**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

**Crescimento, fabricação e teste de
fotodetectores de radiação
infravermelha baseados em pontos
quânticos**

Álvaro Diego Bernardino Maia

Orientador:

Prof. Dr. Alain André Quivy

Banca examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Levine (IFUSP)

Prof.^a . Dr.^a Maria Cecília Salvadori (IFUSP)

Prof. Dr. Maurício Pamplona Pires (UFRJ)

Prof.^a . Dr.^a Patrícia Lustoza de Souza (PUC-Rio)

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Doutor em ciências.

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Maia, Álvaro Diego Bernardino

Crescimento, fabricação e teste de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em pontos quânticos — São Paulo - 2012, 2012.

Instituto de Física — Departamento de física de materiais e mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Alain André Quivy

Área de concentração: Fotodetectores infravermelhos

Unitermos: 1. Física da matéria condensada; 2. Epitaxia por feixe molecular; 3. Semicondutores; 4. Fotodetectores; 5. Infravermelho.

USP/IF/SBI-067/2012

De tudo ficaram três coisas:
a certeza de que estamos começando,
a certeza de que é preciso continuar e
a certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar.

Fazer da interrupção um caminho novo,
fazer da queda um passo de dança,
do medo uma escola,
do sonho uma ponte,
da procura um encontro,
e assim terá valido a pena existir.

Fernando Sabino

A todos que me acompanharam, dentre eles e especialmente
aos meus pais Marcos e Edvânia e à minha irmã Clarissa.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais, Marcos e Edvânia por, desde o começo, acreditarem nos meus ideais. À minha irmã Clarissa, pelo companheirismo e pela ajuda em manter a minha determinação e o meu foco.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Alain André Quivy pela disponibilidade, pelo profissionalismo, pela dedicação e por me ter aberto as portas do laboratório, me dando a oportunidade de realizar esse trabalho. Além disso, agradeço sinceramente a amizade construída e o exemplo dado.

À Prof.^a Dr.^a Euzi Conceição Fernandes da Silva pelas discussões científicas e pela parceria na criação dos modelos teóricos.

Ao amigo Fernando Massa Fernandes, pelo companheirismo em todos os poucos momentos fáceis e nos muitos momentos difíceis ao longo desse trabalho, e aos colegas, companheiros diários nesta mesma caminhada: Daniel Takaki, Marcel Claro, Bruno Silveira de Lima Honda, Jonatas Eduardo Cesar, Felipe Alexandre Barbosa, Alexandre Galvão Patriota, João Bosco de Siqueira, Jorgevan e a Antônio Salles.

Aos amigos técnicos do laboratório José Geraldo Chagas e Francisco de Paula Oliveira pelo apoio que sempre me dedicaram e a todos aqueles que estiveram comigo no laboratório durante as pesquisas.

Um agradecimento ao Prof. Dr. Newton Frateschi do Laboratório de Pesquisas em Dispositivos da Unicamp (LPD), pela disposição do laboratório. Ao Antônio Carlos von Zuben, pela amizade, pela paciência e por todas as longas horas dedicadas ao processamento das nossas amostras. Agradeço também à Mara Adriana Canesqui, pelo auxílio com a microsolda dos contatos elétricos das amostras e a todos os outros integrantes do LPD e do Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Mansano e aos técnicos Nelson Ordonez e Carlos Alberto Ribeiro de Araújo os meus agradecimentos, assim como aos demais membros do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP por todo o apoio no processamento das amostras. Ao técnico Márcio de Almeida Valle do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, pela metalização das amostras.

Aos reponsáveis pelo Laboratório de Microfabricação do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) - Angelo Gobbi e Maria Helena - pelos ensinamentos fundamentais para o processamento das amostras.

Agradeço ao Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues da UFMG pelas máscaras usadas na fotolitografia das nossas amostras, e também à Prof.^a Dr.^a Maria Cecília Salvadori do Laboratório de Filmes Finos da USP, pela disponibilidade do equipamento de Microscopia de Força Atômica.

Registro os meus agradecimentos e os meus parabéns à Prof.^a Dr.^a Patricia Lustoza, pela criação do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanodispositivos Semicondutores e por ter colocado toda essa estrutura à nossa disposição. Além disso, sou grato por ter me concedido uma bolsa DTI que foi uma ajuda fundamental para a conclusão do meu doutorado.

Carinhosamente agradeço à Tatiana, secretária do grupo, ao pessoal da CPG, Eber, Cláudia e Francisleine pelo apoio administrativo.

E por fim, devo ainda agradecer ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro, sem o qual não teria condições de realizar este trabalho.

Resumo

Os fotodetectores infravermelhos baseados em pontos quânticos (*Quantum-dot Infrared Photodetectors*, QDIPs) surgiram recentemente como uma nova tecnologia para a detecção de radiação infravermelha. Comparados com fotodetectores mais convencionais baseados em poços quânticos (*Quantum-well Infrared Photodetectors*, QWIPs), as suas vantagens se originam no confinamento tridimensional de portadores e incluem a sensibilidade intrínseca à incidência normal de luz, um maior tempo de vida dos portadores fotoexcitados e uma baixa corrente de escuro, que devem permitir o funcionamento dos dispositivos acima das temperaturas criogênicas. No presente trabalho, a técnica de epitaxia por feixe molecular (*Molecular-Beam Epitaxy* - MBE) foi usada para crescer várias amostras de QDIPs de InAs/GaAs com o objetivo de estudar a influência dos parâmetros estruturais destes dispositivos. Após o crescimento, as amostras foram processadas em pequenas mesas quadradas por técnicas de litografia convencional e, então, caracterizadas.

As propriedades ópticas e eletrônicas dos dispositivos foram verificadas para temperaturas a partir de 10 K. Com o objetivo de realizar medidas eletrônicas de alta qualidade, janelas de Ge e cabos com conectores de baixo ruído para baixa temperatura foram empregados. As curvas de corrente de escuro, as curvas de responsividade com corpo negro (fotocorrente), as medições do ruído com um analisador de sinais e as respostas espectrais por FTIR (*Fourier Transform Infrared*) forneceram um conjunto completo de informações sobre os dispositivos. As figuras de mérito dos nossos melhores dispositivos permitiram também, determinar a probabilidade de captura e o ganho fotocondutivo.

Com o intuito de compreender a relação entre as dimensões físicas dos pontos quânticos e as características de funcionamento dos QDIPs, desenvolveu-se um cálculo dos estados eletrônicos de da função de onda de um elétron confinado em um ponto quântico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ em formato de lente, envolvido em uma matriz de GaAs, com massas efetivas dependentes da posição. Esse modelo leva em conta o efeito da tensão assim como o gradiente de In dentro do ponto quântico, resultante do forte efeito de segregação presente em um sistema de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Diferentes perfis de segregação foram testados com o nosso modelo teórico com vista a proporcionar o melhor ajuste os nossos dados experimentais.

Abstract

Quantum-dot Infrared Photodetectors (QDIPs) recently emerged as a new technology for detecting infrared radiation. Compared to more conventional photodetectors based on quantum wells (QWIPs), their advantages originate from the three-dimensional confinement of carriers and include an intrinsic sensitivity to normal incidence of light, a longer lifetime of the photoexcited carriers and a lower dark current which should hopefully allow their operation close to room temperature. In the present work, molecular-beam epitaxy (MBE) was used to grow several InAs/GaAs QDIP samples in order to analyse the influence the structural properties of such devices. After the growth, the samples were processed into small squared mesas by conventional lithography techniques and fully characterized.

The optical and electrical properties of the devices were checked as a function of temperature using Ge optical windows and all the connectors and low-temperature/low-noise cables needed to perform high quality low-level electrical measurements. Dark-current curves, Responsivity (photocurrent) data with a black body, noise measurements with a signal analyzer and spectral responses by FTIR provided a full set of information about the devices. The figures of merit of our best devices allowed us also to determine the capture probability and the photoconductive gain.

In order to understand the relationship between the physical dimensions of the quantum dots and the operating characteristics of the QDIPs, we developed a position-dependent effective-mass calculation of the bound energy levels and wave function of the electrons confined in lens-shaped $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum dots embedded in GaAs, taking into account the strain as well as the In gradient inside the quantum dots which is due to the strong In segregation and intermixing present in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ system. Different In profiles inside the quantum dots were tested with our new theoretical model in order to provide the best fit to our experimental data.

Sumário

Resumo/Abstract	iii
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	ix
1 Introdução	1
1.1 Introdução histórica	1
1.2 Detectores no presente	2
1.3 Objetivo da tese	6
2 Radiação infravermelha e detectores	8
2.1 Radiação infravermelha	8
2.2 Radiação térmica	9
2.3 Tipos de fotodetectores	12
2.3.1 Fotodetectores intrínsecos	13
2.3.2 Fotodetectores extrínsecos	13
2.3.3 fotodetectores fotoemissivos	14
2.3.4 Fotodetectores de poços quânticos	15
2.3.5 Comparação entre os tipos de fotodetectores semicondutores	15
2.3.6 Fotodetectores de infravermelho com pontos quânticos	16
2.4 Parâmetros de um detector	18
2.4.1 Responsividade	18
2.4.2 Ruído	18
2.4.3 Detectividade	19
2.4.4 Corrente de escuro	19
2.4.5 BLIP	19
3 Modelamento teórico do efeito da segregação em pontos quânticos de InAs/GaAs	21
3.1 Cálculo dos níveis eletrônicos e da função de onda de um ponto quântico	21
3.1.1 Modelando a influência macroscópica da tensão	24
3.1.2 Metodologia computacional e a convergência do cálculo	26
3.1.3 Modelos de segregação linear	27
3.1.4 Função de onda	32
3.2 Considerações do capítulo	35
4 Crescimento epitaxial, formação dos pontos quânticos e processamento das amostras	36
4.1 Crescimento epitaxial	36
4.2 Crescimento sob tensão	37
4.3 O sistema MBE	39
4.4 O sistema RHEED	40
4.5 Processamento para a formação de fotodetectores	42
4.6 Considerações do capítulo	45
5 Técnicas experimentais	47
5.1 Fotoluminescência	47
5.2 Microscopia de força atômica	49

5.3	Medidas de corrente de escuro	50
5.4	Medidas de responsividade	51
5.4.1	Cálculo da potência irradiada pelo corpo negro na superfície do detector . .	51
5.4.2	O aparato experimental da medida de responsividade	56
5.5	Medidas de ruído	56
5.5.1	Aparato experimental	58
5.6	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	60
5.7	Considerações do capítulo	61
6	Resultados	62
6.1	Crescimento de pontos quânticos para aplicação em fotodetectores	62
6.2	Crescimento de fotodetectores infravermelhos baseados em pontos quânticos	69
6.2.1	Estudo da dopagem nas camadas de contatos de um QDIP	70
6.2.2	Análise da dopagem efetiva dos pontos quânticos	74
6.3	Considerações do capítulo	86
7	Conclusão	87
7.1	Artigos publicados	88
7.2	Trabalhos apresentados em conferências	88
	Referências Bibliográficas	90

Lista de Figuras

1.1	Imagens dos tipos de dispositivos fotodetectores.	3
1.2	Aplicações de câmeras operando no infravermelho.	5
1.3	Imagem infravermelha da estrutura de uma casa.	6
1.4	Imagens de inspeções termográficas infravermelhas.	6
2.1	O espectro eletromagnético.	8
2.2	Subdivisões da região da luz visível e do infravermelho.	9
2.3	Radiância espectral calculada a partir da equação de Planck em várias temperaturas em função do comprimento de onda.	10
2.4	A radiância total emitida por um corpo negro em função da temperatura.	10
2.5	Espectro de transmissão da atmosfera terrestre no infravermelho ao nível do mar.	11
2.6	A emissão total de um corpo negro para as regiões de 3 a 5 μm e 8 a 14 μm em função da temperatura.	11
2.7	Contraste entre o emissor de radiação e o ambiente calculado para as duas janelas atmosféricas.	12
2.8	Diagrama de bandas mostrando o funcionamento de um QWIP.	15
2.9	Perfil do potencial de um QDIP com uma voltagem bias aplicada.	16
2.10	Diagrama de um QDIP para transporte vertical mostrando a mesa e os contatos superior e inferior.	17
3.1	Modelo da arquitetura usada para o cálculo.	22
3.2	Ilustração do procedimento de resolução das integrais do sistema cilindro mais ponto quântico e <i>wetting layer</i>	24
3.3	Autovalores do nível fundamental do elétron obtidos em função do número de funções de base N_b para dois diferentes tamanhos de cilindro.	27
3.4	Ilustração da configuração dos pontos quânticos e da <i>wetting layer</i> para levar em conta a segregação de In nas estruturas.	27
3.5	Imagem de uma medida de TEM mostrando um ponto quântico de InAs coberto por GaAs.	28
3.6	Comparação dos níveis de energia de um ponto quântico (usando diferentes perfis de segregação) com o espectro de fotoluminescência de uma amostra padrão contendo pontos quânticos.	29
3.7	Perfil de In na <i>wetting layer</i> obtido pelo modelo de Muraki para uma monocamada de InAs coberta por GaAs.	30
3.8	Valores de energia dos níveis eletrônicos de um ponto quântico em função do raio da base e da altura.	30
3.9	Níveis eletrônicos de um ponto quântico com altura de 4 nm em função do raio da base em relação ao fundo da banda de condução do GaAs.	31
3.10	Função de onda do nível fundamental para $\Psi(r,0,z)$ num ponto quântico com 4 nm de altura e 12 nm de raio de base.	32
3.11	Função de onda do primeiro estado excitado para $\Psi(r,0,z)$ num ponto quântico com 4 nm de altura e 12 nm de raio de base.	33
3.12	Função de onda do ponto quântico acoplado à <i>wetting layer</i> num ponto quântico com 4 nm de altura e 12 nm de raio de base.	34
3.13	Função de onda em um ponto quântico acoplado à <i>wetting layer</i>	35
4.1	O crescimento epitaxial.	36

4.2	Etapas da formação dos pontos quânticos durante o crescimento no regime Stranski-Krastanov.	38
4.3	O sistema MBE do LNMS.	39
4.4	Configuração esquemática do sistema RHEED.	40
4.5	Figura exibindo as oscilações RHEED durante o crescimento de GaAs sobre um substrato de GaAs.	41
4.6	Mudança no padrão de difração na transição do modo de crescimento 2D para 3D.	41
4.7	Ilustração do processo de formação dos fotodetectores.	42
4.8	Ilustração das etapas do processamento das amostras.	43
4.9	Imagens da primeira etapa do processamento.	43
4.10	Imagem da capela usada para o ataque químico das amostras.	44
4.11	Amostra após a formação das mesas ($400 \times 400 \mu m^2$) e a deposição metálica para a formação dos contatos ôhmicos.	45
4.12	Ilustração da microsolda usada e da amostra após o processamento.	46
5.1	Processo de excitação e recombinação em semicondutores	48
5.2	Esquema da instalação do experimento de fotoluminescência	48
5.3	Vista em perspectiva de uma amostra de GaAs coberta por pontos quânticos de InAs.	49
5.4	Esquema de funcionamento de um AFM	50
5.5	Imagens da medida de corrente de escuro.	51
5.6	Ilustração da disposição da fonte e do detector para calcular a potência transmitida.	52
5.7	Espectro de transmissão das janelas do criostato.	53
5.8	Radiância espectral transmitida através de uma janela.	54
5.9	Largura a meia altura do espectro de absorção de um fotodetector.	56
5.10	Ilustração do sistema de medidas de responsividade com corpo negro.	57
5.11	Equipamentos usados na medida de responsividade com corpo negro.	57
5.12	Espectro de Fourier do ruído de um QDIP a $77 K$ com uma voltagem <i>bias</i> de $1 V$ aplicada.	59
5.13	Instalação da medida de ruído no LNMS.	59
5.14	Apresentação do sistema de medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier disponível no LNMS.	60
6.1	Medidas de AFM de $3 \times 3 \mu m^2$ das amostras de pontos quânticos de InAs em função da taxa de deposição de InAs.	63
6.2	Medida de PL a $77 K$ das amostras de pontos quânticos em função da taxa de deposição de InAs.	65
6.3	Medidas de AFM de $3 \times 3 \mu m^2$ das amostras de pontos quânticos de $In_xGa_{1-x}As$ em função da concentração de In na liga.	66
6.4	Medida de PL a $77 K$ das amostras de pontos quânticos em função da concentração de In na liga de InGaAs.	67
6.5	Imagens de AFM de $1 \times 1 \mu m^2$ das amostras de pontos quânticos formados a partir da deposição de $2,2 MC$ de InAs com diferentes pressões de As.	68
6.6	Imagens de AFM de $1 \times 1 \mu m^2$ das amostras de pontos quânticos com diferentes espessuras da camada de InAs.	69
6.7	Medida de PL a $77 K$, com potência de excitação de $160 W/cm^2$, das amostras de pontos quânticos crescidos com as taxas de deposição de InAs de $0,04$ e $0,1 MC/s$	70
6.8	Medida de AFM de $1 \times 1 \mu m^2$ das amostras de pontos quânticos crescidas com as taxas de deposição de InAs de $0,04$ e $0,1 MC/s$	71
6.9	Esquema do primeiro grupo de amostras de QDIPs crescidos e processados.	72
6.10	Medida de corrente de escuro das amostras de QDIP, onde apenas a dopagem das camadas n^+ foi variada.	72
6.11	Esquema da banda de condução da estrutura de um QDIP e os fenômenos eletrônicos com a aplicação da voltagem <i>bias</i>	73
6.12	Responsividade das amostras de QDIP e $77 K$ em função da voltagem <i>bias</i>	73
6.13	Resposta espectral a $77 K$ para $V_{bias} = -0,3 V$ para dois QDIPs com dopagem de $0,5 \times 10^{18} cm^{-3}$	74

6.14	Esquema do segundo grupo de amostras de QDIPs crescidos e processados onde os pontos quânticos foram nominalmente dopados com 0, 2 e $4e^-/QD$	75
6.15	Medidas de corrente de escuro dos QDIPs com dopagem nos pontos quânticos. . .	76
6.16	Curva de Arrhenius da corrente de escuro em função do inverso da temperatura para a voltagem <i>bias</i> de 0,5 V.	77
6.17	Energia de ativação dos QDIPs com 0, 2 e 4 elétrons por ponto quântico.	77
6.18	Perfil do potencial autoconsistente para o QDIP em $V_{bias} = 0$ V.	78
6.19	Resposta espectral dos três QDIPs a 77 K obtida por FTIR.	78
6.20	Medidas de responsividade com corpo negro das amostras de QDIP com dopagem diferente nos pontos quânticos.	79
6.21	Representação esquemática do processo de fotoemissão e de injeção de elétrons com a voltagem <i>bias</i>	80
6.22	Responsividade absoluta medida com corpo negro em 0,5 V em função da temperatura para as três amostras da figura 6.20.	81
6.23	Medidas de ruído das amostras de QDIP com dopagem diferente nos pontos quânticos. . .	81
6.24	Ruído medido em 0,5 V em função da temperatura para as três amostras da figura 6.23.	82
6.25	Detectividade normalizada das amostras de QDIP.	83
6.26	Detectividade normalizada medida em 0,5 V em função da temperatura para as três amostras da figura 6.25.	83
6.27	Ganho fotocondutivo obtido a partir das medidas de responsividade e ruído.	84
6.28	Probabilidade de captura obtida a partir das medidas de responsividade e ruído. . .	85

Lista de Tabelas

2.1	Classificação das regiões do infravermelho.	8
2.2	Comparação entre os tipos de detectores infravermelhos.	14
3.1	Parâmetros para o GaAs e o InAs sem tensão.	26
5.1	Parâmetros para o cálculo da radiância espectral.	53
6.1	Resultados das medidas de AFM dos pontos quânticos de InAs em função da taxa de deposição.	64
6.2	Resultados das medidas de AFM dos pontos quânticos de InAs em função da composição de In.	67
6.3	Resultado das medidas de AFM dos pontos quânticos crescidos com as taxas de deposição de InAs de 0,04 e 0,1 MC/s	71

1

Introdução

1.1 Introdução histórica

A descoberta da radiação infravermelha é atribuída a Sir William Herschel no início do século XIX. Nesta época, Herschel era o astrônomo do Rei George III da Inglaterra. Durante alguns meses, ele procurou uma maneira de proteger os seus olhos da radiação solar em suas observações usando filtros feitos de vidros coloridos. Ele percebeu que, mesmo fornecendo uma redução na intensidade luminosa, alguns filtros deixavam passar uma quantidade grande de calor para os seus olhos. Ele, então, decidiu examinar vários filtros sistematicamente para encontrar a maior redução luminosa com a melhor redução de calor transmitido. Empregando a técnica que Newton desenvolveu um século antes para estudar a luz solar, Herschel usou um prisma de vidro para formar um espectro da luz. Com o espectro projetado sobre uma mesa, ele fez medidas das temperaturas de cada cor do espectro com um termômetro de mercúrio, tomou suas medidas a partir da porção azul no final do espectro, e assim percebeu que o aquecimento aumentava à medida que ele movia o termômetro em direção à cor vermelha. Ele queria encontrar um ponto de aquecimento máximo, mas falhou ao tentar encontrar esse ponto na porção visível do espectro. Movendo o termômetro para a região além do vermelho, ele percebeu que o efeito do aquecimento persistia e também aumentava. Encontrou, então, um máximo de aquecimento em uma região além da porção vermelha do espectro. Herschel se referiu à nova porção do espectro como “raios invisíveis”, “espectro termométrico” e ainda como “calor escuro”. Esta região é o que chamamos hoje de infravermelho.

O termômetro de Herschel levava 16 minutos para realizar uma medida e tinha resolução de $0,5^{\circ} C$. Em 1821, Seebeck descobriu que a junção de dois metais gerava uma tensão elétrica que mudava em função da temperatura. Ele chamou esse efeito de termelétrico. Essa descoberta permitiu a Nobili, em 1829, produzir o primeiro termopar. Um detector construído com vários termopares conectados em série foi desenvolvido por Melloni, em 1833, e era pelo menos quarenta vezes mais sensível que o melhor dos termômetros de vidro disponíveis, o que permitia detectar o calor de uma pessoa a uma distância de 9 metros.

Durante a década de 1880, houve um aumento sensível na pesquisa de detectores. O dispositivo mais notável é o bolômetro de Langley, que consiste em um material que absorve calor, geralmente um metal fino, cuja resistência elétrica depende diretamente da temperatura. Esse bolômetro permitiu medidas até trinta vezes mais precisas do que os termopares de Melloni. Em 1901 Langley e Abbot apresentaram um bolômetro melhorado que podia detectar fontes de calor a distâncias de até 400 metros.

Uma grande evolução nos detectores veio em 1917, quando Theodore Case desenvolveu o detector de sulfato de tálio (Tl_2SO_4). Diferentemente dos termopares e bolômetros, nos quais o mecanismo de detecção era o aquecimento do dispositivo em decorrência da radiação térmica, o detector desenvolvido por Case utilizava a interação direta dos fótons incidentes da radiação com a estrutura

eletrônica do material do detector. Esse foi o primeiro fotodetector, e possuía a maior sensibilidade e o menor tempo de resposta entre os detectores da época.

Durante a segunda guerra mundial, vários dispositivos infravermelhos foram propostos e estudados em ambos os lados do conflito. Trabalhadores alemães contribuíram para os detectores infravermelhos ao demonstrarem que havia um aumento na sensibilidade de fotodetectores quando estes eram resfriados a baixas temperaturas. Entretanto, poucos equipamentos de infravermelho conseguiram entrar em produção para o uso na guerra. Os alemães fizeram um uso efetivo do sistema de comunicação por infravermelho, como o *Lichtsprecher*, implementado na campanha dos desertos africanos de 1941 a 1943. Esse foi provavelmente o primeiro sistema integrado para controle que usava imagens infravermelhas como guia para os tanques. Apesar de ter implementado a comunicação por infravermelho em seus navios, o melhor sistema desenvolvido pelos Estados Unidos durante a guerra foi uma luneta para atiradores que consistia num conversor de imagem montado em uma carabina. A partir da segunda guerra mundial, o desenvolvimento de detectores infravermelhos avançou rapidamente a ponto de, no final da década de 1940, existirem detectores para praticamente todas as regiões do infravermelho.

Em paralelo à evolução dos detectores, outros experimentos foram realizados tratando especificamente da natureza da radiação térmica e do comportamento da luz e das ondas eletromagnéticas. Em 1860, Kirchhoff formulou o teorema do corpo negro enquanto pesquisava a absorção e a emissão de calor dos corpos. Ele postulou que todos os objetos com temperatura acima do zero absoluto irradiavam energia eletromagnética. O trabalho de Kirchhoff em conjunto com a Lei empírica de Stefan (1879), serviu de motivação para entender a natureza da radiação térmica. Nas décadas de 1880 e 1890, Lord Rayleigh e Wilhelm Wien resolveram parte do problema do corpo negro. Entretanto, essa solução era apenas para altos comprimentos de onda e divergia quando se aproximava da região do ultravioleta (catástrofe do ultravioleta), até que, em 1901, Max Planck publicou o seu trabalho revolucionário com a equação do corpo negro, trazendo a idéia da quantização da energia. A idéia do fóton só veio em 1905, com a teoria do efeito fotoelétrico, de Albert Einstein.

Hoje, sabemos que o infravermelho e a luz visível são formas de radiação eletromagnética que diferem apenas no seu comprimento de onda e frequência. Herschel tinha interesse em entender a similaridade dessas regiões do espectro eletromagnético. Mesmo com os estudos de Young, em 1804, nos quais as primeiras medidas do comprimento de onda da luz visível foram feitas, as dificuldades encontradas pelos primeiros estudiosos impossibilitavam a medida do comprimento de onda da radiação. Os primeiros avanços em entender o comportamento ondulatório da radiação eletromagnética foram realizados com o trabalho de Foucault e Fizeau, que mediram radiações com comprimento de onda da ordem de $1,5 \mu\text{m}$ (1847), seguidos por Desains e Pierre Curie, que tiveram êxito em medir radiações maiores que $7 \mu\text{m}$ (1880). Em 1897, Rubens mediu radiações acima de $20 \mu\text{m}$ e, trabalhando com Nichols, em 1898, estendeu esta medida para comprimentos de onda maiores que $150 \mu\text{m}$.

Apesar dos equipamentos primitivos utilizados por Herschel, o seu trabalho trouxe contribuições importantes para o desenvolvimento dos detectores de radiação infravermelha e o estudo da radiação eletromagnética em geral: levantou questões sobre a similaridade entre luz solar e aquecimento; mostrou um detector satisfatório para investigar a nova região do espectro; comprovou maneiras diferentes de se transmitir luz e calor entre os corpos; validou a importância de aparatos óticos, como lentes e espelhos, no estudo da radiação térmica. Melloni fez um estudo detalhado da transparência dos objetos e mostrou que vidros têm uma transparência limitada. Ademais, criou lentes e prismas de sal transparentes ao infravermelho que proporcionaram um avanço na técnica.

1.2 Detectores no presente

Existem duas classes de detectores de radiação infravermelha: detectores térmicos e detectores fotônicos (fotodetectores). O princípio de funcionamento dos detectores térmicos é a variação de temperatura gerada pela radiação infravermelha. Esse tipo de detecção ocorre em dois processos: no de conversão da radiação incidente em aquecimento e no de mudança das propriedades físicas do detector devido a esse aquecimento. A mudança resultante nas propriedades do material é utilizada como mecanismo de detecção. Apesar do processo de detecção em duas etapas, esses dispositivos são bem simples e operam à temperatura ambiente. Os três tipos principais de termodetectores de

radiação infravermelha são o bolômetro, o pirômetro e o termopar.

Os fotodetectores têm o seu princípio de funcionamento na absorção da radiação pela interação dos fótons com os elétrons do material. A natureza dessa interação define os tipos de fotodetectores. Os fotodetectores podem ser tanto de materiais *bulk* quanto de heteroestruturas como poços e pontos quânticos. O grande inconveniente dessa classe de detectores é a necessidade de resfriamento criogênico para alcançar as condições de funcionamento. À temperatura ambiente, a energia térmica é comparável à energia da transição eletrônica nesses fotodetectores. Como consequência, detectores que operam em longos comprimentos de onda possuem muito ruído no seu sinal de detecção, o que impossibilita a sua aplicação à temperatura ambiente.

Existem basicamente dois tipos de dispositivos de detecção: detectores singelos e detectores de imagens baseados numa rede bidimensional de pequenos detectores (*Focal Plane Array* - FPA). O detector singelo é um sensor de um único pixel e fornece um sinal elétrico de resposta quando há detecção de radiação. O FPA é um dispositivo híbrido constituído por uma rede bidimensional de detectores fotogravados na amostra crescida e interconectada a um sistema eletrônico de multiplexagem (*read-out integrated circuit* - ROIC) em silício que possibilita a leitura da informação proveniente de cada detector da rede. Todos estes sinais são lidos por um programa específico que reconstitui a imagem e possibilita sua visualização. A figura 1.1 exibe imagens dos tipos de dispositivos fotodetectores.

(a) Mesas de teste de fotodetectores singelos. Cada detector tem $400\ \mu\text{m}$ de lado.

(b) Matriz bidimensional de detectores singelos formando um FPA. Cada píxel da rede tem $20\ \mu\text{m}$ de lado[1].

Figura 1.1: Imagens dos tipos de dispositivos fotodetectores.

Durante as quatro décadas passadas, o fotodetector intrínseco de telureto de mercúrio e cádmio (MCT, HgCdTe) se tornou o mais importante dispositivo para detecção nas regiões de médios e longos comprimentos de onda ($3 - 30\ \mu\text{m}$). Devido à facilidade para mudar amplamente o seu *gap*, à sua alta sensibilidade, ao alto coeficiente de absorção e à ampla janela de detecção. A região de baixo comprimento de onda foi dominada pelos detectores *bulk* de InGaAs, InAsSb, InGaSb.

Apesar da eficiência do MCT como detector singelo, esse tipo de material apresenta muitos problemas para a confecção de detectores maiores (FPA), devido à fraca ligação Hg-Te. Esse fato impossibilita a incorporação desse tipo de material em câmeras (FPAs) que precisam de alta uniformidade composicional em grandes superfícies. Vários grupos de pesquisa investiram muito em tentativas de substituir este tipo de material para a fabricação de FPAs, mas ainda assim, o MCT continua sendo o principal material para a fabricação de detectores singelos.

Com o advento da qualidade do crescimento epitaxial, detectores infravermelhos baseados em heteroestruturas mostraram grande capacidade de incorporação em câmeras de imagens infravermelhas. Entre os tipos de detectores baseados em heteroestruturas, os de poços quânticos (*Quantum-Well Infrared Photodetector* - QWIP) são os que possuem a tecnologia mais madura. O QWIP é principalmente baseado na tecnologia de materiais dos grupos III-V e possui muitas aplicações comerciais e militares. O QWIP não pode competir com o MCT como um detector simples, especialmente em altas temperaturas ($T > 70\ \text{K}$). Entretanto, devido à alta qualidade do crescimento epitaxial, é possível crescer QWIPs de qualquer tamanho com altíssima uniformidade

superficial, o que dá a esse tipo de detector grande potencial em aplicações como FPAs para confecção de câmeras que forneçam imagens infravermelhas de objetos. Entretanto, os QWIPs possuem um problema chave em sua aplicação: devido a regras de seleções na polarização do campo elétrico da radiação que incide na superfície do fotodetector, esse tipo de sensor possui baixíssima detectividade no caso de incidência normal da radiação[1]. Isso leva à necessidade de um processamento extra e laborioso de uma grade de difração na superfície do detector para possibilitar a obtenção de um FPAs de boa qualidade 1.1(b). Ainda assim, os QWIPs possuem alta impedância, boa velocidade de resposta e facilidade de seleção do comprimento de onda usado na detecção. Esse tipo de detector foi amplamente estudado nas últimas duas décadas e encontrou várias aplicações comerciais e militares. Quando resfriados adequadamente ($T < 20\text{ K}$), eles chegam a superar os FPAs de MCT.

Outra classe de fotodetectores contendo heteroestruturas é baseada em estruturas de pontos quânticos (*Quantum-Dot Infrared Photodetector* - QDIP). Devido ao confinamento tridimensional dos pontos quânticos, ao contrário dos QWIPs que só possuem um confinamento unidimensional, esse tipo de detector permite a detecção de luz em incidência normal sem nenhum processamento de sua superfície. Isso torna a sua aplicação mais flexível e barata. Além disso, esse tipo de detector oferece a possibilidade de operação em temperatura ambiente e a seleção do comprimento de onda de detecção. O QDIP é atualmente a tecnologia com maior potencial de aplicação comercial e científica na área de detecção infravermelha.

A sociedade atual está passando por uma ampla fase de transição na qual a maioria dos equipamentos analógicos está sendo substituída por uma versão digital mais rápida, compacta e versátil. Na área da fotografia e da aquisição de imagens, não é diferente. As câmeras fotográficas convencionais estão sendo trocadas por câmeras digitais e as fotos e filmes estão virando arquivos digitais que podem ser tratados e armazenados mais facilmente. Estas novas câmeras digitais são extremamente compactas, possuem melhor resolução e são baseadas num chip eletrônico (*charge-coupled device* - CCD) que consiste numa rede bidimensional de pequenos detectores de silício. Esse tipo de dispositivo funciona muito bem na faixa do visível e do infravermelho próximo, mas não é mais sensível para os comprimentos de onda maiores, já que eles correspondem a energias menores que o *gap* do silício (1,12 eV a 300 K). Para estender este tipo de tecnologia às outras regiões do espectro eletromagnético, foram criados os FPAs, que possuem numerosas aplicações (figura 1.2) e cuja pesquisa está sendo atualmente financiada pelas agências de fomento do mundo inteiro. Cada pixel (*picture element*) de um FPA é, na verdade, um pequeno fotodetector de algumas dezenas de μm de lado constituído por um elemento fotossensível que transforma os fótons incidentes sobre o dispositivo em sinal elétrico[2]. Portanto, para fabricar FPAs com bom desempenho, precisa-se, antes de tudo, obter fotodetectores individuais de boa qualidade, objetivo principal dessa tese.

A termografia por infravermelho é uma técnica que usa câmeras (parecidas com as câmeras digitais convencionais) para captar a radiação infravermelha oriunda dos objetos. A grande vantagem desta técnica é que todos os corpos emitem naturalmente algum tipo de radiação infravermelha cuja intensidade depende principalmente da temperatura do corpo analisado. Dessa maneira, não há necessidade de iluminar ou irradiar os objetos com qualquer tipo de radiação (radio frequência, visível, ultra-som, raio x), como acontece frequentemente com outros métodos, o que facilita enormemente os procedimentos. As câmeras infravermelhas geram imagens ou filmes em tempo real, nos quais os corpos da cena filmada aparecem com uma cor (ou escala de cinzas) que depende diretamente da temperatura de cada um. Por essas razões, é possível filmar no escuro (ou à noite) e observar objetos localizados atrás de obstáculos, paredes ou mesmo enterrados.

Ao contrário da maioria dos métodos convencionais de análise, controle, monitoramento e investigação geralmente usados em todas estas áreas, as técnicas envolvendo a detecção da radiação infravermelha são não invasivas, não destrutivas, rápidas, não precisam de contato físico com o objeto a ser analisado e podem ser usadas no campo com amostras pequenas ou mesmo embarcadas em aviões ou balões, o que lhes confere enormes vantagens. Infelizmente, esses componentes sensíveis à radiação infravermelha e os equipamentos a eles relacionados ainda são extremamente raros no Brasil em razão da falta de pesquisa nacional na área e do preço proibitivo deste tipo de produto, que precisa ser importado a altos custos, sofrendo, em geral, da restrição de mercado extremamente severa aplicada pelas grandes potências mundiais por causa das suas possíveis aplicações militares.

(a) Na área médica para investigar a variação de temperatura local do corpo humano em razão do maior ou menor fluxo sanguíneo ou da atividade anormal de alguns tipos de células (câncer).

(b) Na eletrônica a câmera é utilizada para detectar mal funcionamento ou aquecimento anormal em componentes ou circuitos elétricos.

(c) Imagem infravermelha de um encanamento em uma indústria mostrando a temperatura interna do gás ou líquido transportado. Uma fissura interna que não pode ser encontrada a olho nu seria facilmente detectada.

(d) Sistemas de reconhecimento e visão térmica para forças militares.

Figura 1.2: Aplicações de câmeras operando no infravermelho.

Aplicações na indústria e na construção civil

A imagem digital infravermelha é considerada uma excelente ferramenta não invasiva, ideal para inspecionar construções de maneira rápida e eficiente. A medição da temperatura da cobertura de uma construção (interna, externa ou ambas) permite investigar variações de temperatura na superfície decorrentes de três mecanismos básicos: fluxo de calor, fluxo de ar e acúmulo de umidade dentro das paredes. Esses fatores não determinam apenas a durabilidade e a eficiência energética de uma construção, mas também a saúde e o conforto das pessoas que habitam essas construções. Em particular, essa técnica possibilita localizar perdas de calor e frio, vazamentos de água e umidade acumulada e defeitos estruturais como mau isolamento e fraturas na estrutura. A figura 1.3 mostra uma imagem térmica de uma casa, onde é possível ver um vazamento de calor no telhado.

Aplicações médicas

A imagiologia médica consiste no uso de equipamentos tecnológicos na área médica para fins de diagnosticar algumas doenças por meio de imagens radiológicas. Essa técnica compreende um conjunto de métodos de recolhimento de dados que englobam desde a mais conhecida radiologia convencional até a ecografia, a tomografia axial computadorizada (TAC), a ressonância magnética (MRI) e a inspeção termográfica infravermelha.

A inspeção termográfica infravermelha, também conhecida como imagiologia térmica digital

Figura 1.3: Imagem infravermelha da estrutura de uma casa. É possível ver uma mancha no telhado referente à perda de calor, invisível ao olho nú.

infravermelha (*Digital Infrared Thermal Imaging* - DITI), tornou-se uma modalidade usual de inspeção para lesões neurológicas, musculares e esqueléticas, assim como para o mapeamento de cânceres e de patologias circulatórias. Todos os corpos com temperatura acima de 0K emitem radiação infravermelha, com o comprimento de onda de maior intensidade inversamente proporcional à temperatura (Lei de Wien). A possibilidade de capturar, em uma imagem digital de alta resolução, as diferentes temperaturas de cada tecido do organismo e, a partir delas, diagnosticar o que se passa é um dos avanços recentes da medicina minimamente invasiva. Na figura 1.4, cada pixel corresponde a uma temperatura em graus Celsius, na qual tecidos mais vascularizados e, portanto, mais quentes, irradiam uma quantidade maior de fótons (colorações mais vibrantes), ao passo que os mais frios, menos vascularizados, têm a coloração escurecida.

Figura 1.4: Imagens de inspeções termográficas infravermelhas. Os pontos verdes indicam regiões de suspeita de câncer.

Uma vez que as alterações termogênicas em diferentes tecidos podem refletir doenças, mutações genotípicas ou mudanças de funções fisiológicas, a inspeção termográfica é uma alternativa não destrutiva para a observação de padrões de informações sobre determinado processo.

1.3 Objetivo da tese

A importância de estudar os fotodetectores infravermelhos se deve ao fato de esse tipo de dispositivos possuírem numerosas aplicações nas mais diversas áreas: ciência, medicina, produção de alimentos, indústria civil e militar, etc. Esse tipo de sensor é uma ferramenta de investigação não destrutiva, permitindo a análise e observação de fenômenos invisíveis ao olho humano.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento dos processos necessários para a fabricação de QDIPs de alto desempenho: crescimento, processamento e caracterização. Devido à dificuldade no controle das dimensões dos pontos quânticos auto-formados de InAs/GaAs, propomos um

estudo investigativo das condições de crescimento epitaxial. Esse estudo terá como objetivo o controle do diâmetro, altura, densidade e uniformidade dessas estruturas. Com isso, buscamos a confecção seletiva do comprimento de onda de detecção dos QDIPs e o melhoramento da absorção desses materiais. O crescimento envolve a familiarização com o sistema de epitaxia por feixe molecular (MBE) e a caracterização óptica e morfológica dos pontos quânticos por medidas de fotoluminescência (*Photoluminescence* - PL) e de microscopia de força atômica (*Atomic-Force Microscopy* - AFM).

Outro ponto importante a ser abordado é o processamento das amostras. Estudaremos as melhores condições de fabricação dos detectores simples a partir das amostras obtidas pelo crescimento epitaxial. As etapas do processamento envolvem a produção de pequenas mesas por técnicas de fotolitografia e a deposição de contatos elétricos de Ni/Ge/Au.

Para encontrar os parâmetros de funcionamento dos fotodetectores e as melhores condições para melhorar o desempenho desses sensores, utilizaremos medidas de curvas I-V para caracterizar a corrente de escuro, fator que limita o funcionamento dos fotodetectores. O ruído deles será caracterizado por medições do sinal elétrico com um analisador de espectros por FFT (*Fast Fourier Transform*). A razão entre o sinal elétrico devido à detecção de radiação infravermelha e a potência que incide na superfície do fotodetector será obtida por meio de medidas de curvas de responsividade com corpo negro. A resposta espectral dos fotodetectores é caracterizada por meio de medidas de absorção por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A partir dessas medidas, vamos estudar as condições de detecção em diferentes temperaturas de funcionamento, assim como parâmetros de crescimento como a dopagem, para reduzir o ruído e aumentar o sinal elétrico.

O próximo capítulo (capítulo 2) contém uma breve descrição dos fenômenos relacionados com a radiação infravermelha e dos tipos de detectores infravermelhos disponíveis, comparando as suas vantagens e desvantagens, e apresentando os parâmetros e figuras de mérito que caracterizam o funcionamento deles. O capítulo 3 descreve o modelo teórico desenvolvido para calcular os níveis eletrônicos e a função de onda dos portadores em pontos quânticos de InAs, levando em conta os efeitos da tensão na rede cristalina assim como a segregação dos átomos de In e a interdifusão. Esses cálculos teóricos se mostraram em bom acordo com os resultados experimentais obtidos. A fabricação dos nossos fotodetectores infravermelhos é abordada no capítulo 4. Neste capítulo é explicada a técnica MBE usada para crescer as amostras e é descrito em detalhes a fase de processamento das amostras para confeccionar os fotodetectores. No capítulo 5 são mostradas as principais técnicas experimentais usadas nessa tese. E, por fim, no capítulo 6 são apresentados os resultados experimentais obtidos e as figuras de mérito dos fotodetectores fabricados.

2

Radiação infravermelha e detectores

2.1 Radiação infravermelha

A radiação infravermelha (*Infrared* - IR) é uma forma de onda eletromagnética como os raios gama, os raios-X, a radiação ultravioleta, a luz visível, as micro-ondas e as ondas de rádio. A única diferença fundamental entre esses tipos de radiação é o seu comprimento de onda. Podemos convenientemente classificar cada uma delas pela sua posição dentro do espectro eletromagnético. Todas essas emissões obedecem às mesmas leis da física, como a reflexão, refração, difração e polarização. A velocidade de propagação é a mesma para todas as radiações eletromagnéticas no vácuo (velocidade da luz). Na figura 2.1, visualizamos o arranjo de uma porção do espectro eletromagnético.

Figura 2.1: O espectro eletromagnético.

O espectro visível é a região do espectro eletromagnético que pode ser captada pelo olho humano. Essa região se estende de 0,4 (cor violeta) a 0,75μm (cor vermelha). O infravermelho se encontra na região do espectro que é invisível para o olho humano (0,75 até 1000μm) e se estende da região de baixo comprimento de onda, adjacente à região da luz visível, até a de alto comprimento de onda, próximo à região das micro-ondas. É conveniente subdividir o infravermelho em várias regiões de acordo com o comprimento de onda de cada uma (tabela 2.1). Essa subdivisão varia com os autores e com as aplicações. A figura 2.2 apresenta as subdivisões da luz visível e do infravermelho.

A matéria em um estado condensado (sólido ou líquido) emite um espectro contínuo de radiação que depende da sua temperatura, mas que é praticamente independente do material do qual o

Tabela 2.1: Classificação das regiões do infravermelho.

Região	Abreviatura	Limites (μm)
Near infrared	NIR	0,75 a 3
Mid infrared	MIR	3 a 30
Far infrared	FIR	30 a 1000

Figura 2.2: Subdivisões da região da luz visível e do infravermelho.

corpo é composto. Em temperaturas usuais, os corpos são visíveis para nós pela luz visível que eles refletem e não pela radiação que emitem. Se nenhuma luz incidir sobre eles, não podemos vê-los. Em temperaturas muito altas, acima de 500°C , os corpos têm luminosidade própria, como uma barra de metal aquecida que emite uma radiação de cor vermelha, ou o filamento incandescente de uma lâmpada. Quando os corpos estão à temperatura ambiente, a maior parte da radiação emitida por eles está na região infravermelha do espectro eletromagnético. A radiação emitida por um corpo devido à sua temperatura é chamada de radiação térmica.

2.2 Radiação térmica

Todo corpo com temperatura acima da temperatura do zero absoluto emite radiação para o meio que o cerca. Se um corpo está inicialmente mais quente que o meio, ele irá se esfriar, porque a sua taxa de emissão de energia excede a taxa de absorção. Quando o equilíbrio térmico é atingido, as taxas de emissão e absorção são iguais. Todas as radiações eletromagnéticas mostradas na figura 2.1 obedecem à equação fundamental do movimento de ondas, que fornece a relação entre o comprimento de onda e a frequência:

$$\lambda\nu = c \quad (2.1)$$

onde c é a velocidade da luz e λ e ν são o comprimento de onda e a frequência de oscilação dessa radiação, respectivamente.

Generalizando, a forma detalhada do espectro da radiação térmica emitida por um corpo a uma temperatura depende de alguma maneira da morfologia microscópica da sua superfície (emissividade). No entanto, existe um corpo ideal que emite espectros térmicos de caráter universal que não dependem da sua superfície. Esses corpos são denominados corpos negros, isto é, corpos cujas superfícies absorvem toda a radiação incidente sobre eles. Eles recebem esse nome porque não refletem luz e isso os torna negros. Independentemente da sua composição, verifica-se que todos os corpos negros à mesma temperatura emitem uma radiação térmica com o mesmo espectro. As propriedades universais da radiação emitida por corpos negros fazem deles um objeto de interesse teórico particular.

A distribuição espectral da radiação de corpo negro, numa temperatura T , é especificada pelo parâmetro $R_T(\lambda)$, denominado radiância espectral. Essa radiância é definida de forma que $R_T(\lambda)d\lambda$, a uma temperatura T , seja igual à energia da radiação emitida por unidade de tempo com o comprimento de onda compreendido no intervalo de λ a $\lambda + d\lambda$ por unidade de área ($\text{W}/(\text{cm}^2 \times \mu\text{m})$). As primeiras medidas dessa grandeza foram feitas por Lummer e Pringsheim[3]. A radiância espectral de um corpo negro é dada pela equação de corpo negro de Planck:

$$R_T(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (2.2)$$

onde $k = 1,38065 \times 10^{-12} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann, $h = 6,62608 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s}$ é a constante de Planck e $c = 2,998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ é a velocidade da luz. A figura 2.3 apresenta a curva da radiância espectral de um corpo negro calculada a partir dessa equação.

(a) Radiação espectral para as temperaturas de 250, 300 e 350 K.

(b) Radiação espectral para as temperaturas de 500, 800 e 1000 K.

Figura 2.3: Radiação espectral calculada a partir da equação de Planck em várias temperaturas em função do comprimento de onda. Observe que o comprimento de onda no qual a curva atinge o seu máximo diminui à medida que a temperatura aumenta.

Como a radiação emitida por um corpo é isotrópica, a radiação espectral de um sistema emitida em uma superfície projetada na direção θ será:

$$R_T(\lambda, \theta) = \int_0^\theta \int_0^{2\pi} R_T(\lambda) \times \sin \theta \times \cos \theta d\phi d\theta = \pi R_T(\lambda) \sin \theta \quad (2.3)$$

A emissão espectral total de um hemisfério inteiro será dada através da equação 2.3 com $\theta = 90^\circ$.

$$M_T(\lambda) = R_T(\lambda, \theta = 90^\circ) = \pi R_T(\lambda) \quad (2.4)$$

A integral da radiação espectral $R_T(\lambda)$ sobre todos os comprimentos de onda λ é a energia total emitida por unidade de tempo por unidade de área de um corpo negro à temperatura T , denominada de radiação total R_T .

$$R_T = \int_0^\infty R_T(\lambda) d\lambda \quad (2.5)$$

Figura 2.4: A radiação total emitida por um corpo negro em função da temperatura.

Podemos ver no gráfico da figura 2.4 que R_T cresce rapidamente com o aumento da temperatura. Esse resultado é chamado de lei de Stefan e foi enunciado pela primeira vez sob a forma da seguinte equação empírica:

$$R_T = \sigma \times T^4 \quad (2.6)$$

onde $\sigma = 5,67 \times 10^{-18} \text{ W/m}^2 \times K$ é a constante de Stefan-Boltzmann. A figura 2.3 mostra também que o comprimento de onda onde essa função é máxima se desloca para a região de menor comprimento de onda do espectro à medida que a temperatura aumenta. A relação entre o comprimento de onda do ponto máximo da curva e a temperatura é chamada de lei do deslocamento de Wien.

$$\lambda_{\text{MAX}} \times T = 2897 \mu\text{mK} \quad (2.7)$$

onde λ_{MAX} é o comprimento de onda onde $R_T(\lambda)$ tem o seu valor máximo para uma dada temperatura. Com $T = 300 \text{ K}$, $\lambda_{\text{MAX}} = 9,7 \mu\text{m}$ e está dentro da região do MIR.

Figura 2.5: Espectro de transmissão da atmosfera terrestre no infravermelho ao nível do mar.

As aplicações com radiação infravermelha são possíveis dentro da região onde a absorção da atmosfera é mínima ($3 - 5 \mu\text{m}$ e $8 - 14 \mu\text{m}$, conforme mostrado na figura 2.5). Essa absorção é causada principalmente pelas moléculas de vapor de água e gás carbônico presentes na atmosfera. A transmissão do infravermelho nestas duas janelas atmosféricas é uma característica muito importante para a detecção em longas distâncias. Para calcular a emissão total de um corpo à temperatura T dentro dessas janelas, utilizamos:

$$M_T(\lambda_1, \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_T(\lambda) d\lambda \quad (2.8)$$

onde λ_1 e λ_2 definem a região na qual queremos calcular a emissão total do corpo para uma temperatura T . A figura abaixo mostra a emissão total de um corpo negro em função da temperatura para as duas janelas atmosféricas.

Figura 2.6: A emissão total de um corpo negro para as regiões de 3 a 5 μm e 8 a 14 μm em função da temperatura.

À temperatura de 300 K, os objetos emitem mais radiação dentro da janela de 8 a 14 μm . Isso indica que, à temperatura ambiente, esses comprimentos de onda serão mais fáceis de serem

detectados na segunda janela (8 a 14 μm). Por outro lado, o sinal será mais intenso na janela de 3 a 5 μm para temperaturas acima de 620 K, mostrando que um detector operando em menor comprimento de onda é mais indicado para altas temperaturas.

Quando o emissor de radiação infravermelha se encontra a uma temperatura próxima à temperatura do ambiente onde ele está, a sua identificação depende do contraste entre ele e o ambiente. Nesse caso, o contraste é a grandeza mais adequada para quantificar em que região será mais fácil de realizar a detecção. Para encontrar o contraste, fazemos a derivada da emissão espectral total do corpo em função da sua temperatura:

$$\frac{\partial M_T(\lambda_1, \lambda_2)}{\partial T} = \underbrace{\frac{hc}{(\lambda_1 + \lambda_2)kT^2}}_{\text{Contraste}} M_T(\lambda_1, \lambda_2) \quad (2.9)$$

O contraste é definido como $\Delta M_T/M_T$ quando a diferença de temperatura entre o emissor de radiação e o ambiente é de 1 K. A figura 2.7 mostra uma comparação entre o contraste do objeto emissor de radiação e o ambiente nas duas janelas atmosféricas. A 300 K o contraste entre o objeto e o ambiente é maior na janela de 3 a 5 μm . Isso indica que, quando a temperatura do ambiente está próxima da do objeto, a detecção nos menores comprimentos de onda será mais eficiente para distinguir o objeto do ambiente.

Figura 2.7: Contraste entre o emissor de radiação e o ambiente calculado para as duas janelas atmosféricas. A diferença de temperatura entre o emissor e o ambiente é de 1 K.

2.3 Tipos de fotodetectores

Durante a segunda guerra mundial, o mundo viu o surgimento dos detectores infravermelhos modernos. O avanço dessa tecnologia está diretamente relacionado com os detectores fabricados a partir de semicondutores, que estão na classe dos fotodetectores. Nessa classe, a radiação é absorvida através da sua interação com os elétrons do material, e um sinal elétrico (corrente ou voltagem) é obtido como resposta dessa interação. Os fotodetectores são divididos em subclasses de acordo com a natureza dessa interação: intrínsecos, extrínsecos, detectores de portadores livres, detectores de poços quânticos e detectores de pontos quânticos. Na segunda metade do século XX, a tecnologia de fotodetectores foi combinada com a ciência dos materiais semicondutores, microeletrônica e fotolitografia, e essa combinação levou a um extraordinário avanço na capacidade de detecção da radiação infravermelha.

Os fotodetectores apresentam uma dependência seletiva do comprimento de onda da radiação incidente e possuem alto desempenho (razão sinal-ruído) e alta velocidade de resposta. Porém, para alcançar esse desempenho, um resfriamento criogênico é necessário e esse é o maior obstáculo a ser vencido para o avanço ainda maior dessa tecnologia. Essa necessidade de resfriamento torna os detectores caros, pesados, volumosos e pouco flexíveis para a maioria das aplicações.

A segunda classe de detectores é chamada de detectores térmicos. Nesse tipo de detector, a radiação incidente absorvida muda a temperatura do material. A elevação da temperatura provoca

a alteração de alguma propriedade física do material que é utilizada como mecanismo de detecção. Esses detectores são classificados de acordo com a propriedade do material, que é afetada pelo aumento da temperatura: em detectores piroelétricos, a polarização interna espontânea é medida enquanto que em bolômetros, o que se mede é a resistência. Em contraste com os fotodetectores, os detectores térmicos operam em temperatura ambiente, possuem uma sensibilidade modesta e uma baixa velocidade de resposta, são baratos e fáceis de usar, mas não são seletivos em relação ao comprimento de onda de detecção. Apesar da possibilidade de operação à temperatura ambiente, esses detectores são menos explorados comercialmente devido a essa baixa velocidade de resposta e à menor sensibilidade quando comparados com os fotodetectores. A tabela 2.2 mostra uma comparação entre os principais tipos de detectores existentes.

2.3.1 Fotodetectores intrínsecos

O funcionamento dos fotodetectores intrínsecos é baseado em transições entre bandas causadas pela absorção dos fótons. Entre os tipos de sensores baseados em semicondutores, os fotodetectores intrínsecos são os que oferecem o melhor desempenho em altas temperaturas. As propriedades dos semicondutores de *gap* estreito, utilizados nesse tipo de fotodetector, resultam da estrutura de bandas de *gap* direto: alta densidade de estados nas bandas de valência e condução.

Os fotodetectores intrínsecos podem ser fabricados a partir de uma liga binária (GaAs, Pbs, InAs, InSb) ou de liga ternária (HgCdTe, InGaAs, AlGaAs). Os dispositivos de liga binária podem ser utilizados em aplicações que requerem alto desempenho e necessitam uma faixa espectral de detecção da ordem do *gap* do material. Entre os fotodetectores intrínsecos, os que mais se destacam são os de liga ternária de HgCdTe. Essa posição é assegurada por três fatores:

- Possibilidade de confeccionar o *gap* do material a partir da composição da liga ternária sem introdução de tensão mecânica no sistema, o que permite detecção de 1 a 30 μm ;
- Alta eficiência quântica;
- Mecanismos de recombinação inerentes que permitem operação em altas temperaturas (baixa recombinação Auger).

Essas propriedades são consequências diretas da estrutura de *gap* de energia desse material. A flexibilidade do material HgCdTe para aplicações em infravermelho permite a fabricação de detectores para qualquer região do espectro entre 1 e 30 μm . A desvantagem desse tipo de material está na instabilidade da ligação Hg-Te. Devido a essa instabilidade, existe uma dificuldade em produzir detectores com uma composição uniforme, dificultando a sua aplicação para FPAs de boa qualidade.

2.3.2 Fotodetectores extrínsecos

Detectores baseados em Si e Ge[4, 5] são os mais utilizados. O *gap* de energia do Si (1,11 eV) e do Ge (0,67 eV) é muito alto para permitir uma absorção no infravermelho médio ou longínquo. A adição de impurezas no cristal cria níveis de energia entre as bandas de condução e de valência, e assim a absorção da radiação infravermelha ocorre entre o nível da impureza e a banda de condução (ou de valência). Fótons com energia maior que a diferença entre os níveis de impureza e o fundo (topo) da banda de condução (valência) são absorvidos. A transição aumenta o número de elétrons (buracos) na banda de condução (valência) e a resposta da detecção é lida a partir de uma alteração na corrente que passa pelo material. Esse tipo de detector é utilizado em todo o infravermelho, de poucos micrômetros a 300 μm . É o principal detector para a região acima de 20 μm [6].

Entre estes dois materiais, o Si tem suas aplicações mais difundidas que o Ge devido às vantagens do material. Por exemplo: três ordens de grandeza de maior solubilidade de impurezas são possíveis. O silício tem menor constante dielétrica que o germânio. A tecnologia do Si foi profundamente desenvolvida, incluindo contatos, técnicas de passivação de superfície e tecnologias MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) e CCD. Os tipos de detectores de Si mais conhecidos são Si:In, Si:Ga e Si:As[7]. Todavia, como as energias de transição envolvidas são pequenas, esse tipo de detector deve sempre ser resfriado a baixa temperatura.

Tabela 2.2: Comparação entre os tipos de detectores infravermelhos.

Tipo de detector	Vantagens	Desvantagens
Termodetectores		
Bolômetro, termopar e pirômetro	Leve, robusto, flexível e de baixo custo. Opera em temperatura ambiente.	Alto tempo de resposta. Não é seletivo ao comprimento de onda.
Fotodetectores		
<i>Intrínsecos</i>		
IV-VI (PbS, PbSe, PbSnTe)	Materiais com <i>gap</i> pequeno. Tecnologia desenvolvida.	Alto coeficiente de expansão térmica.
<i>Intrínsecos</i>		
II-VI (HgCdTe)	Fácil confecção de <i>gap</i> . Tecnologia desenvolvida. Teoria e experimentos bem desenvolvidos. Detecção multicor.	Não uniformidade de composição na superfície. Crescimento e processamento de alto custo
III-V (InGaAs, InAs, InSb, InAsSb)	Materiais e dopantes de boa qualidade. Tecnologia bem desenvolvida. Possível integração monolítica.	Heteroepitaxia com grande diferença de parâmetro de redes.
<i>Extrínsecos</i> (Si:Ga, Si:As, Ge:Cu, Ge:Hg)	Alto comprimento de onda de operação. Tecnologia simples.	Temperatura de funcionamento extremamente baixa.
<i>Fotoemissivos</i> (PtSi, Pt ₂ Si, IrSi)	Baixo custo e alto rendimento. Facilidade de incorporação em FPAs.	Baixa eficiência quântica. Baixa temperatura de funcionamento.
<i>Poços quânticos</i>		
Tipo I	Crescimento de material bem desenvolvido. Boa uniformidade de superfície. Detecção multicor.	Baixa eficiência quântica. Baixa detecção em incidência normal.
Tipo II	Baixa recombinação Auger. Controle fácil do comprimento de onda de detecção.	Crescimento e design complicados. Baixa detecção em incidência normal.
<i>Pontos quânticos</i>	Detecção em incidência normal. Baixa geração térmica de portadores.	Crescimento e design complicados. Baixo coeficiente de absorção de radiação.

2.3.3 fotodetectores fotoemissivos

Eles são conhecidos também como detectores de barreira Schottky. O material mais empregado para esse tipo de detector é o PtSi, que possui uma janela de detecção espectral de 3 a 5 μm [8]. A radiação é transmitida através do silício com dopagem do tipo p e absorvida no metal *PtSi*. Isso produz buracos que são emitidos através de uma barreira de potencial até o Si, deixando o silício carregado negativamente. A carga negativa do Si é transferida para uma CCD diretamente por um método de injeção de cargas. A eficiência quântica na janela de 3 a 5 μm é muito baixa, da ordem de 1%. A sensibilidade é alcançada por meio da integração de toda a superfície do detector. Devido

à baixa eficiência quântica, este tipo de detector tem de ser operado em baixas temperaturas[7].

2.3.4 Fotodetectores de poços quânticos

A detecção de radiação infravermelha nos QWIPs ocorre por meio de transições entre níveis da banda de condução ou de valência (intrabanda) da região ativa contendo os poços quânticos (*Quantum Well*) ou entre níveis da banda de condução e da banda de valência (inter-banda). A absorção intrabanda ocorre em transições entre níveis confinados do poço ou de um nível confinado para o contínuo. A energia da transição é determinada pelos níveis de energia dos poços quânticos devido ao confinamento unidimensional de portadores. Os fotodetectores do tipo intrabanda são geralmente usados para acessar comprimentos de onda maiores ($> 1,5 \mu m$) e precisam de dopagem na região ativa para operarem. Os QWIPs são principalmente desenvolvidos com semicondutores das famílias III-V. Entre eles estão os poços quânticos de GaAs/AlGaAs[9, 10], confeccionados por técnicas de crescimento epitaxial. Estes detectores possuem um grande número de aplicações industriais e militares. Em comparação com os detectores de HgCdTe, os QWIPs levam desvantagem como detectores simples, devido à impossibilidade de operação na temperatura ambiente[11]. Entretanto, pela qualidade e a uniformidade do crescimento epitaxial, o QWIP de compostos III-V apresenta uma vantagem muito grande na fabricação de FPAs.

A figura 2.8 mostra o diagrama de funcionamento de dois QWIPs com configurações de detecção diferentes. Na configuração (a), o fotoelétron pode escapar do poço para o estado contínuo de condução sem precisar tunelar através de alguma barreira. A configuração (b) mostra um sensor em que o nível excitado final está alinhado com uma mini-banda dos poços quânticos. O fotoelétron excitado até essa minibanda de condução é transportado até que seja coletado no contato elétrico ou então recombinem em outro poço. Nos dois casos, a corrente gerada pela transição do fotoelétron é o sinal de saída do detector.

Figura 2.8: Diagrama de bandas mostrando o funcionamento de um QWIP. (a) transição de um nível ligado para a banda de condução; (b) transição de um nível ligado para uma minibanda.

Uma característica distinta do QWIP é que a transição intrabanda para elétrons depende da componente de polarização do campo elétrico da radiação incidente ao longo da direção de crescimento. Isso quer dizer que não existe detecção para incidência normal. Neste caso, um processamento deve ser feito na superfície do detector (rede de difração) para poder permitir a detecção em incidência perpendicular à superfície.

2.3.5 Comparação entre os tipos de fotodetectores semicondutores

Os esforços dos grupos de pesquisa no atual desenvolvimento do ramo visam alcançar sempre um melhor desempenho dos fotodetectores, melhor processamento para diminuir a corrente de fuga e

aumentar a resolução de funcionamento dos FPAs, e altas temperaturas de operação. Além disso, o dispositivo precisa ser barato e versátil para permitir um uso mais conveniente.

Atualmente, o detector de maior aceitação no mercado, com maior número de aplicações e com tecnologia mais bem difundida, é o de HgCdTe. Na verdade, ele fornece os melhores resultados em questão de desempenho para detectores simples atuando no MIR, no FIR e em altas temperaturas. A desvantagem desse tipo de sensor, como já mencionado antes, é a dificuldade de crescimento para obtenção de uma boa uniformidade para grandes superfícies e o processamento. Essa dificuldade é a maior barreira na produção de um FPA com um número alto de píxeis. Em adição, alguns autores alegam que é difícil controlar a incorporação de mercúrio[12], especialmente em altas composições, que é necessária para detecção na região do FIR.

Em comparação ao HgCdTe, o QWIP possui baixa eficiência quântica devido ao menor coeficiente de absorção das transições intrabandas (entre dois níveis dentro de uma mesma banda) em relação às inter-bandas (entre níveis de bandas diferentes), e precisa de um acoplamento ótico especial devido à incapacidade de detecção em incidência normal. Dessa forma, o QWIP não pode competir com o HgCdTe como um detector simples. Entretanto, a maior vantagem do QWIP é a facilidade de crescimento, a qualidade das interfaces e a uniformidade superficial. Isso permite que seja fácil fabricar FPAs de alta resolução a partir deste tipo de detector.

Todavia, o QWIP precisa de resfriamento criogênico para alcançar o seu padrão de detecção, tornando-o um dispositivo pouco flexível, e não é viável financeiramente para algumas aplicações. Em vista disso, cresce o interesse por detectores de qualidade que possam operar em altas temperaturas.

2.3.6 Fotodetectores de infravermelho com pontos quânticos

O sucesso dos fotodetectores infravermelhos de poços quânticos motivou o desenvolvimento de fotodetectores com pontos quânticos. O primeiro QDIP foi demonstrado em 1998[13]. Desde então, grandes progressos no seu desempenho e funcionamento têm sido alcançados[14, 15]. Estudos também foram realizados sobre suas aplicações para obtenção de imagens térmicas por FPA[16].

Generalizando, os QDIPs são similares aos QWIPs, mas com os poços quânticos da região ativa do detector substituídos por camadas de pontos quânticos que possuem confinamento nas três direções do espaço. O mecanismo de detecção é baseado na fotoexcitação intrabanda de elétrons (ou buracos) do estado confinado para outro nível confinado ou a banda do contínuo. Quando em funcionamento, uma voltagem é aplicada entre as camadas dopadas da estrutura. Essas camadas dopadas, sobre as quais são confeccionadas os contatos elétricos, funcionam como emissor e coletor de carga. O portador fotoexcitado é arrastado até o contato coletor devido à voltagem *bias* aplicada, gerando uma fotocorrente (figura 2.9).

Figura 2.9: Perfil do potencial de um QDIP com uma voltagem bias aplicada.

Dois tipos de estruturas de QDIP são possíveis: uma estrutura convencional de transporte vertical (ao longo da direção de crescimento), mais adequada para a fabricação de FPAs, e uma estrutura de transporte lateral (ao longo da superfície do sensor). No QDIP vertical (figura 2.10), a fotocorrente é coletada através do transporte vertical de portadores entre dois contatos colocados no topo e no fundo de uma estrutura, conhecida como mesa. A heteroestrutura consiste em múltiplas camadas de pontos quânticos (InAs) cobertas por um material que serve de barreira de potencial (GaAs). Essas camadas são inseridas entre duas camadas dopadas que servem de contato elétrico para o dispositivo. A altura dessa mesa pode ser de vários micrometros em função do número de camadas de pontos quânticos e da espessura das camadas de contato. Os pontos quânticos são geralmente

dopados durante o crescimento com o objetivo de disponibilizar portadores no nível fundamental para a fotoexcitação. Uma das desvantagens dessa estrutura é a corrente de escuro gerada pelo tunelamento de portadores entre as camadas de pontos quânticos em relação ao QDIP de transporte horizontal. A maneira encontrada para contornar essa desvantagem é o crescimento de barreiras na região ativa com o intuito de bloquear essa corrente de escuro[17, 18].

Figura 2.10: Diagrama de um QDIP para transporte vertical mostrando a mesa e os contatos superior e inferior.

O QDIP lateral coleta a fotocorrente pelo transporte de portadores através de um canal de alta mobilidade entre dois contatos na superfície da amostra (funcionamento semelhante a um transistor). As barreiras, que servem como meio de bloquear a corrente de escuro na estrutura de transporte vertical, agora funcionam como o meio de condução da corrente entre as camadas de pontos quânticos. Os QDIPs laterais mostraram ter menor corrente de escuro em relação aos de transporte vertical porque não possuem tunelamento de portadores entre as camadas de pontos quânticos[19]. A desvantagem deste tipo de dispositivo, em relação ao QDIP vertical, é a sua difícil incorporação em FPAs, visto que eles são maiores que os QDIPs verticais e precisam de dois contatos na superfície.

Assim como os detectores de HgCdTe e QWIPs, os QDIPs podem ser fabricados para detecção em mais de um comprimento de onda. As principais vantagens dos QDIPs em relação aos detectores de poços quânticos são:

- Permitem a absorção de radiação que incide perpendicularmente à superfície para transições eletrônicas intrabanda;
- O confinamento tridimensional dos pontos quânticos diminui a geração de elétrons por excitação térmica. Esse tipo de confinamento também aumenta o tempo de relaxação do elétron nos estados excitados, devido ao principal mecanismo de relaxação em semicondutores, o espalhamento por fônons, ser limitado nos pontos quânticos (*phonon bottleneck*)[20]. Como resultado, a relação entre o sinal e o ruído é significativamente maior em relação aos QWIPs;
- Menor corrente de escuro que os detectores de HgCdTe e QWIPs, devido ao confinamento em três dimensões dos pontos quânticos;
- Com um maior tempo de vida do elétron e uma menor corrente de escuro, o QDIP é capaz de operar em temperaturas mais altas.

Os QDIPs atuais sofrem de dois grandes problemas que impedem por enquanto a operação deles à temperatura ambiente: trata-se da baixa eficiência quântica dos dispositivos e da forte dependência em temperatura da detectividade. A eficiência quântica interna típica de um QDIP[21] é da ordem de 0,01%, o que significa que, a cada 10000 fótons incidentes, apenas um deles gerará um elétron que participará da fotocorrente do dispositivo. Em QWIPs ou detectores bulk de HgCdTe, a eficiência quântica é da ordem de 3 – 5% e 98%, respectivamente. Este fraco desempenho dos QDIPs vem do fato que os QDs são formados por auto-organização usando o modo de crescimento Stranski-Krastanov[22, 23] e possuem geralmente uma forma de lente achatada e uma baixa densidade

superficial da ordem de $2 - 5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Se estes dois problemas puderem ser resolvidos, os QDIPs teriam a grande vantagem de poder operar à temperatura ambiente sem a necessidade de uso de um sistema de resfriamento custoso e volumoso, e se tornariam certamente um dos tipos de detectores mais importantes do mercado.

2.4 Parâmetros de um detector

Caracterizar o desempenho de um detector infravermelho é uma tarefa difícil devido ao grande número de variáveis experimentais que envolvem o seu desenvolvimento. Existe uma grande quantidade de parâmetros (ambiente, propriedades elétricas, propriedades do material, parâmetros de crescimento e processamento, etc.) que deve ser levada em conta na fabricação de um sensor. Em função dessa variedade de parâmetros de caracterização e para obter um argumento descritivo de comparação entre todos os tipos de detectores, eles são geralmente caracterizados em relação às propriedades do sinal elétrico de resposta obtido em função do fluxo de radiação incidente em sua superfície.

2.4.1 Responsividade

A responsividade (*Responsivity*, R) de um detector é definida como a razão entre o valor médio do sinal elétrico devido à detecção (corrente ou voltagem) e a potência média da radiação incidente na sua superfície.

$$R = \frac{S}{W} \quad (2.10)$$

onde S é a componente elétrica do sinal da detecção e W é a potência de radiação infravermelha que incide na superfície do fotodetector. A responsividade é geralmente dada em Ampère por Watt, já que normalmente o sinal que é medido é uma fotocorrente. A responsividade obtida através da corrente de saída do detector é determinada pela eficiência quântica do detector η e pelo ganho fotocondutivo g . Denominamos de eficiência quântica a quantidade de elétrons fotoexcitados para cada fóton que incide no detector. O ganho fotoelétrico é a quantidade de elétrons que passam pelo contato do detector para cada elétron fotoexcitado gerado na detecção. Esses dois valores são considerados constantes em todo o volume do detector, o que faz com que a responsividade medida no dispositivo seja dada por:

$$R = \frac{\lambda \eta}{hc} qg \quad (2.11)$$

onde λ é o comprimento de onda, h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e q é a carga do elétron.

2.4.2 Ruído

A corrente que flui através dos contatos de um fotodetector é ruidosa devido à natureza discreta da carga elétrica e à aleatoriedade dos processos de geração e recombinação dos portadores. Assumindo que o ganho da fotocorrente e o ganho do ruído da corrente sejam os mesmos, o ruído da corrente medido em um fotodetector é dado por:

$$I_n^2 = 2q^2 g^2 (G_{op} + G_{th} + r) \Delta f \quad (2.12)$$

onde G_{op} e G_{th} são a taxa de geração óptica e térmica de portadores, respectivamente, r é a taxa de recombinação de portadores e Δf é a banda de frequência em que o ruído é medido. A geração óptica de portadores (fótons/s) é dada por:

$$G_{op} = (\Phi_B + \Phi_S) A_d \quad (2.13)$$

onde Φ_B e Φ_S são o fluxo de radiação de fundo emitida pelo ambiente (*background*) e pela fonte de interesse, respectivamente. A radiação de fundo, frequentemente, é a maior fonte de ruído no sinal de um detector. Em um detector resfriado a baixas temperaturas (criogênicas), onde a

contribuição da geração térmica de portadores para o ruído é praticamente nula, a radiação de fundo determinará a condição limite de funcionamento do dispositivo. Essa condição é chamada de BLIP (*Background-limited performance*).

A potência equivalente de ruído (*Noise equivalent Power* - NEP) é a potência da radiação que deve incidir na superfície do detector para que ele gere uma saída de intensidade igual ao valor do ruído I_n . Ela pode ser escrita em termos da responsividade, e a sua unidade é o *Watt*:

$$NEP = \frac{I_n}{R} \quad (2.14)$$

2.4.3 Detectividade

A detectividade (*Detectivity*, D) é o inverso da NEP:

$$D = \frac{1}{NEP} = \frac{R}{I_n} \quad (2.15)$$

Essa definição da detectividade não é cômoda, pois depende da área do detector e da banda de frequência usada para determinar o ruído, o que dificulta a comparação entre vários tipos de detectores e resultados. Para resolver este problema, foi definida uma detectividade normalizada[24] (D^*).

$$D^* = \frac{\sqrt{\Delta f \times A_d}}{NEP} \quad (2.16)$$

A detectividade normalizada é um parâmetro importante que permite comparar diferentes tipos de detectores, independentemente da sua área e da região de operação. Uma forma mais prática da equação 2.16 é obtida em função da responsividade e do ruído medidos no detector:

$$D^* = \frac{\sqrt{\Delta f \times A_d}}{I_n} \times R \quad (2.17)$$

onde D^* é expressa em $cm \times Hz^{1/2} \times W^{-1}$, unidades também conhecidas como “Jones”.

2.4.4 Corrente de escuro

A corrente de escuro é a corrente que flui entre os contatos de um dispositivo fotossensível na ausência da radiação de interesse. Uma expressão simples que descreve essa corrente é:

$$I_d = n_{th} q v A_e \quad (2.18)$$

onde n_{th} é a densidade de portadores gerados termicamente à temperatura T , e v é a velocidade de transporte média pela área transversal A_e .

2.4.5 BLIP

O processo total de geração de portadores que participam da condução em um fotodetector é a soma dos processos térmicos e ópticos de excitação de elétrons (buracos) para a banda de condução (valência).

$$G = G_{th} + G_{op} \quad (2.19)$$

Particularmente, a geração óptica G_{op} pode ser decorrente tanto da radiação infravermelha emitida pelo objeto a ser observado, quanto da radiação infravermelha emitida pelo ambiente (equação 2.13). Geralmente, para fotodetectores infravermelhos, a quantidade de radiação emitida pelo ambiente é maior que aquela proveniente do sinal desejado. Se a geração térmica de portadores for diminuída (condição de baixa corrente de escuro), o principal fator que limita o desempenho do fotodetector será a radiação do ambiente (BLIP). Esta condição foi descrita por Kinch[25] como:

$$\Phi_B > \frac{n_{th}}{\alpha \tau t} = G_{th} \quad (2.20)$$

onde τ é o tempo de vida do elétron e α é o coeficiente de absorção do material. O coeficiente de geração térmica de portadores G_{th} prevê o melhor desempenho de um fotodetector. A temperatura do BLIP é definida como a temperatura do dispositivo para a qual a sua corrente de escuro é igual à fotocorrente devida à radiação do ambiente, dados um campo de visão e uma temperatura ambiente. Por exemplo, se a fotocorrente decorrente da detecção da radiação infravermelha do ambiente é igual a corrente de escuro do dispositivo a 120 K, a temperatura de BLIP será 120 K.

3

Modelamento teórico do efeito da segregação em pontos quânticos de InAs/GaAs

3.1 Cálculo dos níveis eletrônicos e da função de onda de um ponto quântico

É de grande importância entender a relação entre as dimensões de um ponto quântico e as características de funcionamento do dispositivo. Com o intuito de encontrar esta relação, foi desenvolvido, em paralelo com o trabalho experimental, um modelo teórico para calcular os níveis eletrônicos dentro de um potencial de confinamento em três dimensões. Os métodos mais populares de calcular a estrutura eletrônica em pontos quânticos são a teoria k.p[26], o cálculo do pseudopotencial[27] e o método da função de onda envelope na aproximação da massa efetiva (modelo desse trabalho).

O modelo aqui utilizado é baseado no procedimento numérico desenvolvido por Gershoni[28] para um sistema de confinamento bidimensional com barreiras infinitas. Ele utiliza as funções de onda obtidas para o potencial infinito para gerar um conjunto infinito de funções de base para o sistema bidimensional com barreiras finitas. A vantagem desse método é a possibilidade de aplicá-lo em estruturas de geometria arbitrária. Posteriormente, Gangopadhyay e Nag[29] adaptaram-no para o estudo de estruturas com confinamento em três dimensões, como paralelepípedos e cilindros, e foram seguidos por Califano e Harrison[30], que o aplicaram para pontos quânticos piramidais.

Em nosso trabalho, foi desenvolvido um procedimento semelhante ao de Gershoni e colaboradores. Inicialmente, calculamos os estados para um elétron confinado em um cilindro de altura H e raio ρ_0 , com barreiras de potencial infinita. Em seguida, estas funções de onda foram utilizadas como funções de base para resolver o problema de uma partícula confinada em um ponto quântico inserido dentro de uma matriz cilíndrica. Neste sistema, a descontinuidade do *gap* de energia entre os diferentes materiais semicondutores que compõem o ponto quântico e o cilindro dá origem a uma barreira de potencial infinita. Desta forma, as funções de onda obtidas devem tender a zero nas bordas do cilindro. A função de onda em coordenadas cilíndricas do sistema contendo um ponto quântico e a *wetting layer* (QD+WL) é desenvolvida em função desse conjunto:

$$\Psi(r, \theta, z) = \sum_{l, m, n} c_{lmn} \psi_{lmn}(r, \theta, z) \quad (3.1)$$

onde

$$\psi_{lmn}(r, \theta, z) = \beta_{mn} J_m(k_{mn} r) \sin \left[l\pi \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H} \right) \right] e^{im\theta} \quad (3.2)$$

é o conjunto de funções mutuamente ortogonais, autofunções de uma partícula confinada no cilindro de barreiras infinitas para $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $l = 1, 2, \dots$ e $n = 1, 2, \dots$. A constante de normalização é dada por:

$$\beta_{mn} = \sqrt{\frac{2}{H\pi [\rho_0 J_{m+1}(k_{mn}\rho_0)]}} \quad (3.3)$$

Na expressão anterior, $J_m(k_{mn}\rho_0) = 0$, onde J_m é a função de Bessel de ordem m ; $k_{nm} = \alpha_{mn}/\rho_0$, onde α_{mn} é a n -ésima raiz da função de Bessel de ordem m . Escolhemos o domínio $[-H/2, H/2]$ e $[0, \rho_0]$ para as variações em z e r , respectivamente.

Na literatura é possível encontrar pontos quânticos com forma de pirâmide[31, 32], cone[33], disco[34] e lente[35]. Entretanto, a forma destas nanoestruturas nunca foi bem definida e pode depender dos materiais envolvidos e das condições de crescimento. Estudos recentes envolvendo medidas de microscopia de tunelamento em seção transversal (*Cross-sectional scanning tunneling microscopy* - X-STM) mostram que os pontos quânticos de InAs/GaAs (como aqueles crescidos em nosso laboratório) possuem geralmente forma elipsoidal ou de lente (*lens-shaped quantum dots*)[36]. Baseados nessa informação, consideraremos aqui que os pontos quânticos de InAs/GaAs crescidos por MBE possuem forma de lentes (com altura h_{QD} e raio de base r_{QD}) e são cercados por uma *wetting-layer* de InAs com espessura h_{WL} . A forma do ponto quântico é aproximada a partir da calota de uma esfera de raio R centrada na origem do sistema de coordenadas. A figura 3.1 ilustra o modelo utilizado. Nessa figura, h_0 é a distância da base do ponto quântico até a origem, e a borda circular ou heterointerface do ponto quântico a partir da sua base é definida como:

$$z(r) = \sqrt{R^2 - r^2} \quad (3.4)$$

Figura 3.1: Modelo da arquitetura usada para o cálculo onde $z(r)$ define os limites de integração entre a borda da calota circular do ponto quântico e a matriz semicondutora.

Precisa-se resolver a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot [M^{-1}(\vec{r}) \nabla] + V(\vec{r}) \right\} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (3.5)$$

onde ∇ é o gradiente em coordenadas cilíndricas, definido como:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{e}_\theta + \frac{\partial}{\partial z} \hat{e}_z \quad (3.6)$$

e $M(\vec{r})$ é o tensor de massa efetiva em função da posição:

$$M(\vec{r}) = \begin{pmatrix} m_{||}^*(\vec{r}) & 0 & 0 \\ 0 & m_{||}^*(\vec{r}) & 0 \\ 0 & 0 & m_{\perp}^*(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Nesse tensor, $m_{||}^*(\vec{r})$ e $m_{\perp}^*(\vec{r})$ são as massas efetivas paralela e transversal ao plano xy . Uma vez que o sistema tem simetria cilíndrica, z é a direção de crescimento, θ é o ângulo azimutal (com valores variando entre 0 e 2π) e r é a coordenada radial. O potencial é dado por:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} -V_0 & \text{na região QD+WL} \\ 0 & \text{fora desta região} \end{cases} \quad (3.8)$$

Substituindo a equação da função de onda do sistema na equação de Schrödinger, multiplicando à esquerda por $\Psi_{l'm'n'}^*$ e integrando em todo o cilindro, obtemos a equação matricial

$$(A_{l'm'n'lmn} - E\delta_{l'l}\delta_{m'm}\delta_{n'n}) = 0 \quad (3.9)$$

na qual cada elemento da matriz A é obtido da seguinte forma:

$$A_{l'm'n'lmn} = \langle \Psi_{l'm'n'} | E_c^z | \Psi_{lmn} \rangle + \langle \Psi_{l'm'n'} | E_c^{r,\theta} | \Psi_{lmn} \rangle + \langle \Psi_{l'm'n'} | V(\vec{r}) | \Psi_{lmn} \rangle \quad (3.10)$$

onde

$$E_c^z = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{m_{\perp}^*(\vec{r})} \right) \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.11)$$

e

$$E_c^{r,\theta} = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{m_{||}^*(\vec{r})} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{r}{m_{||}^*(\vec{r})} \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (3.12)$$

Denomina-se aqui a região da barreira (parte do cilindro que não contém o ponto quântico e a *wetting layer*) por cilindro vazado (CV). As integrais da equação 3.10 devem ser resolvidas na região que compreende o CV mais a região QD+WL. Os elementos da matriz $A_{l'm'n'lmn}$ são dados por:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{l'm'n'} | E_c^z | \Psi_{lmn} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \beta_{mn'}^* \beta_{mn} \frac{l'\pi}{H} \frac{l\pi}{H} \\ &\times \int_0^{\rho_0} 2\pi J_m(k_{mn'}r) J_m(k_{mn}r) r dr \\ &\times \int_{-H/2}^{H/2} \frac{\cos[l'\pi(\frac{1}{2} - \frac{z}{H})] \cos[l\pi(\frac{1}{2} - \frac{z}{H})]}{m_{\perp}^*(r,z)} dz \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{l'm'n'} | E_c^{r,\theta} | \Psi_{lmn} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \beta_{mn'}^* \beta_{mn} \frac{k_{mn'} k_{mn}}{2} \\ &\times \int_0^{\rho_0} 2\pi [J_{m-1}(k_{mn'}r) J_{m-1}(k_{mn}r) \\ &+ J_{m+1}(k_{mn'}r) J_{m+1}(k_{mn}r)] r dr \\ &\times \int_{-H/2}^{H/2} \frac{\sin[l'\pi(\frac{1}{2} - \frac{z}{H})] \sin[l\pi(\frac{1}{2} - \frac{z}{H})]}{m_{||}^*(r,z)} dz \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{l'm'n'} | V_0(r,z) | \Psi_{lmn} \rangle &= V_0 \beta_{mn'}^* \beta_{mn} \int_0^{\rho_0} 2\pi J_m(k_{mn'}r) J_m(k_{mn}r) G_{l'l}^{WL} r dr \\ &+ V_0 \beta_{mn'}^* \beta_{mn} \int_0^{r_{QD}} 2\pi J_m(k_{mn'}r) J_m(k_{mn}r) G_{l'l}^{QD} r dr \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde

$$G_{l'l}^{QD} = \int_{h_0-h_{WL}}^{h_0} \sin \left[l' \pi \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H} \right) \right] \sin \left[l \pi \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H} \right) \right] dz \quad (3.16)$$

e

$$G_{l'l}^{WL} = \int_{h_0+z(r)}^{h_0} \sin \left[l' \pi \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H} \right) \right] \sin \left[l \pi \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H} \right) \right] dz \quad (3.17)$$

Vale a pena ressaltar que a massa efetiva do elétron e o potencial não são funções contínuas e assumem valores diferentes dentro da região da barreira e do ponto quântico. Para contornar o problema da descontinuidade da massa efetiva e do potencial quando passamos da região QD+WL para a região da barreira no cilindro, é utilizada uma técnica desenvolvida por Gersonhi[28]. Inicialmente realizamos a integração em todo o sistema formado pelo CV+QD+WL com a massa efetiva do elétron igual à massa do GaAs e com o potencial nulo. Na sequência subtraímos a integral do volume do sistema QD+WL com a mesma massa efetiva do GaAs e potencial nulo e adicionamos a integral do volume do sistema QD+WL com a massa efetiva do elétron no InAs e o potencial adequado para essa região. As etapas desse processo de integração estão ilustradas na figura 3.2.

Figura 3.2: Ilustração do procedimento de resolução das integrais do sistema cilindro mais ponto quântico e wetting layer.

3.1.1 Modelando a influência macroscópica da tensão

O parâmetro de rede do InAs é 6,7% maior que o do GaAs, Consequentemente, o ponto quântico crescido em uma matriz de GaAs está sob forte tensão mecânica. O efeito da tensão afeta o *gap* do ponto quântico e das camadas GaAs que o cercam e por isso altera o potencial do confinamento e as massas efetivas em toda a estrutura. A partir de agora, mesmo quando um ponto quântico for nominalmente crescido a partir de InAs, suporemos que a liga dele é na verdade $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Isto implica na presença do efeito de segregação dos átomos de In e do efeito da interdifusão que possibilita a troca do In-Ga durante a formação do ponto quântico (o Ga vem do substrato) ou de sua cobertura por outras camadas (geralmente GaAs). Considerando o fundo da banda de condução do GaAs como a origem do sistema das energias e supondo que todo o material $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dentro da região QD+WL está sob compressão, a tensão na rede cristalina aumenta o valor do *gap* relativo e remove a degenerescência dos buracos pesados e leves na banda de valência. O potencial V_0 da equação 3.8 é definido como:

$$V_0(\vec{r}) = \Delta E_c(\vec{r}) - V_C(\vec{r}) \quad (3.18)$$

O potencial $V_c(\vec{r}) = a_c(\vec{r})\epsilon_h(\vec{r})$ denota a contribuição da tensão para o potencial de confinamento eletrônico, onde $a_c(\vec{r})$ é o potencial de deformação hidrostática para a banda de condução. A tensão hidrostática é definida como $\epsilon_h(\vec{r}) = \epsilon_{xx}(\vec{r}) + \epsilon_{yy}(\vec{r}) + \epsilon_{zz}(\vec{r})$, com:

$$\epsilon_{xx}(\vec{r}) = \epsilon_{yy}(\vec{r}) = \frac{a_{\text{GaAs}} - a_{\text{InGaAs}}}{a_{\text{InGaAs}}} \quad (3.19)$$

e

$$\epsilon_{zz}(\vec{r}) = -2 \frac{C_{12}(\vec{r})}{C_{11}(\vec{r})} \quad (3.20)$$

onde a_{GaAs} e a_{InGaAs} são os parâmetros de rede do GaAs e da liga $In_xGa_{1-x}As$, respectivamente, e $C_{11}(\vec{r})$ e $C_{12}(\vec{r})$ são constantes de rigidez elástica do $In_xGa_{1-x}As$. Na equação 3.18, $\Delta E_C(\vec{r})$ é a descontinuidade na banda de condução existente entre o GaAs e o $In_xGa_{1-x}As$:

$$\Delta E_C(\vec{r}) = 0,70 \times [E_g^{GaAs} - E_g^{InAs}] \quad (3.21)$$

onde adotamos um *offset* de 70% para a diferença entre as energias dos *gaps* do GaAs (E_g^{GaAs}) e do $In_xGa_{1-x}As$ (E_g^{InGaAs}) sem tensão. A energia do *gap* do $In_xGa_{1-x}As$ sem tensão é obtida a partir da seguinte relação[37]:

$$E_g^{nt}(x) = 1,5192 - 1,5837x + 0,475x^2 \quad (3.22)$$

onde x é a concentração de In na liga de $In_xGa_{1-x}As$.

As componentes diagonais do tensor de massa efetiva podem ser obtidas a partir da Teoria $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [38]:

$$m_{\perp}^*(\vec{r}) = m_e^*(\vec{r}) \frac{E_g^{InGaAs} + V_C(\vec{r}) - V_{lh}(\vec{r})}{E_g^{InGaAs}} \quad (3.23)$$

e

$$\begin{aligned} m_{\parallel}^*(\vec{r}) &= m_e^*(\vec{r}) \frac{E_g^{InGaAs} + V_C(\vec{r}) - V_{hh}(\vec{r})}{E_g^{InGaAs}} \\ &\times \frac{E_g^{InGaAs} + V_C(\vec{r}) - V_{lh}(\vec{r})}{E_g^{InGaAs} [V_C(\vec{r}) - 0,75V_{hh}(\vec{r}) - 0,25V_{lh}(\vec{r})]} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Levando em consideração a interação spin-órbita, os topos das bandas de valência no centro da zona de Brillouin ($\vec{k} = 0$) para buracos pesados $V_{hh}(\vec{r})$ e buracos leves $V_{lh}(\vec{r})$ são dados por:

$$V_{hh}(\vec{r}) = a_v(\vec{r})\epsilon_h(\vec{r}) + \frac{b(\vec{r})}{2}\epsilon_b(\vec{r}) \quad (3.25)$$

e

$$\begin{aligned} V_{lh}(\vec{r}) &= a_v(\vec{r})\epsilon_h(\vec{r}) - \frac{1}{2} \left(\frac{b(\vec{r})}{2}\epsilon_b(\vec{r}) - \Delta(\vec{r}) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\Delta^2(\vec{r}) + \Delta(\vec{r})b(\vec{r})\epsilon_b(\vec{r}) + \frac{9}{4}[b(\vec{r})\epsilon_b(\vec{r})]^2} \right) \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde $\epsilon_b(\vec{r}) = \epsilon_{xx}(\vec{r}) + \epsilon_{yy}(\vec{r}) - 2\epsilon_{zz}(\vec{r})$, $\Delta(\vec{r})$ é o parâmetro do acoplamento spin-órbita[39] e $a_v(\vec{r})$ e $b(\vec{r})$ são os potenciais de deformação hidrostática para a banda de valência e de cisalhamento, respectivamente. Os valores dos parâmetros dos materiais sem tensão necessários para o cálculo estão listados na tabela 3.1. Para encontrar o valor do potencial dependente da tensão e as massas efetivas transversal e paralela para um ponto quântico de $In_xGa_{1-x}As$, realiza-se uma interpolação linear dos parâmetros dos materiais da tabela 3.1. O valor do parâmetro do acoplamento spin-órbita em função da concentração de In x é $\Delta(x) = 0,341 - 0,09x + 0,14x^2$ [39]. Usando as equações 3.18, 3.23 e 3.24 e a interpolação linear dos parâmetros descritos na tabela 3.1, pode-se obter o valor do potencial com tensão e das massas efetivas transversal e paralela em função da concentração de In na liga do material do ponto quântico. É possível aproximar os seus valores com polinômios de segunda ordem com uma boa precisão ($0 \leq x \leq 1$):

$$V_0(x) = -0,5559x - 0,0885x^2 \quad (3.27)$$

Tabela 3.1: Parâmetros para o GaAs e o InAs sem tensão[38].

Parâmetros	GaAs	InAs
$a_{lattice}$ Å	5,6533	6,0584
a_c eV	-7,17	-5,08
a_v eV	1,16	1,0
b eV	-1,7	-1,8
C_{11} dyn/cm ²	$11,879 \times 10^{11}$	8,329
C_{12} dyn/cm ²	$5,376 \times 10^{11}$	4,526
m_e^*/m_0	0,067	0,023

$$m_{\perp}^* = (0,067 - 0,0002x - 0,0246x^2)m_0 \quad (3.28)$$

$$m_{\parallel}^* = (0,067 - 0,0131x - 0,0159x^2)m_0 \quad (3.29)$$

A partir das equações, obtêm-se $m_{\parallel}^* = 0,053m_0$ para $x = 0,6$ e $m_{\parallel}^* = 0,037$ para $x = 1$. Esses valores são próximos aos valores calculados sem levar em consideração o efeito do acoplamento spin-órbita: $m_{\parallel}^* = 0,055m_0$ para $x = 0,6$ e $m_{\parallel}^* = 0,045$ para $x = 1$ [32]. Foram calculados os valores 468,3 meV e 522,2 meV para os potenciais de confinamento do elétron e do buraco, respectivamente.

3.1.2 Metodologia computacional e a convergência do cálculo

Para obter os níveis eletrônicos, foram calculados os elementos de uma matriz para cada valor de m . O número de funções de base é dado por $N_b = (l_{max}) \times (n_{max})$. Essa matriz é então diagonalizada e os seus autovalores são os níveis de energia procurados. No início da implementação do modelo, os resultados foram obtidos para uma expansão pequena ($l_{max} = 3$ e $n_{max} = 3$). Naquele momento, o modelo era limitado pela implementação computacional do modelo. Os cálculos iniciais foram feitos no software *Wolfram Mathematica*, que é muito prático e apresenta uma boa visualização gráfica dos resultados do modelo mas não possui uma grande capacidade de processamento. No decorrer do trabalho, com o objetivo de diminuir o tempo de processamento do cálculo, desenvolvi um código para o modelo na linguagem C utilizando as rotinas algébricas da biblioteca *GNU Scientific Library*[40]. Esse processamento ainda foi dividido em uma rede de quatro núcleos de processadores trabalhando em paralelo. Isso possibilitou um aumento significativo na capacidade de processamento, finalizando o cálculo muito mais rapidamente e permitindo utilizar expansões maiores para as funções de onda. Por exemplo: são necessários 68 s para calcular uma matriz 4×4 ($N_b = 4$, $l = 2$, $n = 2$) no *Mathematica*; esse mesmo cálculo na versão em C leva aproximadamente $3,4 \times 10^{-3}$ s (vinte mil vezes menos). Naturalmente, para economizar o tempo do processamento computacional, o ideal é usar cilindros menores, a menos que os efeitos de borda afetem os autovalores de energia.

A primeira etapa do estudo foi investigar a influência do tamanho do cilindro e do número de funções de base (N_b) usadas sobre os valores de auto-energia obtidos. A figura 3.3 mostra como varia a energia do estado fundamental para um ponto quântico de InAs com 40 Å de altura, 120 Å de raio e uma *wetting layer* com 1 monocamada (2,83 Å) de espessura à medida que o número de funções de base aumenta, para dois tamanhos diferentes de cilindro. Verificou-se que a taxa de convergência e as auto-energias variam de acordo com o tamanho do cilindro – quanto menor o cilindro mais rápida é a convergência. Também foi evidenciado que utilizar uma base grande o suficiente possibilita encontrar as mesmas auto-energias para diferentes cilindros. Por exemplo, para $N_b = 1750$ ($l_{max} = 50$, $n_{max} = 35$) obtemos o valor de energia para o estado fundamental de -435,13 meV e -418,39 meV, para os cilindros maior e menor respectivamente. Mas quando aumentamos a expansão para $N_b = 3500$ ($l_{max} = 70$, $n_{max} = 50$), o valor da energia do estado fundamental do cilindro maior se aproxima daquele encontrado para o cilindro menor (-418,39 meV).

Figura 3.3: Autovalores do nível fundamental do elétron obtidos em função do número de funções de base N_b para dois diferentes tamanhos de cilindro. H e ρ_0 são a altura e o raio do cilindro respectivamente.

3.1.3 Modelos de segregação linear

Embora os pontos quânticos crescidos em nosso laboratório por MBE sejam nominalmente estruturas de InAs puro ou de uma liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com um x fixo, eles estão sujeitos a efeitos de segregação e de difusão dos átomos de In na matriz de GaAs[36]. Estes efeitos modificam consideravelmente a forma, a dimensão e a composição dos pontos quânticos. A fim de incluí-los no modelo, substitui-se a calota esférica que define o ponto quântico por uma série de discos empilhados, cada um com uma monocamada de espessura (figura 3.4). Desta maneira, é possível tratar cada disco como uma camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de composição diferente dos discos vizinhos, o que possibilita a introdução de um gradiente de composição na estrutura. Esses discos que compõem os pontos quânticos são cercados por uma *wetting layer* que, assim como os pontos quânticos, é formada por uma série de discos empilhados com uma monocamada de espessura e concentração variando de uma para a outra. Desta forma, pode-se mudar a composição em cada disco para simular os efeitos da segregação interna de material, tanto no ponto quântico como na *wetting layer* e de forma independente. A fim de incluir a segregação dos átomos de In nos cálculos, considera-se que a composição da liga varia de monocamada em monocamada dentro do ponto quântico e da *wetting layer*, mas permanece homogênea dentro de cada monocamada (sem dependência radial).

Figura 3.4: Ilustração da configuração dos pontos quânticos e da *wetting layer* para levar em conta a segregação de In nas estruturas. Na figura, p e q indicam o número de monocamadas existentes no ponto quântico e na *wetting layer*, respectivamente.

A escolha do perfil de In dentro do ponto quântico é a parte crucial. Testamos três diferentes modelos presentes na literatura para pontos quânticos de InAs crescidos sobre um substrato de GaAs. As amostras semicondutoras que deram origem a esses modelos foram obtidas em diferentes

condições de crescimento e é conhecido que a segregação do In muda bastante com estas condições. O Modelo 1, proposto por Liu[41], sugere que a segregação varia linearmente de 0% (GaAs puro na base) a 100% (InAs puro no topo) dentro do ponto quântico. O Modelo 2, publicado por Blokland[36], propõe que a segregação começa em 70% na parte central da base e varia linearmente até 100% no topo do ponto quântico. Esse modelo apresenta também uma segregação radial que resulta em uma concentração de 25% na região periférica da base do ponto quântico. O Modelo 3[42] considera o núcleo do ponto quântico rico em In, começando em 0% na parte externa do ponto quântico e alcançando 60% no centro, seguindo aproximadamente uma distribuição gaussiana.

Figura 3.5: Imagem de uma medida de TEM mostrando um ponto quântico de InAs coberto por GaAs. A medida foi realizada em colaboração com o Laboratório de Microfabricação do LNNano.

Medidas de TEM mostraram que os tipos de pontos quânticos usados em nossos QDIPs possuem, uma vez cobertos, uma altura média de 4 nm e um raio de base da ordem de 12 nm . Os gráficos da figura 3.6 foram realizados com estes valores para possibilitar uma comparação posterior com dados experimentais. Os cálculos foram realizados para os perfis de segregação com 0, 30, 60, 70 e 100% na base e 100% no topo do ponto quântico. A simulação considerando 100% de In na base correspondem ao caso de um ponto quântico com uma distribuição homogênea de InAs puro em todo o seu volume (sem segregação) para servir de referência. A variação de 0 a 100% equivale ao Modelo 1 e a de 70 a 100% refere-se ao Modelo 2 (desconsiderando a segregação radial). Os perfis de segregação intermediários de 30 e 60% são usados para verificar as tendências do cálculo. O Modelo 3 foi simulado usando uma variação gaussiana da concentração de In com 60% no centro e 0% na base e no topo do ponto quântico. O cálculo foi realizado para $m = 0,1$ e 2 , e com a base $l = 70$ e $n = 50$. A figura 3.6 exibe os resultados teóricos juntamente com um espectro de fotoluminescência de uma amostra padrão de pontos quânticos.

A figura 3.6(a) mostra os três primeiros níveis fornecidos pelo cálculo para os diferentes perfis de segregação. Pode-se observar a diminuição dos níveis e_0 , e_1 e e_2 à medida que o ponto quântico se torna mais rico em In, o que é uma consequência direta da diminuição do *gap* do material. Também é possível observar que a diferença entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado (e_0 e e_1) aumenta com a concentração de In na base do ponto quântico: $e_0 - e_1 = 73,8\text{ meV}$ para 0%, $82,5\text{ meV}$ para 70% e $90,1\text{ meV}$ para o ponto quântico com 100% de In na base (sem segregação). O perfil de segregação sugerido pelo Modelo 3 forneceu apenas um nível confinado $e_0 = -21,4\text{ meV}$. Este comportamento indica a forte influência da segregação dos átomos de In sobre o confinamento eletrônico no ponto quântico e a importância de incluir esse efeito nos cálculos. Com o objetivo de encontrar qual perfil descreve melhor a realidade experimental, foi realizada uma medida de fotoluminescência de uma amostra de pontos quânticos. Ajustando cuidadosamente as condições de crescimento, foram obtidos pontos quânticos com dois níveis confinados na banda de condução, conforme mostrado pela medida de fotoluminescência da figura 3.6(b). De acordo com o espectro, a diferença entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é de $72,8\text{ meV}$, valor que está em excelente acordo com o resultado calculado para o perfil de segregação do Modelo 1 (0 a 100%).

(a) Os três primeiros níveis eletrônicos para um ponto quântico com 4 nm de altura e 12 nm de raio de base com diferentes perfis lineares de segregação de In.

(b) Espectro de fotoluminescência de uma amostra padrão de pontos quânticos.

Figura 3.6: Comparação dos níveis de energia de um ponto quântico (usando diferentes perfis de segregação) com o espectro de fotoluminescência de uma amostra padrão contendo pontos quânticos.

O Modelo 1 foi corretamente simulado pelos cálculos, uma vez que ele propõe apenas um perfil de segregação linear na direção z . Os Modelos 2 e 3, por outro lado, sugerem uma segregação radial que não foi abordada nos cálculos (devido à sua complexidade). Entretanto isso não invalida os resultados, uma vez que o maior confinamento ocorre na direção z ($h = 4$ nm), enquanto que, na direção radial, o confinamento é menor em decorrência da maior largura do ponto quântico em relação à altura ($r = 12$ nm). Em adição, um gradiente radial de In leva a um confinamento mais intenso dos elétrons, o que levaria ao aumento da diferença entre o estado fundamental e o primeiro nível excitado, aumentando ainda mais a discrepância em relação aos resultados experimentais. Vale a pena mencionar que a presença da *wetting layer* não influencia muito os resultados finais dos níveis de energia (alguns meV nos casos mais extremos).

Para eliminar qualquer dúvida e confirmar a boa concordância entre o cálculo teórico do Modelo 1 e o resultado experimental, foram também calculados os níveis dos buracos pesados confinados no ponto quântico com o objetivo de comparar a energia da recombinação elétron-buraco com a energia do pico de PL referente a esta transição na figura 3.6(b). A energia do estado fundamental calculada para os buracos pesados foi $hh_0 = 249,0$ meV abaixo do topo da banda de valência do GaAs. O valor da energia de recombinação calculada foi de 1079 meV, em excelente concordância com a energia do pico observado no espectro de fotoluminescência (1068 meV). A pequena diferença pode ser atribuída a fatores tais como: a energia de ligação do éxciton, as incertezas nas medidas de TEM e fotoluminescência e, eventualmente, à própria convergência do cálculo teórico.

Além de definir o melhor perfil do gradiente de In dentro do ponto quântico, também é necessário escolher o melhor perfil que descreve a *wetting layer*. Por tratar-se de uma camada bidimensional que recobre toda a superfície onde é crescida, ela é considerada como um poço quântico estreito. Nas últimas três décadas, a segregação de In em poços quânticos foi intensivamente estudada por medidas de fotoluminescência, espectroscopia eletrônica Auger (AES) e espectroscopia de raio-X, e as suas causas ainda não estão completamente elucidadas. Muraki[43] desenvolveu um modelo empírico que descreve perfeitamente a composição de In em camadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e caracteriza a força da segregação através de um coeficiente R tal que:

$$x(n) = x_0 \times (1 - R) \times R^{n-N} \quad (3.30)$$

onde x é a composição de In numa dada monocamada, n é o número de monocamadas de GaAs crescidas após a deposição de N monocamadas de InAs ($n > N$), R é o coeficiente de segregação ($0 \leq R \leq 1$), e x_0 é a concentração de In na liga da camada inicialmente depositada ($0 \leq x_0 \leq 1$). A *wetting layer* é uma fina camada de InAs que recobre toda a superfície de GaAs durante a deposição do material para a formação dos pontos quânticos. Durante a deposição do *cap layer* de GaAs, ocorre a segregação do In contido na *wetting layer*. Essa nova camada formada pela segregação dos átomos de In dentro do *cap layer* de GaAs também é chamada de *wetting layer*. Considerando

que a *wetting layer* das amostras padrões de pontos quânticos de InAs/GaAs é formada por uma camada de InAs com cerca de uma monocamada de espessura, o perfil de segregação dessa camada foi calculado a partir da equação 3.30 para um coeficiente de segregação $R = 0,85$ (valor consistente com nossas condições de crescimento). A figura 3.7 exibe o perfil de segregação da *wetting layer* obtido a partir do modelo de Muraki. Observe que a concentração de In na primeira monocamada da *wetting layer* é de 15% e cai rapidamente nas monocamadas subsequentes. Na décima quarta monocamada, essa concentração é menor que 2% e suficientemente baixa para não ter mais qualquer influência sobre o cálculo dos níveis do ponto quântico. Foi usado, então, no cálculo dos níveis eletrônicos, uma *wetting layer* de quatorze monocamadas de espessura com o perfil de segregação da figura 3.7.

Figura 3.7: Perfil de In na *wetting layer* obtido pelo modelo de Muraki (equação 3.30) para uma monocamada de InAs coberta por GaAs. No cálculo foi usado o valor de $R = 0,85$.

(a) Energia do estado fundamental de um elétron ($m = 0, n = 0$) em um ponto quântico.

(b) Energia do primeiro estado excitado de um elétron ($m = 0, n = 1$) em um ponto quântico.

Figura 3.8: Valores de energia dos níveis eletrônicos de um ponto quântico em função do raio da base e da altura. Os círculos cheios referem-se ao cálculo com a inclusão de um perfil de segregação linear (0 – 100%), enquanto os círculos vazios indicam o resultado para o ponto quântico homogêneo de InAs sem segregação.

A figura 3.8 mostra os resultados do cálculo do estado fundamental e do primeiro estado excitado de um elétron em um ponto quântico. Os resultados são mostrados em função do raio da base do ponto quântico para as alturas $3,0 \leq h_{QD} \leq 6 \text{ nm}$, tanto para o caso sem segregação quanto para o caso com o perfil de segregação linear de composição de 0 a 100%. Nessas figuras, os níveis eletrônicos são plotados em relação ao fundo da banda de condução do GaAs sem tensão. Observa-se uma diminuição monotônica dos níveis confinados com o aumento do raio do ponto quântico, o que é apenas uma consequência direta do aumento das dimensões do ponto quântico (diminuição do confinamento), como era de se esperar.

Figura 3.9: Níveis eletrônicos de um ponto quântico com altura de 4 nm em função do raio da base em relação ao fundo da banda de condução do GaAs. Os círculos vazios referem-se ao cálculo do ponto quântico homogêneo de InAs, enquanto que os círculos cheios indicam os resultados para o cálculo com segregação linear (0 – 100%).

O gráfico da figura 3.9 exibe o resultado dos estados eletrônicos confinados em um ponto quântico com altura $h_{QD} = 4 \text{ nm}$ em função do raio da base. Os círculos vazios referem-se ao cálculo do ponto quântico homogêneo de InAs, enquanto os círculos cheios indicam os resultados para o cálculo com o perfil de segregação linear (0 – 100%). A energia dos estados mais elevados (e_4 e e_5 no ponto quântico homogêneo e e_1 na estrutura com segregação linear) são constantes para os menores valores de raio, mas apresentam uma diminuição à medida que a dimensão lateral desta estrutura aumenta, indicando o efeito de um forte confinamento na região do InAs. Incluindo a degenerescência do spin, foram encontrados dezesseis estados para $m = 0$, trinta e dois estados para $m = \pm 1$ e trinta e dois estados para $m = \pm 2$ para o ponto quântico homogêneo de InAs. Os estados de energia maiores que e_5 não foram incluídos na figura, que ilustra muito bem a importância de levar em conta o efeito da segregação no cálculos dos níveis de energia em pontos quânticos de InAs crescidos sobre GaAs. Para o mesmo tamanho de ponto quântico (4 nm de altura e 12 nm de raio de base) o cálculo sem segregação prevê a presença de quatro níveis confinados, enquanto que o cálculo com a adição do perfil de segregação linear (0 – 100%) leva a apenas dois níveis muito mais rasos que mudam completamente as propriedades eletrônicas e ópticas dessas estruturas.

3.1.4 Função de onda

Figura 3.10: Função de onda do nível fundamental para $\Psi(r,0,z)$ num ponto quântico com 4 nm de altura e 12 nm de raio de base. Estrutura homogênea (esquerda) e com perfil de segregação linear (direita). Na parte superior, a representação é bidimensional com a ilustração do tamanho físico do ponto quântico e da *wetting layer*, e em baixo a apresentação é tridimensional.

As funções de onda exibidas nas figuras 3.10 foram calculadas para um ponto quântico homogêneo de InAs e para um outro ponto quântico com o perfil de segregação linear de 0 a 100% em sua altura. Como esperado, a função de onda localiza-se no centro do ponto quântico e decai à medida que se afasta do centro da estrutura. Existe um maior espalhamento da função de onda no ponto quântico com segregação linear (figura 3.10(b)) em relação ao ponto quântico de InAs (figura 3.10(a)), indicando uma maior penetração da função de onda na região da barreira de GaAs em decorrência da segregação dos átomos de In. A energia do nível fundamental é de -247 meV e -84 meV (figura 3.9) para o ponto quântico homogêneo e com segregação, respectivamente. Isso indica que o nível fundamental do ponto quântico com distribuição não homogênea de In é menos confinado. Em consequência, é natural que a sua função de onda se espalhe mais na região da barreira de GaAs e da *wetting layer*. Também é possível observar um deslocamento da posição do valor máximo da função de onda em direção ao topo do ponto quântico. O pico da função de onda do estado fundamental do ponto quântico homogêneo localiza-se na posição ($r = 0, z = 17,7 \text{ nm}$), mas com a segregação linear esse pico se desloca para o ponto ($r = 0, z = 18,6 \text{ nm}$), onde existe maior concentração de In.

As funções de onda do primeiro estado excitado para o ponto quântico homogêneo e com o perfil linear de segregação de In são mostradas nos gráficos da figura 3.11. O valor máximo da função de onda para este estado não está mais no centro do cilindro ($r = 0$), localizando-se nas posições ($r = 4,8; z = 17,4 \text{ nm}$) e ($r = 4,2; z = 18 \text{ nm}$) para os pontos quânticos homogêneo e com segregação

(a) Ponto quântico homogêneo ($m = 1, n = 1$).

(b) Ponto quântico com segregação linear ($m = 1, n = 1$).

(c) Ponto quântico homogêneo ($m = 1, n = 1$).

(d) Ponto quântico com segregação linear ($m = 1, n = 1$).

Figura 3.11: Função de onda do primeiro estado excitado para $\Psi(r,0,z)$ num ponto quântico com 4 nm de altura e 12 nm de raio de base. Estrutura homogênea (esquerda) e com perfil de segregação linear (direita). No alto, a representação é bidimensional com a ilustração do tamanho físico do ponto quântico e da *wetting layer*, e em baixo a apresentação é tridimensional.

linear, respectivamente.

Figura 3.12: Função de onda do ponto quântico acoplado à *wetting layer* num ponto quântico com 4 nm de altura e 12 nm de raio de base. Estrutura homogênea (esquerda) e com perfil de segregação linear (direita). No alto a representação é bidimensional com a ilustração do tamanho físico do ponto quântico e da *wetting layer*, e em baixo a apresentação é tridimensional

Um importante aspecto de um sistema ($QD + WL$) é a possibilidade da existência de estados quase ligados que resultam da presença de uma *wetting layer*. Os gráficos da figura 3.12 mostram as funções de onda de um ponto quântico acoplado a uma *wetting layer*. Nesses gráficos é possível observar que a função de onda da *wetting layer* não é nula nas regiões próximas ao ponto quântico. As funções de ondas foram calculadas para o estado $m = 1, n = 2$ para o ponto quântico homogêneo de InAs, que possui uma energia parecida com o estado $m = 0, n = 2$ do ponto quântico com segregação linear. Esses estados possuem baixa energia de ionização, estão portanto próximos ao fundo da banda de condução da barreira de GaAs, e essa energia não muda quando variamos o raio ou a altura do ponto quântico, indicando um fraco confinamento. A função de onda da *wetting layer* do ponto quântico homogêneo é fortemente localizada no limite do ponto quântico e não se estende ao longo da direção r . No caso do ponto quântico com segregação linear, onde leva-se em conta o efeito da difusão dos átomos de In na *wetting layer*, a maior parte da função de onda está confinada na região da *wetting layer*. A figura 3.13 mostra as funções de onda de alguns estados excitados em toda a região do cilindro, onde pode-se observar o confinamento da função de onda na *wetting layer* para esses estados excitados. Também é possível perceber que a função de onda se anula nos limites do cilindro ($z = 80 \text{ nm}$ e $r = 160 \text{ nm}$), conforme exigido pelo modelo.

(a) Ponto quântico com segregação linear ($m = 0, n = 2$)).

(b) Ponto quântico com segregação linear ($m = 1, n = 2$)).

Figura 3.13: Função de onda em um ponto quântico acoplado à *wetting layer*, levando em conta um perfil de segregação linear no ponto quântico e o modelo de Muraki na *wetting layer*

3.2 Considerações do capítulo

Durante o meu doutorado, trabalhei juntamente com a professora Euzei Conceição Fernandes da Silva no desenvolvimento do modelo teórico para calcular as autoenergias e as funções de onda de um ponto quântico de InAs. Dedicamos muito tempo a esse cálculo, tanto no desenvolvimento da teoria do modelo quanto na sua implementação computacional.

Inicialmente focamos os nossos esforços para resolver o problema de um ponto quântico homogêneo de InAs, sem efeito da tensão na rede cristalina para melhor definir a barreira de potencial. A cada passo, realizávamos vários testes de convergência e fazíamos a comparação com outros modelos teóricos e com resultados experimentais. Modelar o efeito da segregação dos átomos de In dentro do ponto quântico foi uma etapa importantíssima nesse cálculo, juntamente com a implementação do tensor da massa efetiva que leva em conta a quebra da parabolicidade das bandas do material. Graças a isso, foi possível aproximar o modelo teórico da realidade experimental. Realizamos testes com vários perfis de segregação, baseando-nos em resultados de medidas de X-TEM encontradas na literatura. Comparamos esses resultados a medidas de fotoluminescência das nossas amostras de pontos quânticos e, a partir destes resultados, encontramos o modelo que melhor se aplica aos nossos pontos quânticos de InAs/GaAs crescidos por MBE.

Uma vez definidos os perfis de segregação para o ponto quântico e para a *wetting layer* (utilizamos diretamente o modelo do Muraki), realizamos o cálculo para as dimensões de pontos quânticos comumente obtidas a partir do crescimento epitaxial de amostras. Apresentamos estes resultados em um formato de fácil compreensão que pode ser usado como fonte de consulta por outros pesquisadores. Após isso, a partir do cálculo, obtivemos os valores dos coeficientes da forma algébrica da função de onda e pudemos ilustrar o seu confinamento dentro do ponto quântico.

4

Crescimento epitaxial, formação dos pontos quânticos e processamento das amostras

4.1 Crescimento epitaxial

A técnica de epitaxia por feixe molecular (*Molecular-Beam Epitaxy* - MBE) refere-se ao método de obtenção de filmes cristalinos a partir da reação entre dois ou mais feixes de átomos ou moléculas com a superfície cristalina de um substrato. A palavra molecular denomina o regime balístico dos feixes devido ao ambiente de ultra-alto vácuo¹ (*ultra-high vacuum* - UHV), onde não há interação entre os componentes dos feixes até que eles cheguem na superfície do substrato. A palavra epitaxia refere-se ao fato de que cada camada em crescimento tende a seguir a orientação cristalográfica da camada anterior². Ao incidir sobre o substrato, átomos ou moléculas do feixe tendem a se posicionar nos sítios disponíveis na rede cristalina, de preferência na beira dos terraços atômicos (figura 4.1). Deste modo, o crescimento segue a estrutura cristalina do substrato, completando as camadas atômicas uma após a outra e minimizando a energia total do sistema.

Figura 4.1: O crescimento epitaxial. Os átomos e moléculas do feixe molecular posicionam-se nos sítios livres da rede cristalina. Nota-se que as camadas que começam a se formar seguem a mesma configuração e espaçamento entre os átomos (parâmetro de rede) da camada anterior.

O ambiente UHV assegura a integridade dos feixes incidentes durante o crescimento e limita os níveis de impurezas não intencionais que eventualmente possam ser incorporadas nas amostras

¹Pressão abaixo de 10^{-9} Torr.

²Esta camada crescida é denominada epicamada.

durante a deposição do filme. Com essas características, a técnica MBE é capaz de produzir camadas monocristalinas com precisão atômica, permitindo a confecção de nanoestruturas semicondutoras (super-redes, poços e pontos quânticos) necessárias para os dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos modernos. A produção desses dispositivos motivou a utilização do MBE no crescimento dos mais variados tipos de compostos cristalinos. Entre os semicondutores, os principais são os das famílias III-V, II-VI e IV-IV. Nesta tese, as discussões estão focadas no crescimento dos arsenetos da família III (gálio, índio e alumínio) e V (arsênio).

Os feixes moleculares são gerados pela evaporação de cargas de materiais sólidos dentro de células mantidas em altas temperaturas, denominadas células de Knudsen. O substrato e os materiais que são depositados sobre ele (As, Al, Ga, In, etc.) estão em diferentes temperaturas, levando o crescimento a ocorrer fora do equilíbrio. Entretanto, antes de serem incorporados no cristal, os átomos das espécies químicas depositadas sofrem uma série de processos cinéticos de troca de energia com os átomos das camadas cristalinas e com aqueles que estão sendo incorporados (adsorção, difusão, dissociação, incorporação e desadsorção). Esses processos cinéticos conduzem o crescimento perto do equilíbrio e promovem a acomodação dos átomos e moléculas na superfície. Estima-se[44] que, para uma taxa de crescimento de uma monocamada³ por segundo (1 MC/s), um átomo de Ga, oriundo de uma célula a cerca de 900°C e incidindo sobre um substrato de GaAs a 600°C , possa realizar aproximadamente um milhão de trocas entre sítios antes de ser incorporado no cristal. Assim, o sistema se aproxima de um estado isotérmico de mais baixa energia.

Na adsorção, o átomo ou molécula está em contato com a superfície do substrato sem sofrer nenhuma troca eletrônica, interagindo apenas por forças de Van der Waals. A partir daí ele passa a difundir sobre a superfície (difusão), trocando energia, até fazer uma ligação química com algum átomo já na superfície (incorporação). A desadsorção é a ação contrária da adsorção e ocorre quando o átomo se desprende da superfície. A eficiência com a qual os processos cinéticos podem aproximar o sistema do equilíbrio dentro do tempo de crescimento de uma monocamada depende das condições de crescimento (temperatura do substrato, fluxos incidentes, etc.) e da natureza do sistema (tipo de substrato, acordo do parâmetro de rede, etc.).

Existem basicamente três possíveis regimes de crescimento sobre uma superfície cristalina. O primeiro regime é o de crescimento de ilhas de material ou regime Volmer-Weber, que é o modo mais comum de crescimento. Aqui, os átomos ou as moléculas que incidem sobre o substrato se aglutinam formando ilhas de material. Isso acontece quando os átomos ou as moléculas depositadas estão mais fortemente ligados entre si do que com o substrato, dando origem à formação de ilhas de materiais que preenchem a superfície do substrato. O segundo regime é o de crescimento bidimensional, monocamada por monocamada ou Frank-van der Merwe[45]. Esse regime apresenta comportamento contrário ao regime de crescimento por ilhas, graças as ligações mais fortes formadas pelos átomos com o substrato. Os primeiros átomos a condensar na superfície formam uma monocamada completa sobre o substrato, que há de ser coberta por uma segunda monocamada. Esse regime de crescimento é apresentado por alguns materiais semicondutores. O terceiro regime de crescimento é conhecido por Stranski-Krastanov e apresenta um comportamento intermediário aos outros dois regimes de crescimento. Os primeiros átomos ou moléculas depositados sobre o substrato formam inicialmente camadas de material, seguindo o regime Frank-van der Merwe. Mas em algum momento, por razões energéticas (geralmente relacionadas à tensão elástica no sistema) o material passa a se aglutinar mudando o crescimento para o modo de ilhas, semelhante ao Volmer-Weber.

4.2 Crescimento sob tensão

Quando o filme epitaxial é depositado e o substrato sobre o qual ele é crescido tem um parâmetro de rede parecido (como o crescimento de GaAs sobre GaAs ou de AlGaAs sobre GaAs), temos o regime de crescimento coerente, em que o crescimento ocorre monocamada por monocamada (crescimento bidimensional). Nesse regime, o material depositado adota naturalmente o mesmo parâmetro de rede do substrato, e podem ser crescidas camadas de qualquer espessura (regime Frank-van der Merwe). No entanto, quando o material depositado possui um parâmetro de rede consideravelmente diferente do substrato (InAs sobre GaAs, por exemplo), a camada depositada consegue assumir o parâmetro de rede do substrato, mas apenas até um certo limite. A tensão

³Denominamos a monocamada como uma camada de material depositado com um átomo de espessura.

mecânica no sistema faz surgir uma energia elástica na rede, mas mesmo assim o crescimento ainda é coerente. À medida que a quantidade de material depositado aumenta, a energia elástica armazenada nas camadas crescidas aumenta até atingir um valor crítico de energia e espessura, a partir do qual essa energia elástica não pode mais ser contida nas camadas do material crescido (aproximadamente 1,7 monocamadas para o crescimento de InAs sobre o GaAs) pois aparecem outros mecanismos capazes de baixar a energia do sistema. O primeiro consiste em remanejar o material das camadas que foram recentemente depositadas e forma pequenas ilhas tridimensionais de material ainda sob tensão (modo de crescimento Stranski-Krastanov). De fato, a tensão pode ser relaxada parcialmente na beira das ilhas, o que diminui a energia total do sistema. Essas ilhas são chamadas de pontos quânticos. Esse processo é ilustrado na figura 4.2. O restante do material das camadas epitaxiais recém-depositadas, que não é incorporado nos pontos quânticos, permanece entre os pontos quânticos na forma de um filme com cerca de uma monocamada de InAs conhecido como *wetting layer*.

Por meio do controle da temperatura de crescimento, da taxa de deposição dos materiais, da quantidade de material depositado e da pressão de arsênio dentro da câmara de crescimento, pode-se controlar o tamanho, dentro de algum limite, e a densidade dos pontos quânticos auto-formados. O fenômeno de auto-formação (*self assembling*) dos pontos quânticos consiste numa reestruturação espontânea de parte da camada epitaxial durante o crescimento para diminuir a sua energia total.

Figura 4.2: Etapas da formação dos pontos quânticos durante o crescimento no regime Stranski-Krastanov.

A configuração adotada pelo sistema com a formação dos pontos quânticos, embora reduza a energia elástica acumulada na camada epitaxial, não é um sistema relaxado, tendo em vista que as ilhas tridimensionais ainda possuem o parâmetro de rede lateral do substrato, e não o seu natural. Desse modo, à medida que o material continua sendo depositado, a energia elástica acumulada pelo sistema aumenta novamente. Existe uma densidade e um tamanho máximo dos pontos quânticos acima do qual essa energia não poderá mais ser contida. A partir desta segunda espessura crítica da camada epitaxial, as ilhas relaxam e deixam o modo de crescimento Stranski-Krastanov, dando origem a linhas de deslocamentos que geram uma alta densidade de defeitos estruturais indesejáveis.

4.3 O sistema MBE

O sistema MBE do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do Instituto de Física da USP é composto por três câmaras de ultra alto vácuo construídas em aço inoxidável e isoladas entre si por válvulas do tipo gaveta (figura 4.3). Essas câmaras são denominadas câmara de entrada e saída (*Entry/Exit Chamber* - E/E), câmara intermediária (*Buffer Chamber* - BC) e câmara de crescimento (*Growth Chamber* - GC). Cada câmara possui o seu próprio sistema de bombeamento, constituído por uma bomba iônica, sendo que a BC e a GC possuem também uma bomba de sublimação de Ti. Essas três câmaras são interconectadas por uma tubulação a um sistema de pré-vácuo, utilizado quando o sistema MBE é levado à pressão ambiente para manutenção ou transferência das amostras pela câmara de entrada e saída. Esse pré-vácuo é realizado por uma bomba mecânica seca (sem óleo) e bomba turbomolecular. A câmara de entrada e saída e a câmara intermediária são percorridas por um trilho onde se pode movimentar um “carrinho” que transporta as amostras. Esse carrinho possui capacidade para 16 blocos de molibdênio (Mo) de 3”, sobre os quais as amostras são fixadas com In ou com um sistema de encaixe. Dessa maneira, as amostras podem ser transferidas entre as câmaras e para fora do sistema MBE antes ou depois do crescimento.

(a) Esboço do interior da câmara de crescimento de um sistema MBE e suas principais partes.

(b) O sistema MBE do LNMS.

Figura 4.3: O sistema MBE do LNMS.

A câmara de entrada e saída é o único acesso ao interior do sistema MBE e encontra-se dentro de uma sala limpa para minimizar a contaminação pelo ambiente. O acesso à câmara (“quebra de vácuo”) é obtido pela injeção de nitrogênio (N_2) gasoso puro até que a pressão no interior da câmara se torne positiva. Este procedimento minimiza o fluxo de contaminantes da atmosfera para dentro da câmara durante a exposição ao ambiente externo. A recuperação do vácuo é feita pela bomba turbo até um patamar da ordem de 10^{-5} Torr. Desse ponto em diante, a bomba iônica da câmara de entrada é acionada até uma pressão de 10^{-7} Torr. A partir dessa pressão, a câmara é submetida a um aquecimento à temperatura de $200^\circ C$, responsável pela desgaseificação dos elementos contaminantes adsorvidos nela, no carrinho, nos blocos ou nas amostras durante o processo de exposição ao ambiente externo. Após a desgaseificação, a pressão costuma chegar a $3,0 \times 10^{-8}$ Torr e o carrinho pode ser transferido para a câmara intermediária.

A câmara intermediária é o compartimento onde os blocos com os substratos esperam para o crescimento. Esta câmara é equipada com um forno utilizado para a desgaseificação individual de cada bloco. Esse processo é feito por 30 minutos a $350^\circ C$. Após a desgaseificação, o bloco pode ser transferido para a câmara de crescimento por um braço mecânico. Na câmara de crescimento a amostra é orientada de forma a receber frontalmente os feixes materiais provenientes das células de efusão (figura 4.3). O sistema MBE possui oito células: duas de arsênio (As), duas de gálio

(Ga), uma de alumínio (Al), uma de índio (In) e as células de dopantes: silício (Si) e carbono (C). Em uma célula de efusão, o material do elemento a ser utilizado como fonte do feixe é mantido em um cadinho de PBN (nitreto de boro pirolítico). O material contido no cadinho é aquecido, por meio de filamentos metálicos percorridos por uma corrente, até a temperatura de crescimento. Cada célula é monitorada por um termopar e a sua temperatura é controlada por meio de uma ou duas fontes de potência. Essas fontes funcionam de maneira automática com o sistema P.I.D. (*proportional-integral-derivative*).

O controle da deposição dos materiais é realizado por meio de obturadores pneumáticos com tempo de resposta da ordem de 0,1 segundo (*shutters*), posicionados na saída de cada célula. Estes *shutters* são responsáveis por interromper o feixe de cada material quando ele não for utilizado no crescimento. O bloco de Mo com o substrato é posicionado em cima de um forno, frente a todas as células de efusão, e a sua temperatura é monitorada por um termopar e por um pirômetro, sendo controlada por uma fonte de potência de maneira automática. O vácuo na câmara de crescimento é mantido por uma bomba iônica, uma bomba de sublimação de titânio e um painel criogênico preenchido com N₂ líquido. O crescimento é monitorado por medidores de pressão (que fornecem informações sobre as condições do crescimento dentro da câmara e sobre o fluxo de As) e por um espectrômetro de massa. A calibração das taxas de deposição e o acompanhamento *in situ* do crescimento dos materiais na superfície do substrato são feitos por um sistema RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*).

4.4 O sistema RHEED

O sistema RHEED possui um papel muito importante no acompanhamento do crescimento, pois possibilita a calibração das taxas de deposição e o monitoramento em tempo real das condições da superfície da amostra. No crescimento dos pontos quânticos, o sistema RHEED é utilizado para acompanhar a formação e a evolução deles[46].

Na técnica RHEED, um feixe focado de elétrons de alta energia (~ 8 keV) incide com baixo ângulo (aproximadamente 1°) sobre a superfície da amostra e projeta, em uma tela de fósforo, o padrão de difração resultante da interação dos elétrons com o arranjo cristalino do material. O sistema é disposto no interior da câmara de crescimento conforme a figura 4.4.

Figura 4.4: Configuração esquemática do canhão de elétrons, do porta-amostra e da tela fluorescente de um sistema RHEED dentro da câmara de crescimento.

Devido ao ângulo rasante de incidência, o espalhamento ocorre nas primeiras monocamadas do filme depositado. Isso fornece um padrão de difração exclusivo da superfície da amostra. Para formular o funcionamento do RHEED, devemos considerar o meio cristalino como uma disposição de centros espalhadores (átomos, moléculas, íons, etc.). Cada um desses centros é capaz de espalhar o feixe de elétrons levando ao fenômeno de interferência construtiva e destrutiva. Esse fenômeno forma um padrão de linhas e pontos na tela fluorescente, que depende do tipo de reconstrução de superfície presente na amostra.

O sistema RHEED também é usado para a calibração das taxas de deposição dos materiais. Durante o crescimento de um filme, a formação sucessiva das camadas altera a rugosidade da superfície, tornando-a mais ou menos refletora. Quando uma monocamada estiver completa, essa

apresentará um mínimo de espalhamento do feixe de elétrons, e a reflexão especular do feixe de elétrons incidirá sobre a tela de fósforo com intensidade máxima. A intensidade da reflexão especular do feixe será mínima quando a rugosidade da superfície for máxima, isto é, quando houver metade de uma monocamada completa. Portanto, cada oscilação representará o crescimento de uma monocamada. A quantidade de oscilações em um período de tempo corresponderá à taxa de crescimento desse material de material, e a figura 4.5 exibe um gráfico da oscilação da intensidade da reflexão especular do feixe de elétrons observada sobre a tela de fósforo durante o crescimento de camadas de GaAs.

Figura 4.5: Figura exibindo as oscilações RHEED durante o crescimento de GaAs sobre um substrato de GaAs.

As diferenças marcantes entre os padrões de difração de camadas bidimensionais e de pequenas ilhas tridimensionais torna a técnica RHEED uma ferramenta valiosa no acompanhamento do crescimento dos pontos quânticos. No crescimento de InAs sobre GaAs, os pontos quânticos auto-formados são estruturas tridimensionais com alturas entre 4 e 8 nm, e 20 nm de diâmetro de base. A densidade de pontos quânticos em uma superfície pode variar entre 10^9 e 10^{11} cm^{-2} . O início da formação dos pontos quânticos a partir de uma superfície lisa provoca uma alteração significativa no padrão de difração do feixe de elétrons. Assim que a primeira monocamada de InAs é depositada sobre o substrato de GaAs, a superfície ainda apresenta um padrão de difração bidimensional (formado por linhas). Isso mostra que a quantidade de material depositada ainda não foi suficiente para a formação das primeiras ilhas. Após 1,7 monocamadas de InAs, o padrão de difração começa a exibir pontos característicos do espalhamento por um meio tridimensional (figura 4.6).

Figura 4.6: Mudança no padrão de difração na transição do modo de crescimento 2D para 3D. Na imagem da esquerda, vemos o padrão de difração de uma camada de GaAs lisa a nível atômico (padrão de linhas e o ponto especular). À direita, devido ao aumento da rugosidade da superfície pela formação dos pontos quânticos, o padrão de difração apresenta pontos brilhantes (difração em três dimensões).

4.5 Processamento para a formação de fotodetectores

A estrutura padrão de um fotodetector consiste em uma região ativa (formada por um material fotossensível maciço ou pela repetição de vários períodos de poços ou pontos quânticos) responsável pela absorção da radiação infravermelha e cercada por duas camadas de material dopado, que atuam como camadas de contato (figura 4.7(a)). Uma vez que a camada de contato inferior da amostra está coberta pelas camadas da região ativa, é necessário expor esta camada para posicionar os contatos elétricos do dispositivo sobre as duas camadas de contato (figura 4.7(b)).

Figura 4.7: Ilustração do processo de formação dos fotodetectores.

Todo o processamento das amostras é realizado em uma sala limpa em condições de temperatura e umidade do ar controladas – aproximadamente $22^{\circ}C$ de temperatura e umidade do ar entre 40 e 60%. Essas condições podem mudar um pouco pela dificuldade de manter um ambiente controlado, mas o importante é que a temperatura e a umidade do ar se mantenham constantes durante todo o processo. A partir das amostras crescidas, a fabricação dos dispositivos consiste na formação das mesas, para definir o tamanho físico dos dispositivos, e a deposição dos contatos metálicos que possibilitam os testes elétricos e ópticos. As etapas desse processamento estão ilustradas na figura 4.8.

No momento I da figura 4.8 é exibida a amostra recém-crescida por MBE, com a região ativa localizada entre as duas camadas dopadas. A amostra é posicionada e fixada no *chuck* de um *spinner* capaz de aplicar rotações na amostra (0 – 10000 *rpm*). O *chuck* é uma peça metálica que se encaixa no eixo de rotação do *spinner*. A aderência entre a amostra e o *chuck* é feita por meio de uma bomba de vácuo que succiona a amostra contra o *chuck* através de um pequeno furo na sua base. Após remover a umidade e a poeira da amostra com um jato de N_2 seco, deve-se depositar sobre a amostra algumas gotas do HMDS (Hexamethyldisilazane), reagente usado para melhorar a fixação do fotorresiste na amostra. A amostra é, então, submetida a uma rotação de 4000 *rpm* durante 30 s para espalhar o reagente; em seguida espera-se o HMDS secar por 1 minuto. Após a secagem do HMDS, a superfície da amostra é coberta com algumas gotas do fotorresiste AZ3312 (resina fotossensível positiva). Para espalhar o fotorresiste, a amostra é rotacionada a 4000 *rpm* durante 30 s. A amostra é então colocada sobre uma placa quente para realizar uma cura rápida (*soft baking*) a $110^{\circ}C$ durante dois minutos. Essa cura evapora o solvente do fotorresiste, tornando-o mais duro para as próximas etapas. Este processo fornece um filme de fotorresiste com aproximadamente $1,4\ \mu m$ de espessura cobrindo a superfície da amostra (Etapa II). O próximo passo consiste em sensibilizar o fotorresiste da superfície da amostra por meio de uma exposição à radiação ultravioleta. As regiões da superfície da amostra onde serão formadas as mesas são protegidas da radiação ultravioleta por uma máscara. A máscara consiste em uma placa de vidro coberta por um filme de óxido de ferro⁴ onde o padrão das mesas é gravado. A figura 4.9(b) exibe a máscara usada para a formação das mesas de 400 μm de lado. A amostra com o fotorresiste é fixada em uma fotoalinhadora, equipamento responsável por expor a amostra à radiação ultravioleta e, em

⁴Material transparente no visível mas opaco no ultravioleta.

Figura 4.8: Ilustração das etapas do processamento das amostras. (I) Temos a amostra recém-crescida no sistema MBE; (II) Deposição do fotorresiste; (III) Aplicação da máscara das mesas e exposição à radiação ultravioleta; (IV) Revelação; (V) Ataque químico; (VI) Remoção do fotorresiste; (VII) Deposição de uma nova camada de fotorresiste; (VIII) Aplicação da máscara de contatos e exposição à radiação ultravioleta; (IX) Revelação; (X) Deposição metálica de Ni/Ge/Au; (XI) *Lift-off*; (XII) Recozimento térmico rápido e microsolda.

seguida, a máscara das mesas é posicionada sobre a superfície da amostra. É possível alinhar a máscara com a amostra usando micrômetros. A amostra é então exposta à radiação ultravioleta (momento *III* da figura 4.8). O tempo de exposição varia de acordo com o tipo de fotorresiste usado, com a espessura do filme de fotorresiste depositado e com a potência da lâmpada ultravioleta. Em nosso caso, com uma lâmpada com 9 mW/cm^2 , o tempo de exposição para a máscara das mesas é de aproximadamente 12 s.

(a) *Spinner* com a amostra coberta por fotorresiste.

(b) Imagem ampliada da máscara usada para fabricar as mesas de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$.

Figura 4.9: Imagens da primeira etapa do processamento.

Após a exposição, as amostras são banhadas em uma solução reveladora e enxaguadas em água deionizada para remover o fotorresiste sensibilizado pela radiação ultravioleta, expondo a superfície da amostra nesta região (momento *IV*). A solução é preparada pela mistura da solução reveladora

AZ400 com água deionizada na proporção 1 : 2,5. O tempo de revelação costuma variar com as condições de temperatura e umidade de sala limpa. Nas nossas amostras, a revelação acontece em aproximadamente 30 s. Após a revelação e secagem com N_2 gasoso, deve-se realizar uma segunda cura das amostras (*hard baking*) à temperatura de $120^\circ C$ por 20 min. Essa nova cura é responsável por enrigecer o fotorresiste com o padrão das mesas até a transição vítrea⁵.

O momento V ilustrado na figura 4.8 exibe a etapa do ataque químico. Nessa etapa, a camada dopada superior e a região ativa, que não estão protegidas pelo fotorresiste, são corroídas para expor a camada dopada inferior, formando as mesas. O ataque químico é realizado com uma solução de $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ na proporção 1 : 8 : 40, que fornece uma taxa de corrosão de, aproximadamente, $1 \mu m/min$ para arsenetos (GaAs, AlGaAs, InGaAs). Antes do ataque químico, é bom medir a altura da camada de fotorresiste das mesas com um perfilômetro para controlar o quanto a amostra será corroída e eventualmente acertar a altura das mesas com uma segunda corrosão. É fortemente aconselhado fazer a corrosão em duas etapas para evitar de ultrapassar o contato dopado inferior (o ideal é parar na metade superior da camada de contato de baixo). Após cada mergulho da amostra na solução corrosiva, deve-se enxaguar bem a amostra em água deionizada corrente e seca-la com um jato de N_2 gasoso para remover toda a solução química. A figura 4.10 mostra a bancada usada para o ataque químico e a corrosão de uma amostra. Após a corrosão, o fotorresiste em cima das mesas deve ser removido mergulhando as amostras em acetona, seguido por um enxague com álcool isopropílico e secagem com um jato de N_2 gasoso (momento VI). Depois disso, as amostras são colocadas em um plasma de O_2 para remover os resíduos de fotorresiste que sobraram antes da próxima fase que definirá o local e o tamanho dos contatos.

Figura 4.10: Imagem da capela usada para o ataque químico das amostras.

Após a formação das mesas é feita uma segunda deposição de fotorresiste para a formação posterior dos contatos. O processo é semelhante ao de formação das mesas, mas usando uma máscara diferente contendo o padrão dos contatos. As etapas II a IV da figura 4.8 são repetidas com algumas pequenas diferenças: como a camada de fotorresiste tem aproximadamente $1,4 \mu m$ de espessura e as mesas possuem entre 2 e $3 \mu m$ de altura (dependendo da estrutura da amostra), precisa-se realizar duas deposições completas de fotorresiste (HMDS, fotorresiste mais *soft baking*), etapa VII da figura 4.8, para cobrir novamente toda a amostra com fotorresiste. O passo seguinte é fazer a exposição da amostra com a máscara de contatos. Para o desenvolvimento desta segunda máscara, pequenos quadrados com $100 \mu m$ de lado foram removidos do filme contínuo de óxido de ferro que cobre as placas de vidro. Alinha-se a máscara de contatos sobre o padrão das mesas da amostra de tal maneira que cada mesa tenha um contato na parte superior e outro na parte inferior. A amostra é exposta à radiação ultravioleta durante 12 segundos (momento VIII), e a revelação é realizada idêntica àquela feita para as mesas, deixando o padrão da máscara dos contatos sobre a amostra (buracos no fotorresiste, momento IX). É importante frisar aqui que não é realizada a segunda cura até a transição vítrea (*hard baking*), isso iria dificultar o processo de *lift-off* que é realizado após a deposição dos contatos metálicos. Após a fotografação, pois deve-se limpar a amostra com um plasma de O_2 por 2 minutos, com potência de 100 W e 50 sccm de

⁵Polímeros e vidros são materiais sólidos com estrutura desordenada que, ao passar da fase sólida para a fase líquida, não sofrem fusão, como os materiais cristalinos, mas sim uma transição de fase chamada de transição vítrea

O₂ para limpar o resíduo da fotogração antes da deposição metálica. Na sequência, é feito um mergulho da amostra numa solução diluída de HF (*buffer*) por 10 segundos, seguido por um enxague em água deionizada para remover o óxido nativo nas janelas dos contatos que foram abertos no fotorresiste. Os contatos ôhmicos sobre GaAs são obtidos a partir da deposição de filmes metálicos de Ni/Ge/Au (momento *X*). Esses metais são depositados em sequência, sob a forma de filmes finos, por evaporação térmica ou *electron beam*. Na amostra da figura 4.11, a receita de contatos utilizada foi Ni(350 Å)/Ge(500 Å)/Au(2000 Å). A remoção do filme metálico que foi depositado sobre toda a amostra é feita em uma etapa chamada de *lift-off*, que consiste na lavagem da amostra com acetona para a remoção dos debris (restos de fotorresiste com metal). Em geral o *lift-off* é feito apenas com um jato de acetona sobre a amostra mas, dependendo das condições, é às vezes necessário deixar as amostras de molho dentro de um recipiente com acetona por algumas horas ou de um dia para o outro. Após algum tempo, já é possível ver que o filme metálico sobre a amostra está ondulado, resultando da penetração da acetona no fotorresiste pela beira das mesas. Caso o fotorresiste com o metal não tenha saído naturalmente, deve-se esfregar gentilmente a amostra com um cotonete limpo para ajudar na remoção. Ao remover as amostras de dentro da acetona, deve-se enxaguá-las imediatamente com álcool isopropílico e secá-las com um jato de N₂ gasoso (momento *XI* da figura 4.8).

Figura 4.11: Amostra após a formação das mesas ($400 \times 400 \mu m^2$) e a deposição metálica para a formação dos contatos ôhmicos.

A formação da liga metal-semicondutor nas camadas de contatos é feita no processo de recozimento térmico rápido (RTA - *Rapid Thermal Annealing*). Antes de fazer o RTA, a amostra é submetida a um plasma de O₂ para remover eventuais restos de fotorresiste ainda presentes sobre as amostras e sobre os contatos (para evitar problemas no RTA e na microsolda). Durante o RTA, a amostra é submetida a uma temperatura de 420° C durante 20 s⁶. A figura 4.11 mostra uma amostra após a deposição metálica. As amostras processadas são fixadas em um *chipcarrier* comercial e as conexões elétricas dos contatos metálicos são feitas por uma microsoldadora na modalidade *ball bonding* (momento *XII*), com fios de Au de 25 μm de diâmetro. A figura 4.12 mostra o tipo de contato feito com a microsoldadora na modalidade *ball bonding*, amostra processada já fixada no *chip carrier* comercial.

4.6 Considerações do capítulo

O trabalho de crescedor envolve a familiarização com o sistema MBE, o domínio da técnica de crescimento e as possíveis manutenções necessárias. Todas as amostras apresentadas nesta tese foram crescidas no sistema MBE disponível em nosso laboratório. Eu cresci, pessoalmente, todas

⁶As rampas de subida e descidas de temperatura devem ser rápidas (até 100°/s) para minimizar a difusão na camada superficial de contato e evitar que a região ativa seja colocada em curto.

(a) Exemplo de contatos feitos na microsoldadora na modalidade *ball bonding*. A diâmetro do fio de ouro é de $25\ \mu\text{m}$.

(b) Amostra processada pronta para as medidas.

Figura 4.12: Ilustração da microsolda usada e da amostra após o processamento.

as amostras de pontos quânticos e QDIPs analisadas no meu doutorado, juntamente com outras amostras para calibração dos parâmetros do sistema MBE (níveis de dopagem da célula de Si e do filamento de C e as taxas de deposição dos materiais). Neste período, forneci amostras crescidas, de diversos tipos de estruturas (poços quânticos, pontos quânticos, transistores de alta mobilidade, cavidades ressonantes, lasers, etc), para colaboração científica com outros pesquisadores. Durante o meu doutorado, o sistema MBE passou por algumas manutenções. A maior delas aconteceu no período entre março e maio de 2009, interrompendo todas as atividades de crescimento no laboratório.

Inicialmente, realizávamos todo o processamento, a fotolitografia, a deposição metálica e RTA na Escola Politécnica da USP (LME e LSI) e no Laboratório de Microfabricação do LNLS em Campinas. Por conta disso, nunca conseguíamos realizar todas as etapas do processamento de maneira contínua, chegando a esperar várias semanas entre a fotolitografia e a metalização dos contatos. Em decorrência, nossas amostras tinham muitos problemas de limpeza, qualidade de superfície e reprodutibilidade das medidas. Buscando uma maior qualidade e reprodutibilidade das mesas processadas em uma mesma amostra, passamos a fazer o processamento no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos da Unicamp (LPD), sob a supervisão do Professor Newton Frateschi e do Físico responsável pelo laboratório Antônio Augusto von Zuben, onde podemos realizar todas as etapas em dias consecutivos. Foi apenas então, após várias otimizações de cada etapa, que conseguimos alcançar a qualidade de processamento suficiente para obtermos resultados experimentais coerentes e reprodutíveis.

O maior gargalo deste trabalho foi certamente a indisponibilidade das instalações do LSI, LNLS e do LPD para processar amostras e realizar a deposição dos contatos metálicos (muitos usuários e filas de espera). Isto levou a nosso grupo a adquirir, nos últimos anos, parte dos equipamentos necessários para o processamento, de tal maneira que, em breve, toda esta fase passa a ser realizada no LNMS.

5

Técnicas experimentais

Nesse capítulo, serão apresentadas as técnicas experimentais necessárias para estudar e compreender as estruturas investigadas neste trabalho. As duas primeiras técnicas, fotoluminescência e microscopia de força atômica, já são conhecidas e fizeram parte da caracterização experimental em trabalhos de outros alunos do nosso grupo. Os experimentos de medidas de curvas de corrente-voltagem, responsividade, absorção por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e de ruído são técnicas novas em nosso grupo. Durante o desenvolver da tese, fui levado a fazer a montagem e instalação do experimento dessas novas técnicas, assim como toda a parte da programação para automatizar cada medida.

5.1 Fotoluminescência

A fotoluminescência (*Photoluminescence* - PL) é o fenômeno que ocorre quando um elétron, num estado da banda de valência, é excitado por uma fonte de energia luminosa, como um laser, para a banda de condução, gerando um par elétron-buraco, seguido pela emissão de um fóton gerado pela recombinação radiativa desse par elétron-buraco. A frequência e o comprimento de onda dessa emissão são dados pela relação de Planck, $h\nu = E_2 - E_1$, onde h é a constante de Planck, E_2 e E_1 são os valores de energia dos estados final e inicial, e ν é a frequência da radiação emitida. A técnica de PL em semicondutores é amplamente utilizada por disponibilizar informações valiosas acerca da estrutura de bandas de uma amostra [47].

Um semicondutor não dopado, na temperatura idealizada do zero absoluto, é um meio isolante, o que significa que todos os estados da banda de valência estão ocupados por elétrons e todos os estados da banda de condução estão vazios. Existe uma região de estados proibidos, denominada *gap*, que impede que elétrons da banda de valência possam passar para a banda de condução. Ao fazer incidir um fóton sobre a amostra com energia superior à do *gap* do material, um elétron pode acessar um estado de energia da banda de condução, vencendo a barreira da região do *gap*. O elétron que passa a ocupar um estado na banda de condução deixa para trás um estado disponível na banda de valência. Na prática, esse estado vazio é tratado como um estado ocupado por um buraco (que possui carga oposta ao elétron). Nessa configuração, a absorção do fóton pelo elétron criou um par elétron-buraco. Enquanto o elétron estiver num nível energético mais alto, dizemos que ele está excitado. Isso porque o elétron na banda de condução e o buraco na banda de valência possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental. A recombinação radiativa em semicondutores é precedida por um processo de termalização. Durante o processo da termalização, imediatamente após o par elétron-buraco ser criado, o elétron e o buraco caminham até o ponto da banda em que a barreira do *gap* é menor (mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência), o que é feito por meio de trocas de energia com fônons disponíveis na rede cristalina. Ao alcançarem

esse ponto de energia mais baixa nas respectivas bandas, ocorre a recombinação radiativa do par elétron-buraco, e a energia do fóton gerado corresponde à energia do *gap* do material (figura 5.1).

Figura 5.1: Ilustração do processo de excitação e recombinação numa experiência de fotoluminescência em semicondutores.

Na realidade, a interação coulombiana do elétron na banda de condução com o buraco na banda de valência (que possuem cargas opostas) cria um estado ligado, o *éxciton*. Os *éxcitons* são entidades físicas similares a um átomo de hidrogênio e são caracterizados pelo raio de Bohr (a_B) e por uma energia de ligação (E_x). Essa energia de ligação do *éxciton* é geralmente da ordem de alguns *meV*. Portanto, em condições de baixa temperatura e potência de excitação moderada, o fóton gerado pela recombinação do elétron com o buraco tem uma energia ligeiramente menor que a energia do *gap*.

A figura 5.2 apresenta a instalação do experimento utilizado para fazer as medidas de PL em nosso grupo. O laboratório está equipado com dois tipos de criostato: um menor, que pode ser resfriado à temperatura do nitrogênio líquido (N_2) de 77 K, e outro onde a amostra é resfriada por hélio líquido (He), podendo alcançar temperaturas entre 1,6 a 300 K. Utilizamos um laser de argônio (Ar) de 6 W, operando no comprimento de onda de 5145 Å, como fonte de excitação.

Figura 5.2: (Esquerda) Esquema da instalação do experimento de PL disponível no laboratório, com o detector de Ge usado em medidas com pontos quânticos. (Direita) Podemos ver: (1) criostato refrigerado com He líquido; (2) criostato para o resfriamento com N_2 líquido; (3) fotomultiplicadora utilizada na detecção da fotoluminescência dos poços quânticos; (4) lentes convergentes; (5) *chopper*; (6) laser de Ar; (7) monocromador.

Durante a medida, o feixe do laser é refletido nos espelhos M1 e M2 e focalizado perpendicularmente na amostra pela lente L1. A luminescência emitida pela amostra é coletada pela lente L1 e focalizada sobre a fenda de entrada do espectrômetro pela lente L2, onde a grade de difração do espectrômetro faz a varredura dos comprimentos de onda. A intensidade de cada comprimento de onda é medida por um detector de germânio (Ge) resfriado por N_2 líquido ou por uma fotomultiplicadora de GaAs (*Photomultiplier* - PMT) resfriada por um sistema termoeletrico (efeito Peltier). A escolha do detector depende da faixa do comprimento de onda que será estudada. O sinal do detector de Ge ou da PMT é filtrado por um *chopper*, responsável por eliminar, também, a influência da iluminação

do ambiente, e amplificado por meio de um *lock-in*. O registro da intensidade luminosa em função do comprimento de onda é feito por um computador e fornece o espectro de emissão da amostra.

5.2 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (*Atomic-Force Microscopy* - AFM) é uma modalidade de um tipo de microscopia denominada Microscopia de Varredura por Ponta (*Scanning-Probe Microscopy*, SPM). A técnica SPM consiste na varredura da superfície de uma amostra por uma ponta de prova, registrando a sua interação com o relevo da amostra. A magnitude dessa interação é registrada junto com a sua posição (xy) na superfície, o que gera um píxel. Um conjunto de píxeis da região que está sendo caracterizada forma um mapa de informações (da imagem) referentes à propriedade monitorada. O primeiro microscópio de força atômica foi contruído em 1986 por G. Binnig¹, C. F. Quate e C. Gerber, numa colaboração entre a IBM e a Universidade de Stanford [48]. Essa técnica é muito útil para a caracterização morfológica dos pontos quânticos e é amplamente utilizada no estudo destas estruturas. A figura 5.3 ilustra um exemplo de imagem de pontos quânticos obtida por meio dessa técnica.

Figura 5.3: Vista em perspectiva de uma amostra de GaAs coberta por pontos quânticos de InAs. Os picos mais claros correspondem aos pontos quânticos.

A modalidade de AFM foi usada nesse trabalho para obter as características morfológicas dos pontos quânticos. Deve-se lembrar que, na técnica de SPM, a ponta é apenas capaz de interagir com a superfície, não revelando detalhes do interior da amostra. Logo, as amostras de pontos quânticos a serem caracterizadas por AFM não recebem *cap layer* - que é a cobertura da camada de pontos quânticos por uma camada de outro material. A técnica permite verificar características como rugosidade da superfície, densidade, tamanho e homogeneidade dos pontos quânticos. Nas medidas das nossas amostras, utilizamos o AFM no modo de contato intermitente (*tapping*). Nesse modo, a ponta oscila tocando levemente a superfície da amostra e as alterações no relevo são detectadas pela mudança na amplitude de oscilação. Desta maneira, a ponta interage menos com a amostra e pode ser usada durante mais tempo.

Em todos os modos de AFM, a ponta de prova é composta por uma agulha de alguns micrômetros fixada sobre uma haste flexível, denominada *cantilever*. O *cantilever* está acoplado a um *scanner* responsável por fazer a varredura da ponta sobre a amostra (no plano xy). A figura 5.4 ilustra a configuração do AFM.

A movimentação da ponta acima da superfície durante a varredura é realizada pelo *scanner* piezelétrico, aplicando tensões elétricas um conjunto de cerâmicas piezelétricas. A movimentação na direção z , que está associada ao relevo, é obtida por meio de uma tensão aplicada ao *scanner* em resposta às mudanças topográficas na superfície da amostra. Estas mudanças são detectadas por variações na posição de um feixe de laser que incide sobre a parte de cima do *cantilever* e é refletido na direção de um detector. O detector é constituído por duas regiões fotossensíveis (A e B). A deflexão do *cantilever* causa um desvio do feixe laser que é percebido pelo detector. A tensão elétrica responsável pela movimentação na direção z contrai ou distende o cilindro piezelétrico para manter constante a amplitude de oscilação do modo de contato intermitente. À medida que a

¹Nesse mesmo ano Heinrich Rohrer e Gerd Binnig receberam o prêmio Nobel de física pela invenção do microscópio de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*, STM), em 1982.

Figura 5.4: Esquema de funcionamento de um AFM.

ponta percorre a superfície da amostra, os valores da voltagem aplicada na parte z do scanner são armazenadas para cada ponto.

O conjunto formado pelo cantilever e a ponta recebe o nome de sonda ou sensor de força do AFM. O cantilever e a ponta podem ser fabricados separadamente e depois anexados, ou o cantilever pode ser diretamente produzido com a ponta em sua extremidade. Seja qual for o caso, o sensor deve satisfazer as seguintes exigências:

1. A constante de mola deve ser pequena o bastante para permitir a detecção de forças extremamente baixas;
2. A frequência de ressonância deve ser alta para minimizar a sensibilidade às vibrações mecânicas do ambiente;
3. A ponta deve ser a mais aguda possível para ser capaz de penetrar nas depressões da superfície e providenciar alta resolução nas imagens.

Para que o sensor possua uma alta frequência de ressonância, seu tamanho e sua massa devem ser diminuídos consideravelmente. Nesse sentido, métodos de microfabricação e crescimento são empregados na produção de sensores de força de silício (Si)[49], dióxido de silício (SiO_2)[50], nitreto de silício (Si_3N_4)[51] ou de nanotubos de carbono [52]. A geometria da ponta utilizada, assim como o material a partir do qual ela foi fabricada, possuem um impacto decisivo sobre as propriedades do sensor (constante de mola e frequência de ressonância). Para o AFM em modo de contato, o sensor deve ser flexível o bastante para se deformar sob a ação de pequenas forças, e ao mesmo tempo possuir uma alta frequência de ressonância para evitar instabilidades vibracionais.

É no entanto, importante destacar as limitações da técnica quanto à determinação da forma e do tamanho exato dos objetos detectados. O fato das dimensões da ponta serem próximas (ou até maiores) das dimensões dos pontos quânticos torna o efeito de convolução muito relevante, sobretudo nas direções laterais (a altura é sempre bem determinada). Em consequência disso, os valores de diâmetro dos pontos quânticos obtidos por AFM devem ser entendidos como limites superiores. Em nossas medidas usamos uma ponta com 8 nm de raio de curvatura. As medidas de AFM foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos em colaboração com a Professora Maria Cecília Salvadori.

5.3 Medidas de corrente de escuro

A corrente de escuro é uma corrente relativamente pequena que flui em um dispositivo fotossensível quando este não está exposto à radiação de interesse. A fim de se obter a corrente de escuro de um dispositivo e de separar a corrente de escuro da fotocorrente, a medida de curvas da corrente em função tensão (curvas I-V) é o primeiro passo na caracterização elétrica dos fotodetectores.

O aparato experimental é composto por um criostato onde a amostra pode ser resfriada até 10 K com um circuito fechado de He. A temperatura da amostra é controlada de maneira automática por uma resistência localizada no porta-amostra e que pode ser aquecida a vontade para compensar o fluxo de gás He frio. Nesse criostato foi adaptado um porta amostra especial que permite um bom isolamento elétrico e um excelente contato térmico da amostra com o dedo frio do criostato.

(a) Aparato para medidas de curvas IV.

(b) Porta-amostra no criostato.

Figura 5.5: Imagens da medida de corrente de escuro. A figura à esquerda mostra o criostato, o femto-amperímetro, o controlador de temperatura e o computador com o programa de aquisição de dados. À direita temos uma amostra processada pronta para ser medida e fixada sobre o dedo frio do criostato.

A aquisição de dados é realizada por um femto-amperímetro controlado por um computador que possui um programa no ambiente labview e responsável por controlar os equipamentos. Esse *software* gera uma rampa de pontos de voltagem que é enviada ao femto-amperímetro, que devolve a leitura dos valores de corrente. A aquisição das curvas de I-V foi automatizada e pode ser realizada para várias temperaturas entre 10 e 300 K.

5.4 Medidas de responsividade

A calibração da responsividade absoluta do detector é feita por meio de medidas onde a radiação empregada é gerada por um corpo negro. Para uma medida precisa da responsividade absoluta, é necessário conhecer a quantidade de fótons incidentes sobre a área do sensor. Sabemos que, para uma determinada temperatura, um corpo negro emite um espectro bem específico descrito pela equação de corpo negro de Planck. Usamos então um corpo negro, numa temperatura específica, como fonte de radiação eletromagnética para incidir uma quantidade de fótons na superfície da amostra. Os fótons que chegam ao detector geram uma fotocorrente e a razão da fotocorrente medida pelo fluxo de fótons na superfície da amostra fornece a responsividade absoluta.

5.4.1 Cálculo da potência irradiada pelo corpo negro na superfície do detector

Primeiramente, deve-se calcular a potência da radiação térmica emitida por um corpo negro que incide na superfície de um detector, levando em conta as condições da instalação dos equipamentos no ambiente do laboratório. Isso permite tratar de uma maneira simplificada os cálculos, o que nem sempre é possível em outras aplicações de radiometria.

O método geral

Com o objetivo de manter a geometria simples, deve-se, primeiramente, encontrar a potência emitida por uma pequena fonte através de um filtro (janela do criostato) até a superfície de um detector singular, conforme é mostrado na figura abaixo.

As áreas das superfícies da fonte e do detector serão denotadas por Δ_e e Δ_d , respectivamente. Para simplificar o cálculo da radiação emitida pela fonte, consideramos apenas uma largura de

Figura 5.6: Ilustração da disposição da fonte e do detector para calcular a potência transmitida.

banda estreita e limitada pelo filtro $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$. A potência luminosa transmitida pelo sistema é dada pela equação incremental da potência transferida

$$Pot = \frac{(\epsilon\Delta_e \times \cos\theta_e) \times (\Delta_d \times \cos\theta_d)}{\pi r^2} \times MF \times \tau \times R_T(\lambda, T) \quad (5.1)$$

onde r é a distância que separa as duas superfícies, ϵ é a emissividade da fonte, MF é o fator de modulação temporal da radiação emitida, τ é a transmissão do filtro e $R_T(\lambda, T)$ é a radiância espectral da fonte luminosa no intervalo $\Delta\lambda$. Os ângulos θ_e e θ_d descrevem a inclinação da normal das superfícies da fonte e do detector em relação à linha que conecta os dois objetos, respectivamente.

Analisando os fatores envolvidos nesta equação, podemos tirar as seguintes conclusões:

- O aumento das áreas superficiais da fonte e do detector (Δ_e e Δ_d) aumenta a potência transferida.
- A transmitância de qualquer objeto que esteja no caminho entre as duas superfícies ou, até mesmo, a absorção da água e do CO_2 presentes na atmosfera, afetam a potência transferida.
- Os ângulos corrigem o fato de as superfícies não estarem “olhando” uma para outra diretamente. A não ser que θ_e e θ_d sejam zero, a área efetiva será menor do que a área real.
- A fonte emite radiação na forma de uma esfera. A intensidade da radiação luminosa a uma distância r será a potência emitida por essa fonte dividida pela área da esfera, $4\pi r^2$. Se aumentarmos essa distância r , a área da esfera aumentará e a intensidade cairá como $1/r^2$.

A equação da potência transferida é uma fórmula simples que envolve apenas multiplicação e divisão. No entanto, ela se aplica apenas para situações especiais: emissores e detectores infinitesimais e uma largura da banda estreita. Em um caso mais generalizado, é preciso que essa equação seja melhorada, adicionando novos fatores: largura de banda mais ampla, janelas de transmissão atmosférica, fatores geométricos do campo de visão do emissor e do detector, variação temporal da radiação emitida, etc. Cada um desses casos deve ser tratado separadamente para, então, ser adicionado a uma equação geral da potência transferida.

Radiação térmica

A lei de Planck é a homologação da dependência da transferência do calor radiante como função da temperatura e comprimento de onda. Ela pode ser calculada tanto em termos da potência quanto da quantidade de fótons por segundo e é geralmente usada no cálculo da emitância ou da radiância espectral. A equação 2.2 mostra a forma completa da equação de Planck. Uma vez que são usadas unidades de comprimento diferentes (comprimento de onda em μm e áreas em cm^2), algumas conversões de unidades são necessárias para utilizar as fórmulas. As formas compactas [53] descritas a seguir eliminam a necessidade dessa conversão.

$$R_T(\lambda, T) = \frac{c_1'}{\lambda^4(e^x - 1)} \text{ fótons}/(cm^2 \times s \times \mu m) \quad (5.2)$$

$$R_T(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5(e^x - 1)} W/(cm^2 \times \mu m) \quad (5.3)$$

Para simplificar as equações, substitui-se o expoente pela letra “ x ” e o produto das constantes fundamentais por três novas constantes: c_1 , c_1' e c_2 conforme detalhado na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros para o cálculo da radiância espectral.

x	$= \frac{c_2}{\lambda T}$
λ	$=$ comprimento de onda (μm)
T	$=$ Temperatura da fonte de radiação térmica (Kelvin)
c_1'	$=$ Primeira constante de radiação para emissão fotônica $= 2\pi c$ $= 1,8836515 \times 10^{23} \text{ photons}/(cm^2 \times s \times \mu m)$
c_1	$=$ Primeira constante de radiação para emissão radiante $= 2\pi hc^2$ $= 3,7417749 \times 10^4 \text{ W}/(cm^2 \times \mu m)$
c_2	$=$ Segunda constante de radiação $= hc/k$ $= 14387,69 \mu.K$

Integração espectral

É muito comum utilizar filtros espectrais que limitam os comprimentos de onda que chegam à superfície do detector. Esses filtros servem para evitar que qualquer outro tipo de radiação que esteja fora da região de interesse do detector incida sobre a sua superfície. A figura 5.7 mostra o espectro de transmissão dos filtros disponíveis no laboratório e que são usados com janelas em nosso criostato. A fração da radiação total que chega à superfície do detector é ilustrada na figura 5.8. A radiância total, para todos os comprimentos de onda, será a integral de toda a curva da radiância espectral. Consequentemente, a porção da radiância que chega à superfície da amostra através do filtro é a integral da radiância espectral na porção dos comprimentos de onda transmitida através do filtro.

(a) Germânio (*Ge*). Transmissão de 3 a 12 μm (opaco no visível).

(b) Seleneto de zinco (*ZnSe*). Transmissão de 0,5 a 13 μm (parcialmente transparente no visível).

Figura 5.7: Espectro de transmissão das janelas do criostato.

Campo de visão de um detector

A fórmula da potência transmitida supõe um detector com uma superfície pequena “olhando” para uma fonte de radiação de superfície pequena. Em um caso mais realista, devemos calcular o campo de visão de um detector para uma fonte com uma superfície grande - por exemplo, um detector enxergando um hemisfério. A energia que chega ao detector é muito dependente das dimensões que o cercam. O campo de visão do detector é normalmente especificado pelo ângulo através do qual ele pode observar um objeto. Esse campo de visão é descrito pelo ângulo sólido pelo qual o detector “enxerga” a fonte emissora. Calculamos esse ângulo dividindo a área da superfície do objeto enxergado pelo quadrado da distância até o objeto. Por exemplo:

Figura 5.8: Radiação espectral transmitida através de uma janela. A radiação transmitida é limitada entre os comprimentos de onda λ_1 e λ_2

- Uma janela de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ a uma distância de 10 cm subtende um ângulo sólido de $0,04 \text{ sr}$: $(2 \times 2)/(10 \times 10) = 0,04$.
- O sol subtende um ângulo sólido de aproximadamente $70 \times 10^{-6} \text{ sr}$; a área do sol é $(\pi) \left(\frac{1,39 \times 10^6 \text{ km}}{2} \right)^2$ e a sua distância até a terra é aproximadamente $149,7 \times 10^7 \text{ km}$.

Nos casos acima se aplica a forma mais simples do ângulo sólido. Para um detector de área de superfície pequena que enxerga diretamente um emissor circular a uma distância D e com diâmetro de abertura d , aplica-se a forma do ângulo sólido projetado ou ângulo sólido efetivo:

$$\Omega = \pi \frac{(d/2)^2}{D^2 + (d/2)^2} \quad (5.4)$$

Dependência temporal e modulação

Para poder medir apenas o sinal elétrico obtido por um detector em decorrência da radiação de uma fonte calibrada sem a influência de todo o *background* do ambiente, é comum modular essa radiação em uma frequência específica. O sinal elétrico gerado será uma componente AC que oscila nessa frequência. A maneira mais comum de modular esse sinal é utilizar um *chopper* em frente ao emissor. O tipo mais comum de *chopper* é uma roda dentada, em um formato específico, que gira em frente à saída do corpo negro. O formato dos dentes do *chopper* e da saída do corpo negro determinam a forma de onda resultante.

O teorema de Fourier afirma que uma onda arbitrária, como a radiação de um corpo negro modulada por um *chopper* ou o sinal resultante de um detector, pode ser descrito matematicamente (e tratado experimentalmente) como a soma de ondas sinusoidais em diferentes frequências. A série de infinitas funções seno que substitui uma função de onda arbitrária é conhecida como série de Fourier. Um número infinito de tais ondas senoidais é necessário para representar a onda original com exatidão. Para os nossos propósitos, precisamos apenas do primeiro termo. O primeiro termo em uma série de Fourier e sua frequência são denominados termo e frequência fundamental. A frequência fundamental é a mesma frequência da função de onda arbitrária. Isolando apenas o sinal da frequência fundamental, podemos medir o valor *rms*² da senóide resultante da componente fundamental. A responsividade é definida como a razão entre o sinal elétrico e a potência da radiação infravermelha que incide na superfície do dispositivo. Mede-se, então, o valor *rms* da componente elétrica. A integração da equação de Planck nos fornece o valor pico a pico (*peak-to-peak value* - *pk*) do padrão modulado da radiação infravermelha incidente. Para obter o valor *rms* a partir do valor pico-a-pico, basta multiplicar a equação de Planck pelo fator de modulação (*modulation factor* - *MF*), também conhecido como fator de forma da onda (*waveform factor*).

$$MF = \frac{V_{rms}}{V_{pk}} \quad (5.5)$$

²O valor quadrático médio ou *rms* (do inglês *root mean square*) ou valor eficaz é uma medida estatística da magnitude de uma quantidade variável. Pode ser calculada para uma série de valores discretos ou para uma função variável contínua. O nome deriva do fato de que é a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos valores.

Para uma onda quadrada, o fator de modulação é $\sqrt{2}/\pi$, aproximadamente 0,45. No caso de um *chopper* circular em forma de roda dentada, a onda resulta do movimento dos dentes radiais sobre a abertura circular do corpo negro. O fator de modulação pode ser derivado a partir da equação abaixo[54]:

$$MF = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \times \sum_{j \geq 0} \prod_{i=0}^{i=j} \left(\frac{d}{D} \right)^2 \frac{(i - \frac{n}{2})(i + \frac{n}{2})}{(i+1)(i+2)} \quad (5.6)$$

onde n é o número de fendas no disco do *chopper*, d é o diâmetro da abertura do corpo negro e D é o diâmetro do disco do *chopper*. Essa equação é conhecida como função hipergeométrica e pode ser facilmente calculada seguindo o exemplo na linguagem C abaixo:

```
\*    Cálculo da função hiper-geométrica    *\n\*    n = número de fendas do disco do chopper *\n\*    de = diâmetro da abertura do corpo negro *\n\*    dp = diâmetro do disco do chopper      *\nfloat F(int n, float de, float dp)\n{\n    int sair = 0;\n    float term = 1;\n    float sum = term;\n    float a = -n/2;\n    float b = n/2;\n    int i = 0.0;\n    float erro = 1;\n    while(sair == 0)\n    {\n        recur = (de/dp)*(de/dp)*((i + a)*(i + b))/((i + 1)*(i + 2));\n        term = term*recur;\n        sum = sum + term;\n        i = i + 1.0;\n        erro = abs(term);\n        if(erro <= 1E-3)\n            sair = 1;\n    }\n    return (sum);\n}
```

nas condições do nosso laboratório com o diâmetro da abertura do corpo negro de 10,1 mm e o disco do *chopper* de 5 fendas com 83,3 mm de diâmetro, o fator de modulação calculado foi de $MF = 0,43$.

Potência irradiada que chega à superfície do detector

Agora que conhecemos os mecanismos envolvidos na transmissão da radiação infravermelha oriunda do corpo negro, podemos obter a forma da potência irradiada que incide na superfície do detector. Reescrevendo a equação 5.1 em função dos parâmetros úteis para as nossas aplicações, obtém-se:

$$Pot = MF \frac{\Omega}{\pi} \tau \Delta_d \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R_T(\lambda, T) d\lambda \quad (5.7)$$

Nem toda a radiação que chega à superfície do detector é absorvida. Alguns tipos de fotodetectores são seletivos em relação ao comprimento de onda, isto é, absorvem apenas os fótons com energia maior ou igual à transição que o elétron vai realizar na estrutura do material do fotodetector (ou

numa faixa limitada de comprimento de onda). A partir do espectro de absorção do fotodetector que pode ser obtido com medida de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), aproximamos os limites de integração da radiação espectral (equações 5.2 e 5.3) pela sua largura à meia altura. A figura 5.9 ilustra um espectro de absorção centrado em λ_c . O domínio da integração da radiação espectral será de λ_1 a λ_2 .

Figura 5.9: Largura a meia altura do espectro de absorção de um fotodetector.

A equação 5.7 fornece o valor direto da potência na superfície do detector em número de fótons por segundo ou *Watt*, dependendo de qual equação para a radiação espectral for escolhida (equação 5.2 ou 5.3). Dividindo a intensidade *rms* da fotocorrente medida pelo valor da potência calculada, obtemos a responsividade.

5.4.2 O aparato experimental da medida de responsividade

Para essa medida, é costume usar um corpo negro comercial com controle preciso de temperatura e um *chopper* posicionado na saída do corpo negro. A amostra, no criostato, está ligada a um pré-amplificador de corrente responsável por aplicar a voltagem *bias*³ e ler a corrente passando pelo dispositivo. O pré-amplificador emprega um ganho⁴ para amplificar a corrente do sinal de saída da amostra e converte essa corrente em uma voltagem. Um *lock-in* mede o valor *rms* da fotocorrente induzida pela absorção da radiação infravermelha modulada pelo *chopper* (componente AC), enquanto um voltímetro mede a componente DC para evitar a saturação do sinal. Também é possível usar um analisador de espectros por FFT (*Fast Fourier Transform*) para medir a intensidade da fotocorrente. O analisador gera o espectro da intensidade de cada frequência contida num sinal elétrico. O sinal proveniente da absorção da radiação emitida pelo corpo negro e modulada pelo *chopper* aparecerá como um pico no espectro exatamente na frequência do *chopper*. A intensidade desse pico é o valor da fotocorrente devido à radiação do corpo negro. Nas medidas mostradas nessa tese, foi empregado preferencialmente o analisador ao invés do *lock-in* pois esse método possibilita ver em tempo real a razão entre o sinal proveniente do fotodetector e o ruído de fundo. A aquisição dos dados é realizada por meio de um computador no qual se encontra instalado um software em labview responsável por controlar todos os equipamentos do experimento e a temperatura da amostra. A figura 5.10 mostra o esquema da montagem dos equipamentos para a medida de responsividade com corpo negro, tanto com o *lock-in* quanto com o analisador. A figura 5.11 exhibe o aparato da medida de responsividade com corpo negro.

5.5 Medidas de ruído

A corrente que flui através dos contatos de um fotodetector é ruidosa em decorrência da natureza aleatória dos processos de geração e recombinação de portadores. O ruído pode obscurecer o sinal do detector ou suprimi-lo completamente. O ruído não pode ser evitado, mas deve ser mantido o mais baixo possível.

³Voltagem *bias* é a voltagem aplicada em um fotodetector durante o seu funcionamento.

⁴O sinal de saída do detector é uma corrente. Este ganho amplifica o sinal de saída transformando-o em uma voltagem proporcional à corrente medida. Por exemplo: se o sinal de entrada for uma corrente de 1 mA e utilizarmos um ganho de 10^3 V/A, o sinal de saída do pré-amplificador será de 1 V

Figura 5.10: Ilustração do sistema de medidas de responsividade com corpo negro.

Figura 5.11: Equipamentos usados na medida de responsividade com corpo negro. Na imagem vemos o criostato resfriado com N_2 líquido, o corpo negro, a unidade de controle do *chopper*, um multímetro digital, o pré-amplificador de correntes e o *lock-in*.

No geral, um fotodetector possui algumas fontes de ruído: o ruído $1/f$, o ruído Johnson, o ruído devido à corrente de escuro (*dark-current noise*) e o ruído associado à variação da taxa de fótons que chega à superfície do detector (*photon noise*). O ruído $1/f$ é facilmente evitado realizando a medida de ruído longe das baixas frequências (acima de 100 Hz). O ruído Johnson (também chamado de Nyquist ou térmico) é inerente para todos os dispositivos resistivos e o seu valor médio é:

$$I_{n,Johnson}^2 = \frac{4K_b T}{R} \Delta_f \quad (5.8)$$

onde Δ_f é a largura de banda do ruído e R é a resistência do dispositivo. A contribuição do ruído proveniente da corrente de escuro e da variação da incidência de fótons é um dos fatores que limitam o funcionamento desses fotodetectores. O ruído da corrente de escuro é proporcionado pela geração e recombinação não radiativa de portadores (*G-R noise*). O ruído da corrente de escuro pode ser obtido pela expressão do ruído G-R [55]. O valor rms desse ruído é:

$$I_{n,GR}^2 = 4qg_{noise} I_{dark} \Delta_f \quad (5.9)$$

onde g_{noise} é o ganho do ruído e I_{dark} é a corrente de escuro que flui através dos contatos do

dispositivo⁵. O ruído total medido em um QDIP possui ambas as componentes térmica e G-R:

$$I_n^2 = I_{n,Johnson}^2 + I_{n,GR}^2 = \frac{4K_b T}{R} \Delta_f + 4q g_{noise} I_{dark} \Delta_f \quad (5.10)$$

O ganho fotocondutivo g_{ph} e o ganho do ruído g_{noise} são iguais em dispositivos fotocondutivos convencionais (como QWIPs e MCTs). Nos QWIPs, o ganho fotocondutivo pode ser descrito em função da probabilidade de captura[1, 56]:

$$g_{ph} = \frac{1 - p_c/2}{N p_c} \quad (5.11)$$

onde N é o número de camadas de poços quânticos no QWIP e p_c é a probabilidade de um portador ser capturado por um poço quântico (probabilidade de captura). Como QDIPs possuem estrutura semelhante aos QWIPs, os mecanismos de transporte também são similares, com exceção de um fator de preenchimento F [57]. Esse fator de preenchimento define a porção da área de uma camada preenchida pelos pontos quânticos. Em comparação com os modelos definidos para QWIP[1], utilizamos o fator de preenchimento na expressão do ganho fotocondutivo[58]:

$$g_{ph} = \frac{1 - p_c/2}{F N p_c} \quad (5.12)$$

O fator de preenchimento provê um aumento no ganho, uma vez que os portadores podem atravessar uma camada de pontos quânticos indo através do espaço existente entre eles. Esse fator pode ser facilmente obtido da seguinte maneira:

$$F = \frac{\sqrt[3]{V}}{s} \quad (5.13)$$

onde V é o volume médio dos pontos quânticos, $s = 1/\sqrt{\Sigma}$ é o espaçamento entre eles e Σ é a sua densidade superficial. Nos QDIPs, a probabilidade de captura pode ser obtida a partir do g_{noise} [59]:

$$g_{noise} = \frac{1}{N p_c F} \quad (5.14)$$

5.5.1 Aparato experimental

O mesmo aparato da medida de responsividade mostrado na figura 5.10 é usado para medir a intensidade do ruído dos fotodetectores. Um analisador de espectros por FFT utiliza a transformada de Fourier para gerar um espectro da intensidade de cada frequência contida num sinal elétrico. O teorema de Fourier afirma que qualquer onda oscilante no tempo pode ser representada como uma soma de funções seno de todas as frequências. Se um sinal elétrico oscila com período específico, o seu espectro possuirá um pico na frequência associada.

Nas medidas de ruído, são usados os mesmos criostatos da caracterização da corrente de escuro e responsividade. Assim, é possível alcançar qualquer temperatura de 10 a 300 K e isolar a influência da radiação de fundo com um escudo térmico (*cold shield*), possibilitando fazer a medida do ruído no “claro” ou no “escuro”. Os contatos da amostra são ligados aos conectores externos do criostato. Um pré-amplificador de corrente ligado ao conector de saída do criostato é responsável por aplicar a voltagem de funcionamento do detector e ler a corrente de saída. O pré-amplificador aplica um ganho na corrente DC de saída do detector e a transforma em uma voltagem DC. Esta voltagem é enviada até o analisador FFT que calcula a transformada de Fourier do sinal e exibe o espectro na tela.

Sabemos que o sinal elétrico devido à detecção da radiação infravermelha no detector oscila na frequência do *chopper* (baixa frequência entre 100 e 1000 Hz), enquanto o ruído é um transiente eletrônico de alta frequência (distante da região do sinal DC do fotodetector). A medida é realizada em V_{rms}^2/Hz , que é uma unidade de espectro de densidade de potência (*Power-Spectrum Density* - PSD) para que o valor do ruído medido já seja normalizado (dividido) pela largura da banda de frequência do analisador. Primeiramente, escolhemos o melhor valor do ganho no pré-amplificador

⁵A expressão do ruído na presença de luminosidade pode ser facilmente obtida substituindo a corrente de escuro I_{dark} pela fotocorrente na equação 5.10.

Figura 5.12: Espectro de Fourier do ruído de um QDIP a 77 K com uma voltagem *bias* de 1 V aplicada. A seta indica a frequência onde serão lidos os valores de ruído para todas as outras voltagens *bias* aplicadas de -5 a 5 V.

para obter um sinal de saída entre 0,5 e 5 V no voltímetro digital. Após isto, faz-se a seleção da voltagem *bias* aplicada de 0 V no pré-amplificador de corrente, seguido por um *current suppress*, que suprime toda a corrente DC de fundo nos equipamentos e atualiza a referência do sistema. Para saber a intensidade do ruído para uma voltagem *bias* aplicada, basta medir a amplitude do espectro em um valor de frequência alta (no patamar horizontal do espectro acima da frequência do *chopper*, como mostrado na figura 5.12) com o analisador configurado para medir o espectro da densidade de potência. Bastará então calcular a raiz quadrada do valor da frequência escolhida no espectro para obter o valor do ruído da voltagem $V_{rms}/\sqrt{Hz}$. Para subtrair a contribuição do ruído interno do pré-amplificador de corrente, é usada a seguinte relação[60]:

$$V_{output} = V_{input} \times \left(1 + \frac{10^{gain}}{R_S}\right) \quad (5.15)$$

onde V_{output} é o valor do ruído medido no analisador na saída do pré-amplificador após a amplificação, V_{input} é o valor do ruído proveniente da amostra que desejamos, *gain* é o valor do ganho usado na amplificação e R_S é a resistência da amostra para aquele valor de voltagem *bias* aplicada⁶. O valor do ruído da corrente medido em $A_{rms}/\sqrt{Hz}$ será $I_{rms} = V_{output}/10^{gain}$. Os equipamentos são controlados por um computador rodando um programa desenvolvido no ambiente Labview. O resultado é capturado pelo computador que controla todo o sistema da medida automaticamente e fornece uma curva da intensidade de ruído para cada voltagem *bias* aplicada. A figura 5.13 mostra os equipamentos usados na medida de ruído.

Figura 5.13: Instalação da medida de ruído no LNMS. Na figura vemos o criostato resfriado com N_2 líquido, um multímetro digital, o pré-amplificador de corrente e o analisador de espectros por FFT.

⁶Medido pelo razão entre a voltagem *bias* aplicada pela corrente de escuro (se o ruído for medido no escuro) ou pela fotocorrente (se o ruído for medido na presença da radiação ambiente)

5.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho estuda a interação desse tipo de radiação com a matéria. Baseia-se no fato das moléculas possuírem frequências específicas, nas quais vibram ou rotacionam, que por sua vez correspondem a níveis quantizados de energia (modos normais). O espectro infravermelho é resultado das transições entre esses níveis quantizados de energia. O equipamento FTIR (*Fourier Transform Infrared*) faz parte da família de espectrômetros de infravermelho. Em uma medida convencional de transmissão de infravermelho por FTIR, a radiação infravermelha gerada pela fonte do equipamento (filamento de tungstênio aquecido por uma corrente elétrica) é injetada em um interferômetro de Michelson. O padrão de interferência gerado por esse interferômetro incide na superfície da amostra e, depois de atravessá-la, o interferograma característico da transmissão é captado pelo detector interno do equipamento. O sinal elétrico é enviado pelo detector do equipamento a um computador onde um programa específico realiza a transformada de Fourier do interferograma. A partir dessa transformação, obtém-se o espectro resultante característico do padrão de transmissão da amostra estudada.

(a) Esquema da medida de absorção (ou de fotocorrente) de um fotodetector no FTIR.

(b) Medida de absorção (ou de fotocorrente) de uma amostra de QDIP instalada em um criotato de N₂ líquido.

Figura 5.14: Apresentação do sistema de medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier disponível no LNMS.

O sistema instalado no laboratório é um espectrômetro comercial com faixa de detecção na região do infravermelho médio de 2,5 a 25 μm . A fonte de infravermelho do sistema é um filamento de tungstênio (W) e o sensor padrão instalado é de DLaTGS (*deuterated L-alanine doped triglycene sulphate*). O padrão de interferência é produzido por um interferômetro de Michelson que está equipado com um divisor de feixe (*beamsplitter*) de brometo de potássio (KBr). O sistema permite que o usuário conecte um detector externo para ser utilizado no lugar do detector DLaTGS padrão (necessário no caso da medida de fotocorrente dos nossos dispositivos). O FTIR pode ser utilizado de dois modos diferentes: no primeiro, para amostras não processadas, o detector interno do equipamento é utilizado para realizar, de maneira convencional, medidas de transmissão nas amostras (necessitando apenas do polimento de algumas faces da amostra). O segundo método é usado para o caso de amostras completamente processadas e com contatos elétricos. Conectando a amostra como um detector externo, a ser usado no lugar do detector padrão do FTIR, podemos obter o espectro de absorção (fotocorrente) do fotodetector em plena operação (figura 5.14). O sinal proveniente do fotodetector passa por um pré-amplificador de corrente e é injetado no FTIR por meio de um conversor analógico-digital. O sinal é, então, convertido pelo equipamento e enviado até um computador que realiza a transformada de Fourier inversa e fornece a resposta espectral do fotodetector. As amostras dessa tese foram caracterizadas pelo segundo método, substituindo o detector padrão do equipamento pelo QDIP a ser caracterizado.

5.7 Considerações do capítulo

Quando comecei o doutorado em 2007, o laboratório dispunha apenas do sistema MBE e da medida de fotoluminescência. Imediatamente, o professor Alain começou a preparar projetos em busca de capital para adquirir os equipamentos necessários para a caracterização das amostras: curvas de corrente de escuro, responsividade com corpo negro, ruído e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Inicialmente, sofremos atrasos na aprovação dos projetos enviados à FAPESP para a aquisição dos principais equipamentos de caracterização elétrica. Também tivemos o trabalho atrasado devido à importação demorada desses equipamentos.

À medida que os aparelhos necessários para a caracterização das amostras chegaram, eu comecei a instalação dos mesmos e a programação computacional para a automatização completa das medidas.

6

Resultados

6.1 Crescimento de pontos quânticos para aplicação em fotodetectores

O estudo da morfologia e do tamanho dos pontos quânticos é fundamental para a aplicação em fotodetectores porque o comprimento de onda de absorção do detector depende diretamente do espaçamento entre os níveis de energia envolvidos nas transições eletrônicas. A posição do estado fundamental nos pontos quânticos é influenciada principalmente pela altura dessas nano estruturas. A altura do ponto quântico é uma consequência dos parâmetros de crescimento (a taxa de crescimento, temperatura da amostra, quantidade de material depositado, composição da liga do material depositado, etc.). Mostraremos aqui os resultados obtidos no estudo realizado para controlar a densidade e o tamanho dos pontos quânticos durante o crescimento.

O primeiro grupo de amostras foi crescido com o objetivo de identificar a maneira com a qual as dimensões, densidade superficial e forma dos pontos quânticos respondem à diminuição da taxa de crescimento. A diminuição da taxa de crescimento provoca um aumento concomitante da difusão dos átomos na superfície da amostra. Espera-se com esse efeito o decréscimo da densidade superficial de pontos quânticos e o aumento do tamanho deles, uma vez que a probabilidade de incorporação de material em uma ilha já existente se torna maior.

Todas as amostras preparadas seguiram a receita típica de crescimento para pontos quânticos de InAs/GaAs. As camadas foram crescidas sobre um substrato semi-isolante de GaAs na orientação (001) com taxa de deposição de 1 MC/s (monocamada por segundo) para o GaAs. As camadas de InAs foram crescidas com taxa de deposição de $0,1\text{ MC/s}$ para a primeira amostra, $0,01\text{ MC/s}$ e $0,003\text{ MC/s}$ para a segunda e terceira amostras, respectivamente. A estrutura começa com uma camada *buffer* de $2000\text{ \AA}$ de GaAs crescida a 570°C diretamente sobre o substrato. Em seguida, a amostra é esfriada até 510°C para a deposição do InAs, de maneira a evitar a evaporação dos átomos de In que ocorre acima de 530°C . Os pontos quânticos são obtidos pelo crescimento sob tensão de $2,2\text{ MC}$ de InAs usando a taxa de deposição referente a cada amostra. A seguir, crescemos uma camada de $1000\text{ \AA}$ de GaAs que serve de barreira de potencial para os pontos quânticos e que é necessária para as medidas de PL. Após essa camada, foram depositadas novamente $2,2\text{ MC}$ de InAs sob tensão para popular a superfície da amostra com pontos quânticos idênticos à camada inferior para realizar medidas de AFM. Durante todo esse procedimento, a pressão de arsênio dentro da câmara de crescimento foi mantida em aproximadamente $7,0 \times 10^{-7}\text{ Torr}$. Esse tipo de amostra é extremamente conveniente para as medidas de PL e AFM, pois permite realizar as duas medidas no mesmo pedaço, possibilitando uma melhor comparação dos resultados ópticos, na camada inferior de pontos quânticos, e morfológicos, na camada superior. As medidas de AFM foram realizadas no modo de contato intermitente (*tapping*) no Laboratório de Filmes Finos do

IFUSP. A figura 6.1 exibe o resultado das medidas de AFM dessas amostras juntamente com os histogramas das alturas dos pontos quânticos.

(a) Amostra crescida com a taxa de 0,1 MC/s.

(b) Histograma da altura média dos pontos quânticos da amostra crescida com a taxa de 0,1 MC/s.

(c) Amostra crescida com a taxa de 0,01 MC/s.

(d) Histograma da altura média dos pontos quânticos da amostra crescida com a taxa de 0,01 MC/s.

(e) Amostra crescida com a taxa de 0,003 MC/s.

(f) Histograma da altura média dos pontos quânticos da amostra crescida com a taxa de 0,003 MC/s.

Figura 6.1: Medidas de AFM de $3 \times 3 \mu m^2$ das amostras de pontos quânticos de InAs em função da taxa de deposição de InAs.

Tabela 6.1: Resultados das medidas de AFM dos pontos quânticos de InAs em função da taxa de deposição.

Taxa de deposição de InAs	Densidade (μm^{-2})	Altura média (nm)
0,1 MC/s	800	5,9
0,01 MC/s	160	8,0
0,003 MC/s	5	9,8

Podemos observar nos resultados apresentados na tabela 6.1 a redução da densidade de pontos quânticos na superfície da amostra quando analisamos as imagens das medidas de AFM da figura 6.1. A amostra crescida com a maior taxa deposição (0,1 MC/s) possui uma alta densidade de pontos quânticos. Essa densidade diminui nas outras amostras com menores taxas de crescimento de InAs. Essa diminuição da densidade é acompanhada por um aumento da altura média das ilhas, indicando uma maior facilidade de incorporação do material em pontos pré-existentes ao invés da nucleação de novas ilhas.

Há nas amostras dois tipos claros de estruturas: ilhas coerentes (isto é, ainda sob tensão) com alturas de 5,9 a 9,8 nm e ilhas irregulares maiores (altura de > 15 nm). As diferenças morfológicas entre estes dois tipos de estruturas são muito claras. As ilhas irregulares distinguem-se dos pontos quânticos por serem estruturas muito maiores, sem forma específica, com defeitos estruturais e completamente relaxadas. Os pontos quânticos são bem mais uniformes e se formam nos primeiros estágios de deposição de material depois da espessura crítica de formação dos primeiros pontos quânticos (1,7 MC).

Os pontos quânticos, apesar de reduzirem levemente a tensão na superfície das ilhas, não representam uma configuração de sistema relaxada. Dentro desses pontos, o parâmetro de rede lateral do substrato se mantém, e não o natural do InAs. Existe um volume crítico de material que pode ser incorporado em pontos quânticos já existentes. Quando o volume da ilha ultrapassa esse volume crítico, ela relaxa, dando origem às estruturas maiores que são incoerentes.

Na amostra crescida à mais baixa taxa de deposição (0,003 MC/s), verificamos o mesmo efeito de diminuição da densidade dos pontos quânticos e o aumento na altura das estruturas. Aqui, podemos notar claramente como a redução da taxa influencia a dinâmica de formação dos pontos quânticos. Observa-se o grande aumento nas dimensões das ilhas relaxadas (60 nm de altura e 360 nm de base). Estas ilhas defeituosas passam a atuar na amostra como centros de incorporação privilegiados de material. As ilhas relaxadas, por terem o parâmetro de rede natural do InAs, são energeticamente mais favoráveis à incorporação dos átomos que difundem na superfície e drenam o material que poderia ser incorporado nos pontos quânticos. Além disso, numa taxa de deposição tão baixa, a desadsorção de InAs na superfície não é mais desprezível como ocorre geralmente em altas taxas de deposição, o que faz com que parte do InAs depositado seja diretamente reevaporado.

Analisando o espectro de fotoluminescência das amostras (figura 6.2), é possível observar que o aumento da altura das ilhas devido à redução da taxa de deposição do InAs muda a posição do nível fundamental nos pontos quânticos e desloca o pico das emissões para a região de longos comprimentos de onda. Quando a taxa de crescimento é reduzida, o pico que estava em $1,11 \mu\text{m}$ para uma taxa de 0,1 MC/s, se desloca para o comprimento de onda de $1,18 \mu\text{m}$ e $1,22 \mu\text{m}$ nas amostras crescidas com 0,01 e 0,003 MC/s. Podemos observar também o efeito do estreitamento da largura dos picos da PL (ΔE). Nos pontos quânticos, a largura dos picos do espectro de PL está relacionada com a variação da posição do estado fundamental, devido à distribuição das dimensões dos pontos quânticos presentes em uma mesma amostra. Quanto maior a altura média das estruturas na amostra, menor será a influência dessa variação da posição do nível fundamental, levando a espectros de PL mais estreitos. O segundo ombro em mais alta energia que aparece nos espectros de PL provém da recombinação radiativa de elétrons no primeiro nível excitado e os buracos do nível fundamental.

A seguir, apresentamos um grupo de amostras preparadas para estudar a influência da percentagem (x) de In na composição da liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Essa liga é obtida pela deposição simultânea de InAs e GaAs, tendo em vista que tanto os átomos de In quanto os de Ga possuem coeficiente de incorporação unitário nas temperaturas usadas e na presença de um excesso de moléculas de As_4 na superfície. Para definir a composição da liga, primeiro calibramos uma taxa de deposição de

Figura 6.2: Medida de PL a 77 K das amostras de pontos quânticos em função da taxa de deposição de InAs.

InAs fixa que será utilizada para todas as amostras (0,2 MC/s). Em seguida, foi calibrada uma taxa de GaAs diferente para cada amostra: para obtermos uma composição de 73% de In usamos uma taxa de GaAs de 0,075 MC/s ; para uma composição de 48%, empregamos uma taxa de GaAs de 0,22 MC/s ; e para 31% foi usado 0,44 MC/s . A composição resultante pode ser calculada utilizando a fórmula:

$$x = \frac{V_{InAs}}{V_{InAs} + V_{GaAs}} \quad (6.1)$$

onde V_{InAs} e V_{GaAs} são as taxas de deposição do InAs e do GaAs, respectivamente.

As amostras foram crescidas utilizando a mesma estrutura apresentada no estudo da taxa de crescimento do InAs: uma camada de 2000 Å de GaAs crescido a 570° C, deposição das camadas de InGaAs com a amostra a 490° C, 1000 Å de GaAs crescido a 500° C e, finalmente, uma camada de pontos quânticos crescidos em condições idênticas na superfície para a caracterização por AFM.

Os pontos quânticos são formados quando depositamos material sobre um substrato com diferente parâmetro de rede até a camada alcançar a espessura crítica. Quando alteramos a composição do material que vai ser depositado, alteramos também o parâmetro de rede desse material. No crescimento de InAs, a espessura crítica ocorre quando 1,7 MC de material são depositadas sobre o substrato de GaAs. Para cada composição utilizada, tivemos de encontrar essa espessura crítica de transição. Para as amostras de 73%, 48% e 31%, a transição ocorreu em 2,5 MC , 4,4 MC e 8,6 MC , respectivamente. Para garantir a formação de pontos quânticos, foi depositado 25% de material a mais além da espessura crítica para cada amostra. Assim, as camadas de InGaAs ficaram com espessuras de 3,2 MC , 5,4 MC e 10,8 MC para as amostras de 73%, 48% e 31%. A figura 6.3 e a tabela 6.2 exibem os resultados de AFM e os histogramas das alturas médias dessas amostras.

Comparando as medidas das figuras 6.3(a) e 6.3(c) das amostras crescidas com x de 73% e 48%, foi observada uma pequena variação na densidade superficial de ilhas com uma diminuição significativa na altura dos pontos quânticos. As estruturas da amostra com composição de 31% de In na liga possuem uma altura próxima à encontrada na amostra com 48% e uma densidade maior que nas outras amostras.

A constatação mais importante nesse grupo de amostras é a ausência de ilhas relaxadas que, aparentemente, ocorre devido ao uso da liga $In_xGa_{1-x}As$ ao invés de InAs. Para uma dada

(a) Amostra de pontos quânticos crescidos com 73% de In na liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

(b) Histograma da altura média dos pontos quânticos da amostra crescida com 73% de In na liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

(c) Amostra de pontos quânticos crescidos com 48% de In na liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

(d) Histograma da altura média dos pontos quânticos da amostra crescida com 48% de In na liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

(e) Amostra de pontos quânticos crescidos com 31% de In na liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

(f) Histograma da altura média dos pontos quânticos da amostra crescida com 31% de In na liga de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Figura 6.3: Medidas de AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ das amostras de pontos quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ em função da concentração de In na liga.

espessura do material, a energia elástica acumulada nas camadas crescidas de ligas ternárias de

Tabela 6.2: Resultados das medidas de AFM dos pontos quânticos de InAs em função da composição de In.

Composição de In nos QDs	Densidade (μm^{-2})	Altura média (nm)
73%	330	7,0
48%	300	5,4
31%	480	5,1

$In_xGa_{1-x}As$ é menor que a de camadas de InAs devido ao menor do parâmetro de rede. Então, provavelmente, o material depositado nos pontos quânticos de $In_xGa_{1-x}As$ não foi suficiente para que estes alcançassem o volume crítico e relaxassem. Esperar-se-ia que a altura dos pontos quânticos apresentados na tabela 6.2 aumentasse com a diminuição da composição de In na liga de $In_xGa_{1-x}As$. O contrário foi observado, provavelmente porque a quantidade do material depositado nas amostras com menores composições de In não foi suficiente para igualar a energia elástica contida nesse sistema àquela das amostras com maior quantidade de In. A figura 6.4 mostra os espectros de PL desse conjunto de amostras. Uma amostra de ponto quântico de InAs crescida a $0,1 MC/s$ também foi medida para servir de referência. A primeira observação é um deslocamento dos picos para mais baixos comprimentos de onda à medida que a concentração de In diminui na liga de InGaAs. Ao contrário do que foi observado na medida apresentada na figura 6.2, onde a diminuição da taxa de crescimento deslocou os picos do espectro de PL para altos comprimentos de onda, aqui, esse deslocamento é devido a dois fatores: a diminuição da altura dos pontos quânticos observada na tabela 6.2 e a variação da composição da liga ternária de $In_xGa_{1-x}As$. À medida que a quantidade de In diminui, o *gap* do material aumenta, deslocando as emissões radiativas para baixos comprimentos de onda.

Figura 6.4: Medida de PL a 77 K das amostras de pontos quânticos em função da concentração de In na liga de InGaAs.

Para estudar a influência do fluxo de arsênio durante o crescimento dos pontos quânticos, duas amostras foram produzidas. As camadas foram crescidas sobre um substrato semi-isolante de GaAs na orientação (001) com taxas de deposição de $1 MC/s$ para o GaAs e $0,1 MC/s$ para o InAs. A estrutura começa com um *buffer* de $2000 \text{ \AA}$ de GaAs crescido a $570^\circ C$. Em seguida, a amostra é esfriada até $510^\circ C$ e são crescidos mais $300 \text{ \AA}$ de GaAs. Os pontos quânticos são obtidos pelo crescimento sob tensão de $2,2 MC$ de InAs. Utilizamos um fluxo de As cuja pressão equivalente em

nosso medidor de pressão, localizado na parte oposta ao aquecedor de amostras do MBE (figura 4.3(a)) era de $8,0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ nos pontos quânticos da primeira amostra e $4,5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ na segunda. A figura 6.5 apresenta o resultado das medidas de AFM e os histogramas dessas duas amostras.

Figura 6.5: Imagens de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ das amostras de pontos quânticos formados a partir da deposição de 2,2 MC de InAs com diferentes pressões de As.

Podemos observar na figura 6.5 uma diferença significativa na densidade e na altura dos pontos quânticos ($\rho = 400 \mu\text{m}^{-2}$ e $h = 5,0 \text{ nm}$ para alto fluxo de As e $\rho = 250 \mu\text{m}^{-2}$ e $h = 6,5 \text{ nm}$ para baixo fluxo de arsênio). Interpretamos esse resultado como uma influência da pressão de As na mobilidade dos átomos de índio. Em baixa pressão, os átomos de índio possuem maior mobilidade e migram para pontos quânticos já formados, resultando em pontos quânticos maiores e em menor densidade. Com alta pressão de As, a mobilidade superficial é menor, e existe uma maior probabilidade de nucleação de novas ilhas, formando assim pontos menores e em maior densidade.

O último conjunto de amostras foi crescida para verificar a influência da espessura da camada de InAs depositada sobre a formação dos pontos quânticos e das ilhas relaxadas. Na figura 6.6, o primeiro resultado a ser observado é que, quanto maior a quantidade de InAs depositada, maior a densidade e o tamanho das ilhas relaxadas formadas. Na amostra de 2,2 MC predomina uma família de pontos quânticos de altura em torno de $6,5 \text{ nm}$, e temos a formação de poucas ilhas relaxadas ($0,4 \mu\text{m}^{-2}$). Depositando 3,0 MC de InAs, observamos um aumento súbito da densidade de ilhas

Figura 6.6: Imagens de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ das amostras de pontos quânticos com diferentes espessuras da camada de InAs.

relaxadas ($27 \mu\text{m}^{-2}$) e uma diminuição da altura dos pontos quânticos (5 nm). Finalmente, na amostra de $4,0 \text{ MC}$ temos a quase extinção dos pontos quânticos e uma densidade de $90 \mu\text{m}^{-2}$ de ilhas relaxadas, cujo tamanho é bem superior ao das imagens anteriores. É possível concluir, então, que existe uma espessura máxima de crescimento de InAs para a obtenção de pontos quânticos coerentes. A diminuição da altura dos pontos quânticos também é um sinal que o seu material está migrando para as ilhas relaxadas. A introdução de defeitos nos pontos quânticos proporciona o relaxamento destas estruturas, formando as ilhas relaxadas que atuam como centros de acúmulo de material, reduzindo a quantidade de material disponível para a formação dos pontos quânticos.

6.2 Crescimento de fotodetectores infravermelhos baseados em pontos quânticos

Sabemos que as dimensões e a densidade superficial de pontos quânticos nas camadas do fotodetector estão diretamente ligadas ao desempenho final do QDIP. Após o estudo sistemático da influência dos parâmetros do crescimento sobre as características morfológicas dos pontos quânticos, foi definido que seriam usados dois tipos de pontos quânticos em nossos fotodetectores. Inicialmente, o objetivo era produzir pontos quânticos com mais de um nível confinado e assim fabricar um fotodetector com uma transição do tipo *bound-to-bound* (entre dois estados confinados no ponto

quântico). O primeiro tipo são pontos quânticos crescidos com uma taxa baixa de deposição de InAs. Como vimos na tabela 6.1, o regime de baixa taxa provê pontos quânticos maiores e com mais de um nível de confinamento, mas com menor densidade superficial de ilhas. O segundo tipo são pontos quânticos crescidos em alta taxa de deposição de InAs, obtendo maior densidade superficial de ilhas e tendo por fim aumentar a absorção da radiação que incide na superfície do dispositivo. Entretanto esses pontos quânticos com mais alta taxa de deposição são menores e possuem menos níveis de confinamento em relação aos do primeiro tipo, podendo chegar a um único estado confinado, dependendo do tamanho.

Foram crescidas duas amostras com a mesma estrutura, para caracterizar os pontos quânticos de cada tipo por medidas de PL e AFM. A estrutura consiste em uma camada de 2000 Å de GaAs crescida a 570°C seguida pelo crescimento sob tensão de 2,2 MC de InAs a 510°C usando a taxa de deposição referente a cada amostra. A seguir, crescemos uma camada de 1000 Å de GaAs e novamente 2,2 MC de InAs sob tensão, para popular a superfície da amostra com pontos quânticos e realizar medidas de AFM. Escolhemos as taxas de deposição de InAs de 0,04 MC/s e 0,1 MC/s para os pontos quânticos do primeiro e segundo tipo, respectivamente. Durante a deposição do InAs para a formação dos pontos quânticos, a pressão de As foi mantida por volta de $7,0 \times 10^{-7}$ Torr. A figura 6.7 exibe o resultado da medida de PL dessas amostras.

Figura 6.7: Medida de PL a 77 K, com potência de excitação de 160 W/cm^2 , das amostras de pontos quânticos crescidos com as taxas de deposição de InAs de 0,04 e 0,1 MC/s.

Analisando os espectros, é possível observar que o aumento do tamanho dos pontos quânticos com a redução da taxa de deposição de InAs muda a posição do nível fundamental dos pontos quânticos e desloca o pico dessa transição para maior comprimento de onda. Este resultado é condizente com o apresentado na figura 6.2. Como esperávamos, a amostra com taxa de crescimento de 0,04 MC/s apresenta um segundo pico mais bem definido e mais intenso que o da amostra crescida a 0,1 MC/s, referente ao primeiro nível excitado do ponto quântico, necessário para a transição *bound-to-bound*. Realizamos, então, a caracterização morfológica das amostras por medidas de AFM. O resultado é mostrado na figura 6.8. O aumento na altura e a diminuição da densidade de pontos quânticos está de acordo com o resultado que obtivemos no estudo do efeito da redução da taxa de crescimento mostrado na figura 6.1. As dimensões dos pontos quânticos e a sua densidade superficial estão na tabela 6.3. Uma vez que os parâmetros experimentais da formação dos pontos quânticos e do processamento das amostras para a formação de um detector singelo foram determinados, o trabalho consiste agora em crescer e processar estruturas completas de QDIPs para caracterizar o seu desempenho.

6.2.1 Estudo da dopagem nas camadas de contatos de um QDIP

Os contatos do dispositivo são confeccionados pela deposição metálica de uma liga de Ni/Ge/Au sobre as duas camadas espessas de GaAs dopadas com Si que cercam a região ativa. Essa deposição

Figura 6.8: Medida de AFM de $1 \times 1 \mu m^2$ das amostras de pontos quânticos crescidas com as taxas de deposição de InAs de 0,04 e 0,1 MC/s.

Tabela 6.3: Resultado das medidas de AFM dos pontos quânticos crescidos com as taxas de deposição de InAs de 0,04 e 0,1 MC/s.

Taxa de deposição de InAs	Densidade (μm^{-2})	Altura média (nm)
0,04 MC/s	184	7,0
0,1 MC/s	615	5,0

faz surgir uma junção metal-semicondutor que pode apresentar comportamento de contato ôhmico¹, ideal para o nosso dispositivo, ou de contato tipo Schottky². Esse comportamento não depende apenas das características dos materiais, como a afinidade eletrônica, mas também da quantidade de elétrons devido à dopagem na camada de contato do semicondutor. Uma camada de contato pouco dopada faz surgir uma barreira Schottky que prejudica o funcionamento do fotodetector. Por outro lado, essas camadas de contato podem injetar elétrons dentro da região ativa da estrutura e popular o estado fundamental dos pontos quânticos, requisito fundamental para o bom funcionamento de um QDIP. Entretanto, se as camadas de contato estiverem com alta dopagem, essa migração de elétrons pode ser excessiva, aumentando a corrente de escuro e prejudicando o funcionamento do dispositivo. É portanto de fundamental importância analisar a dopagem nas camadas de contatos dos QDIPs.

Crescemos duas amostras possuindo uma estrutura padrão desse tipo de fotodetector: após uma camada de GaAs de $1 \mu m$ a $570^\circ C$ e dopada com Si que servirá de camada de contato inferior, depositamos uma camada de $Al_{0,26}Ga_{0,74}As$ com 400 Å de espessura, para servir de barreira para a corrente de escuro. A região ativa é composta por dez camadas de pontos quânticos, obtidos com a deposição de 2,2 MC de InAs, crescidas a $510^\circ C$ e separadas por 400 Å de GaAs. Após a região ativa, crescemos a $575^\circ C$ mais uma barreira de $Al_{0,26}Ga_{0,74}As$ de 400 Å e o contato superior é constituído em uma camada de GaAs de $1 \mu m$ dopada com Si. As camadas de contato foram dopadas com uma densidade de elétrons de $1,0 \times 10^{18} cm^{-3}$ e $0,5 \times 10^{18} cm^{-3}$ para a primeira e segunda amostra, respectivamente. Nessas amostras foram crescidos pontos quânticos do primeiro tipo usando uma taxa de deposição de InAs de 0,04 MC/s para obtermos ilhas maiores com dois níveis de confinamento. Esses pontos quânticos não foram dopados diretamente com Si durante o crescimento. Por conta disso, apenas a dopagem das camadas de contato fornece elétrons para ocupar o nível fundamental dos pontos quânticos. A figura 6.9 exhibe o esquema dessas amostras

¹A relação corrente-voltagem é linear e simétrica em torno de $V_{bias} = 0$ e com baixa resistência elétrica, ou seja, quase uma reta passando pela origem.

²Conduz corrente para polarização direta e praticamente não conduz corrente para polarização reversa.

crescidas.

Figura 6.9: Esquema do primeiro grupo de amostras de QDIPs crescidos e processados, onde apenas a dopagem das duas camadas de contato foi variada.

As amostras foram processadas por técnicas de fotolitografia e ataque químico para a formação das mesas quadradas de $400\ \mu\text{m}$ de largura. Os contatos metálicos foram obtidos pela deposição metálica de Ni/Ge/Au. As amostras então passaram por um processo de recozimento rápido, para a formação da liga metal-semicondutor, e pedaços foram fixados em *chipcarriers* comerciais com contatos elétricos realizados por meio de microsolda com fios de ouro. O *chipcarrier* foi fixado em um criostato óptico e as amostras foram caracterizadas pelas técnicas mencionadas anteriormente no capítulo 5.

Figura 6.10: Medida de corrente de escuro das amostras de QDIP, onde apenas a dopagem das camadas n^+ foi variada.

A corrente de escuro em função da tensão *bias* aplicada para temperaturas entre 10 e 110 K é mostrada na figura 6.10. Conforme observado em QDIPs de InAs/GaAs, ela depende fortemente da temperatura e da tensão *bias*. Na amostra com dopagem de $1,0 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ nas camadas de contato (figura 6.10(a)), vemos que a corrente de escuro pouco muda em função da temperatura para os valores de $T \leq 50\ \text{K}$. Nessas temperaturas o efeito da excitação térmica dos portadores é pequeno e, por conta disso, os elétrons presentes na região ativa se encontram nos níveis fundamentais dos pontos quânticos. Para essas temperaturas, a distribuição dos elétrons ocorre em energias abaixo da barreira de GaAs e o aumento da temperatura não é suficiente para excita-los para o contínuo da condução. O rápido aumento da corrente de escuro para os valores de tensão entre 0 e 0,5 V é devido ao tunelamento direto dos elétrons através das barreiras de 400 Å de GaAs. Para tensões $|0,5| < V_{bias} < |2,0|$, a corrente aumenta devido ao efeito da deformação da banda de condução

com a aplicação da voltagem *bias*. A corrente de escuro volta a aumentar acentuadamente em $|V_{bias}| = 2,5$ devido ao efeito do tunelamento dos elétrons assistido pelo campo elétrico através das barreiras de AlGaAs. Para as temperaturas $T \geq 70$ K, o efeito da excitação térmica deixa de ser desprezível, os portadores escapam das camadas de pontos quântico via emissão termoiônica e a corrente de escuro aumenta com a temperatura. Na figura 6.10(b) (amostra com $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ de dopagem eletrônica nas camadas de contatos), o valor da corrente de escuro é menor que a resolução do sistema de medidas para as temperaturas menores que 90 K, o que indisponibiliza resultados claros para serem analisados³. Nas curvas acima de 90 K, vemos um aumento rápido da corrente de escuro com a temperatura devido à emissão termoiônica dos elétrons de dentro das camadas de pontos quânticos. A corrente de escuro aumenta com a voltagem *bias* graças à deformação da banda de condução com o surgimento do campo elétrico aplicado. Esses processos estão ilustrados na figura 6.11. A menor dopagem nos contatos da amostra da figura 6.10(b) provocou uma diminuição de uma ordem de grandeza no valor da corrente de escuro, em relação ao resultado mostrado na figura 6.10(a). A redução da corrente de escuro é de vital importância para a fabricação de um bom fotodetector, mas pode significar uma região ativa pobre em elétrons. Para alcançar a melhor condição de fotocorrente, é preciso preencher o estado fundamental dos pontos quânticos com elétrons. Por conta disso, realizamos medidas de responsividade com corpo negro para verificar a contribuição da dopagem dos contatos na fotocorrente das amostras.

Figura 6.11: Esquema da banda de condução da estrutura de um QDIP e os fenômenos eletrônicos com a aplicação da voltagem *bias*. (1) A camada de contato injeta elétrons na região ativa do fotodetector; (2) O elétron é capturado por um ponto quântico localizado em uma camada; (3) O elétron é fotoexcitado pela radiação infravermelha incidente; (4) Tunelamento através da barreira de GaAs; (5) O elétron escapa do ponto quântico devido à emissão termoiônica.

Figura 6.12: Responsividade das amostras de QDIP a 77 K em função da voltagem *bias*.

A figura 6.12 mostra o resultado da medida de responsividade com corpo negro a 800 °C. Uma

³Os conectores elétricos usados nos criostatos possuem corrente de fuga da ordem de 10^{-13} A, limitando medidas de valores inferiores de corrente.

vez que existe fotocorrente, o nível fundamental dos pontos quânticos deve estar parcialmente populado com elétrons. Isso significa que os portadores migraram das camadas de contato dopadas com Si para dentro da região ativa, uma vez que esta era nominalmente não dopada. Assim como na corrente de escuro, a fotocorrente depende da voltagem *bias* aplicada. Para os valores de voltagem aplicada $|V_{bias}| < 1,0 \text{ V}$ a fotocorrente (responsividade) aumenta rapidamente devido à aceleração de elétrons dos contatos para dentro da região ativa, compensando a falta de portadores ocasionada pela fotoemissão. Para os valores acima de $|1,0| \text{ V}$, a fotocorrente apresenta um aumento mais lento, indicando que os elétrons já alcançaram a sua velocidade de saturação, e a fotocorrente aumenta devido à maior injeção de portadores na região ativa causado pela deformação da banda de condução. A amostra com menor dopagem nos contatos apresenta uma fotocorrente menor. Isso se deve à menor disponibilidade de elétrons, que migram das camadas de contato para a região ativa para dopar os pontos quânticos.

Figura 6.13: Resposta espectral a 77 K para $V_{bias} = -0,3 \text{ V}$ para dois QDIPs com dopagem de $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A figura 6.13 exibe a resposta espectral da amostra com dopagem de $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nos contatos, obtida a partir da medida de FTIR. Ao gráfico da figura foi adicionada também a resposta espectral de uma amostra com mesma estrutura e dopagem, mas sem as dez camadas pontos quânticos (a região ativa continha apenas duas barreiras de AlGaAs e $4400 \text{ \AA}$ de GaAs). A diferença entre os dois espectros demonstra que o pico de fotocorrente na amostra contendo pontos quânticos é devido aos estados confinados dessas estruturas. Este pico, localizado em $4,5 \text{ μm}$ (275 meV) é razoavelmente largo ($\Delta\lambda/\lambda = 0.5$) e mais provavelmente refere-se a uma transição do estado fundamental do ponto quântico para um nível do contínuo de condução (*bound-to-continuum*)^[61] acima da barreira de potencial de AlGaAs (242 meV em relação ao GaAs). A largura do pico do espectro está relacionada com a variação da posição do estado fundamental em cada ponto quântico, devido à distribuição da altura dos pontos quânticos presentes na amostra. Em transições *bound-to-bound*, a distância entre o primeiro e segundo nível confinado pouco varia com a distribuição de altura dos pontos quânticos, fornecendo assim, um pico mais estreito. Essa estrutura de QDIP é interessante pela posição do seu pico de fotocorrente dentro da janela de transmissão atmosférica do infravermelho entre 3 e 5 μm . A linha fina em torno de $4,2 \text{ μm}$ é referente à absorção pelo CO_2 presente no caminho óptico do sistema FTIR.

6.2.2 Análise da dopagem efetiva dos pontos quânticos

Após analisar a contribuição da dopagem das camadas de contato na corrente de escuro e fotocorrente, foi decidido usar camadas de contatos com dopagem eletrônica de $0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nas amostras. Assim, diminuiu-se o efeito da contribuição dos contatos na corrente de escuro focando o trabalho em explorar formas alternativas de aumentar a fotocorrente. A primeira opção

seria variar a altura das barreiras de AlGaAs para facilitar a injeção dos elétrons na região ativa. Isto, entretanto, mudaria indesejavelmente o comprimento de onda de absorção do fotodetector (*bound-to-continuum*). Uma outra maneira seria aumentar a quantidade de camadas de pontos quânticos na região ativa, crescer pontos quânticos com maior densidade superficial ou ainda dopar diretamente os pontos quânticos de maneira otimizada durante a deposição do InAs.

Uma segunda estrutura foi preparada para a fabricação de QDIPs com maior absorção de radiação infravermelha: inicialmente, foi crescida uma camada de GaAs de $1\ \mu\text{m}$ a 575°C dopada com Si ($0,5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$) que servirá de camada de contato. Em seguida uma camada de $\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}$ foi depositada com $400\ \text{\AA}$ de espessura para servir de barreira para a corrente de escuro. A região ativa, composta por trinta períodos de $2,2\ \text{MC}$ de InAs separadas por uma camada de GaAs de $400\ \text{\AA}$ de espessura, foi crescida a 510°C . Finalmente, foram crescidos à temperatura de 575°C mais uma barreira de $\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}$ de $400\ \text{\AA}$ e a segunda camada de contato de GaAs de ($1\ \mu\text{m}$) dopada com Si. Neste segundo conjunto de amostras, foram crescidos pontos quânticos do segundo tipo com taxa de deposição de InAs de $0,1\ \text{MC/s}$ de maneira a obtermos ilhas menores e com maior densidade superficial. Durante a deposição das camadas de InAs, foi mantido aberto o *shutter* da célula de Si para dopar intencionalmente os pontos quânticos auto-formados. Assim, foram crescidas três amostras com a mesma estrutura mas com diferentes dopagens intencionais nos pontos quânticos: 0, 2 e 4 elétrons por ponto quântico. Estes valores foram alcançados a partir da densidade de pontos quânticos estimada por AFM e adaptando a temperatura da célula de Si à taxa de deposição de InAs para evaporar o número certo de átomos de Si para cada ponto quântico. As amostras foram processadas por técnicas de fotolitografia para obtenção das mesas quadradas de $400\ \mu\text{m}$ de lado e os contatos foram confeccionados pela deposição metálica de Ni/Ge/Au. A figura 6.14 exibe o esquema das amostras crescidas.

Figura 6.14: Esquema do segundo grupo de amostras de QDIPs crescidos e processados onde os pontos quânticos foram nominalmente dopados com 0, 2 e $4e^-/\text{QD}$.

A figura 6.15 mostra o resultado da medida de corrente de escuro das amostras em função da voltagem, para temperaturas entre 10 e $210\ \text{K}$. Analisando a figura, observa-se que o valor da corrente de escuro aumenta rapidamente com a dopagem dos pontos quânticos. Como as camadas de contato e a estrutura das amostras são idênticas, o aumento da corrente ocorre em razão da maior quantidade de elétrons livres na região ativa, devido à dopagem dos pontos quânticos. Outro ponto importante a ser observado é o valor do campo elétrico aplicado. O maior número de períodos de camadas de pontos quânticos na estrutura aumenta a separação entre as camadas de contato, diminuindo o campo elétrico gerado pela voltagem *bias* aplicada. Comparando as curvas das amostras das figuras 6.15(a) e 6.10(b) (mesma dopagem no contato, sem dopagem nos pontos quânticos mas com número diferente de camadas de pontos quânticos) é fácil perceber que a corrente de escuro cresce de maneira menos acentuada na amostra com mais períodos de camadas de pontos quânticos. Todavia, os dois gráficos são parecidos se forem comparados os valores de campo elétrico no lugar dos valores de voltagem *bias*.

A corrente de escuro das amostras praticamente não muda para as temperaturas $T \leq 50\ \text{K}$. Isso indica que, para esses valores de temperatura, todos os elétrons da região ativa estão confinados

Figura 6.15: Medidas de corrente de escuro dos QDIPs com dopagem nos pontos quânticos. A linha tracejada delimita a corrente gerada pela incidência da radiação do fundo à temperatura ambiente (300 K) com o fotodetector a 10 K.

nos níveis fundamentais dos pontos quânticos e o tunelamento dos elétrons através das barreiras de GaAs é o processo dominante que contribui para o aumento da corrente de escuro. Para $T \geq 70$ K, a corrente de escuro passa a depender da temperatura devido aos elétrons termicamente emitidos para fora dos pontos quânticos. As linhas tracejadas nos gráficos da figura 6.15 denotam a corrente induzida no detector pela radiação de fundo à temperatura ambiente. A partir dessa corrente de fundo, podemos deduzir que a temperatura do BLIP é igual a 130 K para as amostras de 0 e 2 e^-/QD e 110 K para a amostra de 4 e^-/QD . Podemos concluir que, para as amostras com 0 e 2 e^-/QD a radiação de fundo é o principal fator limitante dos fotodetectores para temperaturas abaixo de 130 K e não a corrente de escuro. Para a amostra com 4 e^-/QD , a radiação de fundo é o principal fator limitante para temperaturas abaixo de 110 K. Para analisar e entender melhor os processos físicos envolvidos na geração da corrente de escuro, foram montados os gráficos de Arrhenius ($I \times T^{-1}$) da corrente de escuro das figuras 6.15 para encontrar a energia de ativação dos processos envolvidos.

A figura 6.16 ilustra a curva de Arrhenius da corrente de escuro para as três amostras na voltagem bias de 1 V. Na região da curva abaixo de 70 K, a corrente de escuro praticamente não muda com a temperatura. Nesta região, o tunelamento através das barreiras é o processo dominante que contribui para a corrente de escuro[62], já que esse fenômeno independe da temperatura e varia apenas com a altura e a largura da barreira de confinamento entre as camadas de pontos quânticos. A curva mostra um aumento exponencial (na região linear na parte esquerda do gráfico) para as temperaturas $T \geq 70$ K, sugerindo que a excitação térmica de portadores é a maior contribuição para a corrente de escuro naquela faixa de temperatura. É possível notar que a inclinação das curvas exibidas na figura 6.16, para $T \geq 70$ K, diminui concomitantemente com a dopagem nos

Figura 6.16: Curva de Arrhenius da corrente de escuro em função do inverso da temperatura para a voltagem *bias* de 0,5 V.

pontos quânticos. A partir da inclinação dessas curvas, também é possível encontrar o valor da energia de ativação das amostras, de acordo com a equação:

$$I = I_0 \times e^{-E_{ativ}/kT} \quad (6.2)$$

onde I é a corrente de escuro medida, I_0 é uma constante, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (em K). A energia de ativação, em função da voltagem *bias*, extraída a partir dos gráficos de Arrhenius das medidas de corrente de escuro para as amostras com 0, 2 e 4 e^-/QD , está exposta na figura 6.17. Pode-se constatar que a energia de ativação varia com a dopagem dos pontos quânticos e com a voltagem *bias*. Este fenômeno ocorre por causa da deformação do potencial autoconsistente com a voltagem *bias* aplicada.

Figura 6.17: Energia de ativação dos QDIPs com 0, 2 e 4 elétrons por ponto quântico.

Na literatura existem várias interpretações para a energia de ativação da corrente de escuro [62, 63, 64]. De acordo com os nossos cálculos dos níveis eletrônicos dos pontos quânticos, a profundidade do estado fundamental destas estruturas em relação ao GaAs é aproximadamente $E_{QD} = 84 \text{ meV}$ para o ponto quântico com 4 nm de altura e 12 nm de raio e perfil linear de segregação (figura 3.9). Os valores da energia de ativação em $V_{bias} = 0 \text{ V}$ são maiores que a energia de ionização calculada. Isto mostra que, para estas amostras, não se pode interpretar a energia de ativação das curvas de corrente de escuro como a energia convencional de ionização dos pontos quânticos [62, 63]. Em nosso caso, a energia de ativação deve ser considerada como a separação entre o nível de Fermi e o limite da banda de condução nas amostras [65, 66]. Isto é ilustrado

na figura 6.18 que representa a estrutura de banda deste conjunto de amostras. As camadas de pontos quânticos próximas aos dois contatos são mais dopadas que as outras (devido à injeção de portadores) e portanto têm o nível fundamental dos pontos quânticos bem abaixo daqueles localizados nas camadas mais centrais.

Figura 6.18: Perfil do potencial autoconsistente para o QDIP em $V_{bias} = 0$ V. E_{ativ} é a barreira do potencial autoconsistente da estrutura devido à curvatura da banda de condução, E_{QD} é a profundidade do estado fundamental de um ponto quântico em relação ao GaAs, E_F é a energia de Fermi e E_0 é a energia necessária para excitar um elétron do estado fundamental do ponto quântico até o contínuo de condução (acima da barreira de AlGaAs).

Esta interpretação esclarece a redução da energia de ativação com a voltagem *bias*. Ela indica que a injeção de elétrons dos contatos com a voltagem aplicada aumenta a densidade de portadores livres na região ativa, aproximando mais o nível de Fermi do topo da barreira de potencial da amostra e reduzindo ainda mais a separação de energia E_{ativ} . Também mostra que, à medida que dopamos a região ativa das amostras com o objetivo de preencher os pontos quânticos, o nível de Fermi se aproxima do topo da banda de condução, diminuindo drasticamente a diferença de energia E_{ativ} na figura 6.18. O gráfico mostrado na figura 6.19 exibe o espectro da fotocorrente dos três QDIPs a 77 K com $V_{bias} = 0,1$ V. O resultado mostra um pico de fotocorrente em $3,3 \mu m$, mas de intensidade diferente para cada dispositivo. A razão $\Delta\lambda/\lambda = 0,30$ indica tratar-se de uma transição do único estado confinado do ponto quântico até um nível no contínuo da banda de condução.

Figura 6.19: Resposta espectral dos três QDIPs a 77 K obtida por FTIR.

É possível estimar a ocupação eletrônica das camadas dos pontos quânticos a partir da altura da barreira do potencial autoconsistente E_{ativ} e da energia da transição eletrônica dos QDIPs E_0 , extraídas da energia de ativação e do espectro de fotocorrente do dispositivo (figura 6.19). A energia da transição eletrônica dos QDIPs pode ser deduzida a partir do pico da fotocorrente em $3,3 \mu m$, correspondendo aproximadamente a $E_0 = 375 meV$ [56]. Na amostra com zero elétron por ponto quântico, poucas camadas de pontos quânticos estão populadas com elétrons (apenas aquelas

próximas às camadas de contato), uma vez que a barreira do potencial autoconsistente é muito próxima à energia de ionização do QDIP ($E_{\text{ativ}} \approx E_0$). Nas amostras com dopagem direta nos pontos quânticos, E_{ativ} diminui, à medida que o nível de Fermi aumenta, e começa a ficar muito menor que E_0 . Estima-se então que, na amostra com dois elétrons por ponto quântico, as camadas dos pontos quânticos estão parcialmente ocupadas, enquanto que na amostra com quatro elétrons por ponto quântico, boa parte das ilhas tem seu nível fundamental ocupado por elétrons.

A medida de responsividade absoluta foi realizada com o corpo negro a 800 °C. Uma vez que o espectro emitido pelo corpo negro inclui radiação na região do visível e do infravermelho próximo (que pode resultar em transições indesejáveis entre bandas), instalamos uma janela de Ge no criostato onde a amostra é fixada para cortar todo o espectro abaixo de $1,9\mu\text{m}$ (o *gap* do Ge é 0,66 eV a 300 K). Como o índice de refração do Ge é muito alto ($n = 4$), costuma-se depositar um fino filme antireflexivo em sua superfície para otimizar a transmissão da radiação infravermelha numa faixa de comprimento de onda. Em nosso caso, a janela de Ge possui uma transmissão da ordem de 90% entre 3 e $12\mu\text{m}$.

Figura 6.20: Medidas de Responsividade com corpo negro das amostras de QDIP com dopagem diferente nos pontos quânticos.

A figura 6.20 mostra as curvas de responsividade em função da voltagem *bias* para várias temperaturas. Normalmente, a melhor condição de fotocorrente dos QDIPs é alcançada quando o estado fundamental dos pontos quânticos é totalmente preenchido com dois elétrons [57]. Inicialmente, pode-se notar como a responsividade e a fotocorrente dependem da voltagem *bias* aplicada. O elétron fotoemitido deixa para trás um nível eletrônico disponível num ponto quântico. Este ponto quântico só poderá voltar a contribuir com a fotocorrente quando capturar um novo elétron para ocupar o seu estado fundamental. Com a aplicação da voltagem *bias*, aumenta a injeção de elétrons da camada de contato para dentro da região ativa. Esses elétrons injetados, quando capturados por um ponto quântico, compensam aqueles fotoemitidos devido à absorção da radiação infravermelha (figura 6.21). Pode-se observar que a responsividade aumenta rapidamente para $|V_{\text{bias}}| < 0,5\text{ V}$ graças à aceleração dos elétrons para dentro da região ativa devido à voltagem *bias* aplicada. Esses

elétrons acelerados para a região ativa ocupam os níveis com falta de elétron, compensando a fotoemissão e aumentando a fotocorrente. Para os valores de voltagem $|V_{bias}| > 0,5 V$, os elétrons alcançam a sua velocidade de saturação e a diminuição das barreiras de AlGaAs, que ocorre por causa da deformação da banda de condução, passa a ser o principal fator de injeção de elétrons dos contatos para a região ativa. As pequenas faltas de simetria observadas nas curvas em torno de $V_{bias} = 0 V$ para voltagens *bias* positivas e negativas são atribuídas à forma assimétrica dos pontos quânticos ao longo da direção de crescimento e à *wetting layer* que preenche o espaço entre as estruturas. Consequentemente, os elétrons experimentam diferentes alturas de barreiras nas interfaces da estrutura, dependendo do sentido do transporte entre as duas camadas de contato.

Figura 6.21: Representação esquemática do processo de fotoemissão e de injeção de elétrons com a voltagem *bias*.

Observa-se que, para uma dada voltagem, a responsividade da amostra sem dopagem direta dos pontos quânticos (figura 6.20(a)) é mais baixa mas aumenta sistematicamente com a temperatura. Isto indica que, em baixas temperaturas, há poucos elétrons disponíveis para popular os pontos quânticos. Com o aumento da temperatura, os elétrons termicamente excitados populam a região ativa, passam a ocupar o estado fundamental dos pontos quânticos e contribuem para a fotocorrente. No gráfico da figura 6.20(b), vemos que a responsividade e a fotocorrente aumentam uma ordem de grandeza, em relação à amostra sem dopagem direta, graças à dopagem de dois elétrons por ponto quântico. Nesta amostra, o aumento da responsividade com a temperatura é pouco perceptível, exceto para a medida realizada a $120 K$. Isto parece indicar que a dopagem nominal de dois elétrons por ponto quântico ainda é insuficiente para ocupar o estado fundamental de todos os pontos quânticos com elétrons. Esta dopagem foi estimada a partir dos dados de AFM e certamente não alcança o valor esperado, podendo ter ficado abaixo (o que parece o caso) ou acima. A responsividade medida na amostra com quatro elétrons por ponto quântico (figura 6.20(c)) é praticamente uma ordem de grandeza maior que naquela dopada com dois elétrons por ponto quântico. O valor da responsividade para uma voltagem *bias* aplicada praticamente não muda com a temperatura, indicando que não há mais contribuição de elétrons termicamente excitados, para preencher os estados fundamentais dos pontos quânticos. Esse comportamento é facilmente percebido na figura 6.22, que ilustra o valor da responsividade medida para a voltagem de $0,5 V$ em função da temperatura.

A figura 6.23 mostra o ruído da corrente total em função da voltagem *bias* aplicada para as temperaturas de $10, 50, 77$ e $120 K$, medido na frequência de $500 Hz$ na faixa de 0 a $1,6 kHz$. As medidas foram realizadas juntamente com as medidas de responsividade, isto é, com a amostra recebendo radiação infravermelha do ambiente. Assim obtemos uma condição mais real de funcionamento do fotodetector, caracterizando também a componente óptica do ruído (radiação do sinal de interesse e do fundo a $300 K$). Geralmente, na literatura, o ruído é medido no escuro, o que acaba aumentando artificialmente a detectividade final do dispositivo.

As curvas tracejadas denotam o ruído Johnson das amostras calculado a partir da equação 5.8 para a temperatura de $77 K$. A resistência das amostras é obtida a partir do quociente entre a corrente que passa pelos contatos e a voltagem *bias* aplicada. Analisando as figuras, percebe-se que, para baixos valores de voltagem *bias*, o ruído Johnson é próximo ao ruído medido, indicando que, nessa região de voltagem, a componente térmica do ruído é significativa. Com o aumento da

Figura 6.22: Responsividade absoluta medida com corpo negro em 0,5 V em função da temperatura para as três amostras da figura 6.20.

Figura 6.23: Medidas de ruído das amostras de QDIP com dopagem diferente nos pontos quânticos.

voltagem *bias* aplicada, o ruído medido sobe rapidamente, de maneira muito mais acentuada que o ruído térmico. Isso é atribuído ao aumento da corrente de escuro em razão da tensão *bias* aplicada. Como esperado, o ruído da corrente também cresce com a temperatura (figura 6.24), devido aos portadores livres termicamente excitados que contribuem para a corrente de escuro. Os elétrons livres existentes na região ativa das amostras, provenientes da dopagem direta dos pontos quânticos, também contribuem para o aumento do ruído medido. Comparando as curvas de ruído

da amostra sem dopagem direta e da amostra com quatro elétrons por ponto quântico (figuras 6.23(a) e 6.23(c)), observamos que o ruído da corrente aumentou até uma ordem de grandeza para as voltagens maiores que 1,0 V, enquanto que, para valores menores de voltagem *bias*, o pico do ruído teve uma mudança pequena com a dopagem direta. Este aumento é menor que a contribuição dessa dopagem para a responsividade (figura 6.20). Consequentemente, um aprimoramento na razão sinal-ruído com a dopagem direta é esperado. O ruído dos QDIPs é menor que o ruído medido nos QWIPs graças à menor corrente de escuro desse tipo de fotodetector[59]. Esses valores de ruído medidos nas nossas amostras de QDIPs são próximos àqueles encontrados na literatura [58]

Figura 6.24: Ruído medido em 0,5 V em função da temperatura para as três amostras da figura 6.23

A razão sinal-ruído dos dispositivos é estimada a partir do cálculo da detectividade das amostras. Extraíu-se a detectividade normalizada a partir das medidas de responsividade com o corpo negro e do ruído da corrente. O resultado é mostrado na figura 6.25. Analisando os gráficos, pode-se observar um aumento da detectividade com a dopagem direta dos pontos quânticos. Constata-se que essa dopagem direta contribui tanto para a responsividade quanto para o ruído do fotodetector. Entretanto, o aumento na fotocorrente é maior em relação ao aumento do ruído da corrente, melhorando a razão sinal-ruído. A detectividade calculada para a amostra sem dopagem nos pontos quânticos (figura 6.25(a)), varia muito pouco com a voltagem *bias* aplicada e com a temperatura. Por ser uma amostra pobre em dopantes na região ativa, com baixa responsividade, o pico de detectividade ($3,4 \times 10^7 \text{ cm.Hz}^{1/2}/W$) é alcançado nas regiões de baixas voltagens, onde foi medida a menor contribuição do ruído. Na amostra com dois elétrons por ponto quântico, já é possível observar uma maior dependência da detectividade com a voltagem *bias* aplicada (figura 6.25(b)), resultando da contribuição da dopagem direta na responsividade. Para esta amostra, o pico de detectividade medido é de aproximadamente $2,7 \times 10^8 \text{ cm.Hz}^{1/2}/W$ em torno de $\pm 0,5 \text{ V}$ nas temperaturas de 10 e 50 K. A melhor relação sinal-ruído é obtida na amostra de quatro elétrons por ponto quântico (figura 6.25(c)). O pico de detectividade normalizada é de $2,1 \times 10^9 \text{ cm.Hz}^{1/2}/W$ em torno de 0,2 V a 50 K (figura 6.25(c)). O valor obtido é condizente com o desempenho de QDIPs conhecidos na literatura [15, 67, 68]. Vale a pena lembrar que muitos QDIPs de altíssima razão sinal-ruído, mostrados na literatura, têm a sua detectividade aumentada artificialmente quando esta é calculada com o ruído medido na ausência da radiação ambiente (fora da condição real de funcionamento) e isso faz o valor da detectividade aumentar até duas ordens de grandeza. Na figura 6.26 observa-se a queda na detectividade com a temperatura, devido a um aumento no ruído mais significativo em relação à responsividade mostrado nas figuras 6.22 e 6.24. Mesmo com esse valor alto de detectividade $D^* = 2,1 \times 10^9 \text{ cm.Hz}^{1/2}/W$, a responsividade do fotodetector ainda é baixa ($R = 6,1 \times 10^{-4} \text{ A/W}$). Isto pode ser causado pelo potencial das barreiras de AlGaAs que degrada o transporte de portadores pela estrutura e diminui a fotocorrente.

O ganho fotocondutivo é geralmente igual ao ganho do ruído[69]. Portanto, podemos calcular o ganho fotocondutivo a partir das medidas de ruído, considerando que o ruído total da amostra é a

Figura 6.25: Detectividade normalizada das amostras de QDIP.

Figura 6.26: Detectividade normalizada medida em 0,5 V em função da temperatura para as três amostras da figura 6.25.

soma das expressões do ruído Johnson e ruído da corrente (equação 5.10):

$$I_N^2/\Delta_f = 4qg_{noise}I + \frac{4k_bT}{R} \quad (6.3)$$

onde o ruído total I_N^2/Δ_f é o quadrado do valor do ruído da figura 6.23 e I é o valor da corrente DC que passa pelos contatos da amostra. Como a medida foi realizada na presença da radiação

ambiente, igualamos I ao valor da fotocorrente medida (figura 6.20). O valor do ganho do ruído g_{noise} das amostras de QDIPs obtido a partir da equação 6.3 em função da voltagem $bias$, para as temperaturas de 10, 50, 77 e 120 K, é mostrado na figura 6.27.

Figura 6.27: Ganho fotocondutivo obtido a partir das medidas de responsividade e ruído.

Na figura 6.27, vemos que o ganho fotocondutivo é diferente nas três amostras medidas. Em primeiro lugar, existe um aumento do ganho com a temperatura, resultado da maior quantidade de elétrons termo-excitados dentro da região ativa. Também é observado que o ganho muda muito pouco para baixos valores de voltagem $bias$ $|V_{bias}| < 0,5 V$. Nessa região a taxa de elétrons fotoemitidos em relação à taxa de elétrons injetados pelos contatos praticamente não muda, mantendo a razão entre os elétrons fotogerados e os elétrons disponíveis na condução praticamente invariável. Como visto na figura 6.20, o aumento da responsividade começa a saturar, mas a corrente de escuro da figura 6.15 continua a crescer rapidamente, o que diminui a relação entre os elétrons fotogerados e os elétrons disponíveis na condução. Podemos escrever o ganho fotocondutivo como[69]:

$$g_{photo} = \frac{1}{FN} \frac{\tau_{vida}}{\tau_{trans}} \quad (6.4)$$

onde N é o número de camadas de pontos quânticos, F é o fator de preenchimento, τ_{trans} é o tempo que um elétron leva para atravessar uma camada de pontos quânticos, τ_{vida} é o tempo que um elétron que participa da condução leva para ser capturado por um ponto quântico e o produto $N\tau_{trans}$ é o tempo total que um elétron leva para atravessar a região ativa. A aceleração imposta aos portadores com a voltagem $bias$ aplicada diminui o tempo total que o elétron leva para atravessar a região ativa ($N\tau_{trans}$), levando a um rápido aumento do ganho. Para os valores de voltagem maiores que $|V_{bias}| \geq 1,0 V$, a velocidade dos elétrons está no seu valor máximo dentro da região ativa e,

por conta disso, a razão entre os elétrons foto gerados e aqueles disponíveis na corrente volta a ficar mais constante. Nessa região, o tunelamento dos elétrons para fora dos pontos quânticos devido ao campo elétrico é o principal fator que contribui para o lento aumento do ganho. Os QWIPs apresentam valores de ganho por volta da unidade, devido à altíssima probabilidade de captura de portadores. Nos QDIPs (dentro da região de voltagem $bias$ de interesse de $|V_{bias}| \leq 1,0$ V), possuem altos valores de ganho (da ordem de 10^4) que resultam do alto tempo de vida dos portadores nesse tipo de dispositivo. Esses valores de ganhos calculados a partir dos nossos resultados experimentais estão em concordância com resultados já apresentados na literatura [58, 62].

Com a equação 5.14, podemos extrair a probabilidade de captura a partir dos valores do ganho do ruído apresentado na figura 6.27. Usando a densidade superficial dos pontos quânticos apresentada na tabela 6.3 e considerando uma altura de $h = 5$ nm e raio $r = 12$ nm para os pontos quânticos, calculamos um fator de preenchimento de $F = 0,24$ (equação 5.13).

Figura 6.28: Probabilidade de captura obtida a partir das medidas de responsividade e ruído.

A figura 6.28 exibe os gráficos da probabilidade de captura em função da voltagem $bias$ para 10, 50, 77 e 120 K. Observa-se que a probabilidade de captura para baixos valores de voltagem $bias$ aumenta com a dopagem dos pontos quânticos e o seu valor aproxima-se de 10^{-1} na amostra com dopagem de quatro elétrons por ponto quântico (figura 6.28(c)). Para valores de voltagem $|V_{bias}| < 0,5$ V, a probabilidade de captura muda muito pouco, o que sugere que a quantidade de elétrons injetados na região ativa a partir dos contatos se mantém em relação aos elétrons fotoemitidos. Nessa região, a dopagem nominal dos pontos quânticos compensa ainda mais a quantidade de elétrons fotoemitidos, fazendo a probabilidade de captura aumentar. Acima de $|V_{bias}| > 0,5$ V a responsividade começa a saturar (conforme visto na figura 6.20), mas a corrente de escuro continua a aumentar. Isso muda a razão entre os elétrons disponíveis na região ativa e aqueles fotoemitidos, diminuindo a probabilidade de captura. Na amostra com $4 e^-/QD$, a injeção de

elétrons a partir dos contatos com a voltagem *bias* aumenta a compensação de elétrons fotoemitidos, provendo um aumento na probabilidade de captura até $|V_{bias}| = 0,8 \text{ V}$. Em $|V_{bias}| = 0,8 \text{ V}$ o valor da probabilidade de captura é aproximadamente 10^{-4} na amostra com $4e^-/QD$, muito menor que o encontrado em QWIPs convencionais de AlGaAs/GaAs, que possuem valores de probabilidade de captura próximos a 1. Os processos de captura de elétrons em QDIPs envolvem fatores que não estão presentes nos QWIPs uma vez que a natureza discreta dos estados confinados em um ponto quântico influencia os processos de transporte nestas estruturas. Esta característica é responsável pela diminuição da probabilidade de captura com o aumento da dopagem nominal dos pontos quânticos, e se destaca quando a separação entre os níveis confinados excede a energia média dos fônons disponíveis na rede cristalina, levando ao efeito de *phonon bottleneck* [70]. Outro ponto é o número limitado de estados disponíveis em um ponto quântico. Estes estados confinados podem ser ocupados, prevenindo a captura de mais elétrons (Princípio de Pauli). Com o aumento da temperatura, a probabilidade de captura diminui. Isto é resultado dos estados eletrônicos nos pontos quânticos estarem mais preenchidos com elétrons devido à maior quantidade de portadores termo-excitados na região ativa [31], limitando assim a captura de um elétron por um ponto quântico.

6.3 Considerações do capítulo

Além das amostras mostradas nesse capítulo, muitas outras foram crescidas e processadas com o objetivo de investigar outros tipos de estruturas, como: barreiras de AlGaAs entre as camadas de pontos quânticos, mudanças nas alturas das barreiras de AlGaAs que cercam a região ativa, fotodetectores infravermelhos baseados em pontos quânticos inseridos em poços quânticos (*dots-in-the-well* - DWELL). Entretanto, devido à dificuldade de processamento (qualidade das amostras e longas filas de espera nos laboratórios onde realizamos o processamento) esses dispositivos não funcionavam ou não mostravam resultados reprodutivos. Por conta disso, os seus resultados foram omitidos desse capítulo.

Em razão da complexidade morfológica dos pontos quânticos, os modelos físicos que descrevem os dispositivos baseados nesse tipo de estrutura não estão ainda bem fundamentados. Por conta disso, é muito difícil interpretar os resultados experimentais dos QDIPs e tentar modelar teoricamente o funcionamento do dispositivo. Durante o trabalho do doutorado, tentamos aplicar alguns modelos encontrados na literatura para a corrente de escuro [71], fotocorrente e detectividade [70] dos QDIPs e comparar com os nossos resultados experimentais. Entretanto, os resultados obtidos desses modelos divergiam muito da nossa realidade experimental.

7

Conclusão

Essa tese se propôs a investigar as etapas envolvidas na fabricação e caracterização de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em pontos quânticos de InAs crescidos sobre um substrato de GaAs por MBE. Foram encontradas as condições de crescimento de pontos quânticos de InAs/GaAs (taxa de deposição do InAs, concentração de In na liga de InGaAs, pressão de As, espessura da camada de InAs depositada) e, a partir do controle desses parâmetros, pudemos obter pontos quânticos com alta qualidade cristalina e com diferentes dimensões e densidades superficiais. Definimos então dois tipos de pontos quânticos que seriam usados nos nossos fotodetectores: os pontos quânticos do primeiro tipo são crescidos com uma taxa baixa de deposição de InAs, com o objetivo de produzir pontos quânticos maiores e com mais de um nível de confinamento, entretanto, com menor densidade superficial de estruturas. O segundo tipo são pontos quânticos crescidos em taxa mais alta de deposição de InAs, obtendo maior densidade superficial de ilhas e tendo por fim aumentar a absorção da radiação que incide na superfície do dispositivo, mas produzindo pontos quânticos menores e com apenas um nível confinado.

Um modelo teórico foi desenvolvido em paralelo para poder calcular os níveis eletrônicos e as funções de onda dos pontos quânticos, levando em conta os efeitos de segregação e interdifusão dos átomos de In dentro da matriz de GaAs, assim como os efeitos da tensão na rede cristalina e da quebra da parabolicidade das bandas do material. Realizamos esse cálculo para vários pontos quânticos com diferentes alturas e raios de base. Medidas de TEM mostraram que os tipos de pontos quânticos usados em nossos QDIPs possuem, uma vez cobertos, uma altura média de 4 nm e um raio de base da ordem de 12 nm. Usando essas dimensões, calculamos os níveis confinados para alguns perfis lineares de concentração de In na liga de InGaAs. Comparamos os resultados desses cálculos com medidas de fotoluminescência das nossas amostras de pontos quânticos e, a partir destes resultados, encontramos o modelo que melhor se aplica aos nossos pontos quânticos de InAs/GaAs crescidos por MBE (variação linear da composição de InGaAs, começando com 0% de In na base do ponto quântico e indo até 100% no topo deles).

As amostras de QDIPs crescidas foram processadas por técnicas de fotolitografia e ataque químico para a formação de mesas quadradas com 400 μm de lado, e deposição de uma liga de Ni/Ge/Au para a confecção dos contatos metálicos. As etapas do processamento foram sistematicamente melhoradas para alcançar a qualidade suficiente para obtermos resultados experimentais coerentes e reprodutivos.

Realizei a instalação de todos os equipamentos para a caracterização das amostras (curvas I-V, responsividade com corpo negro, ruído e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), assim como a programação computacional para a automatização completa das medidas.

Inicialmente, crescemos e processamos um grupo de amostras, usando pontos quânticos do primeiro tipo, para estudar a influência da dopagem de elétrons nas camadas de contato no desempenho dos QDIPs. Esse grupo era composto por duas amostras de estruturas idênticas, mas

com diferentes dopagens nas camadas de contato ($0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Foi verificado que a amostra com menor dopagem nas camadas de contato apresentava menor corrente de escuro, mas também menor responsividade devido à ausência de elétrons disponíveis para preencher o nível fundamental dos pontos quânticos. Esses QDIPs apresentaram um comprimento de onda de absorção em $4,5 \mu\text{m}$, referente à uma transição do nível confinado do ponto quântico para um nível no contínuo de condução. A partir desses resultados, decidimos usar a menor dopagem nas camadas de contato e explorar diferentes mecanismos para aumentar a responsividade. Preparamos um novo grupo de amostras onde os pontos quânticos foram diretamente dopados com o objetivo de preencher o nível fundamental dos pontos quânticos com elétrons: uma primeira amostra sem dopagem direta nos pontos quânticos, uma segunda amostra com dopagem de dois elétrons por ponto quântico e uma terceira com quatro elétrons por ponto quântico. Nesse novo grupo de amostras, usamos pontos quânticos do segundo tipo (maior densidade superficial de ilhas e menor altura) e aumentamos o número de camadas na região ativa, com o objetivo de aumentar a absorção de radiação infravermelha. O desempenho dos dispositivos desse novo conjunto melhoraram consideravelmente, e encontramos uma temperatura de BLIP de 130 K para as amostras com 0 e $2 \text{ e}^-/\text{QD}$, e de 100 K na amostra com quatro elétrons por ponto quântico. Para entender os mecanismos envolvidos na corrente de escuro, calculamos a energia de ativação das amostras a partir dessas medidas e analisamos os processos que geram essa corrente. A medida de fotocorrente por FTIR mostrou um comprimento de onda de funcionamento de aproximadamente $3,3 \mu\text{m}$ a 77 K , dentro da janela atmosférica. De posse da faixa espectral de absorção e da energia de ativação, foi possível fazer uma estimativa do nível de Fermi e da dopagem dos elétrons nas camadas de pontos quânticos. Caracterizamos, então, a responsividade e o ruído desses detectores em função da dopagem nos pontos quânticos para 10 , 50 , 77 e 120 K . A partir desses resultados, calculamos a detectividade normalizada dos QDIPs em função da voltagem bias e da temperatura. Mostramos que estas amostras, com a dopagem otimizada, alcançam o valor de detectividade de $2,9 \times 10^9 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$, excelente razão sinal-ruído na presença de radiação ambiente (condição real de funcionamento).

A caracterização também possibilitou encontrar parâmetros físicos importantes que descrevem o funcionamento desses fotodetectores, como o ganho fotocondutivo e a probabilidade das camadas de pontos quânticos capturarem um elétron. Os valores de ganho medidos em QDIPs são da ordem de 10^4 , e resultam do longo tempo de vida dos elétrons nesses dispositivos quando comparados com os QWIPs, onde os valores do ganho são próximos a 1. Os QDIPs exibem valores de probabilidade de captura muito baixos ($< 10^{-2}$) devido à natureza discreta dos estados dos pontos quânticos.

7.1 Artigos publicados

1. *The influence of different indium-composition profiles on the electronic structure of lens-shaped $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum dots*, A. D. B. Maia, E. C. F. da Silva, A. A. Quivy, V. Bindilatti, V. M. de Aquino, I. F. L. Dias, Journal of Physics D: Applied Physics **45** 225104 (2012);
2. *Anisotropy of electron and hole g-factors in $(\text{In,Ga})\text{As}$ quantum dots*, A. Schwan, B.-M. Meiners, A. Greilich, D. R. Yakovlev, M. Bayer, A. D. B. Maia, A. A. Quivy, and A. B. Henriques, Appl. Phys. Lett. **99**, 221914 (2011);
3. *Dispersion of electron g-factor with optical transition energy in $(\text{In,Ga})\text{As}/\text{GaAs}$ self-assembled quantum dots* A. Schwan, B.-M. Meiners, A. B. Henriques, A. D. B. Maia, A. A. Quivy, S. Spatzek, S. Varwig, D. R. Yakovlev, and M. Bayer, Appl. Phys. Lett. **98**, 233102 (2011).

7.2 Trabalhos apresentados em conferências

1. *Influence of In segregation and intermixing on the optical and electronic properties of InAs/GaAs quantum dots and photodetectors*, A.D.B. Maia, F.M. Fernandes, M.S. Claro, E.C.F. da Silva, and A.A. Quivy, International Conference on Superlattices, Nanostructures, and Nanodevices - July 22th - 27th, 2012, Dresden, Germany;

2. *Low-temperature electronic transport mechanisms deduced from noise measurements in quantum-well infrared photodetectors*, F. M. Fernandes, A. D. B. Maia, M. S. Claro, E. C. F. da Silva, A. A. Quivy, M. F. Mendonça, G. S. Vieira, N. M. Abe, R. Y. Tanaka, A. Passaro, International Conference on Superlattices, Nanostructures, and Nanodevices - July 22th - 27th, 2012, Dresden, Germany;
3. *Spin coherence generation by pumping into the excited states of charged InGaAs quantum dots*, B.S.L. Honda, R. Mensink, A.B. Henriques, A.D. B. Maia, A.A. Quivy, P.M. Koenraad, A. Schwan, S. Varwig, D.R. Yakolev and M. Bayer, Apresentação oral (C17) na “7th International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors (PASPS-VII)”, 5 - 8 de agosto de 2012, Eindhoven, Holanda.
4. *Experimental and theoretical studies of dark current in quantum-well infrared photodetectors*, M. S. Claro, F. M. Fernandes, A. D. B. Maia, A. A. Quivy, E. C. F. da Silva, Workshop on Infrared Technology - December 5th – 9th, 2011, Rio de Janeiro, RJ, Brazil;
5. *Growth, processing and testing of infrared photodetectors based on quantum dots*, Álvaro Diego Bernardino Maia, Fernando Massa Fernandes, Daniel Takaki Ferreira, Euzi Conceição Fernandes da Silva, Alain André Quivy, 15th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics - April 10th – 15th, 2011, Juiz de Fora, MG, Brazil;
6. *Calculation of the electron energy levels of InAs/GaAs quantum dots for application in infrared photodetectors*, Álvaro Diego Bernardino Maia, Fernando Massa Fernandes, Euzi Conceição Fernandes da Silva, Valdir Bindilatti, Alain André Quivy, 15th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics - April 10th – 15th, 2011, Juiz de Fora, MG, Brazil;
7. *High-efficiency infrared photodetectors based on quantum wells grown by molecular-beam epitaxy*, F. M. Fernandes, A. D. B. Maia, D. T. Ferreira, E.C.F. da Silva, and A. A. Quivy, 15th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics - April 10th – 15th, 2011, Juiz de Fora, MG, Brazil;
8. *Fabricação de fotodetectores infravermelhos de alto desempenho para aplicações em defesa agropecuária*, Álvaro Diego B. Maia, Fernando Massa Fernandes, Euzi Conceição Fernandes da Silva, Alain André Quivy, II Conferência Nacional sobre Defesa Agropecuária - 26 a 29 de maio de 2010, Belo Horizonte/MG.

Referências Bibliográficas

- [1] H. C. Liu, H. Schneider, B. F. Levine, *Quantum-well infrared photodetectors*, vol. 74 (Springer, Berlin, 2006).
- [2] S. Sze, *Semiconductor devices: physics and technology* (Wiley-India, 2001), second edn.
- [3] O. Lummer, E. Pringsheim, *Ueber das Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers. Entgegnung auf Ausführungen der Herren*, vol. 311 (1901).
- [4] A.G.Kazanskii, P.L.Richards, E.E.Haller, *Applied Physics Letters* **31** (8), 496.
- [5] J.E.Huffman, A.G.Crouse, B.L.Halleck, T.V.Downes, *Journal of Applied Physics* **72**(1), 273.
- [6] N. Sclar, *Progress in Quantum Electronics* **9**, 149 (1984).
- [7] M. W. Geis, *et al.*, *Optics Express* **17**, 5193.
- [8] W. HH, C. RS, H. GH, *THIN SOLID FILMS* **466**, 314 (2004).
- [9] A. Rogalski, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **93**(8), 4355 (2003).
- [10] J. L. Pan, C. G. F. Jr., *Materials Science and Engineering: R: Reports* **28**, 65 (2000).
- [11] A. Rogalski, *Infrared Physics & Technology* **40**, 279 (1999).
- [12] J. Piotrowski, A. Rogalski, *SPIE* p. 256 (2007).
- [13] J.Phillips, K.Kamath, P. Bhattacharya, *Appl. Phys. Rev. Lett* **72**, 2020 (1998).
- [14] P.Bhattacharya, Z.Mi, *Proc. IEEE* **95**, 1723 (2007).
- [15] J.C.Campbell, A.Madhukar, *Pr* **95**, 1815 (2007).
- [16] S. Krishna, S. Gunapala, S. Bandara, C. Hill, D. Ting, *Proceedings of the IEEE* **95**, 1838 (2007).
- [17] S. Y. Wang, S. D. Lin, H. W. Wu, C. P. Lee, *Applied Physics Letters* **78**, 1023 (2001).
- [18] V.Ryzhii, *J. Appl. Phys.* **89**, 5117 (2001).
- [19] S.-W. Lee, K. Hirakawa, Y. Shimada, *Applied Physics Letters* **75**, 1428 (1999).
- [20] I. Vurgaftman, Y. Lam, J. Singh, *Physical Review B* **50**, 14309 (1994).
- [21] J. Jiang, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2166 (2004).
- [22] J. Phillips, *Journal of Applied Physics* **91**, 4590 (2002).
- [23] E. Towe, G. J. Brown, M. Razeghi, D. Pan, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6**, 408 (2000).
- [24] R. C. Jones, *Performance of detectors for visible and infrared radiation, Advances in electronics*, vol. 5 (Academic Press, 1953).
- [25] M. a. Kinch, *Journal of Electronic Materials* **29**, 809 (2000).
- [26] H. T. Johnson, V. Nguyen, A. F. Bower, *J. Appl. Phys.* **92**, 4653 (2002).

- [27] B. Zorman, R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **118**, 5937 (2003).
- [28] D. Gershoni, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 995 (1988).
- [29] S. Gangopadhyay, B. R. Nag, *Nanotechnology* **8**, 14 (1997).
- [30] M. Califano, P. Harrison, *Phys. Rev. B* **61**, 16 (2000).
- [31] M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg, *Physical Review B* **52**, 11969 (1995).
- [32] M. Cusack, P. Briddon, M. Jaros, *Physical Review B* **54**, R2300 (1996).
- [33] J.-Y. Marzin, G. Bastard, *Solid State Communications* **92**, 437 (1994).
- [34] F. Peeters, V. Schweigert, *Physical Review B* **53**, 1468 (1996).
- [35] A. Wojs, L. Jacak, *Physical Review B* **54**, 5604 (1996).
- [36] J. H. Blokland, *et al.*, *Applied Physics Letters* **94**, 023107 (2009).
- [37] K.-H. Goetz, *et al.*, *Journal of Applied Physics* **54**, 4543 (1983).
- [38] Shun Lien Chuang, *Physics of Optoelectronic Devices* (Wiley-Interscience, 1995).
- [39] O. Berlo, J. C. Woolley **1420** (1973).
- [40] M. Galassi, J. Theiler, GSL - GNU Scientific Library.
- [41] N. Liu, J. Tersoff, O. Baklenov, A. Holmes, C. Shih, *Physical Review Letters* **84**, 334 (2000).
- [42] a.G. Cullis, D. Norris, T. Walther, M. Migliorato, M. Hopkinson, *Physical Review B* **66**, 2 (2002).
- [43] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, R. Ito, *Applied Physics Letters* **61**, 557 (1992).
- [44] M. A. Herman, H. Sitter, A. Zehe, *Molecular beam epitaxy. Fundamentals and current status.*, vol. 24 (Spring Series in Materials Science, 1989).
- [45] K. Barnham, D. Vvedensky, *Low-Dimensional Semiconductor Structures* (Cambridge university Press, London, 2001).
- [46] Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda, A. Sasaki, *J. Appl. Phys* **76**, 347 (1994).
- [47] S. Martini, Estudo da segregação de Índio em camadas epitaxiais de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crescidas sobre substratos de GaAs (001), Ph.D. thesis, Instituto de Física da Universidade de São Paulo (2002).
- [48] G. Binnig, C. F. Quate, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [49] D. Saya, *et al.*, *Sensors and Actuators A: Physical* **95**, 281 (2002).
- [50] Y. Mitsuoka, *et al.*, *Journal of microscopy* **202**, 12 (2001).
- [51] J. E. Headrick, C. L. Berrie, *Langmuir* **20**, 4124 (2004).
- [52] S. Kuwahara, *et al.*, *Chemical Physics Letters* **429**, 581 (2006).
- [53] J. Vincent, *Fundamentals of Infrared Detector Operation and Testing*, by John David Vincent, pp. 504. ISBN 0-471-50272-3. Wiley-VCH, February 1990. **1** (1990).
- [54] R. B. MCQUISTAN, *Journal of the Optical Society of America* **49**, 70 (1959).
- [55] A. Rose, *Concepts in photoconductivity and allied problems* (Krieger New York, Huntington, N.Y, 1978).
- [56] B. F. Levine, *Journal of Applied Physics* **74**, R1 (1993).

- [57] J. Phillips, P. Bhattacharya, S. Kennerly, D. Beekman, M. Dutta, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **35**, 936 (1999).
- [58] Z. Ye, J. C. Campbell, Z. Chen, E.-t. Kim, A. Madhukar, *Applied Physics Letters* **83**, 1234 (2003).
- [59] P. Martyniuk, A. Rogalski, *Progress in Quantum Electronics* **32**, 89 (2008).
- [60] Keithley, Manual do equipamento Keithley 428 Current Amplifier.
- [61] D. Pan, E. Towe, S. Kennerly, *Applied Physics Letters* **73**, 1937 (1998).
- [62] Z. Ye, J. C. Campbell, Z. Chen, E.-T. Kim, A. Madhukar, *Journal of Applied Physics* **92**, 7462 (2002).
- [63] Y. H. Kang, J. Park, U. H. Lee, S. Hong, *Applied Physics Letters* **82**, 1099 (2003).
- [64] S.-Y. Lin, Y.-J. Tsai, S.-C. Lee, *Applied Physics Letters* **83**, 752 (2003).
- [65] S.-Y. Lin, Y.-R. Tsai, S.-C. Lee, *Applied Physics Letters* **78**, 2784 (2001).
- [66] T. Asano, A. Madhukar, K. Mahalingam, G. J. Brown, *Journal of Applied Physics* **104**, 113115 (2008).
- [67] J. Campbell, A. Madhukar, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **38**, 1234 (2002).
- [68] a. D. Stiff, S. Krishna, P. Bhattacharya, S. Kennerly, *Applied Physics Letters* **79**, 421 (2001).
- [69] P. Martyniuk, A. Rogalski, *Bulletin Of The Polish Academy Of Sciences Technical Sciences* **57**, 103 (2009).
- [70] V. Ryzhii, I. Khmyrova, M. Ryzhii, V. Mitin, *Semiconductor Science and Technology* **19**, 8 (2004).
- [71] V. Ryzhii, I. Khmyrova, V. Pipa, V. Mitin, M. Willander, *Semiconductor Science and Technology* **16**, 331 (2001).