

**SISTEMA PARA CARACTERIZAÇÃO DE
CAMADAS EPITAXIAIS DE PbSnTe
POR TRANSMISSÃO NO
INFRAVERMELHO**

**RELATÓRIO PARCIAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(agosto/96 - janeiro/97)**

**Leonardo Castro Ribeiro
Aluno de IC CNPq
Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA, CTA
CEP 12228-460, S.J. dos Campos, SP**

**Dr. Sukarno Olavo Ferrreira
Pesquisador do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, CP 515, CEP
12201-970, S.J. dos Campos, SP**

1 - Introdução

O PbSnTe é uma liga semicondutora com energia de gap (E_{gap}) pequena, na faixa de 0 a 300 meV. Este material é utilizado na fabricação de detectores e lasers que operam no infravermelho nas faixas entre 3 e 12 μm , muito importante no estudo de poluição atmosférica e em espectroscopia de materiais orgânicos.

Apesar deste material ter sido muito pesquisado desde o início dos anos 60, ainda existem muitos detalhes que são mal entendidos, principalmente para concentrações de Sn acima de 30 %.

Partindo do PbTe ($E_{\text{gap}} = 200$ meV), à medida que se acrescenta Sn na liga, a energia do gap, a baixas temperaturas, se reduz, até que atinge zero para uma concentração de aproximadamente 35 %. Depois o gap volta a crescer até atingir 300 meV para o SnTe.

O grupo de semicondutores do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE já estuda estes compostos a alguns anos, utilizando diversas técnicas de crescimento. Entre elas podem ser citadas: Bridgman e Vapor-Líquido-Sólido (VLS), para o crescimento de cristais volumétricos; epitaxia da fase líquida (LPE) e epitaxia de paredes quentes (HWE), para crescimento epitaxial. Recentemente foi adquirido um novo sistema de crescimento epitaxial por feixe molecular (MBE), que permite produção de amostras mais perfeitas e sem limitação na concentração de Sn que pode ser obtida.

A técnica de MBE consiste na evaporação, em condições de ultra alto vácuo, do material a ser depositado. Assim é formado um feixe molecular que é direcionado para o substrato onde ele será depositado. O substrato serve de matriz para que o filme cresça tendo uma orientação cristalina adequada. A composição da camada é controlada através da temperatura utilizada na evaporação de cada um dos constituintes, no nosso caso, PbTe e SnTe. As amostras, a serem estudadas neste trabalho, serão crescidas utilizando-se esta nova técnica. O substrato utilizado será BaF₂, que possui estrutura cristalina parecida à do PbTe e parâmetro de rede próximo (diferença de apenas 2 %).

Serão feitas medidas de transmissão no infravermelho, na faixa entre 2 e 13 μm , utilizando-se um espectrofotômetro de transformada de Fourier (FTIR1600). As amostras são colocadas em um criostato de Nitrogênio líquido permitindo medidas entre 77 e 300 K. Através do espectro de transmissão, é possível a determinação do gap e de várias constantes ópticas: índice de refração, coeficiente de absorção e etc.

As referências relativas às propriedades do material, técnicas de crescimento e caracterização estão listadas no item referências bibliográficas.

2 - Descrição do sistema

O sistema de medida utilizado é composto de duas partes, o criostato e o FTIR1600. O criostato é usado para refrigerar a amostra e o FTIR é o equipamento de medida propriamente dito. O criostato existente, que era utilizado para caracterização de detectores (figura 1), foi modificado para permitir medidas de transmissão e para possibilitar a adaptação no compartimento de amostra do FTIR. (figura 2). Foi construído

também um suporte para o criostato, com o objetivo de maximizar o sinal, através de ajustes finos no seu posicionamento. As figuras 1 e 2 ilustram de forma detalhada o criostato, antes e depois das modificações introduzidas, respectivamente.

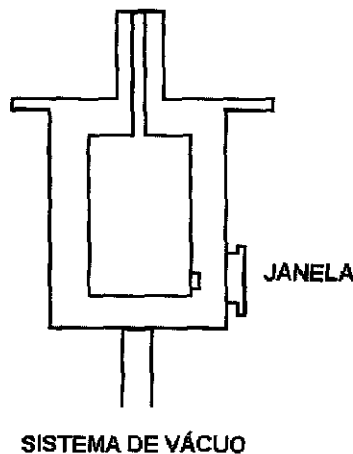


Fig.1 - Criostato anterior

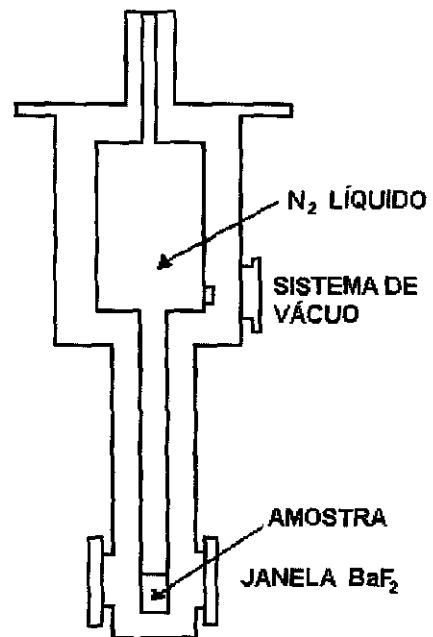


Fig.2 - Criostato Atual

O vácuo no criostato tem por objetivo permitir a refrigeração até 77 K sem que haja condensação na superfície da amostra e das janelas externas do criostato, o que causaria erros de medida. O nitrogênio líquido serve para controlar e manter a temperatura da amostra em valores adequados às medidas. Um fluxo de N₂ gasoso, no interior do FTIR, tem por objetivo a retirada de moléculas de H₂O e CO₂, já que estas absorvem o infra vermelho em certos comprimentos de onda.

O FTIR1600 é um espectrofotômetro que utiliza o princípio do interferômetro de Michelson para medir a intensidade da luz em função do comprimento de onda. Ele é composto por vários espelhos, um "beam splitter" (divide a onda em duas), uma fonte de luz (infra vermelho) e uma fonte de laser (HeNe) e um detetor infravermelho. O feixe de luz infra vermelha parte da fonte e toma a direção do interferômetro, após ser refletido por um espelho côncavo fixo.

O interferômetro é composto por três espelhos, um móvel (Scan Mirror) e outros dois fixos (Flat Mirror). Variando a posição do espelho móvel haverá uma variação no comprimento de onda (muda o espaço percorrido pelo feixe), o que permite medidas em função deste.

O laser é usado para medir a posição do espelho móvel e, desta forma, determinar quando se deve tirar uma medida. O percurso óptico está ilustrado na figura 3.

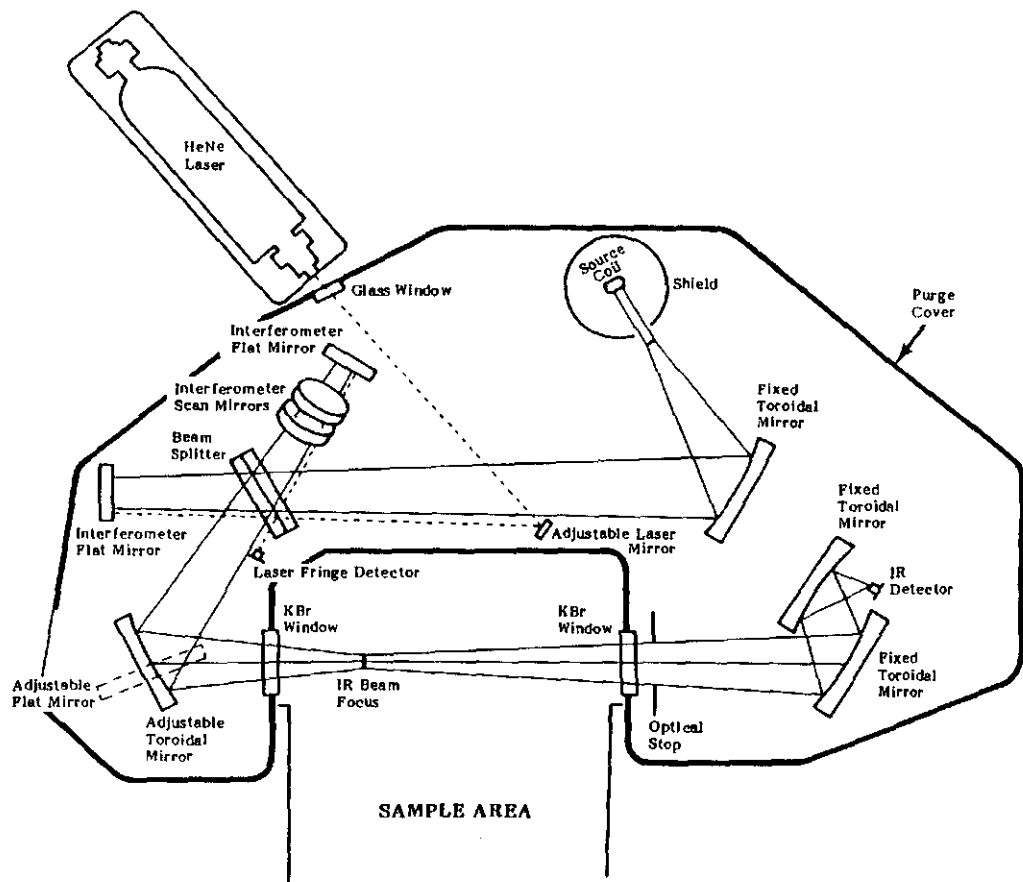


Fig.3 - Sistema óptico do FTIR1600

O FTIR1600 permite realizar várias operações matemáticas com o espectro medido. Cada espectro medido corresponde, na realidade, à média de quatro medidas (este número pode ser aumentado para até 100) e, no nosso caso, também à um espectro de “background” correspondente. Isto reduz a influencia de fatores externos, tais como umidade e temperatura ambiente na transmissão de cada amostra.

O sistema completo (FTIR mais o criostato) está ilustrado na figura 4.

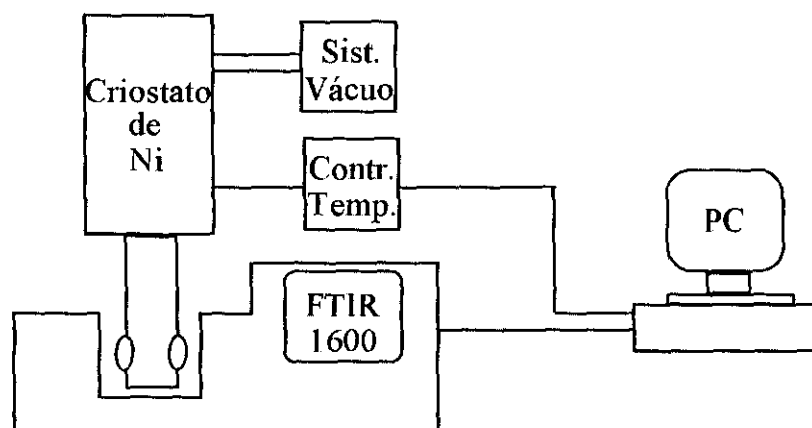


Fig.4 - Sistema completo (Criostato e FTIR).

3 - Resultados Parciais .

Alguns resultados parciais, medidas das amostras MBE92 e MBE99 , são apresentados a seguir. Estas amostras consistem de camadas simples de PbSnTe crescidas sobre BaF2 pela técnica de MBE, com concentrações de Sn de 15 e 82 %, respectivamente.

Resultados da amostra MBE92

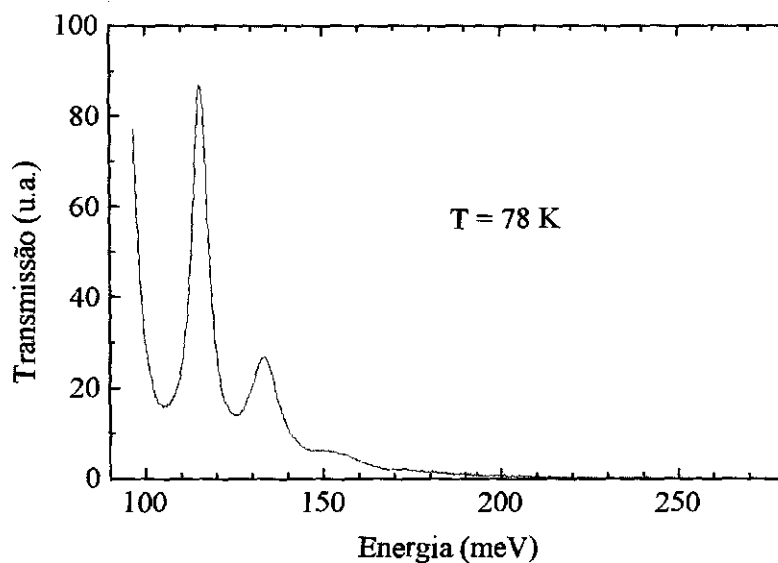


Fig. 5 - Transmissão em função da energia

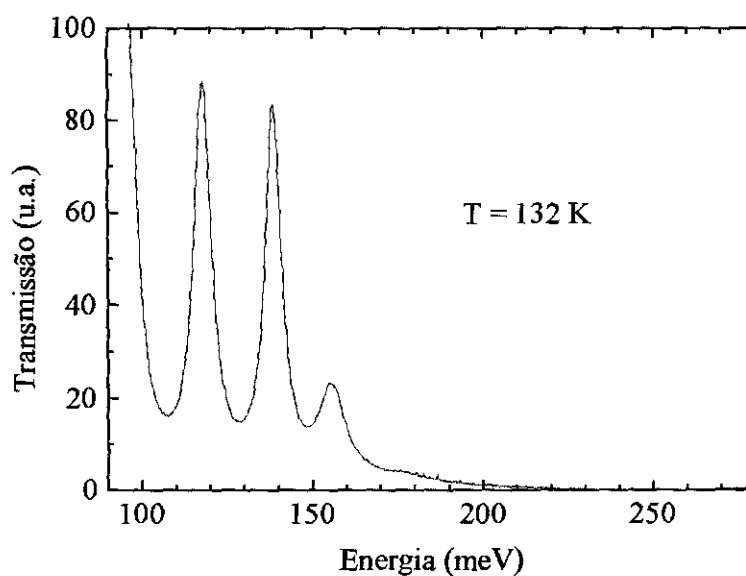


Fig. 6 - Transmissão em função da energia .

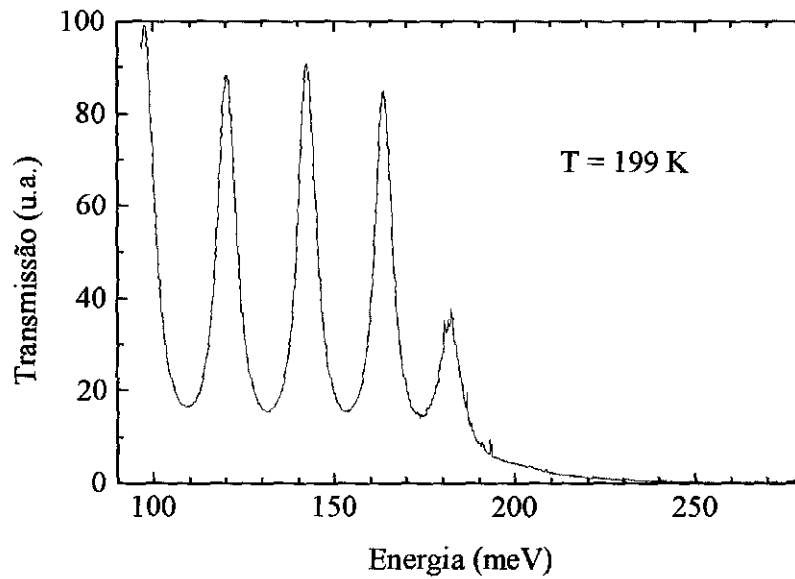


Fig. 7 - Transmissão em função da energia .

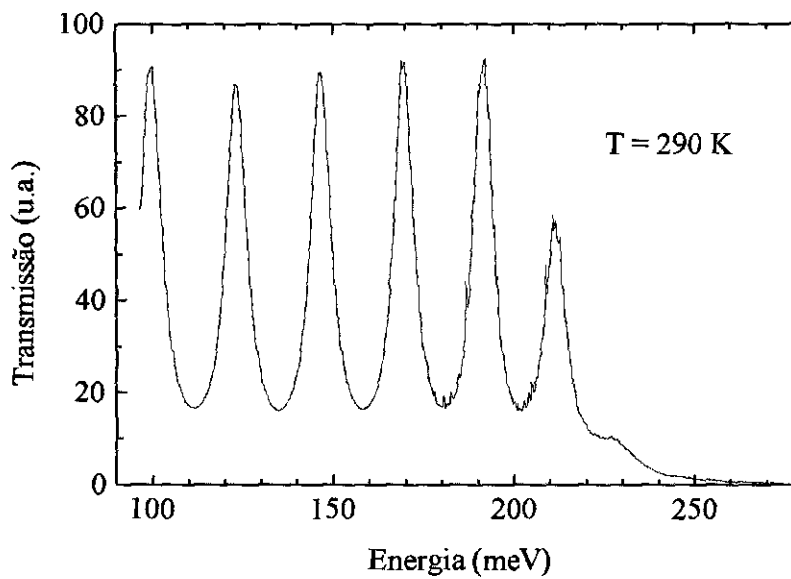


Fig. 8 - Transmissão em função da energia .

As oscilações que aparecem na intensidade da transmissão são devido à espessura do filme, produzindo interferência entre o feixe de luz refletido na superfície do filme e o refletido na interface entre a camada e o substrato (interferômetro de Fabrit-Perot). O espaçamento entre as franjas de interferência é função da espessura e do índice de refração da camada, o que permite calcular o índice de refração se a espessura for medida independentemente.

Outro fato interessante a ser observado, é que, à medida que se aumenta a temperatura, o espectro se desloca para a direita, região de maior energia. Isto indica que a energia do gap do material esta aumentando com a temperatura. A figura 9 apresenta a variação da energia do gap em função da temperatura. Como se pode ver o comportamento é linear nesta faixa de temperatura.

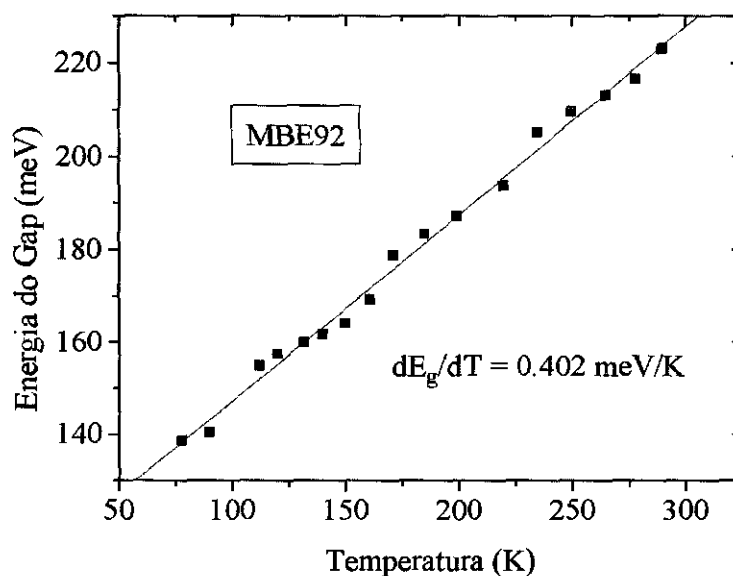


Fig. 9 - Energia do gap em função da temperatura

Resultados da amostra MBE99

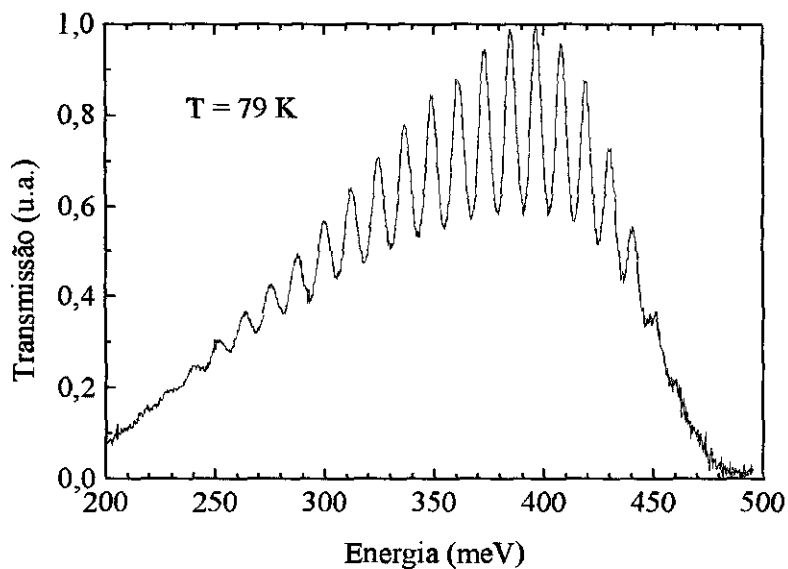


Fig. 10 - Transmissão em função da energia .

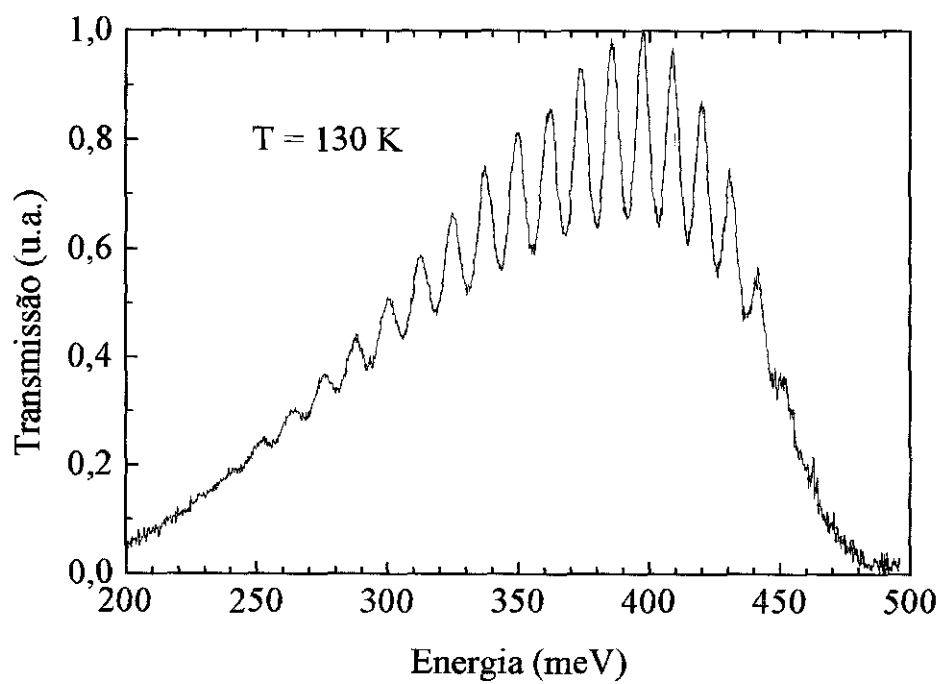


Fig. 11 - Transmissão em função da energia .

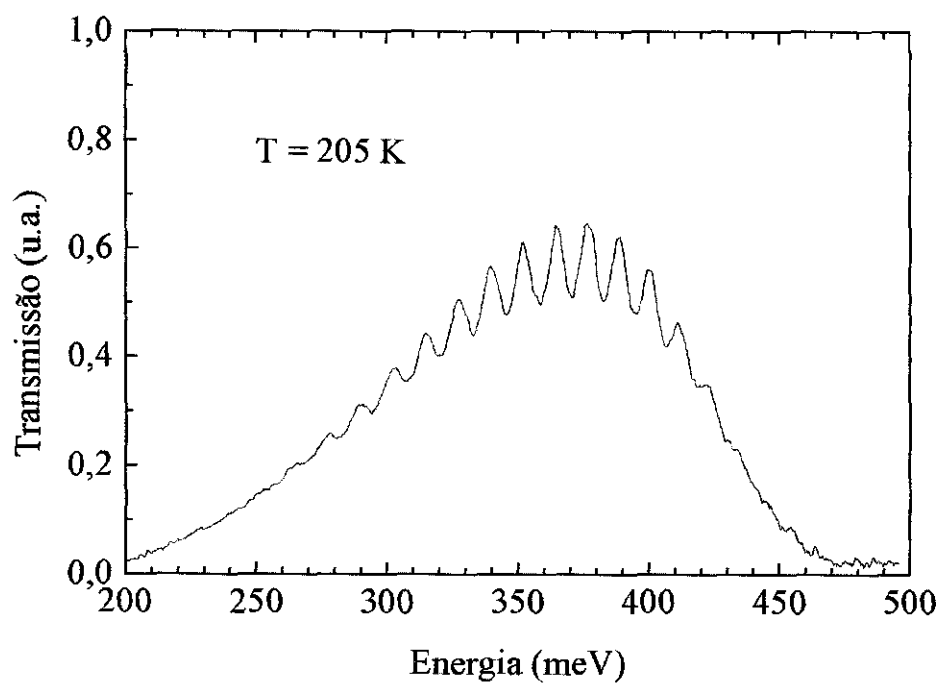


Fig. 12 - Transmissão em função da energia .

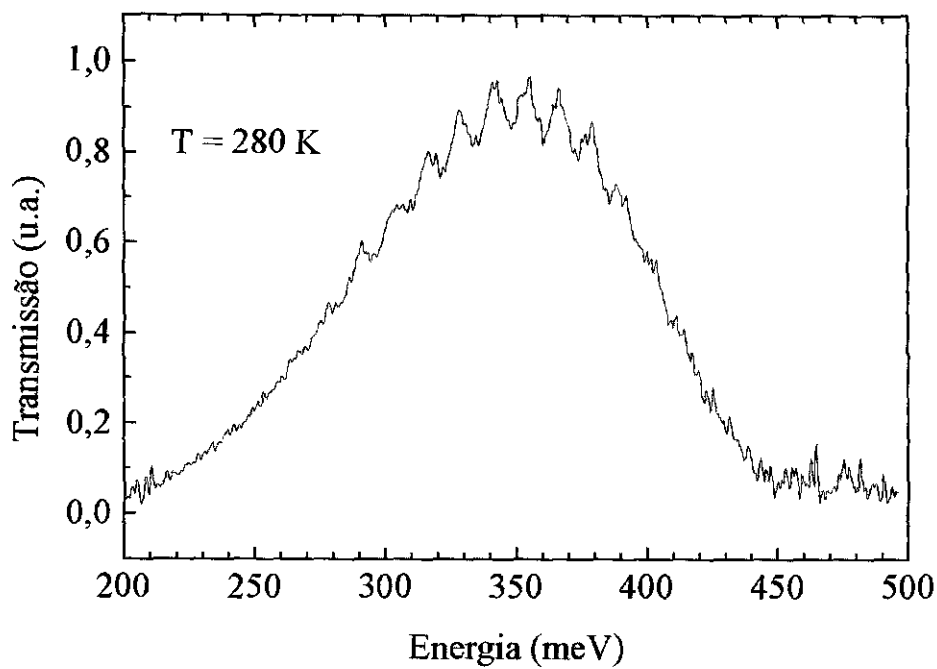


Fig. 13 - Transmissão em função da energia .

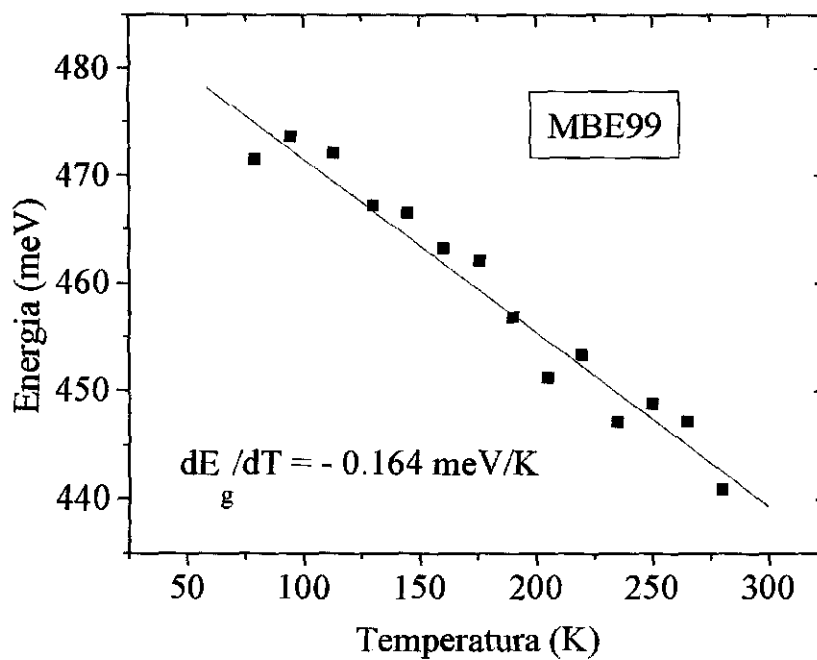


Fig. 14 - Energia do gap em função da temperatura da amostra MBE99.

Fig

Nesta amostra, com alta concentração de Sn (82 %), a alta concentração de portadores presente provoca intensa absorção para energias menores que o gap (por volta de 250 meV) onde o material deveria ser transparente. Além disso, a intensidade transmitida é reduzida como um todo, o que torna as medidas mais ruidosas e a precisão na determinação do gap menor.

Entretanto, é perfeitamente possível determinar a variação do gap com a temperatura, como pode ser observado na figura 14. É importante observar, que neste caso, o gap se reduz com o aumento da temperatura. Este comportamento já era esperado, sendo explicado como sendo provocado por uma inversão do gap, que ocorre para os compostos com alta concentração de Sn. Entretanto, a taxa de variação é menos da metade que na amostra com 15 %. Este fato não era previsto pela teoria e pode ser novamente explicado pela presença de grande quantidade portadores cargas nos materiais crescidos por nós.

4 - Conclusões

Foi montado um sistema de caracterização óptica de semicondutores através da medida de transmissão no infravermelho na região espectral entre 2,5 e 22 μm . Através da adaptação de um criostato de nitrogênio líquido foi possível estender a aplicação da técnica para a amostras a baixas temperaturas (até 77 K).

Este sistema está sendo utilizado para a caracterização de camadas epitaxiais de PbSnTe com várias concentrações de Sn crescidas sobre substratos de BaF₂ pela técnica de epitaxia por feixe molecular.

Os resultados preliminares das medidas efetuadas em duas amostras são apresentados e discutidos. Estes resultados foram apresentados no "8th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics", Águas de Lindóia, SP, e foram submetidos para publicação no 'Brazilian Journal of Physics'.

5 - Referencias Bibliográficas

1. H. Holloway and J.N. Walpole, Prog. Crystal Growth Charact. 2, 49 (1979).
2. H. Preier. Appl. Phys 20, 189 (1979).
3. Y. Horikoshi, in: Semiconductors and Semimetals, Vol. 22, part C, Ed. W.T. Tsang (Academic Press, New York, 1985) p. 93.
4. D.L. partin, in: Semiconductors and Semimetals, Vol. 33, Ed. T.P. Pearsall (Academic Press, New York, 1991) p. 311.
5. D.L. Partin, IEEE J. Quantum Eletron. QE-24, 1716 (1988).

6. G. Springholtz, G. Ihninger, G. Bauer, M.M. Olver, J.Z. Pastalan, S. Romaine and B.B. Goldberg, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2908 (1993).
7. G. Springholtz and G. Bauer, *J. Crystal Growth* 144, 157 (1994).
8. H. Zogg, S. Blunier and J. Masek, *J. Electrochem. Soc.* 136, 775 (1989).
9. C. Boschetti, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta and I.N. Bandeira, *Infrared Phys.* 34, 281 (1993).
10. H. Zogg, A. Fach, C. Maissen, J. Masek and S. Blunier, *Optical Engineering* 33, 1440 (1994).
11. J. Dimmock, I. Melngailis and A.J. Strauss, *Phys. Rev. Lett.* 16, 1193 (1966).
12. E.G. Bylander, J.R. Dixon, H.R. Riedl and R.B. Schoolar, *Phys. Rev.* 138 (1965)
13. R.B. Schoolar, H.R. Riedl and J.R. Dixon, *Solid State Commun.* 4, 423 (1966).
14. A.J. Strauss, *Transactions Metallurgical Society of AIME* 242, 354 (1968).
15. K. Shinohara, Y. Nishijima, H. Ebe, A. Ishida and H. Fujiyasu, *Appl. Phys. Lett.* 47, 1184 (1985).
16. A. Ishida, H. Fujiyasu, H.Ebe and K. Shinohara, *J. Appl. Phys.* 59, 3023 (1986).
17. M. Kriechbaum, K.E. Ambrosch, E.J. Fantner, H. Clemens and G. Bauer, *Phys. Rev. B* 30, 3394 (1984).
18. M. Kriechbaum, P. Kocevar, H. Pascher and G. Bauer, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-24, 1727 (1988).
19. M.A. Tamor, H. Holloway, R.M. Ager, C.A. Gierczak and R.O. Carter, *J. Appl. Phys.* 61, 1094 (1987).
20. N.J. Parada, *Phys. Rev. B* 3, 2042 (1971).
21. G. Springholtz, G. Bauer and G. Ihninger, *J. Crystal growth* 127, 302 (1993).
22. J.R. Dixon and R.F. Bis, *Phys. Rev.* 176, 942 (1968).
23. E. Abramof, S.O. Ferreira, P.H.O. Rappl, H. Closs and I.N. Bandeira, Submitted to the *J. Appl. Phys.*
24. S.O. Ferreira, L. Ribeiro, E. Abramof, P.H.O. Rappl, H. Closs, I.N. Bandeira and S. Yuan, Submitted to the *Braz. J. Phys.*