

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS EPITAXIAIS DE CaF_2 SOBRE $\text{Si}(111)$ PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS DE PbTe

Jefferson Suela

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil.

suela@las.inpe.br

Eduardo Abramof

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil.

abramof@las.inpe.br

Paulo Henrique de Oliveira Rappl

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil.

rappl@las.inpe.br

Huberto Closs

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil.

huberto@las.inpe.br

César Boschetti

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, São José dos Campos, SP, Brasil.

Cesar@las.inpe.br

Resumo: Neste trabalho serão apresentados os resultados do crescimento e caracterização morfológica de camadas de CaF_2 crescidas sobre $\text{Si}(111)$ que servirá de camada intermediária para o posterior crescimento de camadas epitaxiais de PbTe sobre o $\text{Si}(111)$. O CaF_2 foi crescido pela técnica de MBE (“Molecular Beam Epitaxy” - Epitaxia de Feixe Molecular) e a caracterização morfológica da superfície consistiu de uma etapa “in situ” feita pela técnica RHEED (“Reflection High Energy Electron Diffraction” – Difração de elétrons de alta energia, emergentes de reflexão rasante) e uma etapa “ex situ” por AFM (“Atomic force Microscopy” – Microscopia de Força Atômica). Dos resultados obtidos, foi possível determinar para qual temperatura de substrato durante o crescimento, obtemos filmes menos rugosos, mais adequados para o posterior crescimento do PbTe .

Palavras-chave: CaF_2 , AFM, RHEED, MBE.

1 – Introdução

Recentemente vêm sendo construídos dispositivos optoeletrônicos monolíticos baseados em camadas epitaxiais de semicondutores IV-VI crescidas sobre o Si usando camadas intermediárias de BaF_2 e CaF_2 ou apenas de CaF_2 (Akinov “*et al*”, 2009), (Zogg e Arnold, 2007), (Zogg, 1999), (Zogg “*et al*”, 1991). Essas camadas servem para acomodar incompatibilidades entre o substrato e a camada, como a diferença de parâmetro de rede e coeficiente de dilatação térmica, possibilitando a obtenção de camadas de materiais IV-VI com boa qualidade.

Com o intuito de dominar o processo de fabricação de dispositivos monolíticos baseados em camadas de PbTe crescidas diretamente sobre o Si(111), foi realizado esse trabalho que, inicialmente, tem como objetivo determinar a temperatura do substrato durante o crescimento por MBE (“*Molecular Beam Epitaxy*” - Epitaxia de Feixe Molecular) na qual a camada de CaF_2 crescida seja a menos rugosa, sendo assim, a mais interessante para o posterior crescimento das camadas de PbTe para aplicação em detectores de infravermelho operante na faixa do infravermelho termal (Hudson-Jr, 1969).

A rugosidade foi determinada através da análise de imagens feitas por AFM (“*Atomic force Microscopy*” – Microscopia de Força Atômica) operando em modo contato, das quais foram obtidas a rugosidade aritmética e aritmética quadrática para amostras crescidas com diferentes temperaturas de substrato.

Como objetivo final, esperamos ser capazes de construir dispositivos parecidos com da Figura 1, proposto pelo Prof. H. Zogg do Instituto Federal de Tecnologia (ETH) em Zurique na Suíça (Zogg, 1999), mas no momento estamos nos concentrando na otimização dos parâmetros de crescimento das camadas de fluoretos.

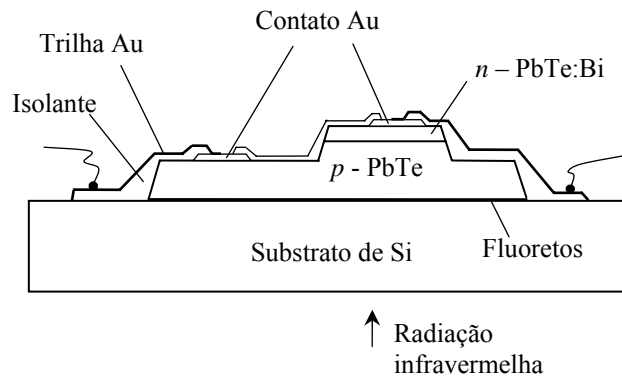


Figura 1: Esquema proposto para a construção de um sensor infravermelho monolítico de PbTe crescido sobre Si usando camadas intermediárias de fluoretos. Extraído e adaptado de (Zogg, 1999).

2 – Materiais e métodos

Os substratos usados consistem de pastilhas de 15x15 mm clivadas de lâminas comerciais de Si crescidos na direção $[111] \pm 0,35^\circ$ e espessura de $\approx 0,8$ mm. Antes do crescimento, os substratos passam por um processamento que consiste basicamente da remoção química do óxido nativo da superfície, seguido de uma oxidação intencional e controlada onde é formada uma camada de SiO_2 com espessura entre 50 e 80 Å, em seguida, eles são armazenados numa caixa seca, onde permanecem até o momento de serem introduzidos no sistema MBE. Dentro da câmara de crescimento os substratos passam pela última etapa do processamento na qual são aquecidos à

temperatura de 760 °C por 5 min. O aquecimento do substrato favorece a reação do SiO₂ com o Si (Si + SiO₂ = 2SiO) gerando SiO que evapora em 760 °C deixando a superfície limpa.

O sistema MBE usado foi um modelo 32P fabricado pela Riber que conta com um sistema RHEED (“*Reflection High Energy Electron Diffraction*” – Difração de elétrons de alta energia, emergentes de reflexão rasante) fabricado pela Staib Instruments que pode atingir 35 KeV integrado à câmara de crescimento que pode ser controlado remotamente através do aplicativo kSA – 400 produzido pela K-Space Association, que permite a análise do padrão em tempo real ou de filmes adquiridos pelo mesmo aplicativo através de uma câmera CCD que filma a tela de fósforo.

Através do RHEED pode-se obter informações qualitativas da superfície dos filmes durante o crescimento e também acompanhar o processo de remoção da camada de óxido intencional crescido quimicamente, pois quando ocorre a desorção do óxido, a superfície do Si se acomoda na reconstrução 7x7, assim, é possível acompanhar o processo de limpeza através do RHEED, pois o padrão de difração muda do padrão típico do Si(111) pouco intenso, devido à camada de óxido amorfo (Figura 2a), para o padrão característico da reconstrução 7x7 do Si(111) (Figura 2b).

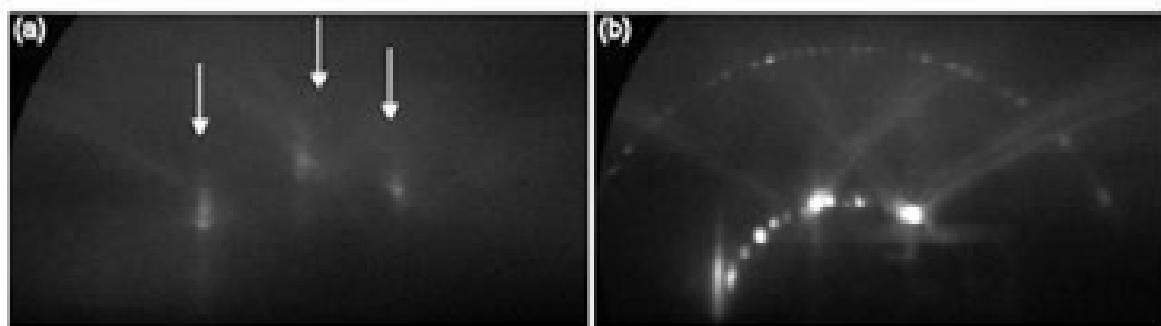


Figura 2: (a) Padrão RHEED característico da superfície oxidada do substrato de Si(111). (b) Padrão RHEED característico da reconstrução 7x7 do Si(111), obtido após a desorção do óxido.

Para este trabalho foram crescidas duas séries de amostras onde a temperatura da fonte de CaF₂ foi mantida em 1250 °C e a temperatura do substrato varia de crescimento para crescimento como mostrado na Tabela 1. Os filmes têm espessura aproximada de 30 nm.

Tabela 1: Nome (Amostra) e temperatura do substrato (Ts) das amostras crescidas para este trabalho.

Série I		Série II	
Amostra	Ts (°C)	Amostra	Ts (°C)
9099	400	9112	500
9103	450	9113	550
9098	500	9117	585
9100	550	9114	600
9101	600	9118	615
9102	650	9115	650
		9116	700

A caracterização morfológica das camadas consistiu de uma etapa “*in situ*” pela técnica RHEED, e uma “*ex situ*” por AFM. As medidas de RHEED consistiram de fotos dos padrões difração feitas com a amostra dentro da câmara de crescimento imediatamente após a interrupção da deposição do CaF₂.

Na caracterização por AFM, foi usado um microscópio Veeco MultiMode V operando no modo contato. Nessa etapa, foram obtidas imagens que permitem visualizar a morfologia e determinar a rugosidade da superfície.

A análise da rugosidade dos filmes de CaF_2 consistiu em determinar as rugosidades aritmética (R_a) e aritmética quadrática (R_q), sendo que para isso, foram feitas três varreduras de $10 \times 10 \mu\text{m}$ em três posições afastadas e escolhidas aleatoriamente em cada amostra, em seguida usamos o aplicativo Research NanoScope 7.30 para determinar os valores de R_a e R_q nas imagens referentes a cada varredura.

3 – Resultados e discussão

Nas imagens de AFM mostradas na Figura 3, é observada a presença de uma camada com degraus cobrindo todo o substrato e a presença de ilhas maiores na amostra crescida a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (9101).

Na amostra crescida a temperatura mais baixa ($T_s=550 \text{ }^\circ\text{C}$) observa-se padrões menores na superfície do que a mostra crescida com $T_s=650 \text{ }^\circ\text{C}$. Podemos explicar isso pelo fato de que em altas temperaturas de substrato, o livre caminho médio das partículas provenientes do feixe molecular na superfície da amostra é maior, gerando menos centros de nucleação no início do crescimento, como foi observado por Wollschläger (Wollschlänger, 2002).

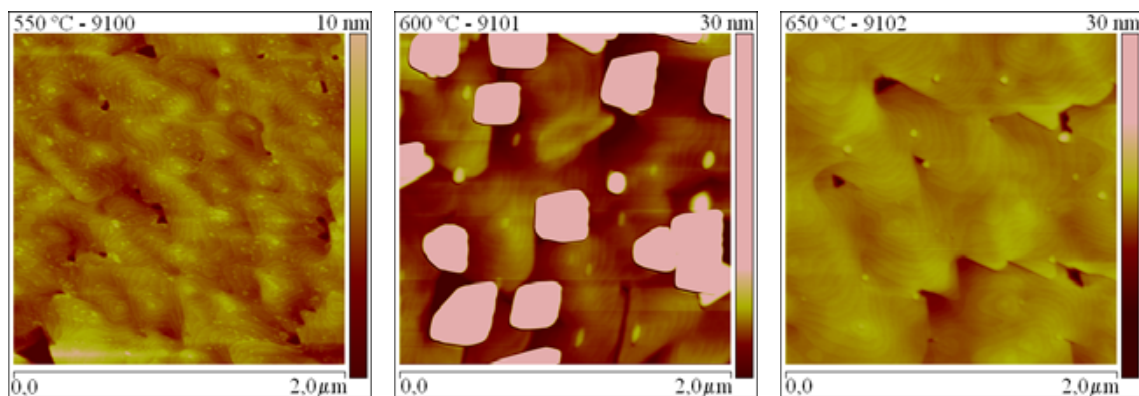


Figura 3: Imagens AFM das amostras 9100 ($550 \text{ }^\circ\text{C}$), 9101 ($600 \text{ }^\circ\text{C}$), 9102 ($650 \text{ }^\circ\text{C}$).

Na Figura 4, são mostrados os resultados das medidas de AFM e RHEED de algumas amostras da Série I, onde cada medida de AFM pode ser comparada com a medida de RHEED na mesma amostra. As medidas de AFM têm $10 \times 10 \mu\text{m}$ de janela varrida e 100 nm de fundo de escala de altura (escala de cores), enquanto que as medidas de RHEED mostram sempre o padrão respectivo ao azimute $[11\bar{2}]$.

Como pode ser visto, os resultados do RHEED concordam com os do AFM e mostram que ocorre uma piora significativa na qualidade da superfície do filme de CaF_2 com T_s em torno de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, o que também é observado na análise da rugosidade (Gráfico 1), que mostra os resultados obtidos para R_q e R_a , onde aparece um pico em $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

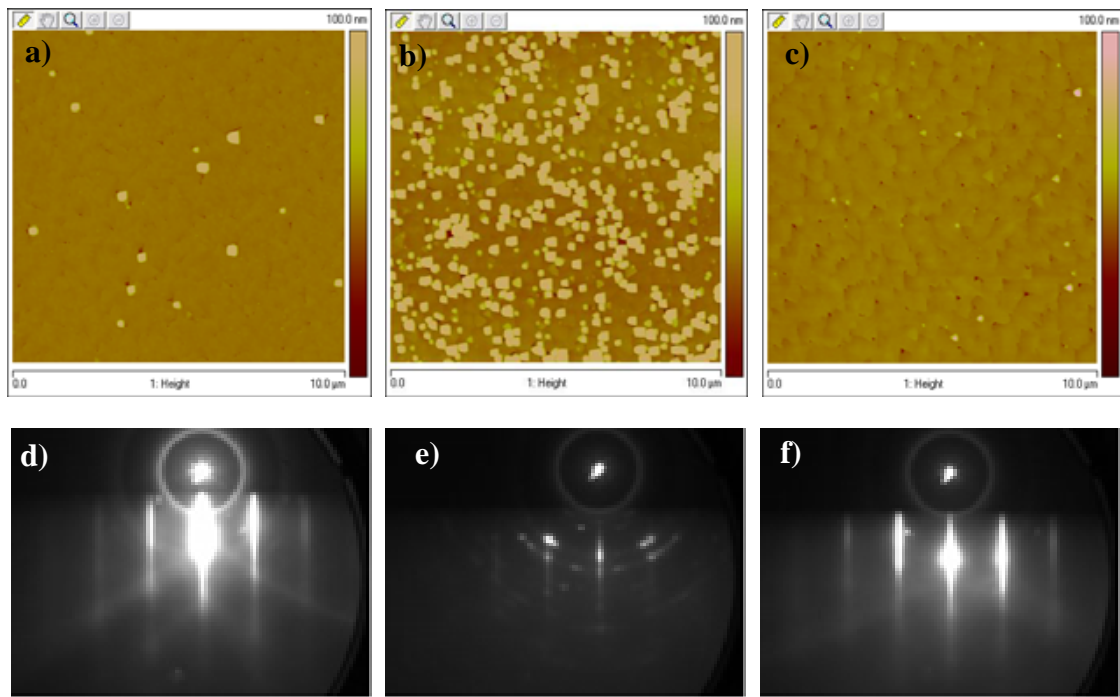


Figura 4: Imagens de AFM e RHEED de algumas amostras da Série I. a) Imagem de AFM da amostra 9100 (550 °). b) Imagem de AFM da amostra 9101 (600 °). c) Imagem de AFM da amostra 9102 (650 °). d) Imagem do padrão RHEED da amostra 9100 (550 °C). e) Imagem do padrão RHEED da amostra 9101 (600 °C). f) Imagem do padrão RHEED da amostra 9102 (650 °C)

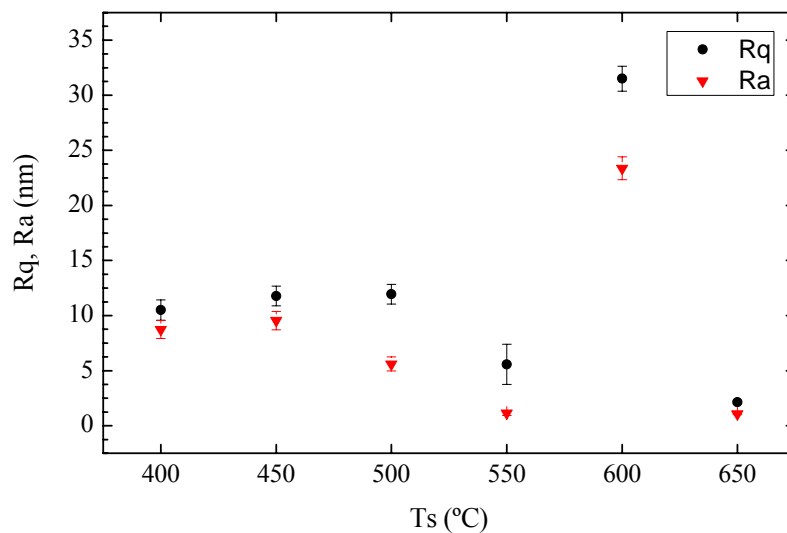


Gráfico 1: Resultado das medidas de rugosidade aritmética (Ra) e aritmética quadrática (Rq) determinadas através da análise de imagens de AFM “*ex situ*” nas amostras da série I.

Para confirmar o pico na rugosidade em torno de 600 °C foi crescida e analisada uma segunda série de amostras (Série II), cujo resultado das medidas de rugosidade é mostrado no Gráfico 2.

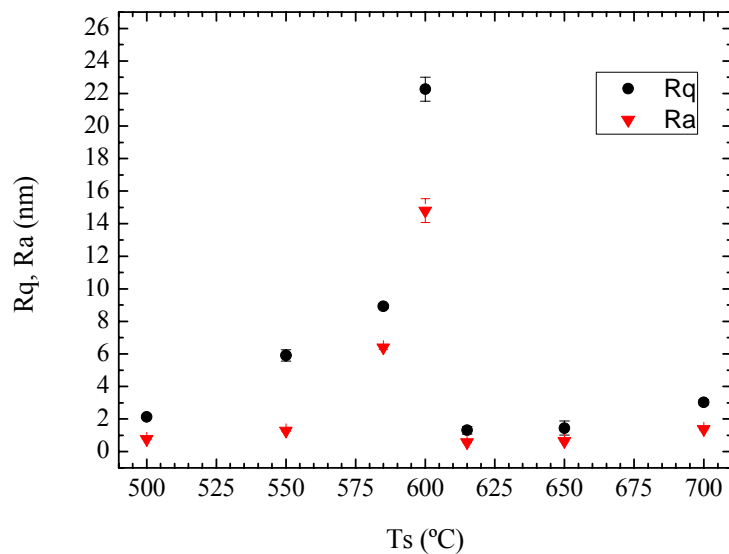


Gráfico 2: Resultado das medidas de rugosidade aritmética (R_a) e aritmética quadrática (R_q) determinadas através da análise de imagens de AFM “*ex situ*” nas amostras da Série II.

As medidas realizadas na segunda série de amostras confirmam a presença de um pico de rugosidade em torno de 600 °C. Também é importante ressaltar que as medidas de AFM e REED da Série II deram resultados semelhantes aos da Série I para os mesmos valores de T_s .

4 – Conclusão

Dos resultados obtidos conclui-se que os valores de T_s para os quais foram obtidas camadas de CaF_2 menos rugosas foi de 550 °C e 650 °C. Como para fins tecnológicos é sempre mais interessante trabalhar em temperaturas mais baixas, podemos dizer que 550 °C é o melhor valor de T_s , mas ainda temos que confirmar esses resultados para filmes com espessura em torno de 10 nm que serão usados na construção dos sensores.

5 – Agradecimentos

Esse trabalho teve apoio financeiro do CNPq e a colaboração dos funcionários do INPE/LAS, João Paulo Barros Machado e Felipe Estevão de Freitas nas medidas de AFM e de Francisco Augusto Sousa Ferreira no uso do laboratório de química.

6- Bibliografia

- (Akinov “*et al*”, 2009) – A. N. Akinov, A. V. Belenchuk, A. É. Klimov, M. M. Kachanova, I. G. Neizvestny, S. P. Suprum, O. M. Shapoval, V. N. Sherstyakova, and N. Shumsky, *Technical Physics Letters*, Vol. 35, No. 6, 524 (2009).
- (Hudson-Jr, 1969) – R. D. Hudson-Jr, *Infrared System Engineering*, John Wiley & Sons (1969)
- (Zogg, 1999) – H. Hogg, *SPIE Optoelectronics ‘99 International Symposium*, Vol. 3629, pp (1999).
- (Zogg e Arnold, 2007) – H. Zogg, and M. Arnold, *Infrared Phys & Tecnology*, Vol 49, 183 (2007).

(Zogg “*et al*”, 1991) – H. Zoog, C. Maissen, J. Masek, T. Hoshino, S. Blunier, and A. N. Tiwari, *Semicond. Sci. Technol*, Vol. 6, C36 (1991).

(Wollschläger) – J. Wollschläger. Substrate-step-induced effects on the growth of CaF₂ on Si(111). *Applied Physics A*, v. 75, p. 155-166 (2002).