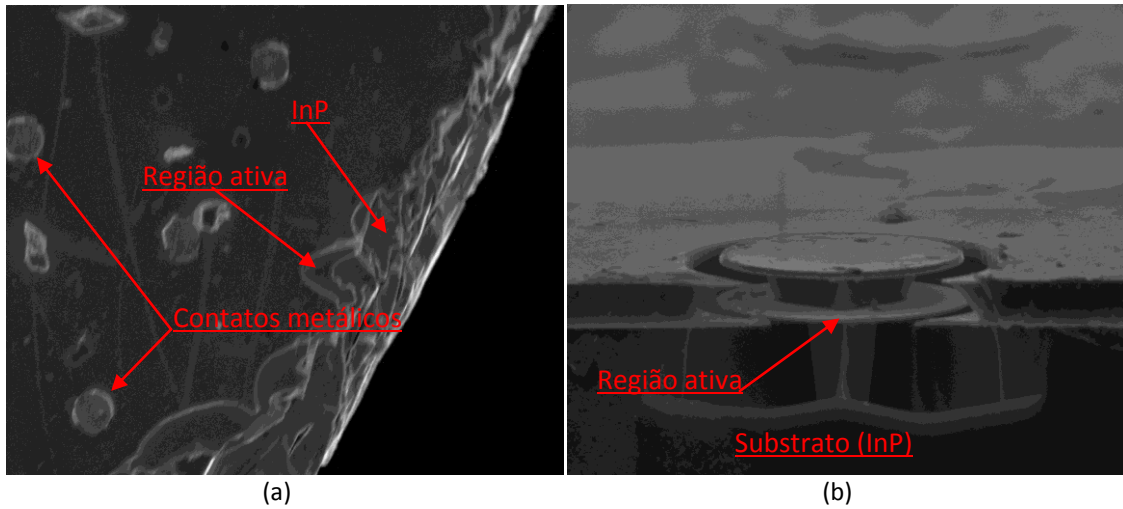


Fig. 10: Fotos tiradas com o feixe de elétrons do EDX.(a) Amostra sem a interferência do FIB. (b) Ressonador de microdisco.

As medidas do EDX na amostra sem interferência do FIB são apresentadas nas tabelas 1 e 2, e as medidas do microdisco nas tabelas 3.

Tabela 1 - Medida no EDX da composição do substrato da amostra sem a interferência do FIB.

Elemento	Média (%)
In	87,27
P	12,74

Tabela 2 – Medida no EDX da composição da região ativa da amostra sem a interferência do FIB.

Elemento	Média (%)
In	62,46
Ga	5,58
As	12,04
P	19,92

Tabela 3 - Medida no EDX da composição da região ativa do ressonador de microdisco.

Elemento	Média (%)
O	2,63
P	9,67

Ga	6,96
As	14,68
Zr	19,15
In	46,92

Na tabela 3 vemos que há a presença de oxigênio e zircônio na amostra, elementos que não fazem parte da composição da mesma. O oxigênio está aí, pois é uma impureza, proveniente de possíveis fatores como oxidação do material. Já o zircônio foi devido a um erro do software de aquisição. A linha de decaimento L do zircônio tem uma energia muito próxima da linha K do fósforo, como pode ser visto no espectro da medida no EDX na fig. 11.

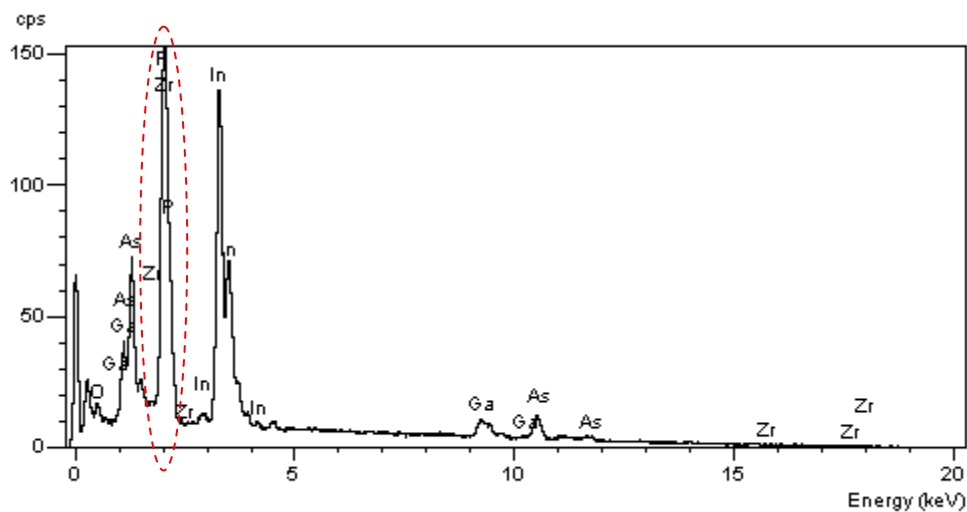


Fig. 11: Espectro da região ativa do ressonador de microdisco.

Dessa forma, o software computou um percentual de um elemento que não estava presente. Assim, retirando-se a contribuição do zircônio e renormalizando a composição do material, obteve-se a composição da tabela 4.

Tabela 4 – Medida renormalizada da composição da região ativa do ressonador de microdisco.

Elemento	Média (%)
----------	-----------

O	3,19
P	14,24
Ga	7,33
As	15,23
In	60,01

Comparando as tabelas 2 e 4, nota-se que o percentual de gálio aumentou. Acreditamos que este acréscimo é devido ao uso do FIB. No entanto, como esta amostra de microdisco foi passivada com ácido sulfúrico, que já retira uma fina camada com o gálio implantado, espera-se que o acréscimo do percentual de gálio é ainda mais significativo devido ao FIB.

A fig. 10 mostra duas fotos tiradas com o feixe de elétrons do FIB de uma amostra de GaAs de regiões expostas ao FIB. Nota-se nas fotos a formação de bolhas de GaAs, o que ocorre devido ao baixo ponto de fusão do gálio. Estas amostras foram levadas ao EDX para ser feita uma comparação entre a composição das bolhas e de região não exposta ao FIB.

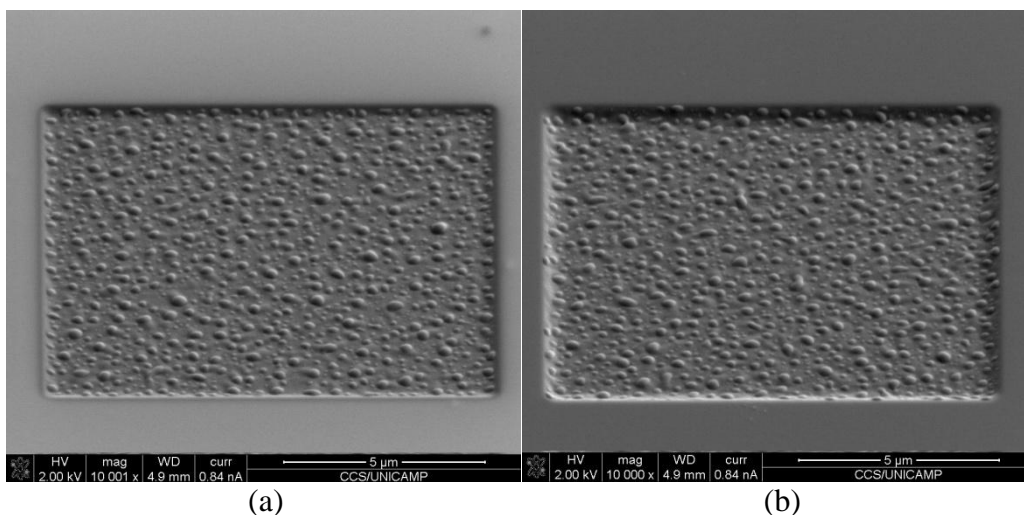


Fig. 12: Fotos tiradas com o feixe de elétrons no FIB da amostra de GaAs exposta ao FIB por 30 s com uma corrente de emissão de (a) 0,5 nA e (b) 1nA.

No EDX, foram feitas medidas da composição das bolhas vistas na fig. 12 e da composição de regiões não expostas ao FIB. Os resultados apresentados na tabela 5 mostram que a concentração de gálio é maior na região exposta ao FIB. Também observamos a diminuição do arsênio. Podemos atribuir este efeito devido a maior perda de arsênio no processo ou devido o fato do FIB utilizar Ga^+ para fazer o processo de corrosão e, dessa forma, implanta gálio, que fica em excesso na amostra.

Tabela 5 – Medida da composição da amostra de GaAs no EDX.

	Bolhas	Região não Exposta
Elemento	Média (%)	Média (%)
Ga	52,73	47,78
As	47,27	52,23

Conclusão

Na primeira etapa deste projeto, foi feito um estudo teórico sobre a influência da corrente de emissão do FIB nos ressonadores de microdisco. Levou-se em conta a elevação da temperatura da amostra, bem como a quantidade de gálio implantado. Com as simulação de implantação de Ga^+ em InGaAsP, realizadas com o SRIM, viu-se que quanto maior a corrente de emissão, maior o número de gálio implantado. Já as simulações com o COMSOL, mostraram que a elevação de temperatura não é um fator que proíbe a fabricação destes dispositivos usando o FIB, pois não são alcançadas temperaturas críticas como o ponto de fusão do material.

Também foi feito um refinamento na análise de microdiscos previamente fabricados com diferentes correntes de emissão do FIB (7 nA, 0,5 nA e 0,1 nA). Uma comparação dos espectros destes discos mostrou que a melhor emissão foi a do

fabricado com uma corrente de 0,5 nA. Acreditamos que este fato é uma decorrência do gálio implantado pelo FIB.

Além destes, foi fabricado um microdisco no qual foi utilizada a técnica de passivação com ácido sulfúrico, que retira uma fina camada da região ativa onde possivelmente gálio é implantado pelo FIB.

Estas amostras, junto com uma amostra de GaAs com regiões expostas ao FIB, foram levadas ao EDX com o intuito de se medir suas composições para analisar a quantidade de gálio implantada pelo FIB.

Na amostra de GaAs viu-se que a quantidade de gálio aumentou, de fato, nas regiões expostas ao FIB, onde bolhas eram formadas.

No caso dos microdiscos, só foi possível medir uma amostra do material onde são fabricados os microdiscos sem a interferência do FIB e ressonadores de microdisco fabricados com a técnica de passivação que utiliza o ácido sulfúrico. Notou-se nas medidas feitas com o EDX que o percentual de gálio na região ativa dos microdiscos aumentou em relação a amostra sem a interferência do FIB. Espera-se que esse percentual seja ainda maior sem o uso do ácido sulfúrico, que já retira uma camada onde gálio é implantado.

Referências:

L. A. M. Barea, F. Vallini, A. R. Vaz, J. R. Mialichi and N. C. Frateschi, “*Low-roughness active microdisk resonators fabricated by focused ion beam*”, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 27, N° 6, Nov/Dec 2009.

S. L McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton, and R. A. Logan, Appl. Phys. Lett. (60) 289 (1992).

N. C. Frateschi, A. F. J. Levi, “*The Spectrum of Microdisk Lasers*”, J. Appl. Phys, Vol. 80, N°2, July 1996.

N. C. Frateschi, A. F. J. Levi, “*Resonant modes and laser spectrum of microdisk lasers*”, Appl. Phys. Lett., Vol. 66, 2932 (1995).

Lord Raleigh, Scientific Papers 5, 617 (1912).

U. Koren, B. I. Miller, Y. K. Su, T. L. Koch, and J. E. Bowers, “*Low-internal-loss separate confinement heterostructure InGaAs/InGaAsP quantum well laser*”, Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp.: 1744, 1987.

G.P. Agrawal and N.K. Dutta, “*Semiconductor Lasers*”, Second Edition, Van Nostrand Reinhold, New York (1993).

B. Streetman and S. Banerjee, “*Solid State Electronic Devices*”, Fifth Edition, Prentice-Hall, N.J. (2000).

Felipe Vallini, “*Amplificadores ópticos de semicondutores com multi-contatos para controle de potência óptica de saturação*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.

Notas Finais:

Relatório Final

O trabalho está completo. As análises são ainda preliminares, mas apontam para a presença de gálio implantado nos discos como o causador da redução do fator de qualidade da cavidade. O trabalho está bem escrito e deixando claros os pontos desenvolvidos e áreas a serem melhor exploradas. Creio que o nível de maturidade deste relatório é bastante bom.

Newton

Relatório Parcial

Meu orientador concorda com o expressado neste relatório parcial e deu a seguinte opinião:

O trabalho desenvolvido é de qualidade e está bem descrito neste relatório.

Newton.