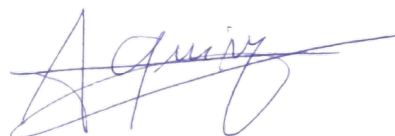


Universidade de São Paulo
Instituto de Física

**Influência da segregação dos átomos de Índio
sobre o desempenho de fotodetectores de
radiação infravermelha baseados em pontos
quânticos de submonocamadas de InAs/GaAs**

Tiago Fernandes de Cantalice



Orientador: Prof. Dr. Alain André Quivy

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alain André Quivy (Orientador) – IFUSP

Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão – IFUSP

Prof. Dr. Maurício Pamplona Pires – UFRJ

Prof. Dr. Roberto Jakomin – UFRJ Xerém

Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata – UNESP

São Paulo

2023

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

Cantalice, Tiago Fernandes de

Influência da segregação dos átomos de Índio sobre o desempenho de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em pontos quânticos de submonocamadas de InAs/GaAs. São Paulo, 2023.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Alain André Quivy

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Unitermos: 1. Epitaxia por feixa molecular; 2. Nanopartículas; 3. Rugosidade superficial; 4. Instrumento óptico.

USP/IF/SBI-041/2023

University of São Paulo

Physics Institute

Influence of Indium segregation on the performance of infrared photodetectors based on InAs/GaAs submonolayer quantum dots

Tiago Fernandes de Cantalice

Supervisor: Prof. Dr. Alain André Quivy

Thesis submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Alain André Quivy (Orientador) – IFUSP

Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão – IFUSP

Prof. Dr. Maurício Pamplona Pires – UFRJ

Prof. Dr. Roberto Jakomin – UFRJ Xerém

Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata – UNESP

São Paulo

2023

Agradecimentos

Ufa! Não foi fácil. Foram noites e mais noites pós trabalho para chegar até aqui e, posso dizer, não teria feito se estivesse sozinho. Por isso, para cada uma das pessoas citadas nesses agradecimentos, lhe digo um sincero e eterno obrigado por participar dessa jornada.

Agradeço a cada brasileiro que financiou minha pesquisa através das agências de fomento. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Prometo que tentarei ao máximo retribuir todo o conhecimento que adquiri durante esse período para diminuir ao menos um pouco a desigualdade desse país que, apesar dos pesares, tanto amo.

Agradeço a todos os amigos do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores que fizeram parte dessa trajetória. São eles: Ahmad Alzeidan (Rapagon), Marcelo de Lima, Thales Borrely, Marcel Claro, Paulo Fernandes, Douglas Carlos, Leonardo Vetritti, o palmeirense Dr. Sérgio Urahata e Geraldo Chagas, nosso famoso Gira. E claro, um agradecimento mais do que especial para o meu orientador Prof. Dr. Alain André Quivy, por toda a sua dedicação e sua vontade genuína em passar seu conhecimento aos seus orientandos.

Agradeço a todas as pessoas com quem tive a oportunidade de trabalhar no mundo corporativo, desde o meu início como cientista de dados na Conveste Serviços Financeiros, passando pelo Grupo Fleury e Argus Media, que de alguma forma me incentivaram e, às vezes, compartilharam comigo a dura jornada de continuar a fazer pesquisa enquanto também trabalhavam.

Agradeço aos meus amigos da velha guarda da física da UNESP. Lá se vão mais de quatorze anos de amizade. Pelas jornadas compartilhadas na vida, vida acadêmica e hoje no mundo corporativo. Que nossos encontros, hoje infelizmente menos frequentes, sejam eternos.

Finalmente, agradeço à minha amada família. Meus pais, Adailton Xavier de Cantalice e Vera Lúcia Fernandes de Cantalice, minha irmã, Talita Fernandes de Cantalice, meu irmão de consideração, Victor Lima Fernandes da Silva e minha esposa, Nayara Gnanadt Alves dos Santos, pelo apoio incondicional durante esse período e também na minha vida. Vocês me fizeram chegar até aqui!

Tiago Fernandes de Cantalice

São Paulo, Junho de 2023

*"I realized, as terrifying and painful as reality can be,
it's also the only place where you can find true happiness.*

Because reality is real."

*James Halliday (Anorak),
personagem do livro Ready Player One (2011) de Ernest Cline.*

Resumo

Neste trabalho, investigamos a formação dos pontos quânticos de submonocamadas (SMLQDs, *Submonolayer Quantum Dots*) de InAs/GaAs na presença de uma reconstrução de superfície (2×4) ou $c(4\times 4)$ e comparamos suas propriedades com as de pontos quânticos convencionais de Stranski-Krastanov de InAs e poços quânticos de InGaAs com composição média similar de In. Para isso, utilizamos a técnica de fotoluminescência variando a potência do laser e a temperatura, assim como a técnica de recozimento térmico rápido. Como observamos nesse estudo uma grande influência da segregação dos átomos de In na formação das ilhas de InAs que constituem os SMLQDs, utilizamos uma metodologia inventada anteriormente em nosso grupo (1) baseada na técnica de difração e reflexão de elétrons de alta energia para medir sua influência em cada uma das condições de crescimento necessárias para se obter a reconstrução de superfície (2×4) e $c(4\times 4)$. Também calculamos o campo de tensão produzido por pequenas ilhas bidimensionais de InAs no seu entorno, com valores dos parâmetros mais realistas que os geralmente encontrados na literatura, para quantificar a deformação da matriz de GaAs em volta e inferir a probabilidade de alinhamento vertical dessas ilhas na formação dos SMLQDs. Por fim, produzimos um fotodetector de radiação infravermelha contendo SMLQDs na presença de uma reconstrução de superfície $c(4\times 4)$ para medir o grau de confinamento dos portadores e suas principais figuras de mérito, e confirmamos o seu excelente desempenho.

Palavras-chave: fotodetectores de infravermelho, pontos quânticos de submonocamadas, epitaxia, segregação.

Abstract

In this work, we investigated the formation of InAs/GaAs submonolayer quantum dots (SMLQDs) in the presence of a (2×4) or $c(4\times 4)$ surface reconstruction and compare their properties with those of conventional InAs quantum dots obtained with the Stranski-Krastanov (SKQDs) and InGaAs quantum wells (QW) with a similar average In composition. To do that, we used photoluminescence (PL) with laser powers and temperatures, and rapid thermal annealing (RTA). As we observed a significant influence of In segregation over the formation of the InAs islands that constitute the SMLQDs, we used a methodology previously invented in our group (1), based on the diffraction and reflection of high-energy electrons (RHEED) to measure its influence on each of the growth conditions necessary to obtain the (2×4) and $c(4\times 4)$ surface reconstruction. We also calculated the strain field produced by small two-dimensional InAs islands around them, with more realistic parameter values than those generally found in the literature, to quantify the deformation of the surrounding GaAs matrix and infer the probability of vertical alignment of these islands during the formation of SMLQDs. Finally, we produced an infrared photodetector containing SMLQDs in the presence of $c(4\times 4)$ surface reconstruction to measure the degree of confinement of the carriers and their main figures of merit, and we confirmed its excellent performance.

Keywords: infrared photodetectors, submonolayer quantum dots, epitaxy, segregation.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Espectro eletromagnético.	1
Figura 2 – Radiância espectral para as temperaturas de 250 K, 300 K e 350 K. Nota-se um <i>blueshift</i> (deslocamento dos picos para os menores comprimentos de onda) à medida que a temperatura aumenta.	3
Figura 3 – Transmitância da radiação infravermelha na atmosfera terrestre no nível do mar. Pode-se observar que a região entre 8 e 14 μm é uma janela atmosférica, pois possui uma alta transmitância. A figura também mostra as moléculas presentes na atmosfera e o respectivos comprimentos de onda absorvidos por elas.	4
Figura 4 – Transições eletrônicas nos fotodetectores (a) intrínsecos, em que não há dopagem adicional, e a detecção é feita quando a radiação excita os portadores da banda de valência acima da energia do gap (E_{gap}) para a banda de condução onde podem participar da corrente elétrica; (b) e extrínsecos, em que há a dopagem do material, produzindo estados dentro do gap do semicondutor. Nesse caso, a detecção é feita quando a radiação excita os portadores dos estados intermediários com uma energia maior que a energia de ativação (E_a) até alcançar a banda de condução, onde participam da corrente elétrica.	6
Figura 5 – Formação de um poço quântico: o material 2 (poço) apresenta um gap menor que o material 1 (barreira). Como a espessura do poço é suficientemente pequena, ocorre a discretização da energia.	8
Figura 6 – À esquerda, estrutura de um QWIP; à direita, estrutura de um QDIP. Geralmente, os dispositivos têm os contatos dopados (tipo p ou tipo n) assim como a região ativa, e há o crescimento de N camadas de nanoestruturas em sequência na região ativa para aumentar a absorção da radiação.	9
Figura 7 – Processo de geração da fotocorrente na banda de condução. Observa-se que os portadores preenchem o estado fundamental devido à dopagem, e que, ao absorverem a radiação, são levados ao contínuo diretamente ou em duas etapas, passando por um estado excitado, perto do contínuo e, em seguida, sendo excitado termicamente. Neste último caso, o espectro de absorção é mais estreito, visto que envolve dois estados confinados (2).	10
Figura 8 – Ilustração da absorção da radiação nos pontos quânticos (esquerda) em que há a absorção da energia da radiação em incidência normal, produzindo a excitação do portador para estados excitados e, em poços quânticos (direita), cuja absorção em incidência normal não ocorre (2).	10

Figura 9 – (a) Termografia utilizada para diagnóstico de células cancerígenas; (b) Prédio apresentando perda de calor em determinadas regiões; (c) Mapa de calor em plantação para aprimoramento na irrigação; (d) Carro equipado com câmeras de IR para trânsito noturno na ausência de iluminação pública.	12
Figura 10 – (a) <i>Flares</i> sendo lançados por caça para enganar míssil que o persegue. (b) Soldados e veículo observados por uma câmera IR em ambiente noturno.	12
Figura 11 – Processos cinéticos que ocorrem durante o crescimento.	16
Figura 12 – Regimes de crescimento epitaxial: (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van de Merwe, (c) Stranski-Krastanov. λ simboliza a quantidade de camadas do material depositado (bolas azuis) sobre o substrato (bolas cinzas). Na esquematização do regime de Stranski-Krastanov foi considerada uma espessura crítica de 2 MCs	17
Figura 13 – Câmara de crescimento (GC) do sistema MBE (LNMS).	19
Figura 14 – O sistema RHEED (3).	20
Figura 15 – (a) Crescimento epitaxial de várias camadas atômicas monitorado através da intensidade do feixe especular do sistema RHEED (λ é o número de monocamadas atômicas depositadas). (b) Calibração da taxa de deposição de camadas de GaAs sobre um substrato de GaAs. Seis oscilações (camadas completas) foram obtidas em cerca de 9s, o que leva a uma taxa de deposição de 0.67 MC/s.	21
Figura 16 – (a) Padrão de difração, com o ponto de reflexão especular no centro mais brilhante e arredondado, típico de uma superfície de GaAs lisa em nível atômico. (b) Padrão de difração logo após a deposição de 1.7 MCs de InAs e nucleação dos primeiros pontos quânticos de Stranski-Krastanov.	22
Figura 17 – Amostra antes do processamento (esquerda); amostra depois do processamento (direita), possuindo dispositivos com uma geometria específica e 2 contatos elétricos.	22
Figura 18 – Etapas para o processamento da amostra: (I) Amostra logo após o crescimento; II) Deposição do fotorresiste; III) Aplicação da máscara das mesas e exposição da amostra à radiação ultravioleta; IV) Revelação; V) Ataque químico; VI) Remoção do fotorresiste; VII) Aplicação de uma nova camada de fotorresiste; VIII) Aplicação da máscara dos contatos e exposição da amostra à radiação ultravioleta; IX) Revelação; X) Deposição metálica de Ni/Ge/Au; XI) Lift-off; XII) Recozimento térmico rápido e microsolda. (4)	23
Figura 19 – (a) Máscara desenvolvida pelo grupo para a criação de padrões de mesas e contatos na estrutura. (Imagem inserida) <i>Zoom</i> nos padrões para criação dos contatos e mesas; (b) Amostra com os contatos soldados no <i>chip carrier</i> . Cada mesa quadrada de $0.4 \times 0.4 \text{ mm}^2$ corresponde a um fotodetector.	24

Figura 20 – (a, superior) Criostato com um reservatório de N_2 ; (a, inferior) Criostato acoplado a um circuito fechado de hélio (b) Montagem para medidas em incidência normal da radiação em relação ao plano das mesas; (c) Montagem para medidas em incidência com ângulo de 45° da radiação em relação ao plano das mesas; (d) Montagem para medidas no escuro.	26
Figura 21 – Processo de geração e recombinação do par elétron-buraco (4)	27
Figura 22 – <i>Setup</i> utilizado para as medidas de fotoluminescência. (a) Emissor do laser ($\lambda \approx 650$ nm); (b) <i>chopper</i> ; (c) pequeno espelho posicionado a 45° em relação ao feixe; (d) lente; (e) cristato com um reservatório de N_2 ; (f) lente; (g) espectrômetro (monocromador); (h) detector (de Si ou Ge, de acordo com o tipo de amostra); (i) <i>lock-in</i> ; (j) computador.	28
Figura 23 – Mecanismos de produção de uma fotocorrente no dispositivo. Caso (I), os portadores são excitados diretamente do estado fundamental para fora do ponto quântico (no contínuo); caso (II) Os portadores são excitados para outro estado ligado, próximo ao contínuo de onde eles podem escapar mais facilmente por tunelamento para o contínuo	29
Figura 24 – <i>Setup</i> para obtenção da fotocorrente. (a) Criostato acoplado a um circuito fechado de hélio; (b) Corpo negro comercial; (c) amplificador de transimpedância (d) <i>chopper</i> ; (e) controlador de frequência do <i>chopper</i> ; (f) analisador de espectros.	29
Figura 25 – Largura à meia altura da resposta espectral do fotodetector, de onde os limites de integração para o cálculo de P são obtidos.	30
Figura 26 – <i>Setup</i> para obtenção da resposta espectral. (a) Sistema FTIR; (b) criostato acoplado a um circuito fechado de hélio; (c) amplificador de transimpedância; (d) computador.	31
Figura 27 – <i>Setup</i> para obtenção do ruído. (a) Criostato acoplado a um circuito fechado de hélio; (b) amplificador de transimpedância (c) analisador de espectros.	33
Figura 28 – Mecanismos de corrente de escuro em QWIPS e QDIPs. A) Emissão termoiônica; B) Tunelamento térmico assistido; C) Tunelamento sequencial (2)	34
Figura 29 – <i>Setup</i> para obtenção da corrente de escuro. (a) Criostato acoplado a um circuito fechado de hélio (b) sub-femtoamperímetro; (c) computador.	34
Figura 30 – Estrutura de pontos quânticos obtidos via método de Stranski-Krastanov. Os SKQDs, representados na ilustração pelas ilhas em azul (um deles destacado pelo quadrado vermelho) são formados pelo rearranjo de uma fina camada de InAs (1.7 MCs) crescida sobre um substrato de GaAs(001). Após formados, os SKQDs são cobertos por uma camada de GaAs (<i>cap layer</i>) e cercados pelo resto da camada inicial de InAs que forma a <i>wetting layer</i>	38

Figura 31 – Formação do SMLQD: (a) deposição de InAs sobre GaAs (<1 MC) e formação de ilhas 2D de InAs; (b) Cobrimento das ilhas 2D de InAs com GaAs; (c) Alinhamento vertical das ilhas de InAs nas camadas posteriores; (d) Ponto quântico de InGaAs (caixa vermelha) obtido pela repetição (3×) do ciclo básico.	39
Figura 32 – Reconstituições de superfície mais comumente encontradas para o GaAs. Os átomos maiores estão na camada superior (5, 6). Acima: vista de cima. Abaixo: vista de perfil.	40
Figura 33 – Diagrama de fase da reconstrução de superfície do GaAs(001). As linhas em preto ilustram o limite de cada reconstrução de superfície encontrado na literatura (7), enquanto que a linha em vermelho mostra o limite entre a reconstrução de superfície c(4×4) e (2×4) no sistema MBE do LNMS utilizado para o crescimento das amostras B e C. (<i>BEP, Beam Equivalent Pressure</i>)	41
Figura 34 – Estrutura das 4 amostras crescidas para o experimento. As nanoestruturas de In(Ga)As de interesse foram: SKQDs, SMLQDs na reconstrução de superfície c(4×4) e (2×4) e um QW possuindo a mesma composição média e espessura que os SMLQDs.	43
Figura 35 – (a) Calibração do fluxo de As ₂ através da oscilação da intensidade do RHEED numa superfície de GaAs onde foram depositadas anteriormente uma quantidade de Ga equivalente a 10 MCs. As oscilações tornam-se visíveis à medida que o As ₂ é incorporado ao Ga, formando as camadas de GaAs; (b) Relação entre a pressão de As ₂ na câmara de crescimento do MBE do LNMS e sua taxa de deposição.	44
Figura 36 – (a) Alguns padrões de difração do GaAs(001) obtidos com o sistema RHEED exibindo periodicidades diferentes da superfície na direção escolhida para o feixe de elétrons. Quanto maior a periodicidade (1×, 2×, 4×) maior o número de linhas de difração observadas no padrão (7). (b) Periodicidades (ao longo das 3 direções mencionadas) das 4 principais reconstruções de superfície observadas para o GaAs(001). Observa-se que orientar o feixe de elétrons na direção [010] possibilita uma melhor determinação do momento exato da transição entre a reconstrução (2×4) e c(4×4), já que as periodicidades dos dois padrões são bem diferentes (1× e 4×, respectivamente).	45
Figura 37 – Espectro de PL a 10 K da amostra A (SKQDs) antes e depois do RTA. A foto inserida representa uma imagem de XSTM de SKQDs de InAs antes (em cima) e depois do RTA numa amostra parecida com a nossa (8). Regiões mais claras possuem maior conteúdo de In.	47
Figura 38 – Espectro de PL a 10 K da amostra B (SMLQDs com reconstrução de superfície c(4×4)) antes e depois do RTA.	49

Figura 39 – Espectro de PL a 10 K da amostra C (SMLQDs com reconstrução de superfície (2×4)) antes e depois do RTA.	50
Figura 40 – Espectro de PL a 10 K da amostra D (QW de In _{0.17} Ga _{0.83} As com mesma espessura e composição média de In que as amostras B e C) antes e depois do RTA.	50
Figura 41 – Espectro de PL a 10 K da amostra A (com SKQDs) antes do RTA em função da potência de excitação. Após o RTA, o espectro ficou parecido mas com emissões mais intensas, mais estreitas e deslocadas para o azul, como já mencionado na Figura 37.	51
Figura 42 – Espectro de PL a 10 K da amostra B antes do RTA em função da potência de excitação. As amostras C e D tiveram resultados semelhantes, tanto antes quanto depois do RTA.	52
Figura 43 – Gráfico de Arrhenius para todas as amostras (a) antes e (b) depois do RTA. As medidas foram realizadas com uma potência de excitação de 19.2 μW. As energias de ativação extraídas das curvas podem ser vistas na Tabela 2. . .	52
Figura 44 – Estrutura do SMLQDIP. Cada camada de SMLQDs consiste em 6 ciclos de 0.5 MC de InAs + 2.5 MC de GaAs:Si	54
Figura 45 – Ilustração da radiação oriunda do corpo negro (setas vermelhas) - incidindo a 45° (sobre um chanfro polido num dos lados da amostra) em relação ao plano das mesas - e dos dois vetores representando as direções <i>s</i> e <i>p</i>	55
Figura 46 – Razão <i>s/p</i> em relação à tensão elétrica aplicada no SMLQDIP (9).	56
Figura 47 – (a) Ilustração de um SMLQD ideal formado por 0.5 MC de InAs e 2.5 MC de GaAs. (b) O mesmo SMLQD com segregação dos átomos de In. Pode-se notar um gradual aumento da quantidade de InAs nas camadas superiores devido à sua migração das camadas inferiores somados ao InAs advindo da deposição. Além disso, percebe-se pela ilustração a presença de InAs mesmo nas camadas que não tiveram deposição direta.	62
Figura 48 – Intensidade das oscilações do RHEED durante o crescimento homoepitaxial de GaAs. Nota-se uma simetria em relação aos picos e vales da oscilação, o que garante um bom alinhamento do sistema para as medidas de segregação.	65
Figura 49 – (a) Amortecimento da intensidade do RHEED para as condições de crescimento na presença da reconstrução c(4×4); (b) Amortecimento da intensidade do RHEED para as condições de crescimento na presença da reconstrução (2×4).	67
Figura 50 – Intensidade dos máximos das oscilações RHEED normalizadas em relação ao número de monocamadas crescidas. A amostra #2 (2×4) apresenta uma queda mais suave em relação à amostra #1 (c(4×4)) devido ao seu maior coeficiente de segregação.	68

Figura 51 – a) Esquema da estrutura nominal da amostra utilizada na simulação. A região de interesse consiste em seis repetições de 0.5 MC de InAs seguidas de 2.5 MCs de GaAs. Os SMLQDs são circundados por um retângulo vermelho. b) Perfil de composição de In observado ao longo de um eixo paralelo à direção de crescimento de um SMLQD, assumindo um coeficiente de segregação $R=0$ (ou seja, situação nominal da Figura 51(a) sem segregação, linha sólida preta), $R_{c(4 \times 4)} = 0.77$ (linha azul tracejada) e $R_{(2 \times 4)} = 0.81$ (linha pontilhada vermelha).	70
Figura 52 – (a) Representação esquemática do problema, mostrando a camada inferior de SKQDs, a camada separadora de GaAs, e o início do crescimento da segunda camada de SKQDs sendo influenciada pelo campo de tensão das estruturas inferiores. Dependendo da região onde caem, os átomos de In [1] podem ser atraídos pelo campo de tensão para nuclear um SKQD alinhado com um da camada de baixo (região I), ou então podem cair [2] na região II, onde o campo de tensão é fraco, e nuclear novas ilhas sem serem influenciados pela camada de baixo (10). d , l e l_s são a largura do SKQD, a distância horizontal média entre o centro dos SKQDs vizinhos da mesma camada de InAs, e a distância horizontal entre o centro do SKQD até o ponto de inflexão entre a região de alta e baixa tensão, respectivamente. (b) Imagem de XTEM retirada do artigo de Xie <i>et al.</i> (10) de uma amostra com 5 camadas de SKQDs de InAs separadas por 36 MC de GaAs. Nota-se um alinhamento vertical perfeito dos SKQDs nas 5 camadas.	74
Figura 53 – Imagem de XSTM (11) (80 nm x 25 nm) de SMLQDs obtidos repetindo seis vezes a deposição de 0.5 MC de InAs seguida por 2.5 MCs de GaAs. Os SMLQDs aparecem como aglomerados irregulares e ricos em In espalhados numa matriz de InGaAs possuindo um menor conteúdo de In (quanto mais brilhante a imagem maior o conteúdo de In).	77
Figura 54 – Projeções da componente radial de deformação ϵ_{RR}	79
Figura 55 – (a) Projeção de uma esfera truncada genérica (em cinza) inscrita numa esfera para ilustrar os parâmetros utilizados nos cálculos. (b) Projeção da semiesfera truncada (em cinza) com os parâmetro utilizados para simular as ilhas 2D compondo os SMLQDs.	81
Figura 56 – Projeção da componente radial ϵ_{RR} utilizando os parâmetros dos SKQDs (tabela 5 coluna SKQDs usando $R_0 = 25 \text{ \AA}$) para as ilhas 2D em formato de disco. A região delineada pelo retângulo vermelho é a área de interesse, que corresponde à espessura de 3 monocamadas de GaAs.	83

Figura 57 –	Projeção da componente radial ε_{RR} utilizando os parâmetros mais realistas das ilhas 2D na forma de disco (tabela 5 coluna SMLQDs usando $R_0 = 25$ Å). A região delimitada pelo retângulo vermelho é a área de interesse, que corresponde à espessura de 3 monocamadas de GaAs.	83
Figura 58 –	Fotocorrente em relação à tensão elétrica aplicada no SMLQDIP.	86
Figura 59 –	(a) Resposta espectral do SMLQDIP a 0.4V em 10 K; (b) Resposta espectral do SMLQDIP a 1V em 10 K.	87
Figura 60 –	Transições eletrônicas no SMLQDIP na presença de uma tensão externa aplicada. Nota-se que as duas transições envolvem apenas 2 estados confinados do sistema: o estado fundamental dos SMLQDs e o estado excitado do QW de GaAs/AlGaAs	87
Figura 61 –	Responsividade em relação à tensão elétrica aplicada no SMLQDIP.	88
Figura 62 –	(a) Corrente de escuro em função da tensão elétrica aplicada no SMLQDIP para diferentes temperaturas; (b) Ruído em função da tensão elétrica aplicada no SMLQDIP para diferentes temperaturas.	89
Figura 63 –	Detectividade específica em relação à tensão elétrica aplicada no SMLQDIP.	90
Figura 64 –	Detectividade específica em função da tensão elétrica aplicada no SMLQDIP deste trabalho (crescido com a reconstrução de superfície $c(4\times 4)$), e no SMLQDIP (reconstrução de superfície (2×4)) produzido por outros membros do nosso grupo (12).	91
Figura 65 –	Resposta espectral a 10 K do SMLQDIP antes (em preto) e depois do RTA a 900 °C (em vermelho) para uma tensão de -1.0V	92
Figura 66 –	(a) Corrente de escuro para o SMLQDIP antes (linhas tracejadas) e depois do RTA a 900 °C (linhas contínuas) para temperaturas de 10, 30 e 50 K; (b) Ruído de corrente do SMLQDIP antes (em preto) e depois do RTA a 900 °C (em vermelho) para uma temperatura de 10 K.	93
Figura 67 –	Responsividade do SMLQDIP antes (em preto) e depois do RTA a 900 °C (em vermelho) para uma temperatura de 10 K.	93
Figura 68 –	Comparação entre a detectividade específica do SMLQDIP antes (em preto) e depois do RTA a 900 °C (em vermelho) para uma temperatura de 10 K.	94

Sumário

1	RADIAÇÃO INFRAVERMELHA E DETECTORES	1
1.1	Radiação infravermelha	1
1.1.1	Janelas atmosféricas	3
1.2	Detectores de radiação infravermelha	4
1.2.1	Detectores térmicos	4
1.2.2	Fotodetectores	5
1.2.2.1	Fotodetectores intrínsecos	5
1.2.2.2	Fotodetectores extrínsecos	7
1.2.2.3	Fotodetectores de alto desempenho	7
1.3	Aplicações	11
1.4	Motivação e objetivo da tese	13
2	CRESCIMENTO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTODETECTORES	15
2.1	Crescimento epitaxial	15
2.2	O sistema MBE	17
2.2.1	O sistema RHEED	19
2.3	Processamento	21
2.4	Figuras de mérito e técnicas experimentais	24
2.4.1	Montagem das amostras no criostato	25
2.4.2	Fotoluminescência	25
2.4.3	Responsividade	27
2.4.3.1	Fotocorrente	27
2.4.3.2	Potência total incidente	29
2.4.4	Ruído	31
2.4.5	Corrente de escuro	33
2.4.6	Detectividade específica	35
3	ESTUDO DO CRESCIMENTO E PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS PONTOS QUÂNTICOS DE SUBMONOCAMADAS	37
3.1	Pontos quânticos de submonocamadas	37
3.1.1	Reconstrução de superfície nos SMLQDs, o que é e porque se importar?	40
3.2	Estudo das diferenças entre SMLQDs com reconstrução de superfície c(4×4) e (2×4)	42
3.2.1	Materiais e métodos	42
3.2.2	Resultados	46

3.2.3	Afinal, SMLQDs são pontos ou poços quânticos?	53
3.2.4	Discussão	57
4	ESTUDO DA SEGREGAÇÃO DE IN NAS RECONSTRUÇÕES DE SUPERFÍCIE (2×4) E C(4×4)	61
4.1	Segregação do In e suas dependências	61
4.2	Detalhes Experimentais	63
4.2.1	Calibração do sistema RHEED	65
4.2.2	Amostras	66
4.3	Discussão e Resultados	67
5	ESTUDO DO CAMPO DE TENSÃO EM VOLTA DE NANOESTRUTURAS DE INAS	73
5.1	O modelo de Xie <i>et al.</i> para o cálculo do alinhamento vertical de nanoestruturas esféricas de InAs separadas por GaAs	73
5.2	Cálculo de z_0 para ilhas de InAs usando o do modelo de Xie <i>et al.</i>	75
5.3	Cálculo da deformação ε_{RR} para ilhas em formato esférico e de disco	78
6	CARACTERIZAÇÃO DO SMLQDIP CRESCIDO COM RECONSTRUÇÃO DE SUPERFÍCIE C(4×4)	85
6.1	Figuras de mérito	85
6.1.1	Responsividade	85
6.1.2	Corrente de escuro e ruído	86
6.1.3	Detectividade específica	88
6.2	Efeitos do RTA no SMLQDIP em c(4×4)	90
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
7.1	Publicações	97
7.2	Congressos	98
	REFERÊNCIAS	101

1 Radiação infravermelha e detectores

1.1 Radiação infravermelha

No décimo primeiro dia de fevereiro de 1800, o alemão naturalizado inglês, musicista e astrônomo Sir William Herschel, não satisfeito com a descoberta do planeta Urânio e suas duas luas (Titan e Oberon), outras duas luas de Saturno e a composição de 24 sinfonias, resolveu progredir com um experimento de Newton do século anterior. Neste dia, Herschel observou a luz do Sol por um prisma e mediu, através de um termômetro, a temperatura de cada cor do espectro solar refratada. Ao se deparar com o aumento da temperatura medida mesmo após o deslocamento do termômetro além da cor vermelha, e posteriormente, de que o 'novo' espectro refletia, refratava, absorvia e transmitia da mesma forma que a luz visível, Herschel prontamente reportou a descoberta à Royal Society e intitulou o efeito como raios caloríficos (*calorific rays*) (13). Com o passar dos anos, as descobertas na área evoluíram e os raios caloríficos de Herschel passaram a ser chamados de radiação infravermelha ("abaixo do vermelho", cujo prefixo *infra* (abaixo, inferior) advém do latim).

A radiação infravermelha compõe parte do espectro eletromagnético, cujo comprimento de onda se estende entre $0,75 \mu\text{m}$ e $1000 \mu\text{m}$ (Figura 1). Devido à larga extensão

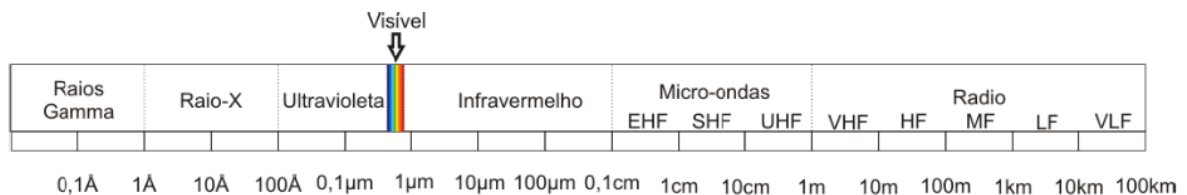


Figura 1 – Espectro eletromagnético.

no espectro, a radiação infravermelha é dividida em regiões de acordo com o comprimento de onda. Normalmente, cada autor varia esta divisão convenientemente para uma determinada aplicação. Nesta tese, utilizaremos a divisão listada na Tabela 1 (14). Cada

Tabela 1 – Regiões do espectro infravermelho e seus respectivos comprimentos de onda.

Região	Abreviatura	Extensão (μm)
Infravermelho próximo	NIR, <i>Near IR</i>	0,75 – 1.4
Infravermelho de ondas curtas	SWIR, <i>Short-Wavelength IR</i>	1,4 – 3
Infravermelho de ondas médias	MWIR, <i>Mid-Wavelength IR</i>	3 – 8
Infravermelho de ondas longas	LWIR, <i>Long-Wavelength IR</i>	8 – 15
Infravermelho de ondas muito longas	VLWIR, <i>Very-Long-Wavelength IR</i>	15 – 1000

parte do espectro eletromagnético é resultado de determinados fenômenos físicos. No caso

da radiação infravermelha, os processos físicos envolvidos na origem de sua emissão e absorção são: transições dos elétrons de camadas mais externas dos átomos e moléculas, vibrações na rede cristalina, transições eletrônicas em semicondutores e, principalmente, o movimento vibracional e rotacional das moléculas (15). Quando os processos citados acontecem devido à energia térmica, ou seja, quando os objetos se encontram acima de 0 K, a radiação infravermelha emitida é conhecida como radiação térmica. Dessa forma, todo corpo com uma temperatura diferente de 0 K é uma fonte de radiação térmica espontânea.

Uma das principais características da radiação térmica nos sólidos e líquidos é o seu espectro de emissão, medido através da radiância espectral (intensidade da radiação emitida em cada faixa infinitesimal do espectro eletromagnético por unidade de área) que é contínuo e depende somente da temperatura do corpo em questão. Esta característica pode ser aproximada pela situação ideal da radiação emitida por um corpo negro (lei de Planck) (16), dada pela seguinte expressão:

$$R_{cn}(\lambda, T)d\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_b T}\right) - 1} d\lambda, \quad (1.1)$$

onde $R_{cn}(\lambda, T)$ é a radiância espectral de um corpo negro, λ é o comprimento de onda, e k_b , c e h são as constantes de Boltzmann, velocidade da luz e constante de Planck, respectivamente. Um corpo negro é definido como um objeto ideal que, em equilíbrio térmico, absorve toda a radiação que incide sobre si e sua emissão é a maior possível em qualquer temperatura e comprimento de onda. Com esta característica, a intensidade de sua radiância é usada como referência para os demais objetos. Desta forma, define-se o parâmetro emissividade ε através da equação:

$$\varepsilon = M_{obj}/M_{cn}, \quad (1.2)$$

onde M_{obj} e M_{cn} são a energia total emitida por um objeto e por um corpo negro na mesma temperatura, respectivamente. A emissividade é um parâmetro que varia de 0 a 1 e está relacionada também com a superfície do objeto. Como mencionado, para um corpo negro, a emissividade tem seu valor máximo, $\varepsilon = 1$. Nos casos reais, como os materiais apresentam rugosidade em sua superfície e não absorvem e nem emitem perfeitamente, temos $\varepsilon < 1$. Tais objetos são conhecidos como corpos cinzas. O espectro de emissão de um corpo cinza (radiância espectral, $R_{cc}(\lambda, T)$) é parecido com o de um corpo negro com a inclusão da constante de emissividade (equação 1.4):

$$R_{cc}(\lambda, T)d\lambda = \varepsilon R_{cn}(\lambda, T)d\lambda \quad (1.3)$$

Desta forma, a análise dos espectros de corpos cinzas, que é o caso da maioria dos objetos, pode ser feita também através do espectro do corpo negro com a ressalva de incluir a constante de emissividade do corpo.

Uma outra característica fundamental do espectro de emissão do corpo negro é que o comprimento de onda do máximo da emissão (λ_{pico}) é inversamente proporcional à temperatura absoluta do corpo, fenômeno conhecido como lei de Wien

$$\lambda_{pico} = \frac{b}{T} \quad (1.4)$$

onde $b = 2.898 \cdot 10^{-3} mK$ é a constante de Wien, e λ_{pico} é o comprimento de onda onde se encontra a maior intensidade de emissão para determinada temperatura T do corpo negro.

Na Figura 2 pode-se observar o espectro de emissão do corpo negro para diferentes temperaturas. Ao fazermos uso da lei de Wien na temperatura de aproximadamente 300 K, que é a temperatura mais comumente encontrada nos corpos e objetos na superfície terrestre, percebe-se que o pico de emissão desses corpos estão em torno de $10 \mu m$, isto é, na região do infravermelho. Portanto, detectar a radiação infravermelha nessas regiões pode possuir inúmeras aplicações em diversas áreas do conhecimento. Tais aplicações serão discutidas na seção 1.3.

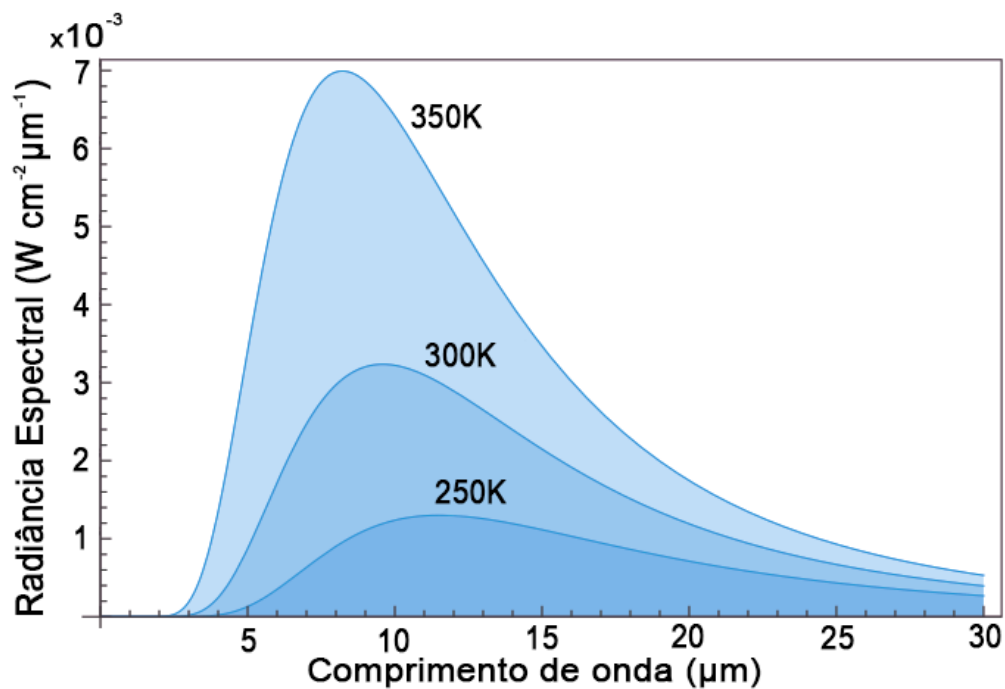


Figura 2 – Radiação espectral para as temperaturas de 250 K, 300 K e 350 K. Nota-se um *blueshift* (deslocamento dos picos para os menores comprimentos de onda) à medida que a temperatura aumenta.

1.1.1 Janelas atmosféricas

Da mesma forma que as transições entre os modos vibracionais e rotacionais das moléculas agem como fonte de emissão da radiação infravermelha, estas também funcionam como fontes de absorção desse mesmo tipo de radiação. Este fenômeno, que ocorre, por exemplo, nos gases presentes na atmosfera (H_2O , CO_2 , CH_4 , etc...), torna a atmosfera mais

difusa e opaca nas regiões do espectro eletromagnético correspondentes aos comprimentos de onda (energia) dessas transições. As regiões cuja absorção é menos intensa são chamadas de *janelas atmosféricas*.

A Figura 3 mostra a transmitância (porcentagem de energia que atravessa um meio) na atmosfera ao nível do mar para todas as regiões que compõem o espectro infravermelho e visível. Nota-se que as regiões que mais sofrem influência da absorção da radiação infravermelha pelas moléculas presentes na atmosfera situam-se entre 5 e 8 μm . Portanto, a produção de um detector de infravermelho nesta região seria ineficaz já que a detecção de qualquer objeto seria prejudicada pela absorção da atmosfera e, posteriormente, pelo espalhamento dessas frequências pelas moléculas. Para evitarmos este efeito, produzimos neste trabalho detectores nas regiões entre 8 e 14 μm , que é uma das janelas atmosféricas onde observa-se os melhores resultados para a produção de imagens térmicas de objetos em temperatura ambiente.

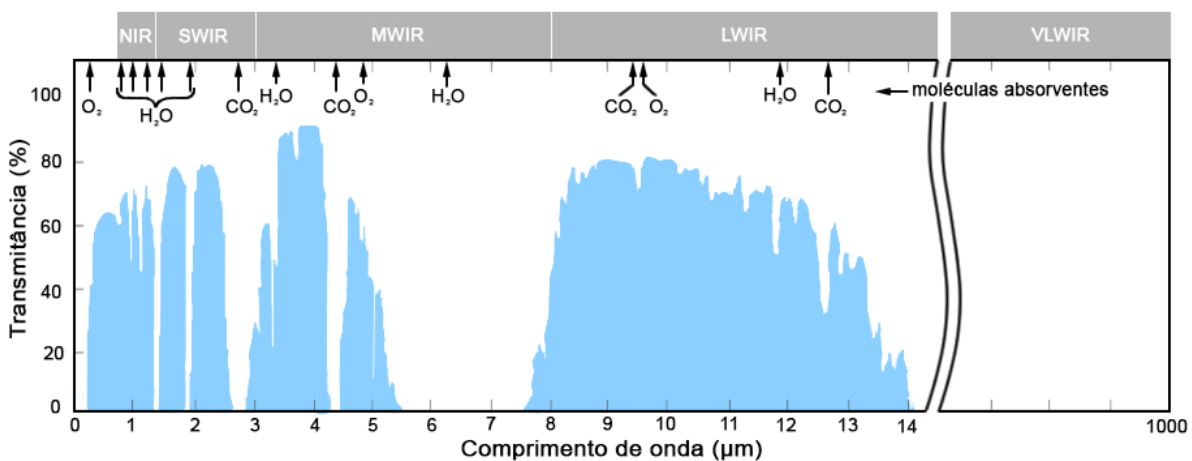


Figura 3 – Transmitância da radiação infravermelha na atmosfera terrestre no nível do mar. Pode-se observar que a região entre 8 e 14 μm é uma janela atmosférica, pois possui uma alta transmitância. A figura também mostra as moléculas presentes na atmosfera e o respectivos comprimentos de onda absorvidos por elas.

1.2 Detectores de radiação infravermelha

Os detectores de radiação infravermelha são divididos em duas classes distintas de acordo com seu princípio de operação: os detectores térmicos e os detectores fotônicos, mais conhecidos como fotodetectores.

1.2.1 Detectores térmicos

Os detectores térmicos operam através do princípio de que, ao absorverem uma radiação incidente, seu material sofre uma mudança de temperatura alterando algumas de

suas propriedades físicas que, posteriormente são usadas para gerar uma saída de sinal elétrico. As vantagens desse tipo de detector se devem principalmente à capacidade de operarem à temperatura ambiente, o que acarreta em sistemas mais simples com um baixo custo de produção, já que não há a necessidade do uso de outros sistemas acoplados para se obter temperaturas criogênicas. Esta vantagem também fornece detectores menos volumosos, mais leves e de fácil utilização. No lado das desvantagens estão a incapacidade de selecionar comprimentos de onda específicos a serem detectados, modesta sensibilidade, e seu tempo de resposta relativamente lento (10-100 ms), o que inviabiliza sua operação em aplicações de alto desempenho, como por exemplo, na área militar.

Entre os detectores térmicos mais comumente utilizados estão o bolômetro, termopar e o sensor piroelétrico que medem a variação da temperatura pela mudança da resistência, através do efeito *Seebeck*, e pela mudança interna da polarização espontânea, respectivamente.

1.2.2 Fotodetectores

O período inicial da segunda guerra mundial marcou o início do desenvolvimento dos fotodetectores, principalmente devido às suas aplicações militares. O avanço deste tipo de tecnologia de detecção está intrinsecamente relacionado ao uso dos materiais semicondutores em sua estrutura e, mais atualmente, também ao uso da técnica de fotolitografia. Nos fotodetectores, a detecção da radiação incidente é feita através da sua interação direta com os portadores do material, por meio dos efeitos fotovoltaicos ou fotocondutivos. A absorção ocorre por intermédio das transições eletrônicas entre níveis discretos ou bandas de energia, quando a radiação incidente possui energia igual à diferença de energia entre dois estados. A principal vantagem dos fotodetectores em relação aos detectores térmicos é a velocidade de resposta na detecção ($\approx 10^{-12}$ s) e a possibilidade de seleção dos comprimento de onda. Porém, geralmente necessitam de temperaturas criogênicas para limitar a geração de portadores térmicos e evitar que a corrente de escuro (corrente que aparece mesmo na ausência da radiação de interesse (17)) mascare completamente a fotocorrente gerada pela radiação incidente.

Os tipos de fotodetectores são classificados em função dos mecanismos de interação entre os fótons e os portadores nos semicondutores, que serão descritos a seguir.

1.2.2.1 Fotodetectores intrínsecos

Os primeiros tipos de fotodetectores produzidos foram os fotodetectores intrínsecos. O nome intrínseco é dado pois estes detectores são fabricados a partir de semicondutores cujos portadores são gerados somente pelos próprios átomos do material semicondutor, sem nenhuma dopagem adicional. Neste tipo de detector, os fótons fornecem a energia suficiente para que a transição dos portadores ocorra da banda de valência para a banda

de condução do material semiconductor, resultando em uma corrente elétrica na presença de uma diferença de potencial aplicado (Figura 4(a)). Entre os tipos de detectores que utilizam semicondutores em sua estrutura, os fotodetectores intrínsecos são aqueles que apresentam o melhor desempenho em altas temperaturas.

Inicialmente, os fotodetectores intrínsecos foram produzidos através de sais de chumbo (PbS, PbSe, PbSn) e, posteriormente, através das ligas binárias de semicondutores do grupo III-V (InAs e InSb). O uso de alguns materiais com ligas binárias tinha como principal inconveniente limitar a detecção ao valor do gap do material escolhido. Mais tarde, ligas ternárias (InGaAs, AlGaAs e HgCdTe) e superredes do tipo II (18) e tipo III (19) (InAs/GaInSb e HgTe/CdTe) foram usadas para ampliar as faixas de detecção, mas sofriam também das limitações relacionadas com a tensão elástica gerada na liga ternária pela diferença de parâmetros dos seus constituintes. Destas, aquela que recebeu a maior atenção foi a liga HgCdTe (MCT, Mercúrio Cádmio e Telúrio) devido principalmente à sua alta detectividade à temperatura ambiente e à capacidade de ajustar o pico de absorção numa ampla faixa do espectro ao alterar a composição da liga (o que altera o gap do material) sem gerar um aumento de tensão mecânica no sistema. Porém, a fabricação deste material é complicada, pois há uma grande instabilidade na ligação Hg-Te, resultando em ligas não uniformes ao longo do material e, por consequência, elevando o custo de produção das tecnologias que utilizam este tipo de detector devido ao baixo aproveitamento dos *wafers*.

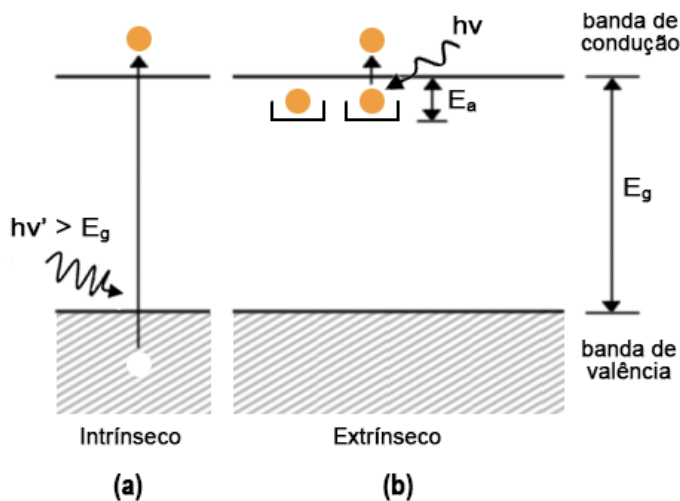


Figura 4 – Transições eletrônicas nos fotodetectores (a) intrínsecos, em que não há dopagem adicional, e a detecção é feita quando a radiação excita os portadores da banda de valência acima da energia do gap (E_{gap}) para a banda de condução onde podem participar da corrente elétrica; (b) e extrínsecos, em que há a dopagem do material, produzindo estados dentro do gap do semiconductor. Nesse caso, a detecção é feita quando a radiação excita os portadores dos estados intermediários com uma energia maior que a energia de ativação (E_a) até alcançar a banda de condução, onde participam da corrente elétrica.

1.2.2.2 Fotodetectores extrínsecos

O processo de detecção dos fotodetectores extrínsecos é feito através da transição dos portadores após a absorção da radiação com energia igual ou maior que a diferença entre os estados criados no interior do *gap* do semicondutor e a banda de valência ou de condução (Figura 4(b)). Diferentemente dos semicondutores puros (intrínsecos), que não possuem estados no interior do *gap*, os fotodetectores extrínsecos apresentam tais estados devido à adição de impurezas no cristal (dopagem intencional).

O fotodetector extrínseco que teve sua aplicação mais difundida foi o baseado em Si, como os detectores de Si:In, Si:Ga e Si:As. A razão da escolha do Si se deve principalmente à maturidade dos estudos e aplicações deste material em diversas outras tecnologias, o que tornou possível o aproveitamento de técnicas já existentes também na produção de detectores. Todavia, como as energias de ligações das impurezas usadas como dopantes são bastante baixas, eles não conseguem operar à temperatura ambiente, e, há a necessidade de resfriá-los a temperaturas extremamente baixas ($T < 20\text{K}$) para que funcionem, tornando suas aplicações bastante específicas.

1.2.2.3 Fotodetectores de alto desempenho

O estado embrionário dos fotodetectores de alto desempenho data do final dos anos 60 ao início dos anos 70 (20). Neste período, Alfred Cho e John Arthur, no Bell Labs, apresentaram ao mundo a técnica MBE (Molecular Beam Epitaxy), e Esaki *et al.* publicaram o primeiro artigo teórico propondo a formação de uma estrutura artificial quântica com múltiplos potenciais unidimensionais através da variação da composição de ligas semicondutoras, chamada de superrede¹ (21). Após esses dois acontecimentos, a tecnologia dos sistemas MBE aprimorou-se ao longo dos anos, proporcionando o crescimento de filmes finos com interfaces abruptas de composições distintas de ligas semicondutoras de alta qualidade e pureza. Diante disto, os poços quânticos, estruturas bidimensionais formadas pela junção de duas ou mais ligas semicondutoras com energias de *gap* diferentes (Figura 5) despertaram grande interesse devido às suas promissoras aplicações em optoeletrônica, como, por exemplo, em fotodetectores de radiação infravermelha (QWIP, *Quantum-Well Infrared Photodetector*).

Os poços quânticos são formados por um material semicondutor possuindo determinado *gap* (o poço) cercado de cada lado por um material semicondutor de *gap* maior (as barreiras). Quando a largura do poço é suficientemente pequena ($< 100\text{ nm}$), ocorre o confinamento dos portadores na direção de crescimento e a discretização da sua energia. No caso dos compostos III-V de arsenetos, os QWIPs podem ser formados por ligas semicondutoras de GaAs/AlGaAs e InGaAs/AlGaAs e apresentam as vantagens de

¹ Esaki foi agraciado com o prêmio Nobel de Física pela descoberta do tunelamento em heteroestruturas semicondutoras em 1983.

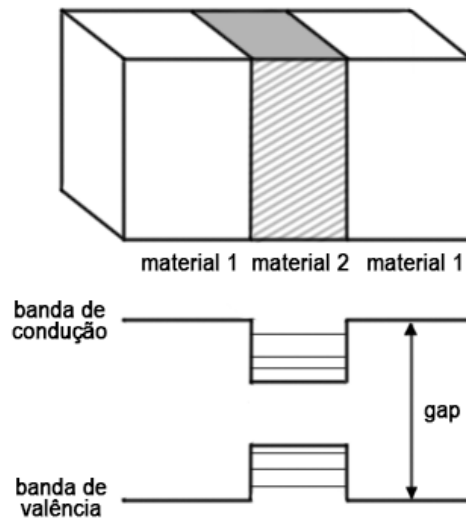


Figura 5 – Formação de um poço quântico: o material 2 (poço) apresenta um gap menor que o material 1 (barreira). Como a espessura do poço é suficientemente pequena, ocorre a discretização da energia.

absorver diferentes comprimentos de onda na região do infravermelho apenas variando a composição e/ou espessura das ligas na estrutura, além da facilidade em fabricá-los pela técnica MBE (22). Contudo, devido ao confinamento em apenas 1 dimensão dos portadores (a direção de crescimento) e à alta corrente de escuro, sua aplicabilidade ficou limitada a temperaturas criogênicas. Neste contexto, a fim de solucionar as desvantagens encontradas nos QWIPs, a busca por fotodetectores de radiação infravermelha de alto desempenho encontrou um novo protagonista: os fotodetectores de radiação infravermelha crescidos com pontos quânticos (QDIP, Quantum-Dots Infrared Photodetector).

O interesse pelos estudos dos pontos quânticos remonta a 1982, quando Arakawa e Sakaki (23) sugeriram que a performance dos lasers produzidos com semicondutores poderiam ser aprimoradas ao reduzir a dimensionalidade da região ativa desses dispositivos. Nos anos posteriores, após tentativas frustradas para reduzir a dimensionalidade através do uso de litografia acoplada à corrosão seca ou molhada devido à criação de defeitos nas pequenas estruturas 3D, em 1993 o primeiro ponto quântico livre de defeitos foi produzido pela técnica MBE (24), e foi somente em 1996 que Ryzhii *et al.* perceberam que a propriedade dessa nanoestrutura em confinar os portadores nas três dimensões poderia ser utilizada em fotodetectores de radiação infravermelha. Naquele ano, eles publicaram o primeiro artigo teórico descrevendo um QDIP (25).

Os pontos quânticos são nanoestruturas que confinam os portadores nas três dimensões espaciais e, devido a isto, obtem-se a formação de um conjunto de níveis discretos de energia que, ao serem usados em detectores de infravermelho, levam a diversas vantagens em comparação aos poços quânticos. Estas nanoestruturas, quando produzidas a partir de compostos III-V, como InAs e GaAs, são geralmente crescidas via o método

de Stranki-Krastanov (SK) e, mais recentemente, pelo do método de submonocamadas (SML), que será o principal objeto de estudo nesta tese de doutorado. Ambos os métodos de crescimento serão abordados em mais detalhes no capítulo 3.

Em termos dos dispositivos, QWIPs e QDIPs apresentam estruturas similares, com exceção da região ativa que possui poços e pontos quânticos, respectivamente, em seu interior. De forma geral, as estruturas dos QWIPs e QDIPs (Figura 6) são formadas por camadas dopadas de contato (tipo p ou tipo n) nas duas extremidades do dispositivo, e pela região ativa onde se concentram as nanoestruturas que absorvem a radiação. A região

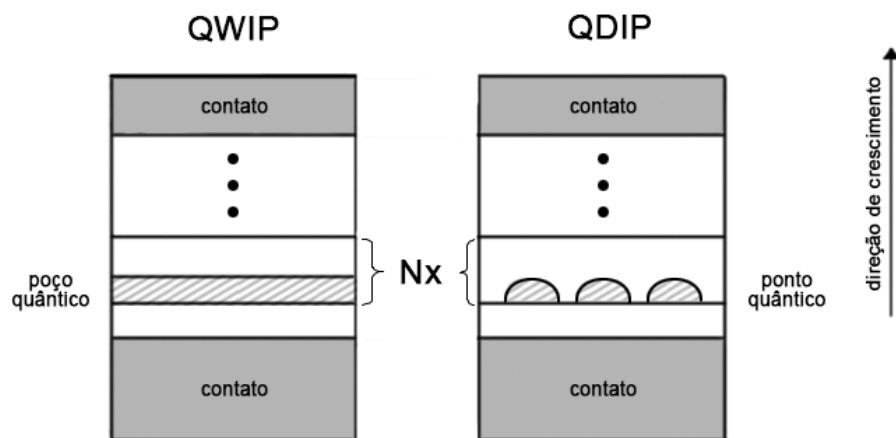


Figura 6 – À esquerda, estrutura de um QWIP; à direita, estrutura de um QDIP. Geralmente, os dispositivos têm os contatos dopados (tipo p ou tipo n) assim como a região ativa, e há o crescimento de N camadas de nanoestruturas em sequência na região ativa para aumentar a absorção da radiação.

ativa é a parte essencial de um dispositivo onde estão localizadas as nanoestruturas que interagem com a radiação incidente. No caso de detectores do tipo intrabanda estudados nesta tese de doutorado (detectores onde as transições ocorrem dentro da própria banda de condução ou de valência, e não através do gap como em detectores intrínsecos), a região ativa também é dopada para que haja portadores no nível fundamental das nanoestruturas que possam ser excitados pelos fótons incidentes até um nível de energia superior ou até o contínuo acima da barreira de potencial (Figura 7).

A propriedade intrínseca dos QDIPs de confinar os portadores nas 3 dimensões do espaço traz uma gama de vantagens quando comparados aos QWIPs, sendo a absorção em incidência normal a que merece o maior destaque, já que, para esse tipo de absorção ocorrer nos QWIPs, é necessária a inclusão de uma rede de difração na superfície do detector, elevando seu custo e sua complexidade significativamente em relação aos QDIPs. A maneira como a radiação em incidência normal é absorvida em ambos os fotodetectores (Figura 8) pode ser descrita matematicamente através da equação da força do oscilador (f_{12}) entre o estado inicial 1 e final 2, que descreve a intensidade da interação entre a

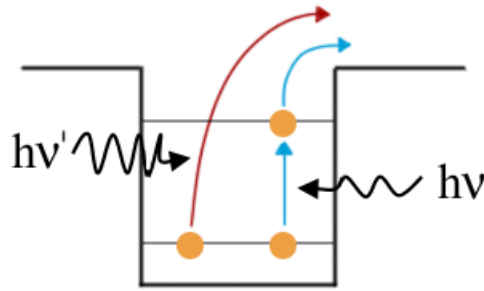


Figura 7 – Processo de geração da fotocorrente na banda de condução. Observa-se que os portadores preenchem o estado fundamental devido à dopagem, e que, ao absorverem a radiação, são levados ao contínuo diretamente ou em duas etapas, passando por um estado excitado, perto do contínuo e, em seguida, sendo excitado termicamente. Neste último caso, o espectro de absorção é mais estreito, visto que envolve dois estados confinados (2).

radiação e a matéria (2):

$$f_{12} \propto |\langle F_1 | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | F_2 \rangle|^2 \propto |\langle F_1 | [\varepsilon_x (\partial/\partial x) + \varepsilon_y (\partial/\partial y) + \varepsilon_z (\partial/\partial z)] | F_2 \rangle|^2 \quad (1.5)$$

onde F_1 e F_2 são as funções envelope do elétron no estado inicial e final da transição, respectivamente, $\vec{\varepsilon}$ é o vetor polarização da luz infravermelha incidente e \vec{p} é o operador momento. Para incidência normal, ε_x e ε_y são diferentes de zero e ε_z é nulo. No caso do QWIP, F_1 e F_2 são funções de z (dimensão de confinamento) e, portanto, todos os termos da força do oscilador f_{12} são nulos. No caso do QDIP, ε_z continua sendo nulo, porém F_1 e F_2 são funções de espaço na direção x , y e z , e, dessa forma, os dois primeiros termos da força do oscilador são diferentes de zero.

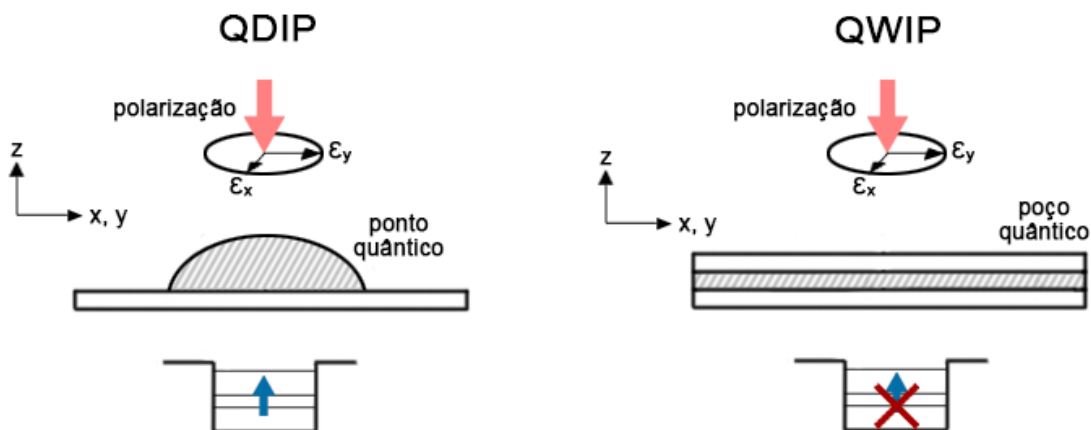


Figura 8 – Ilustração da absorção da radiação nos pontos quânticos (esquerda) em que há a absorção da energia da radiação em incidência normal, produzindo a excitação do portador para estados excitados e, em poços quânticos (direita), cuja absorção em incidência normal não ocorre (2).

Além da absorção em incidência normal, outras vantagens dos QDIPs comparadas

aos QWIPs podem ser citadas, como o maior tempo de vida dos portadores foto gerados e a diminuição da corrente de escuro, que será abordada em mais detalhes no capítulo 2.

1.3 Aplicações

O uso da tecnologia de detecção infravermelha está atrelado principalmente à aquisição de imagens no infravermelho. A obtenção destas requer a combinação de três principais elementos: um sistema óptico de captura da imagem, um circuito eletrônico de aquisição de dados e um programa de tratamento de dados.

O elemento óptico consiste principalmente nos fotodetectores capazes de absorver a radiação infravermelha incidente. No processo de aquisição da imagem no infravermelho de um determinado ambiente, é necessário uma matriz de fotodetectores para que cada um destes absorva a radiação infravermelha de forma independente, o que significa que cada fotodetector representa um *pixel* na imagem. Logo, dependendo das dimensões da imagem desejada e da sua resolução, são necessários até milhões de *pixels* para que a imagem seja formada. Uma vez que a corrente é gerada em decorrência da radiação absorvida em cada um dos fotodetectores na matriz, o elemento eletrônico é acionado. Neste, utiliza-se um circuito integrado, chamado ROIC (*Read-out integrated circuit*) que transforma o pequeno sinal de corrente de cada detector em um sinal análogo ou digital que poderá ser tratado e analisado por um circuito externo ou computador. A matriz de fotodetectores, formada por cada detector contendo seu próprio circuito de leitura individual em Si, é chamada de FPA (*Focal Plane Array*). Por fim, o *software* de leitura converte cada um dos sinais individuais gerados no FPA em um *pixel*, para que o conjunto destes formem uma imagem que poderá ser tratada digitalmente. Quando a imagem representa informações de temperaturas, o processo é conhecido como termografia.

Do ponto de vista comercial/civil, o uso de termografias possui aplicações em diversas áreas do conhecimento, como por exemplo na medicina, no diagnóstico da variação da temperatura local do corpo humano devido à alteração do fluxo sanguíneo ou da presença de células tumorais (Figura 9(a)); na construção civil e indústria, com a possibilidade de observar mapas de calor em prédios, casas e instalações a fim de prevenir perdas de calor em determinados locais (Figura 9(b)); na agricultura, para o controle da irrigação ou da temperatura em estufas, ou na medição do nível de insolação no solo (Figura 9(c)); na tecnologia de carros autônomos, para a detecção de objetos e seres vivos em ambientes com baixa luminosidade (Figura 9(d)), etc. Entretanto, a aplicação militar é ainda o principal combustível de financiamento e motivação do contínuo aprimoramento dos fotodetectores de alto desempenho, pois, na atuação da defesa de um país, é imprescindível a utilização de detectores extremamente rápidos possuindo seletividade no comprimento de onda para que possam ser acoplados aos mísseis ou caças e assim distinguir entre *flares* e motores a

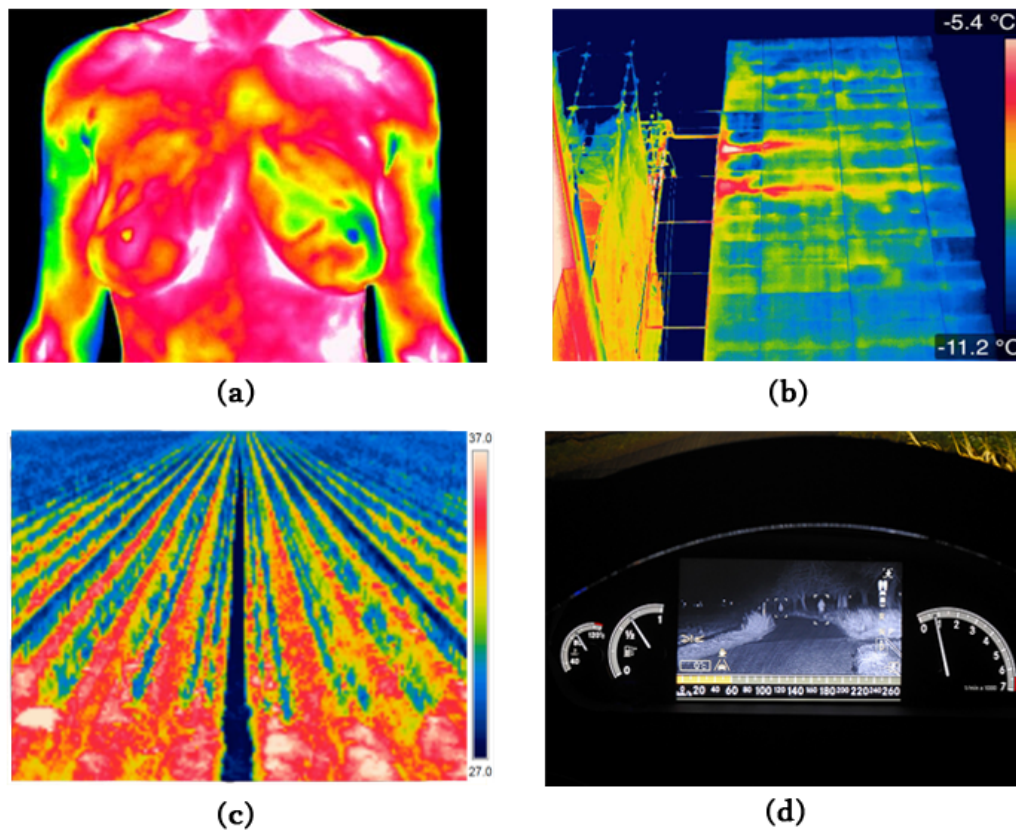


Figura 9 – (a) Termografia utilizada para diagnóstico de células cancerígenas; (b) Prédio apresentando perda de calor em determinadas regiões; (c) Mapa de calor em plantação para aprimoramento na irrigação; (d) Carro equipado com câmeras de IR para trânsito noturno na ausência de iluminação pública.

jato em uma perseguição (Figura 10(a)), e na utilização para o rastreamento de aeronaves e tropas em ambientes de pouca luminosidade (Figura 10(b)).



Figura 10 – (a) *Flares* sendo lançados por caça para enganar míssil que o persegue. (b) Soldados e veículo observados por uma câmera IR em ambiente noturno.

1.4 Motivação e objetivo da tese

Apesar de se posicionar entre as 10 maiores potências econômicas no mundo, o Brasil ainda carece muito de pesquisa e desenvolvimento em tecnologias avançadas. Um destes casos é o da tecnologia de fabricação dos fotodetectores de infravermelho de alto desempenho que, além da falta de pesquisa na área, sofre também com restrições de importação relacionadas aos circuitos integrados para a formação do FPA devido às inúmeras aplicações para fins militares.

Recentemente, reconhecendo a importância da tecnologia de detecção de infravermelho e as suas diversas aplicações em várias áreas estratégicas para o país, alguns grupos em universidades e institutos militares brasileiros tiveram a iniciativa de preencher o vácuo na pesquisa e desenvolvimento nesta área criando em 2009 o Instituto Nacional para a Ciência e Tecnologia em Nanodispositivos (INCT-DISSE). Um desses grupos, do qual faço parte, é o Grupo MBE do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) situado no Instituto de Física da USP. Desde o ano de 2009, já foram produzidos e testados diversos tipos de QWIPs e QDIPs em nosso laboratório graças aos esforços dos alunos que por aqui passaram, e à excelente infraestrutura de crescimento, processamento e caracterização que foi instalada nos últimos anos que possibilitou a fabricação de dispositivos cada vez mais sofisticados e de melhor qualidade. Entretanto, mesmo com os esforços dos pesquisadores brasileiros e ao redor do mundo, ainda há muito a ser feito para tornar os fotodetectores de alto desempenho mais viáveis em termos operacionais, principalmente devido à baixa qualidade de detecção em temperaturas próximas à ambiente. Nos QWIPs, além desse problema, a falta de absorção em incidência normal agrava ainda mais suas aplicações. Mesmo os QDIPs, que não apresentam essa desvantagem, possuem uma absorção mais baixa que o esperado quando crescidos via o regime de Stranski-Krastanov (SK), que é a forma de crescimento de pontos quânticos mais comumente utilizada devido à sua facilidade de obtenção por MBE. Esta baixa absorção, neste caso, é intrínseca ao método de SK que fornece uma baixa densidade superficial de nanoestruturas ($\approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) e uma alta razão de aspecto (a razão entre a base e altura) dos pontos quânticos.

Com os problemas apresentados, nos dedicamos a encontrar uma alternativa para o crescimento dos pontos quânticos a fim de resolver as deficiências inerentes ao método de Stranski-Krastanov e, conseqüentemente, aumentar a performance dos QDIPs. A alternativa encontrada foi a utilização de um novo método de formação de pontos quânticos descoberto nos anos 90 (26, 27, 28), mas pouco utilizado até agora devido à maior complexidade de crescimento. Nele, os pontos quânticos são formados através da deposição sucessiva de frações de monocamadas de InAs e são conhecidos como pontos quânticos de submonocamadas (SMLQDs, *submonolayer quantum dots*). Esta técnica apresenta resultados extremamente promissores que serão discutidos com mais detalhes ao longo dos capítulos, como por exemplo a alta densidade dos pontos quânticos, a maior flexibilidade

para variar a composição e a altura das nanoestruturas e a ausência da *wetting layer* (a camada contínua de InAs que fica logo abaixo dos pontos quânticos de SK), possibilitando assim uma melhor absorção da radiação e o aumento do confinamento dos portadores.

Assim sendo, esta tese surge com o objetivo de dar mais um passo na otimização e compreensão dos QDIPs através da utilização de estudos experimentais (Capítulos 3, 4 e 6) e teóricos (Capítulo 5) de estruturas envolvendo o método de crescimento de pontos quânticos de submonocamadas.

2 Crescimento, processamento e caracterização dos fotodetectores

2.1 Crescimento epitaxial

O crescimento de uma estrutura capaz de absorver a radiação incidente é o ponto de partida das diversas etapas necessárias para a fabricação de um fotodetector. Para o crescimento dos fotodetectores de alto desempenho, é fundamental a formação de interfaces abruptas com um alto grau de pureza do material, e uma das técnicas que preenchem estes requisitos e utilizamos neste trabalho é a epitaxia por feixe molecular (MBE). Na técnica MBE, obtemos os filmes cristalinos através da reação química de um ou mais feixes de materiais quando estes alcançam a superfície cristalina e aquecida de um substrato. Para garantir que a quantidade de impurezas incorporadas nos filmes seja desprezível em relação ao número de átomos e moléculas advindos dos feixes, o crescimento da estrutura é feito em uma câmara de ultra-alto vácuo¹ (*ultra-high vacuum*, UHV).

O processo de crescimento epitaxial pela técnica de MBE se inicia através dos feixes de materiais gerados pela evaporação/sublimação das cargas de elementos de alta pureza (em nosso MBE, são Al, Ga, As, In) dentro das células de efusão, chamadas de células de *Knudsen*. Nestas células, os materiais com pureza da ordem de 99,99995% são mantidos em diferentes temperaturas que podem ser controladas de modo a alcançarem a taxa de deposição desejada. Quando os obturadores (*shutters*) localizados na frente das células são abertos, os átomos e moléculas percorrem um caminho reto devido ao ambiente de ultra-alto vácuo (que propicia um livre caminho médio maior que 10 m) e incidem na superfície do substrato. Nesta etapa, antes de serem definitivamente incorporados na superfície cristalina, os átomos e moléculas experimentam diferentes tipos de processos (adsorção, desadsorção, difusão, interdifusão, incorporação, etc.) com o propósito de perder parte da sua energia inicial e se posicionar em sítios disponíveis na rede cristalina, diminuindo a energia total do sistema.

Na Figura 11 pode-se ver os processos envolvidos durante o crescimento epitaxial. Na adsorção, não há ligação química entre os átomos e moléculas advindos do feixe com o substrato, pois interagem apenas através das forças de *Van der Waals*, o que lhes proporciona uma certa mobilidade superficial. O contrário ocorre na desadsorção, onde os átomos e moléculas fracamente ligados se desprendem do substrato. Uma vez adsorvidos, os átomos e moléculas podem difundir na superfície, devido à fraca ligação, e entrar em equilíbrio térmico com o substrato. No momento da incorporação na rede cristalina, ocorre

¹ Pressão abaixo de 10^{-7} Torr

o compartilhamento de elétrons de valência e a ligação se torna mais forte, reduzindo consideravelmente a mobilidade. Processos de interdifusão ou segregação também podem ocorrer, mas geralmente precisam de estímulos suplementares como uma temperatura mais alta ou uma tensão elástica gerada, por exemplo, pela diferença de parâmetro de rede entre dois materiais. Dessa forma, todos os processos cinéticos contribuem para que a camada crescida siga a orientação cristalina da superfície do substrato, o que define o crescimento epitaxial.

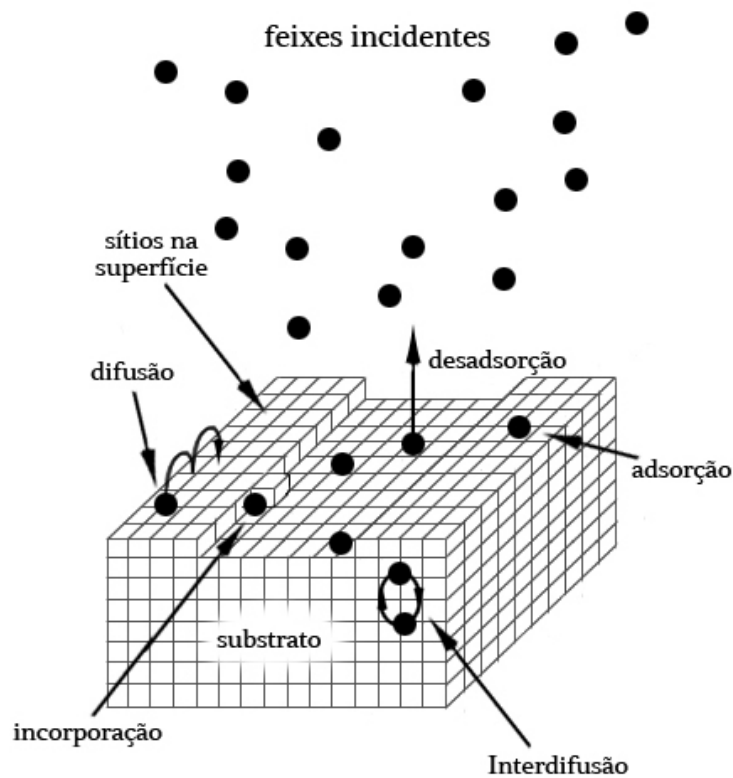


Figura 11 – Processos cinéticos que ocorrem durante o crescimento.

Há três tipos de regime de crescimento sobre um substrato que podem ser definidos principalmente em função da natureza dos materiais depositados e dos seus parâmetros de rede em relação ao substrato. No modo de crescimento Volmer-Weber (Figura 12(a)), a natureza, estrutura cristalina ou parâmetro de rede do material e substrato são muito diferentes, como por exemplo no caso de um metal depositado sobre um semicondutor. Neste regime, os átomos e moléculas se agrupam, formando ilhas tri-dimensionais do material depositado, pois estes interagem mais fortemente entre si do que com o substrato. O segundo modo é denominado Frank-van der Merwe (Figura 12(b)). Nele, o crescimento é feito de maneira bidimensional, onde uma monocamada é depositada sobre outra e assim sucessivamente, sem a criação de ilhas. Este regime ocorre frequentemente no caso de semicondutores depositados sobre outro semicondutor quando os parâmetros de redes entre as camadas crescidas e o substrato são similares e, ao contrário do regime de Volmer-Weber,

os átomos e moléculas incidentes interagem mais fortemente com o substrato do que entre si. Por fim, temos o regime de Stranski-Krastanov (Figura 12(c)), que é um regime híbrido entre os dois primeiros citados e vale, por exemplo, quando o parâmetro de rede do filme depositado é levemente maior que o substrato. Neste, o crescimento inicia-se através do regime Frank-van der Merwe, camada atômica por camada atômica. Entretanto, devido à moderada diferença ($\approx 2-8\%$) entre os parâmetros de rede dos átomos do filme e do substrato, há o surgimento de uma tensão elástica que faz com que a energia elástica armazenada no filme aumente à medida que a deposição do material é feita. Após uma determinada espessura, a energia elástica acumulada atinge um valor crítico a ponto de surgirem linhas de deslocações nas camadas epitaxiais para que o material depositado adote o seu parâmetro de rede natural, levando assim à uma minimização da energia total do sistema. Em certos materiais, como o caso do crescimento de InAs sobre GaAs, antes da formação das deslocações, outro mecanismo de relaxação parcial da tensão ocorre. Neste, parte do material é remanejado na forma de pequenas ilhas tri-dimensionais, conhecidas como pontos quânticos, enquanto o restante do material forma um filme contínuo de aproximadamente uma monocamada de espessura de InAs (entre e abaixo dos pontos quânticos) chamada de *wetting layer*. No caso do filme de InAs depositado por GaAs, a transição do modelo Frank-Van der Merwe para o Stranski-Krastanov ocorre para uma espessura de 1,7 monocamadas (MCs), o que significa que, acima desse valor, pequenas ilhas de InAs surgirão espontaneamente.

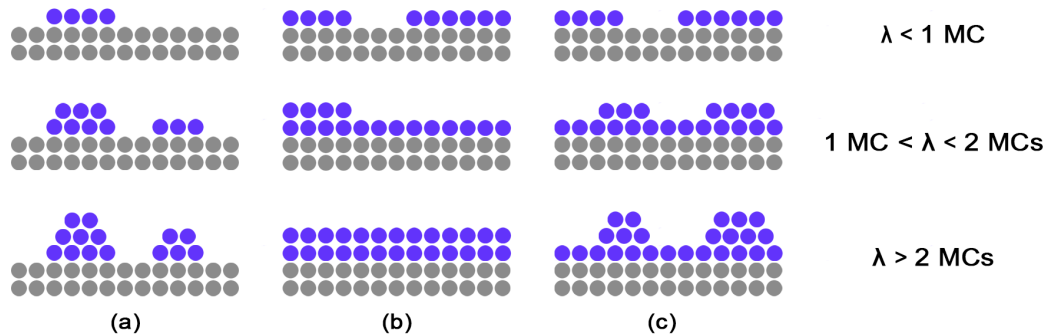


Figura 12 – Regimes de crescimento epitaxial: (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van de Merwe, (c) Stranski-Krastanov. λ simboliza a quantidade de camadas do material depositado (bolaz azuis) sobre o substrato (bolaz cinzas). Na esquematização do regime de Stranski-Krastanov foi considerada uma espessura crítica de 2 MCs

2.2 O sistema MBE

Para o crescimento da maioria das amostras, foi utilizado o sistema MBE modelo GEN II da empresa Varian (atual Veeco) localizado em nosso laboratório, no Instituto de Física da USP. O sistema MBE é composto de três câmaras de ultra-alto vácuo, denominadas câmara de entrada e saída (*Entry/Exit Chamber - E/E*), câmara intermediária

(*Buffer Chamber* - BC) e câmara de crescimento (*Growth Chamber* - GC), separada uma das demais por válvulas do tipo gaveta. Cada câmara possui um sistema independente de bombeamento, auxiliado por uma bomba mecânica (sem óleo) e turbomolecular para a realização do pré-vácuo, quando necessário. A câmara E/E possui apenas uma pequena bomba iônica (80 l/s), enquanto que, nas câmaras BC e GC, o ultra alto vácuo é alcançado através de bombas iônicas mais potentes (220 e 400 l/s, respectivamente) e de sublimação de Ti. As câmaras E/E e BC possuem trilhos em seu interior para permitir a passagem de um 'carrinho' contendo as amostras, e sua translação é feita por um ímã externo que interage com outros ímãs fixados no próprio carrinho que circula no interior das câmaras. Em um passo anterior à colocação das amostras no carrinho, elas são coladas com In ou encaixadas em blocos de molibdênio (Mo) de 3" para facilitar a manipulação e seu aquecimento durante o crescimento.

A câmara E/E serve basicamente para introduzir ou remover as amostras do sistema MBE, sendo a única câmara do sistema que tem contato com o mundo externo. Por esse motivo, ela alcança o menor vácuo dentre as três câmaras do sistema ($\approx 10^{-8}$ Torr). Porém, para diminuir o acúmulo de contaminantes vindos da atmosfera ao introduzir as amostras, a flange de entrada da E/E fica dentro de uma sala limpa onde as amostras são preparadas e fixadas sobre os blocos de Mo. Após alcançar a pressão desejada, os substratos são aquecidos a 200 °C durante 1 hora para eliminação de solventes e reagentes (desgaseificação) que se acumulam durante a limpeza dos substratos, ou de impurezas e umidade que aderem durante sua manipulação. Após esta etapa inicial, os substratos são transferidos para a câmara BC. Nela, os blocos são aquecidos individualmente a 350 °C durante 30 minutos para uma desgaseificação mais intensa. Por fim, os substratos são movidos para a GC (Figura 13).

A câmara de crescimento é o coração do sistema MBE, pois é nela que a estrutura de interesse é crescida sobre o substrato. Para isso, ela é equipada com células de efusão contendo, no caso do sistema MBE do LNMS, os materiais: Ga (2 células), As, In, Al, Si e C. Os 4 primeiros são para o crescimento das estruturas, como ligas de GaAs, AlGaAs, InGaAs, etc, enquanto que os dois últimos são para a dopagem. A célula de As é na verdade um *cracker* que conta também com uma micro válvula e uma segunda zona que pode ser aquecida em temperaturas mais altas. Esta permite a quebra das moléculas de As₄ em As₂ dependendo da temperatura, e a presença da micro válvula possibilita o controle do fluxo de arsênio na câmara sem a necessidade de alterar a temperatura da célula (processo que seria muito lento, visto que o *cracker* pode conter até 2 kg de As). Este último fator é um grande facilitador no crescimento dos pontos quânticos de submonocamadas, que necessitam de um controle mais ágil e minucioso do fluxo de arsênio na câmara. Na frente de cada célula encontra-se um obturador (*shutter*), cuja função é permitir/bloquear a deposição dos materiais e realizar a troca rápida de uma ou múltiplas células, possibilitando assim a formação de ligas binárias ou ternárias com interfaces abruptas. No centro da câmara GC,

na frente das células, temos o porta-amostra acoplado a um forno cujo objetivo é receber um bloco de Mo com a amostra para que possam ser aquecidos durante a deposição dos materiais de maneira a formar um filme monocristalino de boa qualidade. A amostra pode ser rotacionada continuamente no suporte para produzir camadas epitaxiais mais homogêneas. Na parte traseira do forno temos um medidor de fluxo que pode ser posicionado na frente das células (através de um mecanismo que gira a amostra/forno) para medir o fluxo direto de material oriundo de cada célula. A câmara GC é resfriada internamente por meio de um painel criogênico no qual flui N_2 líquido. Este painel, assim como as bombas já citadas, contribui para manter um ambiente de ultra-alto vácuo na câmara durante o crescimento e isola termicamente as células. O sistema ainda conta com um espectrômetro de massa para análise dos gases residuais dentro da câmara, e o sistema RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*), formado por um canhão de elétrons e uma tela fluorescente para fornecer várias informações a respeito das condições de crescimento e qualidade da superfície da amostra.

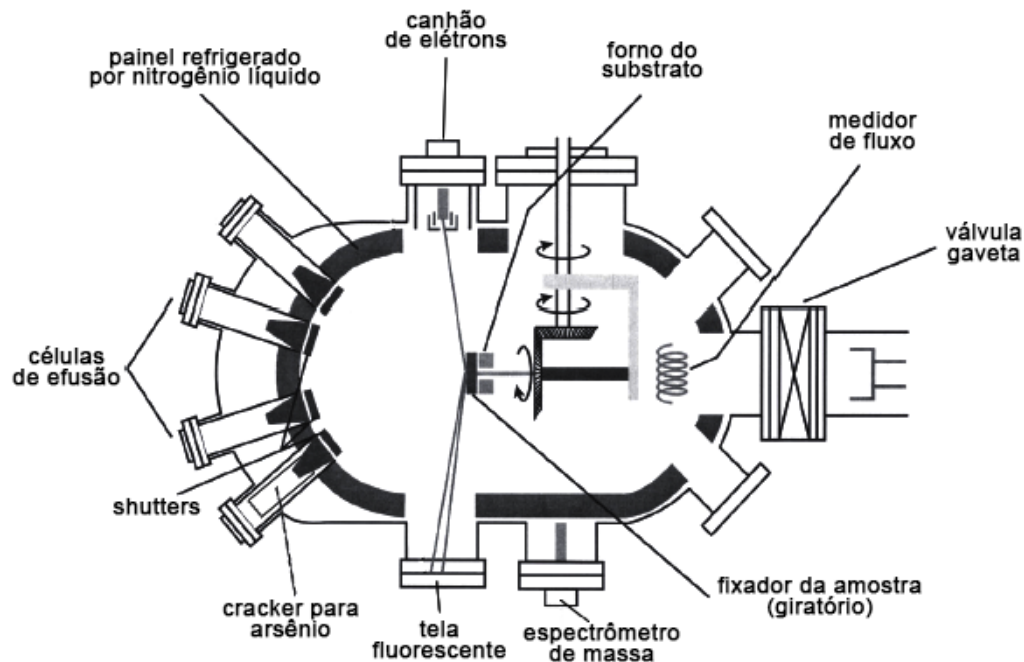


Figura 13 – Câmara de crescimento (GC) do sistema MBE (LNMS).

2.2.1 O sistema RHEED

Uma das maiores vantagens que a técnica MBE apresenta é a capacidade de monitorar vários parâmetros do sistema e propriedades da amostra em tempo real e durante o crescimento (*in situ*). Essa possibilidade se deve ao sistema RHEED que é composto de um canhão de elétrons de alta energia (geralmente entre 5 e 30 keV) onde é gerado um feixe de elétrons colimado que incide com um ângulo rasante ($\approx 1^\circ$) sobre

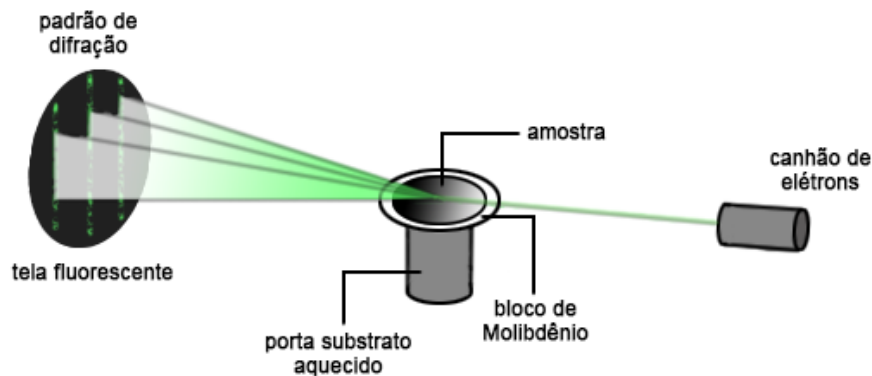


Figura 14 – O sistema RHEED (3).

a superfície da amostra (Figura 14). Devido ao ângulo rasante de incidência, o feixe geralmente interage apenas com a primeira camada atômica da estrutura em crescimento. Assim, a interação entre os elétrons e a camada superficial cristalina resulta em um padrão de difração (reflexão especular + difração) que é visualizado na extremidade oposta ao feixe sobre uma tela de fósforo. Uma câmera possibilita a gravação do padrão de difração completo para sua análise posterior. Tanto a reflexão especular quanto o padrão de difração apresentam valiosas informações para o crescimento de uma estrutura. A análise da reflexão especular é feita para quantificar as taxas de deposição e composições das camadas crescidas numa amostra. Na Figura 15(a), vemos o comportamento da intensidade do feixe especular do sistema RHEED durante a deposição de várias camadas de GaAs sobre um substrato de GaAs e a relação com a quantidade de material depositado. Durante o crescimento, quando o feixe interage com a superfície parcialmente coberta durante a deposição de parte da primeira monocamada atômica, há o espalhamento dos elétrons em todas as regiões devido à rugosidade da camada provocada pela nucleação de um grande número de pequenas ilhas bidimensionais. Nesse estágio, a interação diminui a intensidade com que o feixe especular incide na tela de fósforo, e isso é visto na diminuição da intensidade do RHEED até alcançar um mínimo, que ocorre quando a metade de uma monocamada atômica é depositada, já que neste ponto a rugosidade da superfície é máxima. Deste momento em diante, o processo se inverte. A rugosidade, assim como o espalhamento dos elétrons em todas as direções começam a diminuir à medida que a incorporação de mais material depositado preenche as lacunas da primeira monocamada na superfície. Assim, a intensidade com que o feixe especular incide na tela de fósforo aumenta até o estágio em que ocorre o crescimento completo da camada, que corresponde ao pico de intensidade observado pelo sistema RHEED. Dessa forma, o período da oscilação corresponde exatamente ao tempo necessário para depositar uma monocamada de GaAs. Quando a deposição procede, mais oscilações aparecem, e cada uma corresponde a mais uma monocamada completa depositada. Este processo é utilizado para calibrar a taxa de deposição dos materiais, como, por exemplo, a taxa de deposição (GR, *growth rate*) do GaAs mostrado na Figura 15(b). Nesta, há

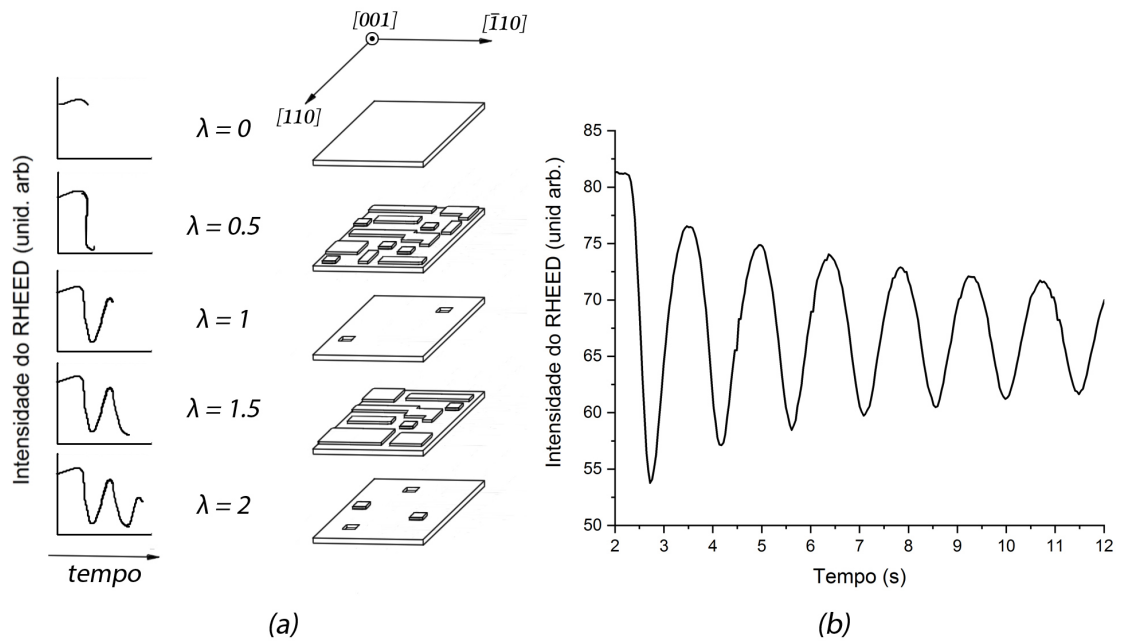


Figura 15 – (a) Crescimento epitaxial de várias camadas atômicas monitorado através da intensidade do feixe especular do sistema RHEED (λ é o número de monocamadas atômicas depositadas). (b) Calibração da taxa de deposição de camadas de GaAs sobre um substrato de GaAs. Seis oscilações (camadas completas) foram obtidas em cerca de 9s, o que leva a uma taxa de deposição de 0.67 MC/s.

o crescimento de aproximadamente 6 camadas em 9 segundos, representando uma taxa de 0,67 monocamadas/s (MC/s). O outro fenômeno capaz de ser analisado pelo sistema RHEED é o padrão de difração. Neste, é possível analisar se o crescimento da estrutura sobre o substrato cristalino ocorre no modo de Frank-van der Merwe, isto é, camada atômica por camada atômica, como geralmente esperado, sendo visualizado através dos padrões de linhas (Figura 16(a)), ou se há a formação de pontos quânticos na superfície da estrutura (Figura 16(b)), quando o crescimento ocorre no regime de Stranski-Krastanov. Além disso, o padrão de difração fornece também informações a respeito da reconstrução de superfície, que tem fundamental importância para os estudos que foram feitos nessa tese, e será discutida com mais detalhes no próximo capítulo.

2.3 Processamento

Após o crescimento da estrutura no sistema MBE, a amostra precisa ser transformada em um dispositivo operacional que possua conexões elétricas para que os testes elétricos e ópticos possam ser realizados (Figura 17). Para isso, a amostra deve passar por uma série de etapas, conhecidas como processamento, que será descrito nesta seção.

Todo o processamento da estrutura é feito em uma sala limpa (classe 1000), onde há um ambiente controlado (temperatura de 23 ± 1 °C e umidade de $45 \pm 5\%$) com uma menor quantidade de partículas no ar (cerca de 10^6 vezes menos que num ambiente convencional)

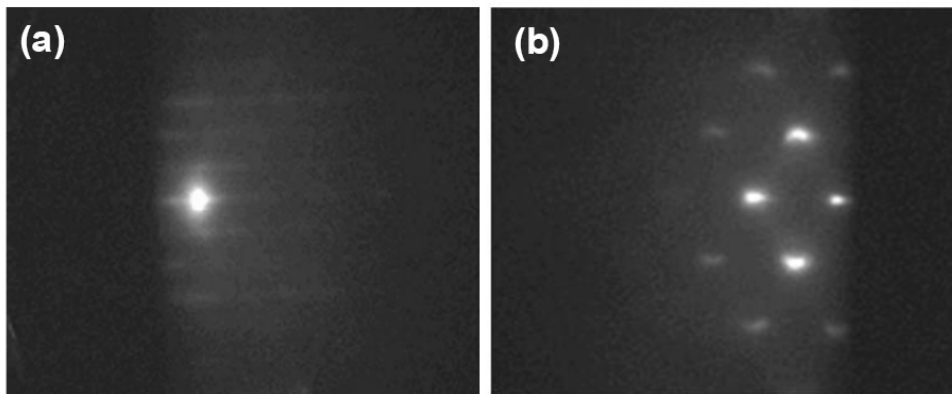


Figura 16 – (a) Padrão de difração, com o ponto de reflexão especular no centro mais brilhante e arredondado, típico de uma superfície de GaAs lisa em nível atômico. (b) Padrão de difração logo após a deposição de 1.7 MCs de InAs e nucleação dos primeiros pontos quânticos de Stranski-Krastanov.

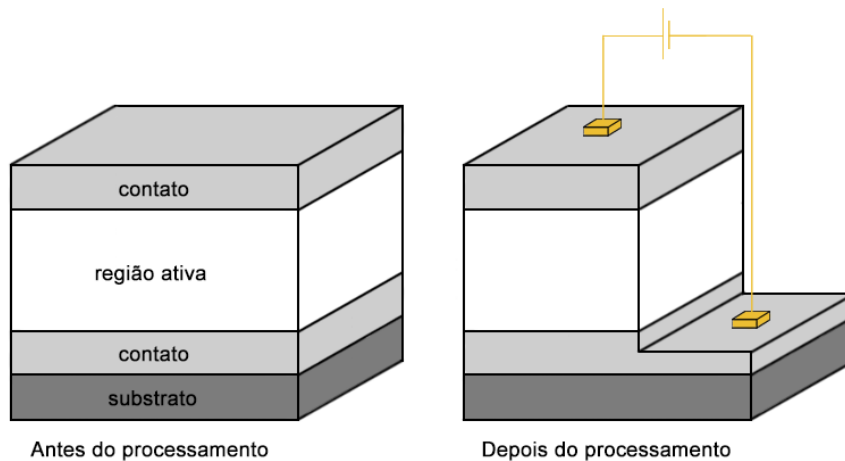


Figura 17 – Amostra antes do processamento (esquerda); amostra depois do processamento (direita), possuindo dispositivos com uma geometria específica e 2 contatos elétricos.

e uma pressão positiva em relação ao exterior para evitar a contaminação do seu ambiente. Inicialmente, como ilustrado em (I) na Figura 18, a amostra é retirada do sistema MBE e possui 2 camadas dopadas de contato (uma na superfície e outra do outro lado da região ativa, coberta pelo restante da estrutura) onde devem ser feitos os contatos elétricos do dispositivo. Em seguida (II), deposita-se algumas gotas de fotorresiste AZ5214 (resina fotossensível) na superfície da amostra. A homogeneização do fotorresiste ao longo da superfície é feita por um *spinner*, fixando a amostra no centro do suporte através de um pequeno buraco que a succiona via vácuo e a rotaciona com uma velocidade de 4000 rpm por 40s, espalhando a resina de maneira homogênea em todas as direções. Após este processo, a amostra é posta sobre uma placa aquecedora (*hot plate*) a 90 °C por 4 minutos (*soft bake*) para evaporar o solvente do fotorresiste e fixá-lo mais intensamente na superfície para a etapa seguinte. Em (III), a amostra é posicionada em uma alinhadora de máscaras com o objetivo de transferir no fotorresiste da amostra um padrão geométrico contido numa máscara de vidro ou quartzo. A máscara com os padrões utilizados (tanto

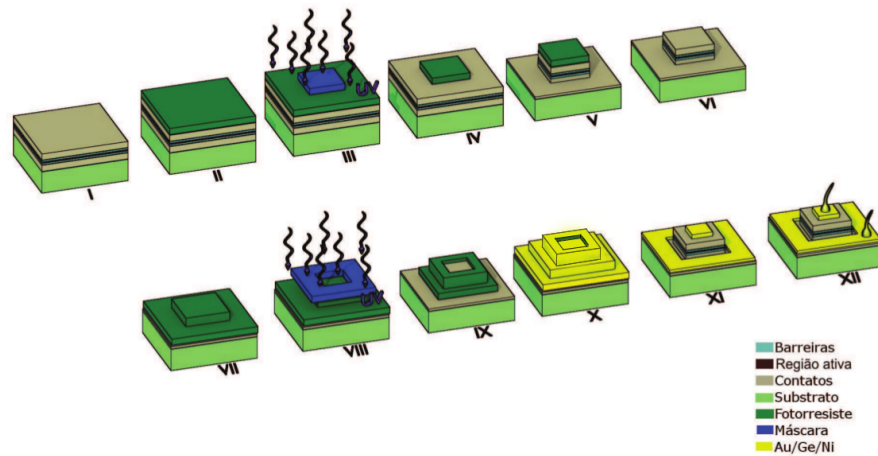


Figura 18 – Etapas para o processamento da amostra: (I) Amostra logo após o crescimento; II) Deposição do fotorresiste; III) Aplicação da máscara das mesas e exposição da amostra à radiação ultravioleta; IV) Revelação; V) Ataque químico; VI) Remoção do fotorresiste; VII) Aplicação de uma nova camada de fotorresiste; VIII) Aplicação da máscara dos contatos e exposição da amostra à radiação ultravioleta; IX) Revelação; X) Deposição metálica de Ni/Ge/Au; XI) Lift-off; XII) Recozimento térmico rápido e microsolda. (4)

para as mesas quanto para os contatos) foi desenvolvida em nosso laboratório e fabricada no LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia, em Campinas) (Figura 19(a)) em colaboração com o Dr. César Bufon e o Sr. Davi Camargo, pertencentes ao Laboratório de Dispositivos e Sistemas Funcionais (DSF). Para produzir os padrões, a máscara é colocada sobre a amostra e a fotoalinhadora incide um feixe de radiação ultravioleta (UV) na superfície da amostra de forma que a parte protegida pela máscara mantenha o fotoresiste intacto, enquanto que a região não protegida pela máscara interage quimicamente com a radiação, tornando o fotoresiste mais solúvel (no caso de um fotoresiste positivo). Assim, na etapa (IV), ao depositar a amostra numa solução reveladora (AZ400K), somente a parte do fotoresiste exposto à radiação é dissolvida, enquanto o restante permanece sobre a superfície. Após esse processo, a amostra é aquecida a 120 °C durante 20 minutos (*hard bake*) para que o fotoresiste remanescente se torne mais resistente à corrosão química úmida que será realizada na etapa (V). Nesta, mergulha-se a amostra numa solução de $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ (fornecendo uma taxa de corrosão da ordem de $1.2 \mu\text{m}/\text{min}$ no caso do GaAs) na proporção de 40:8:1 por um determinado tempo e mede-se a altura da região corroída através de um perfilômetro. Geralmente, esse processo é feito em duas ou três etapas para que a taxa de corrosão possa ser calibrada com precisão e que a corrosão não ultrapasse a altura desejada e prejudique o funcionamento do dispositivo. Em todos os dispositivos produzidos, corroemos até a metade da camada inferior dopada, como visto na Figura 17 da direita, para que o contato elétrico na parte inferior do dispositivo possa ser fabricado em boas condições (sendo que o outro contato será feito diretamente na superfície da amostra). Na etapa (VI), o fotoresiste utilizado para proteger algumas

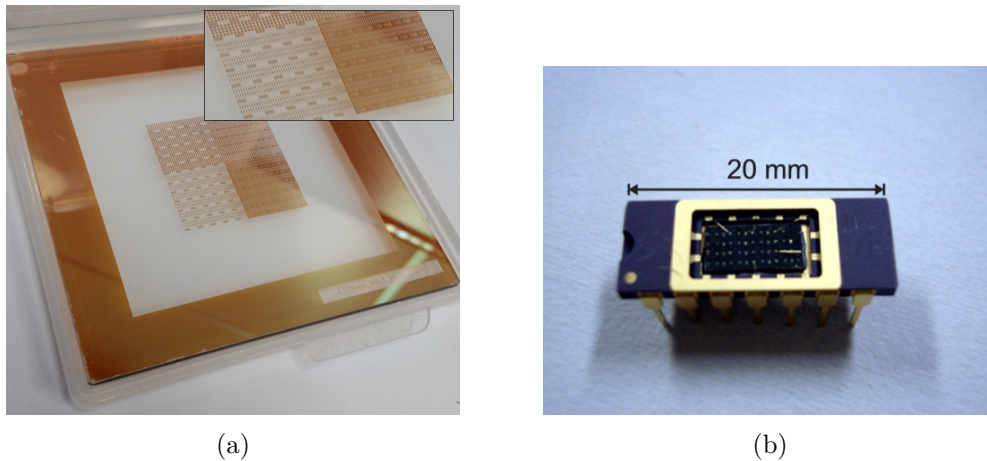


Figura 19 – (a) Máscara desenvolvida pelo grupo para a criação de padrões de mesas e contatos na estrutura. (Imagem inserida) *Zoom* nos padrões para criação dos contatos e mesas; (b) Amostra com os contatos soldados no *chip carrier*. Cada mesa quadrada de $0.4 \times 0.4 \text{ mm}^2$ corresponde a um fotodetector.

regiões da superfície é removido através do enxague em acetona (*stripping*). Em (VII), uma nova camada de fotorresiste é espalhada para que, após outro processo de *soft bake*, uma nova exposição na fotoalinhadora seja feita com uma máscara possuindo agora o padrão dos contatos (VIII). Na etapa seguinte, a amostra é revelada novamente (IX) e em seguida é levada para uma evaporadora operando com feixe de elétrons (*e-beam evaporator*) para uma deposição metálica de Ni/Ge/Au em sua superfície, com espessura de 25 nm, 55 nm e 150 nm, respectivamente (X). Em (XI), a amostra é mergulhada em acetona, fazendo todo o fotorresiste restante ser dissolvido e, com isso, retirando os metais acima dele (*lift-off*), deixando os metais apenas nas regiões reservadas aos contatos elétricos. Quando semicondutores e metais são postos em contato, como no caso descrito na etapa (X), há geralmente o surgimento de uma barreira conhecida como *Schottky*. Esta barreira cria um potencial que dificulta a passagem dos elétrons no dispositivo e torna os contatos não ôhmicos. Para eliminar esse potencial, utilizamos o processo de recozimento térmico rápido, que consiste em aquecer a amostra rapidamente (de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à $520 \text{ }^\circ\text{C}$ em 30 segundos) para promover a difusão dos metais para dentro da matriz semicondutora e formar assim uma liga ôhmica que possibilitará medidas elétricas de boa qualidade. Este processo é chamado de RTA (*Rapid Thermal Annealing*). Por fim, a amostra é fixada em um *chip carrier* comercial, e as conexões elétricas entre o *chip carrier* e a amostra são feitas através de uma microsoldadora (Figura 19(b)).

2.4 Figuras de mérito e técnicas experimentais

Após a fabricação de um fotodetector, a última etapa é caracterizar sua performance através das figuras de mérito. Estas, e todo o *setup* utilizado para obtê-las, serão descritas nesta seção.

2.4.1 Montagem das amostras no criostato

A corrente de escuro, como já citado, não permite a operação dos fotodetectores em altas temperaturas (geralmente acima de 70-90 K). Dessa forma, para a medição dos dispositivos em baixas temperaturas, estes devem ser instalados e resfriados em criostatos. O laboratório é equipado com dois tipos de criostatos: um com um reservatório de N_2 líquido, capaz de atingir temperaturas entre 77 K e 300 K (Figura 20(a) superior), e um composto por um sistema de circuito fechado de He capaz de atingir temperaturas entre 12 K e 300 K (Figura 20(a) inferior). No interior do criostato, a amostra tem sua temperatura reduzida pelo contato com uma haste de cobre que faz a conexão entre o reservatório frio e a amostra, chamada de dedo frio. No dedo frio, há também um sensor de temperatura e uma resistência elétrica capaz de fornecer a potência elétrica necessária para manter a temperatura da amostra num valor desejado. Para impedir a condensação do ar externo sobre o criostato, o que inviabilizaria as medidas, faz-se o vácuo na parte interna dele até uma pressão de pelo menos 2×10^{-5} Torr. Para a medição, a amostra, já acoplada ao *chip carrier*, é encaixada num soquete no interior do criostato com o auxílio de uma graxa específica para alto vácuo e de uma peça metálica (vazada na sua parte central) que a pressiona em direção ao dedo frio. Tanto a graxa quanto a peça metálica garantem um bom contato térmico entre o dedo frio e a amostra.

Devido às diferentes medidas propostas no trabalho, houve a necessidade de modificar a montagem do aparato no dedo frio. Para medidas dos fotodetectores com incidência normal de radiação, o aparato montado pode ser visto na Figura 20(b). Em outro tipo de montagem (Figura 20(c)), o *chip carrier* é cortado ao meio, para que a amostra polida em uma das suas beiras com um ângulo de 45° receba a radiação em incidência normal nessa superfície polida, ou seja, em um ângulo de 45° em relação ao plano da mesa. As medidas nestas duas montagens são complementares, e a comparação entre elas busca encontrar o grau de confinamento dos portadores nos QDIPs em diferentes direções, fato que será explicado com mais detalhes na seção 3.2.3. Por fim, para a redução da radiação de fundo nas medidas do ruído e corrente de escuro, a amostra pode ser cercada por um escudo de cobre que está em equilíbrio térmico com o dedo frio. (Figura 20(d)).

2.4.2 Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL, *photoluminescence*) é um fenômeno físico que ocorre quando os elétrons na banda de valência em um semicondutor são excitados para a banda de condução por uma fonte de energia luminosa, como por exemplo um laser, gerando um par elétron-buraco. Posteriormente, quando o elétron retorna ao estado inicial (após termalizar até o fundo da banda de condução), há a liberação de energia em forma de radiação de acordo com a energia do *gap* do semicondutor (ou dos níveis de energia da nanoestrutura onde ocorreu a excitação). A frequência do fóton é dada pela equação de

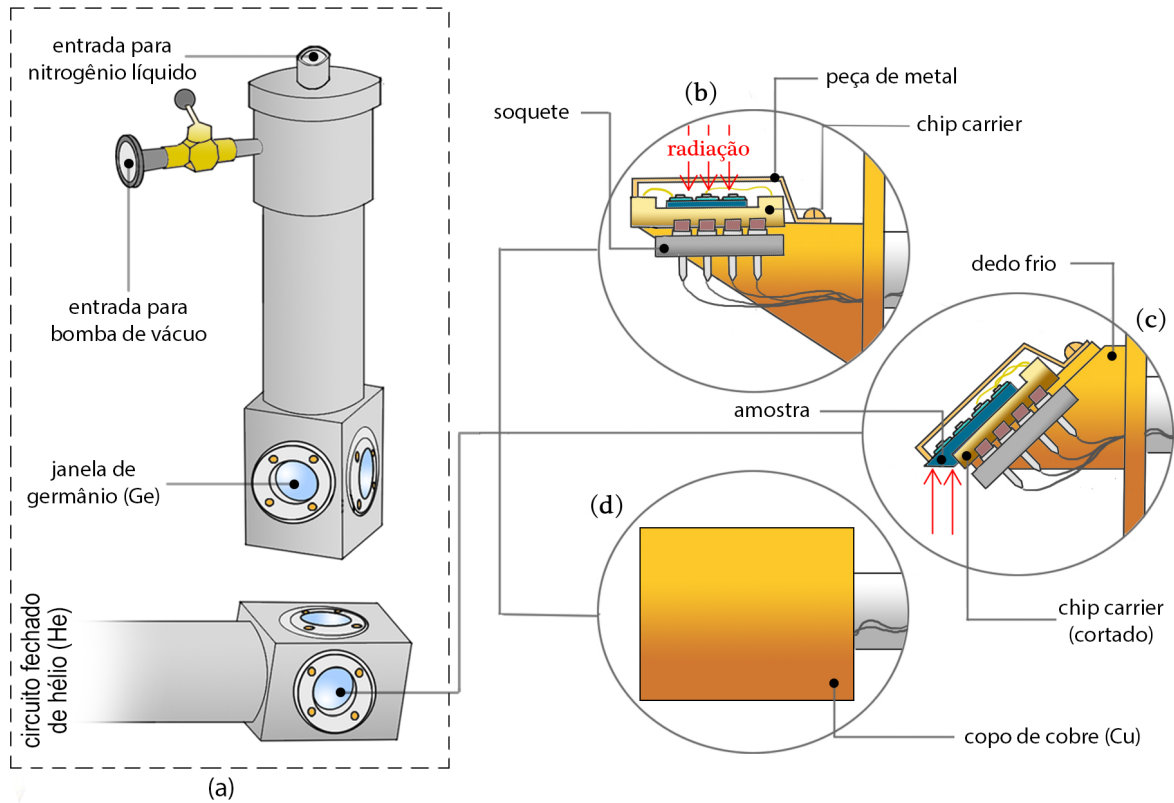


Figura 20 – (a, superior) Criostato com um reservatório de N_2 ; (a, inferior) Criostato acoplado a um circuito fechado de hélio (b) Montagem para medidas em incidência normal da radiação em relação ao plano das mesas; (c) Montagem para medidas em incidência com ângulo de 45° da radiação em relação ao plano das mesas; (d) Montagem para medidas no escuro.

Planck $h\nu = E_2 - E_1$, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton e E_2 e E_1 são os estados inicial e final, respectivamente. O experimento de fotoluminescência é largamente utilizado na caracterização óptica de materiais semicondutores devido à possibilidade de obter valiosas informações a respeito da estrutura de bandas de uma amostra e da sua qualidade óptica.

Para que a fotoluminescência ocorra, o fóton incidente deve possuir energia maior que o *gap* do semicondutor (ou que a diferença de energia entre os 2 níveis considerados). Quando a absorção ocorre, o elétron excitado para a banda de condução sofre o processo conhecido como termalização, durante o qual ele interage com os fônons na rede cristalina até alcançar a menor energia (fundo da banda de condução) e recombinar com um buraco (Figura 21). Porém, em termos mais precisos, a recombinação é feita com uma energia ligeiramente menor que o energia do *gap*. Isso ocorre, pois a interação colombiana entre o par elétron-buraco cria um estado ligado chamado de *éxciton* (E_{X_0}). Estes são entidades físicas similares ao átomo de hidrogênio e caracterizados pelo raio de Bohr (a_B) com energia na ordem de alguns meV. Portanto, a real frequência do fóton emitido na fotoluminescência é dada por:

$$h\nu = E_{gap} - E_{X_0} \quad (2.1)$$



Figura 21 – Processo de geração e recombinação do par elétron-buraco (4)

O *setup* utilizado para as medidas de fotoluminescência está ilustrado na Figura 22. Inicialmente, um feixe laser ($\lambda \approx 650$ nm) é emitido (a) e passa através de um *chopper* (b) (que modula a frequência que será lida por um *lock-in* (i)) até alcançar um pequeno espelho posicionado a 45° em relação ao feixe (c). O espelho reflete a luz para uma lente (d) que a focaliza na amostra no interior do cristato com um reservatório de N_2 (e). Neste ponto é onde efetivamente a fotoluminescência ocorre. Em seguida, a radiação emitida pela amostra passa novamente pela lente (d) e é focalizada pela lente (f) em cima da fenda de entrada do espectrômetro (monocromador) (g). No espectrômetro, cada comprimento de onda é separado por uma grade de difração, e, após a radiação monocromática selecionada sair pela fenda de saída, sua intensidade é medida por um detector (de Si ou Ge, de acordo com o tipo de amostra) (h). Por fim, o sinal elétrico do detector é lido por um *lock-in* (i) conectado a um computador (j) que exibe a intensidade da fotoluminescência da amostra em função do comprimento de onda detectado.

2.4.3 Responsividade

A responsividade (R) é definida como sendo a razão entre a intensidade do sinal elétrico gerado pelo dispositivo e a potência da radiação incidindo em sua superfície, sendo descrita matematicamente através da equação:

$$R = \frac{I}{P}, \quad (2.2)$$

onde I é o sinal elétrico gerado, isto é, a fotocorrente, e P é a potência da radiação incidindo na superfície útil (isto é, descontando a área ocupada pelo contato superior) do dispositivo.

2.4.3.1 Fotocorrente

A geração da fotocorrente em um fotodetector ocorre quando um portador excitado por um fóton é promovido de um determinado estado para o contínuo. No caso dos detectores fotocondutivos, uma diferença de potencial ainda deve ser aplicada para que as

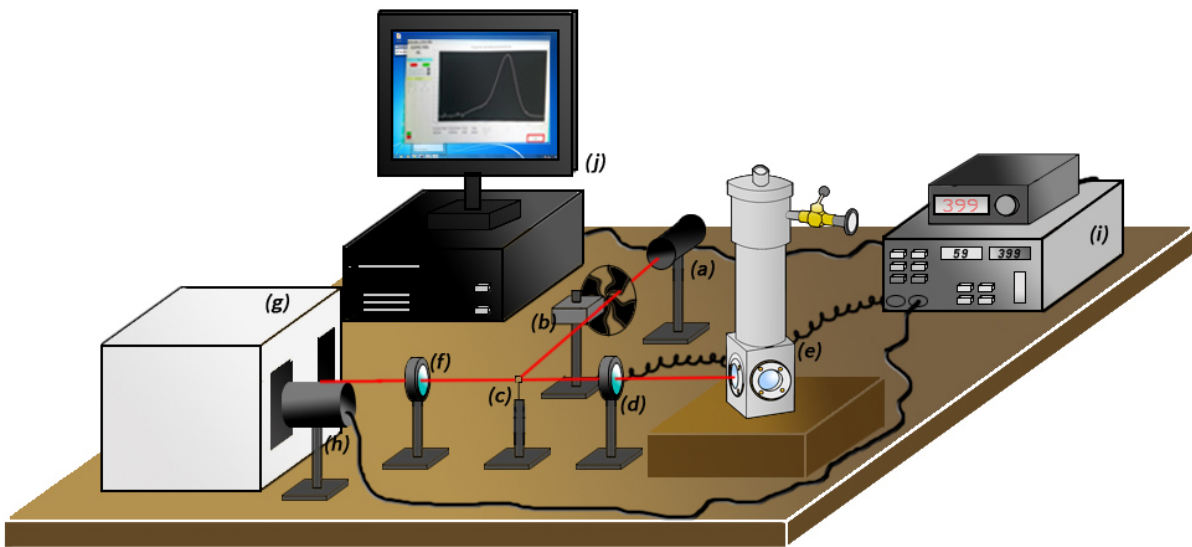


Figura 22 – *Setup* utilizado para as medidas de fotoluminescência. (a) Emissor do laser ($\lambda \approx 650$ nm); (b) *chopper*; (c) pequeno espelho posicionado a 45° em relação ao feixe; (d) lente; (e) cristato com um reservatório de N_2 ; (f) lente; (g) espectrômetro (monocromador); (h) detector (de Si ou Ge, de acordo com o tipo de amostra); (i) *lock-in*; (j) computador.

cargas fluam entre os dois contatos elétricos e a corrente seja gerada, o que não é necessário para os detectores fotovoltaicos. Na ilustração da Figura 23 são mostrados os mecanismos para a geração de uma fotocorrente em um QDIP fotocondutivo.

- (I) Os portadores são excitados diretamente do estado fundamental para fora do ponto quântico (no contínuo);
- (II) Os portadores são excitados para outro estado ligado, próximo ao contínuo. Devido à tensão elétrica aplicada entre os dois contatos no dispositivo, existe uma deformação das barreiras que ficam mais estreitas. Dessa forma, os portadores presentes no estado ligado podem tunelar mais facilmente para o contínuo, produzindo uma fotocorrente.

O *setup* utilizado para medir a fotocorrente de um dispositivo está ilustrado na Figura 24. A produção da fotocorrente no dispositivo no interior do criostato acoplado a um circuito fechado de hélio (a) ocorre devido à absorção da radiação infravermelha emitida por um corpo negro comercial calibrado, operando a 800°C e possuindo uma emissividade $\epsilon = 0.995$ (b). Nesta temperatura, o pico de radiância do corpo negro encontra-se em $\approx 2.7 \mu\text{m}$ (lei de Wien), mas a intensidade da radiação emitida em torno de $10 \mu\text{m}$ é cerca de 1000 vezes maior que a de um corpo na temperatura ambiente. Na detecção do sinal, utiliza-se um amplificador de transimpedância (c), que tem o objetivo de transformar a corrente gerada pelo fotodetector em uma tensão elétrica de saída correspondente, com um ganho que pode variar de 10^3 V/A a 10^{10} V/A. Além disso, o equipamento é utilizado para aplicar uma tensão elétrica de polarização entre os contatos do dispositivo. O *setup* possui também um *chopper* (d), posicionado na frente do corpo negro, que modula com

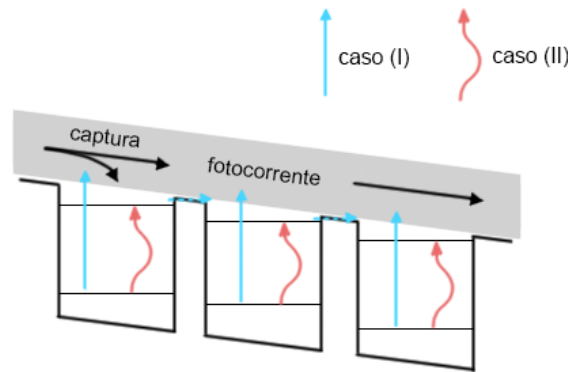


Figura 23 – Mecanismos de produção de uma fotocorrente no dispositivo. Caso (I), os portadores são excitados diretamente do estado fundamental para fora do ponto quântico (no contínuo); caso (II) Os portadores são excitados para outro estado ligado, próximo ao contínuo de onde eles podem escapar mais facilmente por tunelamento para o contínuo

uma frequência determinada por um controlador (e). O sinal do fotodetector é lido por um analisador de espectros (f) que realiza uma transformada de Fourier em tempo real e fornece tanto o valor da fotocorrente (na frequência do *chopper*) quanto informações valiosas a respeito do ruído presente no dispositivo.

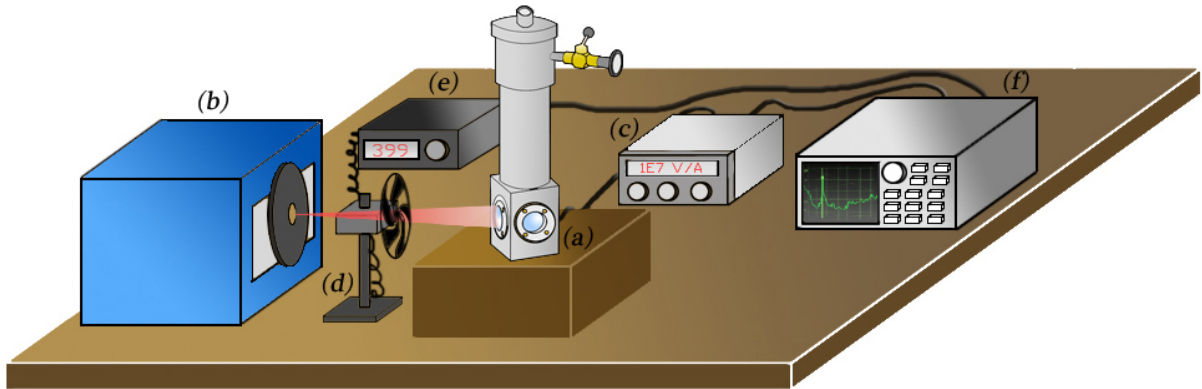


Figura 24 – *Setup* para obtenção da fotocorrente. (a) Criostato acoplado a um circuito fechado de hélio; (b) Corpo negro comercial; (c) amplificador de transimpedância (d) *chopper*; (e) controlador de frequência do *chopper*; (f) analisador de espectros.

2.4.3.2 Potência total incidente

Para o cálculo da potência total incidente necessária para estimar a responsividade, deve-se levar em conta os parâmetros utilizados no corpo negro e o caminho óptico da radiação até alcançar o fotodetector e excitar os portadores, gerando a fotocorrente. A potência da radiação incidente é dada pela lei fundamental da radiometria que, com as condições do experimento, pode ser descrita matematicamente através da equação:

$$P = F_M \frac{\Omega}{\pi} \tau A_d \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R_T(\lambda, T) d\lambda, \quad (2.3)$$



Figura 25 – Largura à meia altura da resposta espectral do fotodetector, de onde os limites de integração para o cálculo de P são obtidos.

onde F_M é o fator de modulação temporal da radiação emitida, que depende do diâmetro de abertura do corpo negro (d), do diâmetro e número de fendas do disco do *chopper* (29). Nas condições do nosso laboratório, onde $d = 10.1 \text{ mm}$, e o disco do *chopper* de 5 fendas com 83.3 mm de diâmetro, o F_M calculado tem o valor de 0.438 (4). Ω é o ângulo sólido entre a amostra e o orifício do corpo negro, que depende de d e da distância (D) do orifício até a amostra; τ é o coeficiente de transmissão da janela do cristato, neste caso, uma janela de Ge; A_d é a área superficial do detector (descontando o contato superior) e, por fim, $R_T(\lambda, T)$ é a radiância espectral descrita na equação 1.1 no intervalo entre λ_1 e λ_2 . Apenas parte da radiação do corpo negro incidente no dispositivo é absorvida pelo detector e efetivamente gera uma fotocorrente. Este intervalo, é dado pelos comprimentos de onda nos limites da integral, λ_1 e λ_2 , e está diretamente ligado com a resposta espectral do detector. Os limites de integração, λ_1 e λ_2 , são obtidos pela largura à meia altura da resposta espectral do fotodetector que é medida por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), conforme mostrado a seguir (Figura 25).

O *setup* utilizado para obter a resposta espectral está ilustrado na Figura 26. O sistema FTIR usado (a) é um espectrometro comercial que possui uma fonte de IR (filamento de tungstênio aquecido por uma corrente elétrica), um interferômetro de Michelson-Morley e um detector interno de DLaTGS (*Deuterated Lanthanum α Alanine doped TriGlycine Sulphate*). Neste sistema, é possível realizar medidas de transmissão no infravermelho em uma amostra, usando o detector interno do sistema. Para realizar medidas de absorção, pode-se realizar a substituição do seu detector interno pela amostra de interesse (em nosso caso um dos nossos fotodetectores a serem analisados) e alimentar a eletrônica do sistema FTIR com o sinal elétrico oriundo da própria amostra, para que o restante do processamento de dados possa ser feito normalmente. Neste estudo, a amostra (um dos nossos fotodetectores completamente processados) é posicionada num criostato acoplado a um circuito fechado de hélio (b) localizado no caminho óptico do sistema FTIR, conectado a um controlador de temperatura e a um amplificador de transimpedância (c) como descrito na subseção 2.4.3.1. O amplificador aplica uma tensão de polarização no

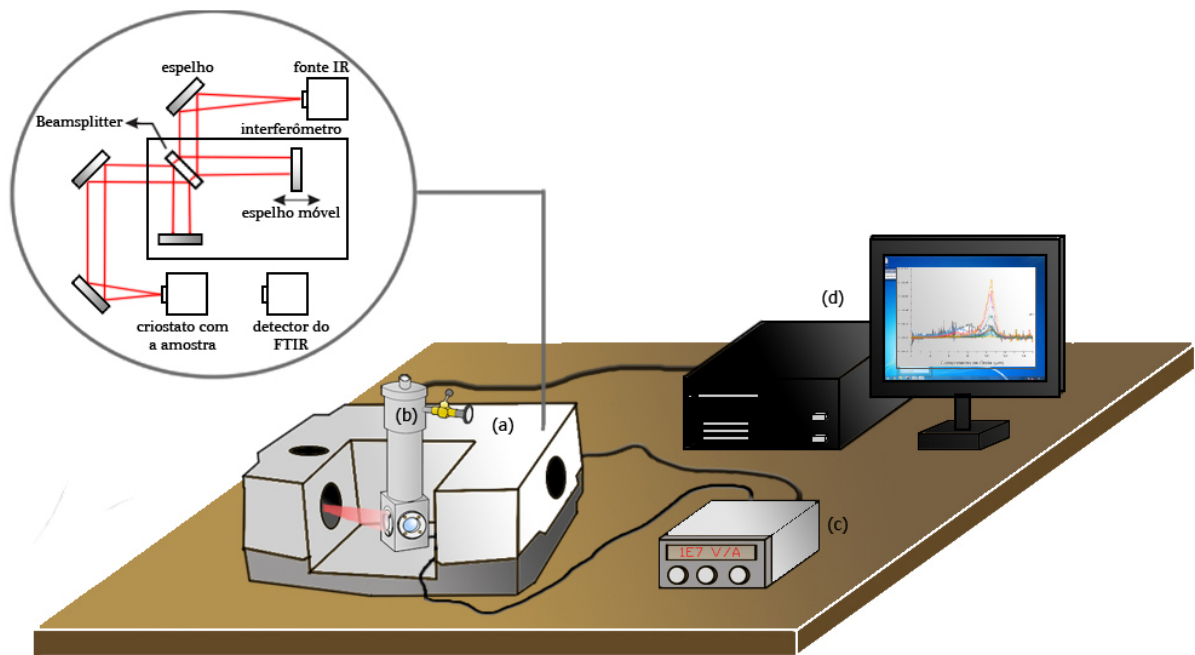


Figura 26 – *Setup* para obtenção da resposta espectral. (a) Sistema FTIR; (b) criostato acoplado a um circuito fechado de hélio; (c) amplificador de transimpedância; (d) computador.

dispositivo que gera uma fotocorrente quando submetido à radiação infravermelha da fonte interna. Em seguida, a fotocorrente é convertida em uma tensão elétrica que é enviada ao circuito de processamento de sinal do sistema FTIR. Finalmente, o computador (d) fornece a resposta espectral do fotodetector.

2.4.4 Ruído

O desempenho de muitos dispositivos costuma ser avaliado através da razão entre o sinal de interesse e o seu ruído, o que significa que o ruído também é uma figura de mérito a ser medida nos fotodetectores. Além da fotocorrente gerada pela absorção da radiação no dispositivo, os fotodetectores também estão sujeitos a produzirem uma corrente, mesmo na ausência de uma radiação incidente, chamada de corrente de escuro. No caso dos fotodetectores estudados aqui, essa corrente de escuro é geralmente muito maior que a própria fotocorrente, o que faz com que ela deva ser levada em conta quando se deseja investigar o ruído do dispositivo. O ruído está sempre presente em um fotodetector, porém deve ser mantido o mais baixo possível; caso contrário, pode mascarar o sinal vindo da absorção da radiação e deixar o detector fora de operação.

A origem do ruído nos fotodetectores advém de várias fontes, tanto internas quanto externas. No lado externo, os ruídos são geralmente provenientes da radiação de fundo, da rede elétrica, e dos equipamentos e cabos utilizados no experimento. Nestes casos, estes tipos de ruídos podem ser eliminados, ou ao menos reduzidos, com uma blindagem óptica/térmica/elétrica, utilizando um copo de cobre em volta da amostra (em equilíbrio

térmico com o dedo frio) e alguns cuidados na montagem do *setup*, tais como aterramento adequado (para evitar *ground loops*), uso de cabos coaxiais com revestimento de carbono para diminuir o ruído triboelétrico, etc. No caso dos ruídos internos, as origens são provenientes de processos aleatórios e independentes entre si. Os principais tipos de ruídos internos são: o ruído $1/f$ ($I_{1/f}$), de origem ainda em debate (30) e que é eliminado ao medir o ruído longe das baixas frequências (acima de 100 Hz); o ruído *Shot*, proveniente da origem discreta da carga elétrica e da flutuação da quantidade de fótons que incidem na superfície do detector (31), que é também desprezado (como o ruído $1/f$), pois só é relevante para sinais muito baixos, onde a discretização da carga elétrica é importante; o ruído *Johnson-Nyquist* (32), também chamada ruído térmico, dado pela equação:

$$I_{n,Johnson}^2 = \frac{4k_b T}{R_d} \Delta_f, \quad (2.4)$$

onde Δ_f é a banda de frequência onde o ruído é medido, T e R_d a temperatura e resistência do dispositivo, respectivamente; e o ruído G-R, proveniente da geração e recombinação aleatória dos portadores, dado pela equação:

$$I_{n,G-R}^2 = 4eg_{noise}I_d\Delta_f, \quad (2.5)$$

onde e é a carga do elétron, I_d é a corrente de escuro, g_{noise} é o ganho fotocondutivo do ruído, dado pela razão τ_c/τ_t , onde τ_c é o tempo de vida do portador excitado e τ_t é o tempo de transito que um portador de carga demora para passar pela região ativa. Dessa forma, o ruído total ($I_{n,T}^2$) presente em um QDIP é dado por:

$$I_{n,T}^2 = I_{n,G-R}^2 + I_{n,Johnson}^2 + I_{n,1/f}^2 + I_{n,Shot}^2 \quad (2.6)$$

Em condições normais, a corrente de escuro é muito maior que a fotocorrente, e suas flutuações relacionadas com os processos aleatórios de geração e recombinação dominam os termos de ruído térmico, *Shot* e $1/f$, que podem, portanto, ser desprezados. O *setup* utilizado para obtenção do ruído está ilustrado na Figura 27. Neste, nota-se alguns equipamentos já descritos nas medidas de responsividade, com a inclusão de um copo de cobre cobrindo a amostra no interior do criostato para evitar a radiação de fundo, como ilustrado na Figura 20(d). Como o ruído depende principalmente da corrente de escuro, e que essa depende fortemente da temperatura, costuma-se medir o ruído num criostato acoplado a um circuito fechado de hélio (a), em função da temperatura, no escuro, com um escudo em volta da amostra e em equilíbrio térmico com ela. O pré-amplificador de transimpedância (b) aplica a tensão no detector e mede a corrente de escuro gerada, transferindo em seguida o sinal (amplificado e transformado em tensão) para o analisador de espectros (c). Esse realiza uma Transformada rápida de Fourier (FFT, *Fast Fourier Transform*) em tempo real e analisa todas as frequências presentes no sinal. O ruído do dispositivo é medido longe do ruído inicial $1/f$, quando o espectro atingiu um patamar constante de ruído branco. Como a principal fonte de ruído é a corrente de escuro, que é

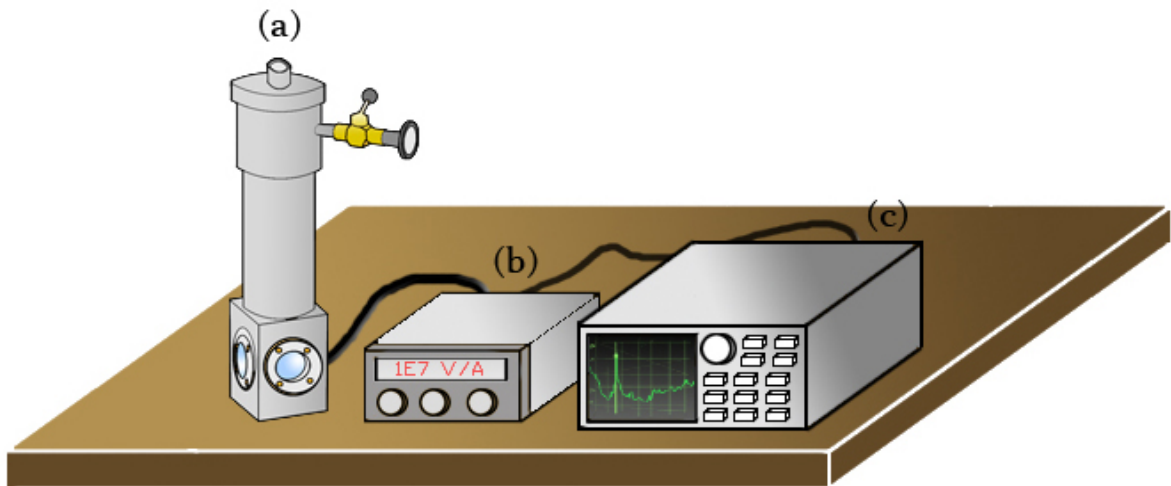


Figura 27 – *Setup* para obtenção do ruído. (a) Criostato acoplado a um circuito fechado de hélio; (b) amplificador de transimpedância (c) analisador de espectros.

geralmente muito maior que a própria fotocorrente, historicamente, costumou-se a medir o ruído no escuro. Porém, seria mais realista medi-lo com o fotodetector operando em condições reais de operação, isto é com radiação incidindo nele. Por isso, pode-se também medir o ruído no mesmo tempo que a fotocorrente, já que ambos utilizam os mesmos equipamentos (Figura 24) e podem ser avaliados simultaneamente.

2.4.5 Corrente de escuro

A corrente de escuro é a corrente produzida devido à excitação térmica de um portador. Por isso, mesmo sem a presença de radiação externa, há a produção deste tipo de corrente no dispositivo. Uma expressão que descreve a corrente de escuro é:

$$I_d = n_{th} q v A_e, \quad (2.7)$$

onde n_{th} é densidade de portadores gerados via energia térmica em determinada temperatura T e v é velocidade de transporte média pela área transversal A_e . Existem três tipos de mecanismos para a criação da corrente de escuro, como ilustrado na Figura 28:

A. Emissão termiônica - Elétrons no estado fundamental são termicamente excitados para o contínuo.

B. Tunelamento térmico assistido - Elétrons são termicamente excitados para um estado excitado e tunelam para o contínuo através da barreira mais fina que foi deformada pela aplicação do potencial externo.

C. Tunelamento sequencial - Elétrons tunelam diretamente entre os potenciais e eventualmente para o contato.

Em temperaturas acima de 50-70 K, a emissão termiônica costuma dominar. O tunelamento assistido se torna relevante para tensões externas mais elevadas e o

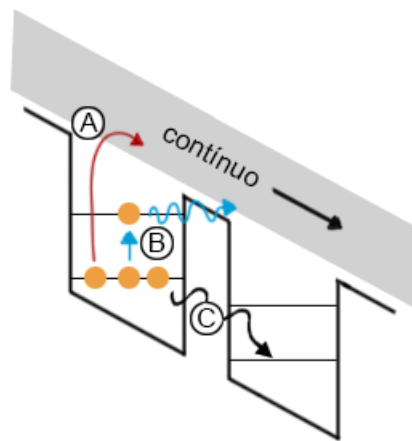


Figura 28 – Mecanismos de corrente de escuro em QWIPs e QDIPs. A) Emissão termoiônica; B) Tunelamento térmico assistido; C) Tunelamento sequencial (2)

tunelamento sequencial é importante em baixas temperaturas e principalmente quando as barreiras de potencial são mais estreitas.

O *setup* utilizado para a obtenção da corrente de escuro no dispositivo está ilustrado na Figura 29. Inicialmente, para medir isoladamente somente a corrente de escuro do dispositivo, um copo de cobre é posto sobre o dispositivo no interior do criostato acoplado a um circuito fechado de hélio (a) de modo a evitar que a radiação do ambiente produza também uma corrente. Dessa forma, sem a presença de luz, garante-se que apenas a corrente de escuro no dispositivo seja medida. A medida desta corrente ocorre por meio de um sub-femtoamperímetro (Modelo 6430) da Keithley (b) diretamente conectado ao criostato que produz rampas de tensão elétrica e pode medir simultaneamente correntes de até 10^{-17} A.

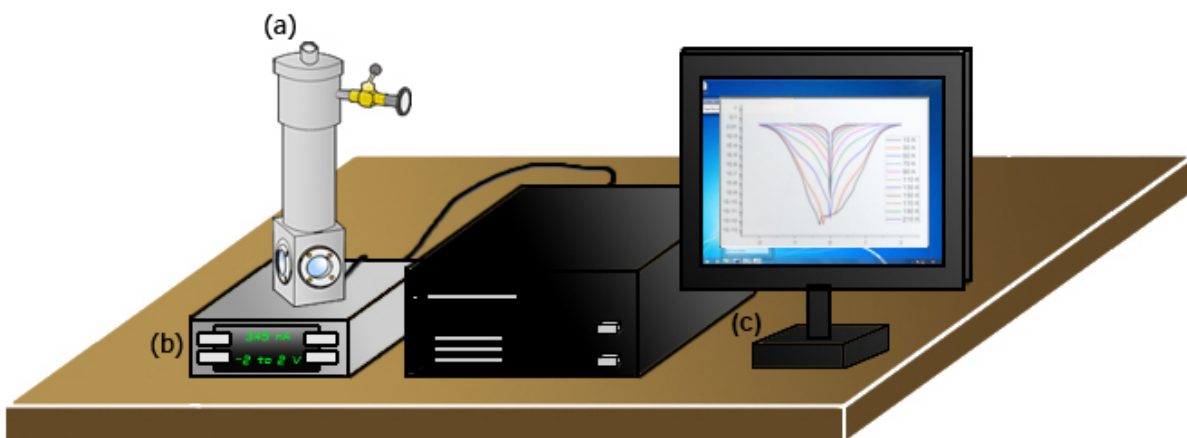


Figura 29 – *Setup* para obtenção da corrente de escuro. (a) Criostato acoplado a um circuito fechado de hélio (b) sub-femtoamperímetro; (c) computador.

Portanto, em um QWIP/QDIP há sempre a presença de uma corrente que não

advém da absorção da radiação e que aumenta de intensidade à medida que a temperatura cresce. Esse é o principal fator que inviabiliza a aplicabilidade de um dispositivo deste tipo em altas temperaturas (e principalmente em temperatura ambiente). Por este motivo, em um detector, busca-se sempre a diminuição da corrente de escuro para evitar que seu sinal supere demais o sinal vindo da fotocorrente. Nos QDIPs, devido ao confinamento em 3 dimensões dos portadores, os estados apresentam valores de energias discretos, o que faz com que seja mais difícil excitar os portadores com os fônons disponíveis (*phonon bottleneck*), reduzindo assim a corrente de escuro em relação aos QWIPs.

2.4.6 Detectividade específica

Apesar da responsividade mensurar a quantidade de corrente produzida em um fotodetector para uma determinada potência de radiação incidente, esta figura de mérito não leva em conta outros fatores importantes tais com o ruído interno e o tamanho dos detectores, o que impossibilita a comparação direta do desempenho de 2 detectores diferentes. Neste contexto, uma figura de mérito que engloba todas as características citadas, além da capacidade de avaliar a qualidade de um fotodetector independentemente de fatores externos e geométricos, é a detectividade específica, dada pela seguinte equação:

$$D^* = \frac{R}{I_n} \sqrt{A_d \Delta_f} \quad (2.8)$$

Pelos motivos citados, a detectividade específica é a figura de mérito mais importante a ser analisada em um dispositivo, pois permite a comparação com outros tipos de fotodetectores de natureza, estruturas e geometrias distintas.

3 Estudo do crescimento e propriedades ópticas dos pontos quânticos de submonocamadas

3.1 Pontos quânticos de submonocamadas

Apesar da grande euforia inicial com a possibilidade de aumento da performance dos fotodetectores de infravermelho com a utilização dos pontos quânticos, a prática mostrou-se menos animadora. Principalmente pela baixa eficiência quântica dos primeiros QDIPs, da ordem de 0,02%, o que significa que a cada 10000 fótons incidentes, apenas 2 deles poderiam excitar um elétron capaz de contribuir para a fotocorrente (33). Esse fato ocorre pois, inicialmente, o método de crescimento desses pontos quânticos nos QDIPs baseava-se apenas no regime de Stranski-Krastanov, que apresenta algumas limitações intrínsecas devido à forma como procede.

Nos compostos III/V, a formação dos pontos quânticos de SK é geralmente feita através da deposição de uma fina camada de InAs sobre um cristal de GaAs que, após completar 1.7 monocamadas, devido à diferença entre os parâmetros de rede da camada crescida e do substrato ($\approx 7\%$), sofre um relaxamento parcial do filme de InAs e forma pequenas ilhas na sua superfície (pontos quânticos) para diminuir a energia elástica acumulada na estrutura. Embora o crescimento MBE dos pontos quânticos de SK apresente pouca complexidade, a natureza espontânea do processo e a auto formação das ilhas de material possuindo um tamanho e geometria semelhantes limita sua flexibilidade em produzir estruturas com tamanho e composição sob demanda, assim como o controle sobre a densidade de ilhas de InAs em sua superfície (geralmente em torno de $1-5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), o que acarreta em uma baixa absorção e capacidade reduzida de manipulação do comprimento de onda de operação dos dispositivos. Outro fator limitante é a presença da *wetting layer*. Esta camada de InAs, presente em torno dos SKQDs (Figura 30), possui uma espessura da ordem de 1 MC e atua como um fino poço quântico (com confinamento em apenas uma direção do espaço) que pode se acoplar facilmente às ilhas, diminuindo assim a eficiência do confinamento 3D dos QDs. Além disso, ela contém uma monocamada completa de InAs sob tensão mecânica (de compressão), o que aumenta consideravelmente a energia elástica no sistema e conseqüentemente a densidade de defeitos estruturais.

Com os problemas citados, houve diversas tentativas para resolver tais deficiências, e conseqüentemente aumentar a performance de um QDIP, como por exemplo o crescimento de pontos quânticos de InAlAs (34) para aumentar sua densidade na su-

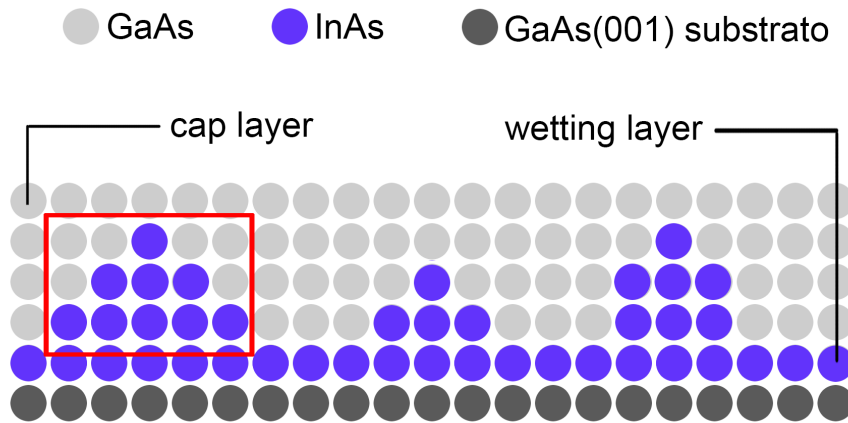


Figura 30 – Estrutura de pontos quânticos obtidos via método de Stranski-Krastanov. Os SKQDs, representados na ilustração pelas ilhas em azul (um deles destacado pelo quadrado vermelho) são formados pelo rearranjo de uma fina camada de InAs (1.7 MCs) crescida sobre um substrato de GaAs(001). Após formados, os SKQDs são cobertos por uma camada de GaAs (*cap layer*) e cercados pelo resto da camada inicial de InAs que forma a *wetting layer*.

perfície, o crescimento de múltiplas camadas de SKQDs (35, 36), e o uso de estruturas mais complexas envolvendo o confinamento com barreiras de potencial (37), barreiras de tunelamento ressonante (38), ou mesmo a inserção de SKQDs dentro de um QW (39). Neste contexto, o método de pontos quânticos crescidos via deposição de submonocamadas de InAs também surgiu como uma alternativa na tentativa de suprir as desvantagens presentes no SKQDs e produzir QDIPs com uma melhor performance (40). Apesar de ter sido inventado nos anos 90, esse método foi pouquíssimo usado até o momento pela maior complexidade no crescimento e por produzir QDs que são mais difíceis de serem evidenciados experimentalmente. Isso vem principalmente do fato que, ao contrário dos SKQDs, que podem ser facilmente observados por AFM, esse novo tipo de QDs não possui relevo próprio e só pode ser observado por técnicas avançadas de microscopia (geralmente microscopia de varredura por tunelamento em seção transversa (XSTM, *Cross-sectional scanning tunneling microscopy*)).

Para a formação dos SMLQDs, deposita-se inicialmente uma fração de uma camada monoatômica de InAs (geralmente entre 30 e 50%) sobre o GaAs, o que, nas condições experimentais corretas, irá formar uma alta densidade de pequenas ilhas bidimensionais de InAs. Em seguida, as ilhas são cobertas por algumas monocamadas de GaAs, e este ciclo de crescimento pode ser repetido até alcançar a composição média e altura desejadas das nanoestruturas (Figura 31). Como o parâmetro de rede do InAs é 7% maior que o do GaAs, as primeiras ilhas bidimensionais de InAs são crescidas sob tensão, e espera-se que as ilhas das camadas posteriores alinhem-se com as ilhas das camadas inferiores devido à presença do campo de tensão para minimizar a energia do sistema.

Com a possibilidade de crescer pontos quânticos com a altura desejada (variando

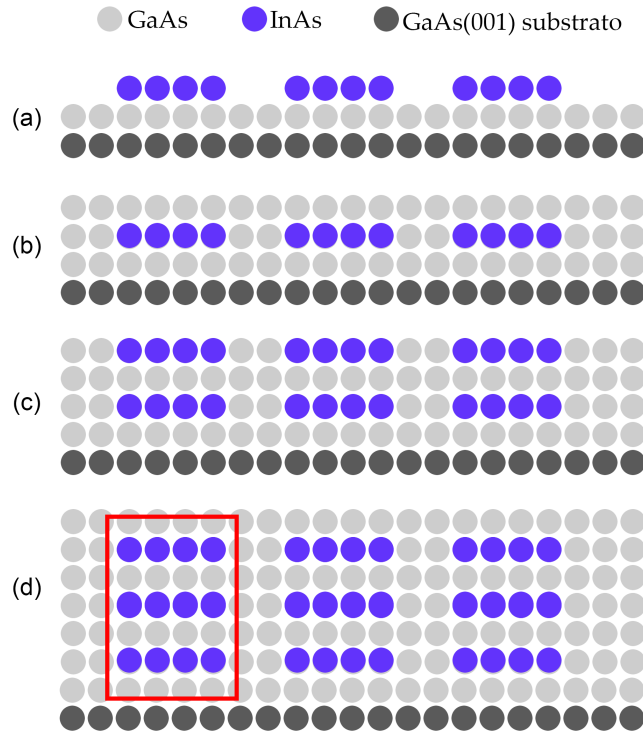


Figura 31 – Formação do SMLQD: (a) deposição de InAs sobre GaAs (<1 MC) e formação de ilhas 2D de InAs; (b) Cobrimento das ilhas 2D de InAs com GaAs; (c) Alinhamento vertical das ilhas de InAs nas camadas posteriores; (d) Ponto quântico de InGaAs (caixa vermelha) obtido pela repetição (3×) do ciclo básico.

apenas o número de repetições do ciclo básico), alta densidade (a densidade de ilhas 2D de InAs pode chegar a $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (11, 28, 27)) e sem a presença de *wetting layer* (Já que só são depositadas camadas de InAs com espessuras menores que 1 MC), os poucos trabalhos publicados de detectores infravermelhos contendo SMLQDs em suas estruturas apresentaram resultados extremamente promissores (28, 9). Apesar disso, as condições de crescimento para obtenção dessas estruturas ainda não foram bem determinadas nem otimizadas, o que dificulta sua reprodutibilidade, mas dá a possibilidade de obter-se ganhos futuros na performance dos dispositivos.

O ponto de partida para se produzir SMLQDs de boa qualidade é encontrar as condições corretas de crescimento. Ao longo dos últimos 8 anos, o nosso grupo de pesquisa tem se destacado com diversas publicações no tema e parcerias com outros grupos brasileiros e ao redor do mundo. Dentre os vários pontos abordados para determinar as condições corretas de crescimento dos SMLQDs, destacamos o estudo da reconstrução de superfície, assim como seus efeitos sobre a segregação do In e o alinhamento vertical das ilhas 2D de InAs. Discussões sobre o tema permanecem entre os tópicos mais relevantes atualmente quando se trata de fabricar SMLQDs de melhor qualidade (12, 41, 42). Neste e nos próximos 2 capítulos, discutiremos os estudos e resultados que obtivemos a respeito destes temas.

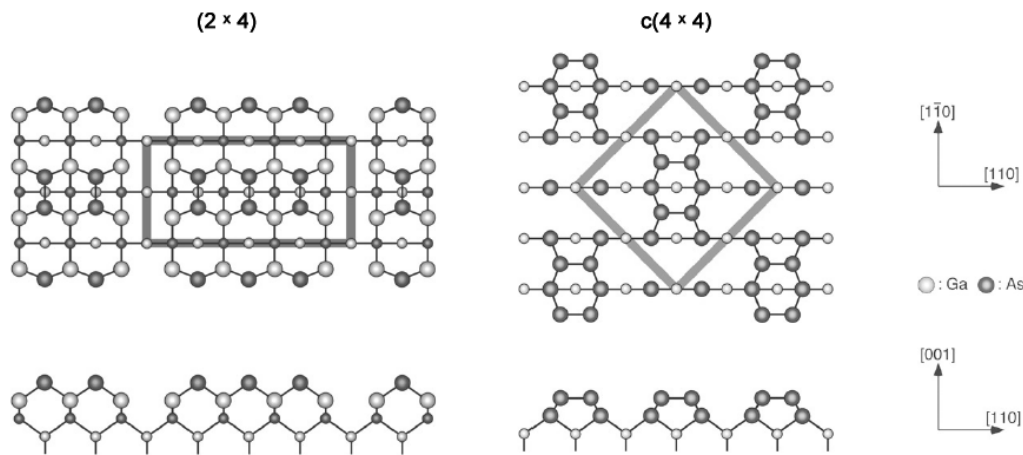


Figura 32 – Reconstituições de superfície mais comumente encontradas para o GaAs. Os átomos maiores estão na camada superior (5, 6). Acima: vista de cima. Abaixo: vista de perfil.

3.1.1 Reconstrução de superfície nos SMLQDs, o que é e porque se importar?

Durante o crescimento dos arsenetos da família III (GaAs, AlAs, InAs), é necessário que haja uma sobre pressão de arsênio (As_2 ou As_4) para que a superfície seja sempre rica neste elemento e que o material formado tenha a melhor qualidade cristalina. Diz-se que a superfície deve ser rica em arsênio ou estabilizada em arsênio. Na superfície de um cristal, como a periodicidade atômica é abruptamente interrompida, é comum que haja um rearranjo dos átomos superficiais para minimizar a energia do sistema. De fato, algumas ligações interrompidas podem ficar assim mesmo (são chamadas de ligações pendentes), mas outras podem ser compensadas, formando novas ligações com átomos vizinhos. Como a deposição dos arsenetos costuma ocorrer com sobrepressão de arsênio, deixando a superfície rica em As (mas o As não acumula indefinidamente, pois o excesso é prontamente desadsorvido) geralmente os átomos de As incorporados na superfície formam vários tipos de dímeros e proporcionam assim uma nova periodicidade atômica (apenas na superfície, pois as camadas inferiores continuam com a estrutura cristalina original). Este processo de reorganização atômica na superfície é chamado de **reconstrução de superfície**. Nos materiais semicondutores, como o GaAs, é possível observar diversos tipos de reconstruções de superfícies (Figura 32), e estas dependem principalmente do fluxo de As_2 incidindo sobre a amostra (e portanto também da pressão de As_2 na câmara) e da temperatura do substrato.

Na literatura (43, 44, 45), percebe-se que, atualmente, todos os pesquisadores da área crescem os QDs de submonocamadas usando parâmetros experimentais (taxas de deposição, razão de fluxos V/III, temperatura da amostra) muito parecidos com aqueles usados normalmente para os SKQDs, fazendo com que os crescimentos sejam realizados na presença de uma reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$. De fato, devido às suas condições de crescimento bem estabelecidas dos SKQDs de InAs/GaAs, os pesquisadores continuaram

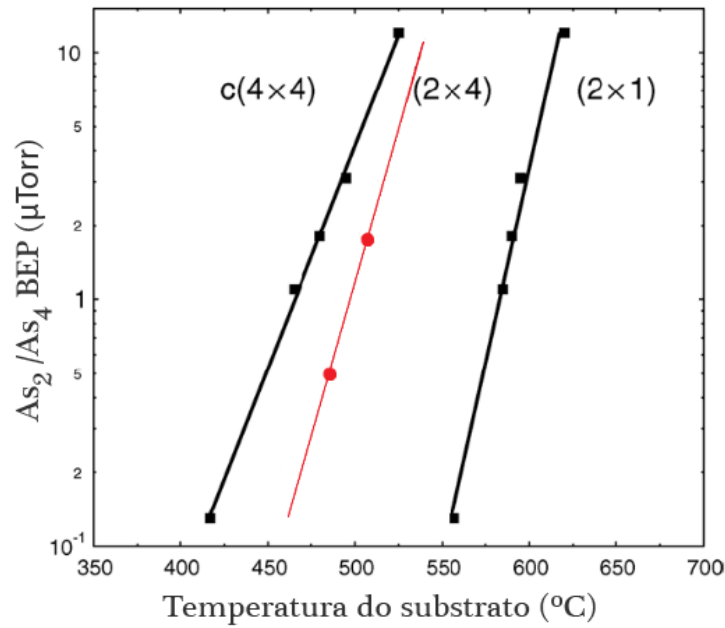


Figura 33 – Diagrama de fase da reconstrução de superfície do GaAs(001). As linhas em preto ilustram o limite de cada reconstrução de superfície encontrado na literatura (7), enquanto que a linha em vermelho mostra o limite entre a reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$ e (2×4) no sistema MBE do LNMS utilizado para o crescimento das amostras B e C. (*BEP*, *Beam Equivalent Pressure*)

usando os mesmos parâmetros para os SMLQDs, já que são formados pelas mesmas ligas. Como o InAs possui uma energia de ligação mais fraca que o GaAs, ele deve ser depositado numa temperatura mais baixa. Portanto, costuma-se crescer o GaAs a 570 °C com um alto fluxo de As, para manter uma superfície rica em As, o que significa que a reconstrução é geralmente do tipo (2×4) , e depois, reduz-se a temperatura do substrato até 490-515 °C para depositar o InAs. Porém, em torno de 520 °C, a reconstrução de superfície muda de (2×4) para $c(4 \times 4)$, conforme pode ser observado na Figura 33. Isso ocorre, pois, em temperaturas mais baixas, mais arsênio fica adsorvido na superfície (ele evapora menos), o que acaba mudando a reconstrução dela. Pode-se ver na Figura 32 que, de fato, a reconstrução $c(4 \times 4)$ é a mais rica em arsênio. Todavia, de acordo com os estudos de superfície do GaAs feitos via STM por Bell *et al.* (46), para que haja realmente a formação de pequenas ilhas 2D de InAs na superfície do substrato, é necessário que o crescimento ocorra com excesso de As e com uma reconstrução de superfície (2×4) . Nesta reconstrução, os estudos de STM mostram que o In irá ligar-se com os dímeros de As na primeira camada de GaAs do substrato a fim de formar ilhas de InAs, enquanto que se este crescimento for feito com uma reconstrução $c(4 \times 4)$, o In irá inicialmente substituir o Ga de maneira aleatória e formará uma liga de InGaAs em vez de pequenas ilhas de InAs (47).

Portanto, como a condição fundamental para o crescimento de SMLQDs é a nucleação de pequenas ilhas bidimensionais (2D) de InAs, a escolha da reconstrução

de superfície é um fator preponderante para definir se haverá ou não crescimento dos SMLQDs, ou ao menos, como veremos nas próximas seções, para definir a qualidade dessas nanoestruturas.

Diante desta discussão, propomos fazer dois tipos de estudos dos SMLQDs:

1. Fazer um estudo detalhado das principais diferenças entre SMLQDs na reconstrução de superfície $c(4\times 4)$ e (2×4) , utilizando as técnicas de RTA e fotoluminescência. Para enriquecer o estudo, os 2 tipos de SMLQDs serão comparados com SKQDs e um QW possuindo composição de In e tamanho similares aos dos SMLQDs.
2. A maioria dos dispositivos crescidos contendo SMLQDs (43, 44, 45) apresenta condições de crescimento similares ao dos SKQDs, e por isso supõe-se que o crescimento tenha sido feito na reconstrução de superfície $c(4\times 4)$, contrariando os estudos de Bell *et al.* (46). Diante disto, neste segundo estudo, propomos crescer um SMLQDIP na reconstrução de superfície em $c(4\times 4)$ para analisarmos o grau de confinamento dos portadores e se, de fato, há a formação de nanoestruturas zero-dimensionais nesta reconstrução.

3.2 Estudo das diferenças entre SMLQDs com reconstrução de superfície $c(4\times 4)$ e (2×4)

3.2.1 Materiais e métodos

Para este estudo, crescemos 4 amostras sobre um substrato de GaAs(001) via MBE com a estrutura representada na Figura 34. Inicialmente, os substratos passaram por uma remoção do óxido e desgaseificação na câmara de crescimento a 615 °C por 5 minutos, e crescemos em cada um deles uma camada de 200 nm de GaAs de espessura a 570 °C. Então, baixamos a temperatura para depositar as nanoestruturas de In(Ga)As de interesse, que foram seguidas por 15 nm de GaAs na mesma temperatura e mais 85 nm de GaAs a 570 °C.

Amostra A

Trata-se de uma amostra contendo SKQDs convencionais que foram obtidos depositando 2.2 MCs de InAs a 515 °C com uma taxa de crescimento de 0.1 MC/s e um fluxo de As₂ equivalente a 1.8 MC/s.

A maneira para encontrar a taxa de deposição do As₂ difere dos demais outros elementos, pois a célula *cracker* de As é a única que permanece aberta durante todo o processo de crescimento, visto que, na temperatura habitual da amostra (490-570 °C),

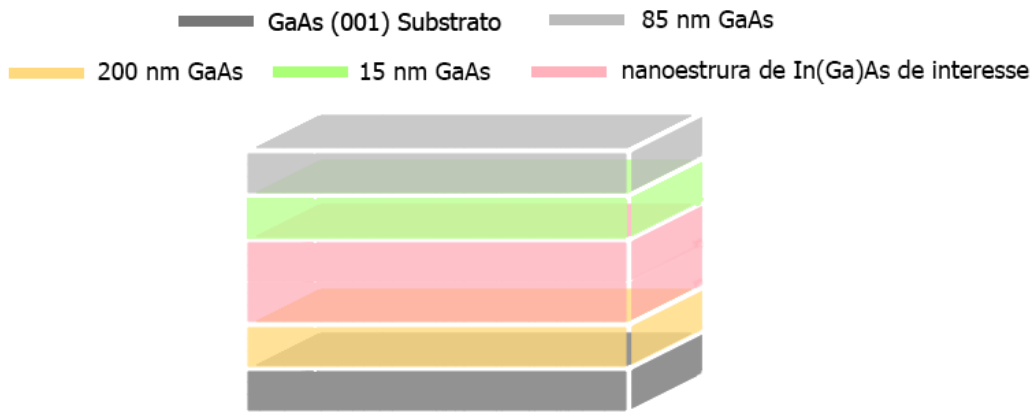


Figura 34 – Estrutura das 4 amostras crescidas para o experimento. As nanoestruturas de In(Ga)As de interesse foram: SKQDs, SMLQDs na reconstrução de superfície $c(4\times 4)$ e (2×4) e um QW possuindo a mesma composição média e espessura que os SMLQDs.

o arsênio pode ser evaporado do cristal de GaAs. Isto é feito, portanto, para evitar que o substrato aquecido tenha uma deficiência deste material (que deve ser repostado continuamente para compensar a perda do elemento em razão do aquecimento da amostra), o que tornaria a superfície rugosa e mudaria sua estequiometria. Para calibrarmos o arsênio, devemos fechar o *shutter* de sua célula e ao mesmo tempo abrir a célula de Ga, depositando, por exemplo, o equivalente a 10 MCs desse material na ausência do arsênio. Este processo só pode ser feito por um curto período de tempo para que a rugosidade não afete de forma definitiva a amostra. Em seguida, fechamos o obturador da célula de Ga, e abrimos novamente a célula de arsênio. Como, nesse caso, o limitador do crescimento da liga de GaAs é o fornecimento de arsênio, novas camadas de GaAs começarão a se formar na superfície e à medida que arsênio chega ele interage com o Ga que se acumulou na superfície na forma de uma monocamada completa de átomos de Ga coberta por pequenas gotas de Ga líquido, como mostrado na seção 2.2.1. Quando as novas camadas de GaAs são formadas, o espalhamento do feixe de elétrons do sistema RHEED vai variando periodicamente, e é possível estimar o fluxo do As_2 (Figura 35(a)) a partir das oscilações do RHEED do GaAs na amostra.

É importante estimarmos o fluxo de As de maneira quantitativa em tempo real para poder ajustá-lo quando necessário e obter as diferentes reconstruções de superfície. Infelizmente, isso não é possível durante o crescimento das amostras, uma vez que o medidor de fluxo está integrado na parte traseira do porta-amostras e que, portanto, apenas um dos 2 pode estar exatamente na frente das células. Quando a amostra está na frente das células, como durante o crescimento, o medidor de fluxo está posicionado na direção oposta e se comporta como um medidor de pressão, medindo a pressão de fundo na câmara de crescimento. Para monitorarmos o fluxo de As em tempo real, medimos a taxa de deposição de As com o sistema RHEED (em MC/s) e a associamos a pressão medida na

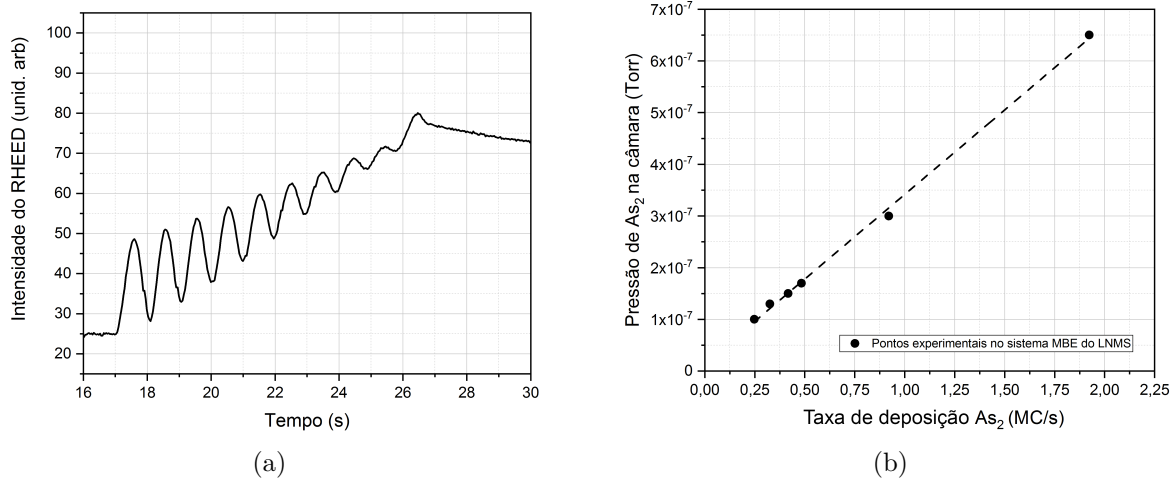


Figura 35 – (a) Calibração do fluxo de As₂ através da oscilação da intensidade do RHEED numa superfície de GaAs onde foram depositadas anteriormente uma quantidade de Ga equivalente a 10 MCs. As oscilações tornam-se visíveis à medida que o As₂ é incorporado ao Ga, formando as camadas de GaAs; (b) Relação entre a pressão de As₂ na câmara de crescimento do MBE do LNMS e sua taxa de deposição.

câmara de crescimento (em Torr). Como a pressão de vapor do As é muito superior à dos outros elementos, ela domina as leituras de pressão na câmara e fornecerá um retrato fiel do fluxo real de As. Fazendo um gráfico da pressão em função da taxa de deposição do As (Figura 35(b)), saberemos a qualquer momento o fluxo real de As incidindo na amostra.

Amostra B

É uma amostra de SMLQDs crescida nas mesmas condições da amostra A, como geralmente é feito na literatura. O crescimento se inicia com uma reconstrução de superfície c(4×4) sobre a superfície do GaAs(001) obtida através das condições usuais de crescimento dos SKQDs (isto é, alto fluxo de As e baixa temperatura da amostra). Em seguida, crescemos 6 repetições consecutivas de 0.5 MC de InAs e 2.5 MCs de GaAs a 490 °C.

Amostra C

Esta amostra de SMLQDs possui a mesma estrutura da amostra B, porém dessa vez foi crescida partindo de uma superfície de GaAs(001) com reconstrução (2×4). Para voltarmos a esta reconstrução em baixa temperatura (geralmente ela só é observada acima de 520 °C) o fluxo de As₂ deve ser consideravelmente reduzido, conforme mostrado na Figura 33 (7). Como consequência, isto requer também uma forte redução dos outros fluxos de materiais para manter a superfície rica em As durante o crescimento. Desta forma, o fluxo de In, Ga e As₂ foram ajustados para 0.015 MC/s, 0.1 MC/s e 0.15 MC/s, respectivamente.

Como a reconstrução de superfície é dinâmica e pode ser alterada de acordo com as mudanças de algumas variáveis, necessitamos observá-la *in situ* no sistema MBE antes,

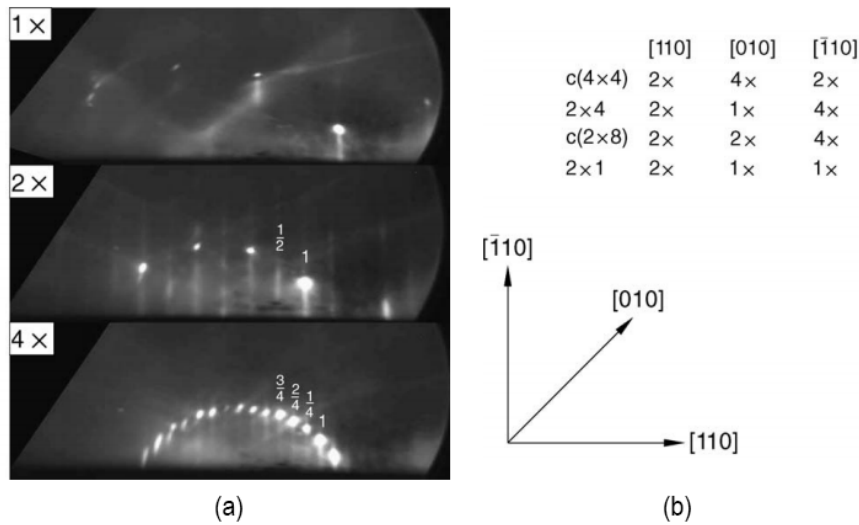


Figura 36 – (a) Alguns padrões de difração do GaAs(001) obtidos com o sistema RHEED exibindo periodicidades diferentes da superfície na direção escolhida para o feixe de elétrons. Quanto maior a periodicidade ($1 \times$, $2 \times$, $4 \times$) maior o número de linhas de difração observadas no padrão (7). (b) Periodicidades (ao longo das 3 direções mencionadas) das 4 principais reconstruções de superfície observadas para o GaAs(001). Observa-se que orientar o feixe de elétrons na direção [010] possibilita uma melhor determinação do momento exato da transição entre a reconstrução (2×4) e $c(4 \times 4)$, já que as periodicidades dos dois padrões são bem diferentes ($1 \times$ e $4 \times$, respectivamente).

durante e após o crescimento. Para isso, utilizamos o sistema RHEED, que além de fornecer as taxas de deposições e composição dos materiais depositados, como explicado na seção 2.2.1, também é capaz de monitorar em tempo real a reconstrução de superfície da amostra. Isso pode ser feito, pois, quando o feixe de elétrons do RHEED incide sobre a amostra, geralmente apenas na camada atômica superficial (devido ao ângulo rasante), pode-se deduzir pelo padrão de difração observado na tela fluorescente a periodicidade da reconstrução. Dessa forma, podemos monitorar em tempo real a reconstrução de superfície da amostra e suas mudanças de acordo com as alterações das condições de crescimento. Na Figura 36, mostramos como os padrões de difração são vistos de acordo com a orientação do cristal no GaAs(001). Quando se trata de usar o sistema RHEED para calibrar as taxas de crescimento, o feixe de elétrons costuma ser apontado na direção [110] do cristal de GaAs, pois ele fornece as oscilações do feixe especular com maior variação de intensidade. Porém, nesta direção, as reconstruções (2×4) e $c(4 \times 4)$ possuem a mesma periodicidade e um padrão parecidos. Dessa forma, podemos ver pela Figura 36 que, para favorecer uma melhor determinação do momento exato de transição, devemos orientar o feixe ao longo da direção [010], situada a 45° da [110] mencionada anteriormente, pois a periodicidade das duas reconstruções e seus respectivos padrões são bem diferentes.

Essa amostra, que servirá de referência na comparação com as amostras B e C possuindo SMLQDs, contém um QW de $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{GaAs}$, com a mesma espessura (5.1 nm) e composição média das amostras B e C.

Após o crescimento das amostras, clivamos cada uma delas em dois pedaços: um deles foi mantido intacto, enquanto que o outro foi submetido a um tratamento RTA. O RTA é um processo de aquecimento térmico rápido que ocorre em um forno dedicado na presença de uma atmosfera de N_2 (para evitar a oxidação dos materiais). A temperatura foi abruptamente elevada até 900 °C (100 C/s), mantida neste valor por 30 s, e em seguida reduzida rapidamente para cessar o mais rapidamente possível os efeitos do processo (interdifusão dos materiais dentro da amostra). Esta temperatura foi escolhida por ter a maior influência (benéfica) sobre os espectros de PL (8). Abaixo dela, havia pouco efeito, e acima dela a amostra começava a se deteriorar. Para limitar a perda de arsênio na superfície da amostra, uma outra amostra de GaAs é posicionada (face para baixo) em cima da amostra a ser tratada.

As medidas de PL foram feitas em um criostato com um circuito fechado de hélio e um dedo frio permitindo ajustar a temperatura entre 10 e 300K. As amostras foram excitadas por um laser de estado sólido emitindo um comprimento de onda de 730 nm. O sinal da luminescência foi analisado e detectado por um espectrômetro de 75 cm e uma CCD de Si (para os SMLQDs e QW) ou por espectrômetro de 50 cm e uma matriz linear de diodos de InGaAs (para os SKQDs), dependendo do espectro de emissão das amostras. Em ambos os casos, usamos uma rede de difração de 150 l/mm com 'blaze' de 800 nm e 1250 nm, respectivamente.

3.2.2 Resultados

A Figura 37 mostra o espectro de PL em baixa temperatura da amostra A (SKQDs) antes e depois o RTA. Nela, três propriedades podem ser observadas: antes do RTA, a emissão é mais fraca, mais larga e com o pico em energia mais baixa que após o RTA, como já observado na literatura (8). A menor intensidade está relacionada à presença de defeitos estruturais nos SKQDs, que são formados via auto agregação, resultando em estruturas com altura entre 4 a 7 nm que precisam ser cobertas posteriormente por GaAs. Devido à tensão provocada pela diferença no parâmetro de rede entre o InAs e o GaAs, o processo para cobrir os SKQDs introduz defeitos na interface entre os dois materiais (48, 49). A grande largura da emissão antes do RTA (geralmente entre 60 e 80 meV) vem do fato que o laser excita milhões de SKQDs ao mesmo tempo - cada um possuindo um tamanho levemente diferente dos outros - que acabam emitindo em energias levemente diferentes. Devido à tensão mecânica presente na amostra, o processo de RTA provoca a difusão dos átomos de

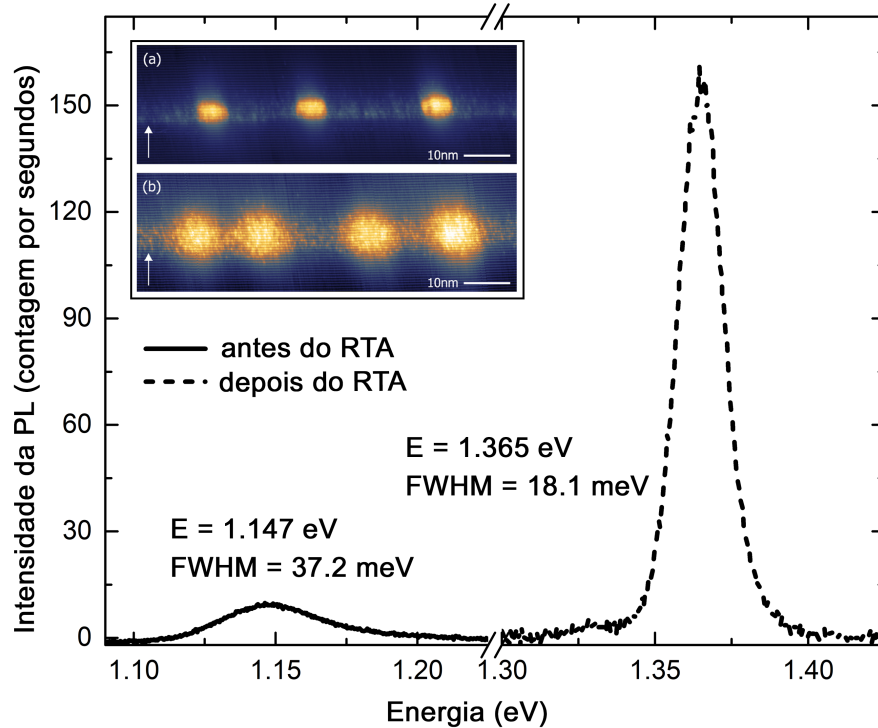


Figura 37 – Espectro de PL a 10 K da amostra A (SKQDs) antes e depois do RTA. A foto inserida representa uma imagem de XSTM de SKQDs de InAs antes (em cima) e depois do RTA numa amostra parecida com a nossa (8). Regiões mais claras possuem maior conteúdo de In.

In para fora dos SKQDs, a fim de relaxar a deformação, e, simultaneamente, contribui para reduzir o número de defeitos que agem como centros não-radioativos, produzindo um aumento no sinal óptico. Essa difusão dos átomos de In para fora dos SKQDs produz nanoestruturas com um menor conteúdo de In e, conseqüentemente, um material com gap maior, o que pode ser observado pelo desvio para o azul na emissão após o RTA. Este fenômeno de difusão é responsável também pela homogeneização do tamanho do conjunto dos QDs que se manifesta através da largura à meia altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) da emissão que vai de 37.2 meV antes do RTA para 18.1 meV após o RTA.

Os espectros de PL da amostra B (antes e depois do RTA), que contém SMLQDs depositados em condições semelhantes à amostra A, podem ser vistos na Figura 38. Nesta, observamos uma acentuada diferença quando a comparamos com a Figura 37. Antes do RTA, o espectro de emissão é muito mais estreito (FWHM = 9.7 meV) e possui uma energia muito maior que no caso dos SKQDs antes do RTA. Após o RTA, poucas mudanças são percebidas: há um pequeno desvio para o azul na emissão, cuja intensidade aumentou moderadamente, e uma pequena redução da FWHM para 8.6 meV. O espectro de emissão mais estreito dos SMLQDs (em relação ao dos SKQDs) também já foi reportado na literatura (50) e é geralmente associado, embora erroneamente, a uma maior homogeneidade do tamanho dos SMLQDs. Entretanto, medidas de XSTM (11), já mostraram que essas nanoestruturas são muito irregulares e de tamanhos variáveis, o que

é inconsistente com uma largura tão estreita da emissão. Em vez disso, Harrison *et al.* (51) mostraram que esta característica vem mais provavelmente do pequeno tamanho das nanoestruturas levando a um forte confinamento dos buracos em SMLQDs individuais, enquanto que a função de onda dos elétrons é menos localizada e pode se estender sobre várias nanoestruturas vizinhas assim como no QW de InGaAs que cerca os SMLQDs. O deslocamento do pico de PL dos SMLQDs para energias mais altas em relação aos SKQDs é geralmente atribuído na literatura ao menor tamanho dos SMLQDs. Apesar disso certamente contribuir também para o efeito, o principal motivo é o menor conteúdo de In relacionado com a estrutura nominal dos SMLQDs (camadas de InAs alternadas com camadas de GaAs), o que aumenta o gap do material formando os SMLQDs. O fato de que grande parte das propriedades ópticas da amostra não apresentou mudanças após o RTA pode se explicado da seguinte forma: o fraco desvio para o azul (aproximadamente 10 vezes menor que o da Figura 37) é devido à menor composição de In das nanoestruturas (33% nominalmente nos SMLQDs em vez de 55-85% nos SKQDs (8)), o que reduz a tensão mecânica interna e, conseqüentemente, a difusão para fora dos átomos de In durante o RTA. A pequena mudança na emissão do espectro de PL, deixando-o um pouco mais intenso após o RTA, é um sinal que a densidade de defeitos da amostra antes do RTA é muito menor nos SMLQDs do que nos SKQDs. Isto é esperado, por causa do menor conteúdo de In nos SMLQDs e pelo fato da técnica de deposição por submonocamada, nuclear pequenas ilhas 2D de InAs que podem ser cobertas mais facilmente (isto é, com menos defeitos na interface) que as grandes ilhas 3D de InAs que formam os SKQDs (48, 49). Por fim, a FWHM similar das emissões antes e depois do RTA é também consequência da baixa difusão para fora dos átomos de In que não é forte suficiente para mudar a composição e distribuição do tamanho dessas estruturas relevantemente.

Na Figura 39 vemos o espectro de PL da amostra C que contém SMLQDs com estrutura idêntica à da amostra B, mas crescidos com uma reconstrução de superfície (2×4). Na literatura, estudos de STM mostraram que ilhas 2D de InAs poderiam somente ser nucleadas sobre uma superfície de GaAs(001) quando fosse utilizada uma reconstrução (2×4) (52). Caso a reconstrução $c(4\times 4)$, que é a reconstrução utilizada geralmente no crescimento dos SKQDs, fosse escolhida, obteríamos uma incorporação aleatória dos átomos de In dentro das trincheiras do arsênio adsorvido na superfície, resultando na formação de uma liga de InGaAs em vez de ilhas 2D de InAs. Portanto, poderíamos esperar na amostra C a nucleação efetiva de ilhas 2D de InAs, propiciando assim uma melhor formação dos SMLQDs e uma liga mais rica em In, que poderia se manifestar de alguma forma no espectro de PL. Porém, pode-se ver na Figura 39 que as propriedades ópticas da amostra C são muito parecidas com as da amostra B (Figura 38). Uma emissão estreita cuja energia e a largura são vagamente afetadas pelo RTA (FWHM = 7.2 meV antes do RTA e FWHM = 7.3 meV e pós o RTA), sugerindo que nada muito diferente ocorreu, independentemente das condições de crescimento. Como consequência, é razoável suspeitar que algum fenômeno

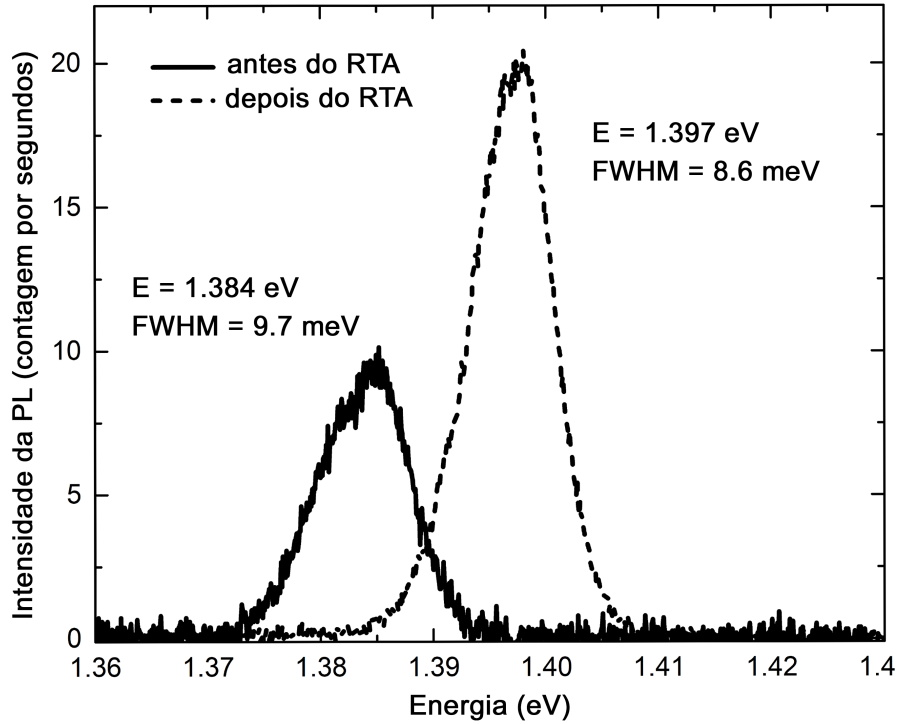


Figura 38 – Espectro de PL a 10 K da amostra B (SMLQDs com reconstrução de superfície $c(4\times 4)$) antes e depois do RTA.

limita a formação de bons SMLQDs como veremos mais adiante neste e nos capítulos posteriores.

Na literatura, muitos trabalhos reportaram que os SMLQDs têm propriedades similares às dos QWs de InGaAs (50, 53, 51), o que sugere que tais nanoestruturas não se formam ou, eventualmente, poderiam ser ópticamente inativas. Deste ponto de vista, a amostra D fornece uma referência para esse estudo, pois o poço quântico crescido de $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$ tem a mesma espessura (18 MCs) e composição média (16.7 % de In) que as amostras B e C que contêm os SMLQDs. A Figura 40 confirma que a amostra D tem de fato propriedades similares às das amostras de SMLQDs antes e após o RTA, apresentando uma emissão estreita (FWHM = 7.2 meV antes do RTA e FWHM = 7.5 meV após o RTA) com energia e intensidade parecidas.

Outra característica dos SMLQDs pode ser observada através da dependência do espectro de PL em relação à potência de excitação. Os SKQDs geralmente mostram múltiplas emissões com o aumento da potência de excitação, que estão relacionadas com a presença de múltiplos estados confinados (Figura 41). Por outro lado, os SMLQDs sempre exibem um único pico de emissão, mesmo em altas potências ópticas, devido ao seu estado fundamental ser o único estado confinado (Figura 42). Essas observações são compatíveis com os experimentos de PL em função da temperatura: quando a integral do estado fundamental é apresentada em um gráfico em função do inverso da temperatura (gráfico de Arrhenius), obtemos a energia de ativação (E_a) das nanoestruturas sob investigação

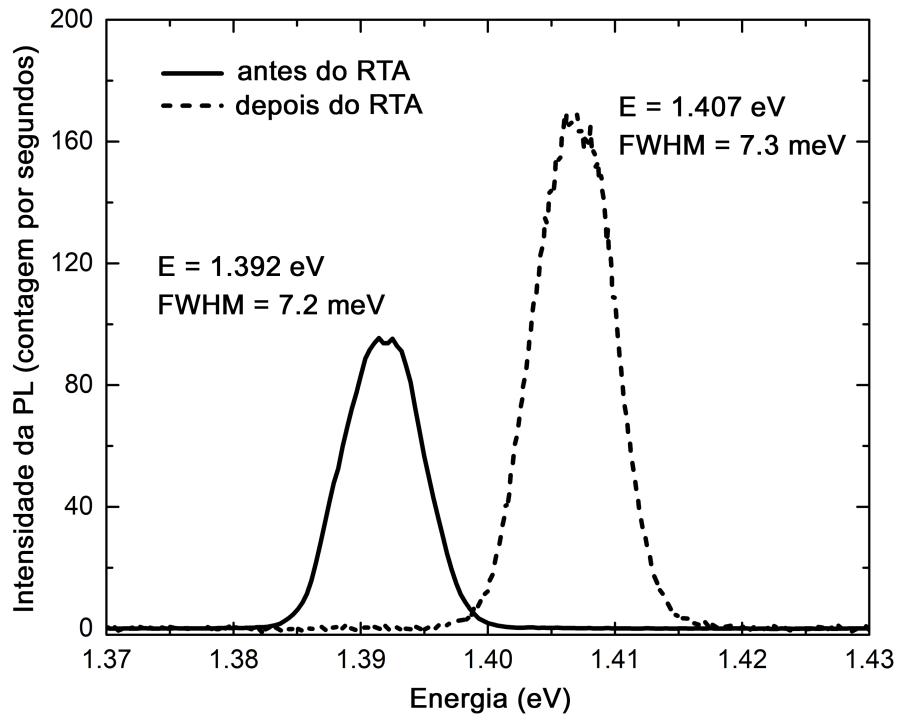


Figura 39 – Espectro de PL a 10 K da amostra C (SMLQDs com reconstrução de superfície (2×4)) antes e depois do RTA.

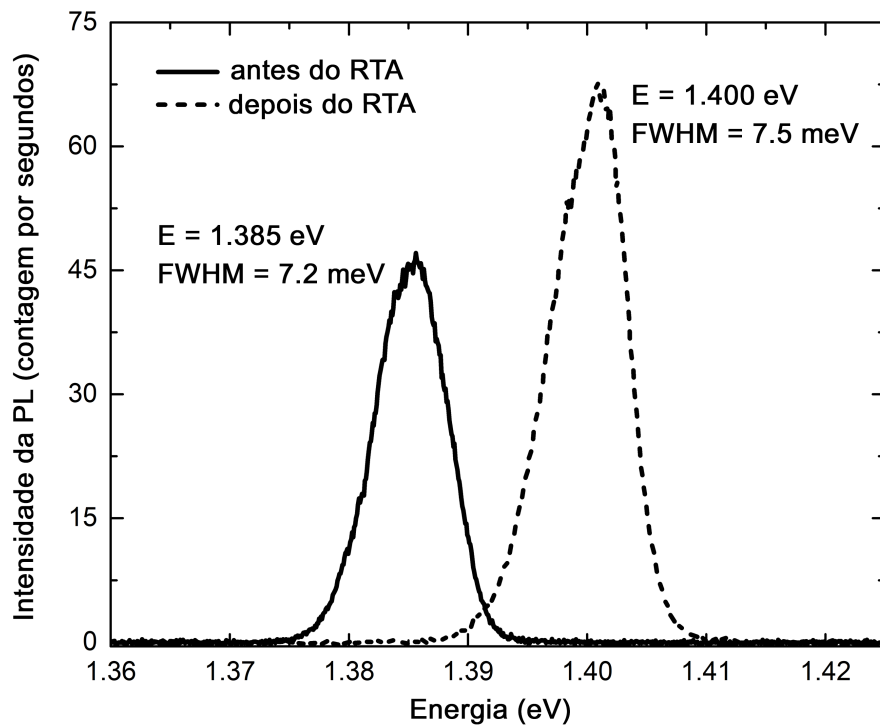


Figura 40 – Espectro de PL a 10 K da amostra D (QW de $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$ com mesma espessura e composição média de In que as amostras B e C) antes e depois do RTA.

Tabela 2 – Energia de ativação (E_a) e as respectivas incertezas extraídas do gráfico de Arrhenius (Figura 43). A coluna 'Diferença' mostra a diferença entre a energia de ativação antes e depois do RTA.

Amostra	Nanoestrutura	Energia de Ativação (meV)		
		Pré RTA	Pós RTA	Diferença
A	SKQD	289 ± 7	150 ± 1	-139 ± 7
B	SMLQD $c(4 \times 4)$	99 ± 1	73.9 ± 9	-25 ± 9
C	SMLQD (2×4)	107 ± 2	88 ± 1	-19 ± 2
D	QW	118.4 ± 8	125 ± 1	7 ± 8

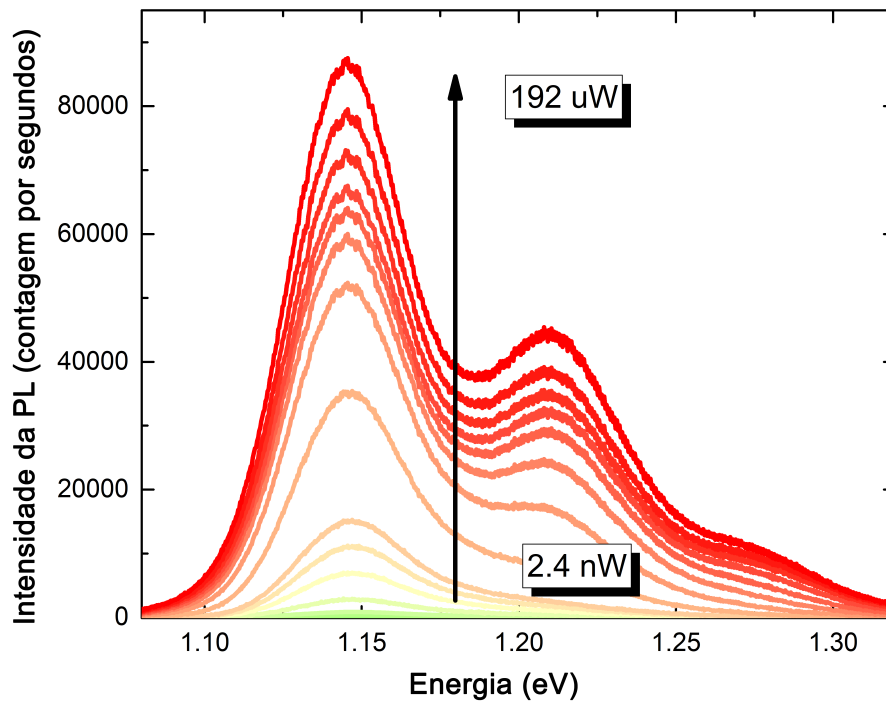


Figura 41 – Espectro de PL a 10 K da amostra A (com SKQDs) antes do RTA em função da potência de excitação. Após o RTA, o espectro ficou parecido mas com emissões mais intensas, mais estreitas e deslocadas para o azul, como já mencionado na Figura 37.

através do ajuste da parte linear do gráfico (em escala monolog) com a equação:

$$I = C e^{\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (3.1)$$

onde I é a intensidade integrada da PL, C é a constante de proporcionalidade, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta da amostra no criostato usado para as medidas. Antes do RTA, E_a foi de 289 meV para a amostra A (contendo SKQDs) e entre 99 e 118 meV para as outras amostras (Tabela 2 e Figura 43).

Para os SKQDs convencionais de InAs, que costumam possuir um grande tamanho e uma alta composição de In, o valor de 60-70 meV é tipicamente encontrado entre os valores de energia de estados eletrônicos excitados consecutivos. Com a energia de ativação de 289 meV encontrada acima, os SKQDs podem portanto ter quatro ou cinco estados confinados. Como os pontos quânticos são conhecidos por apresentar um forte *phonon bottleneck*,

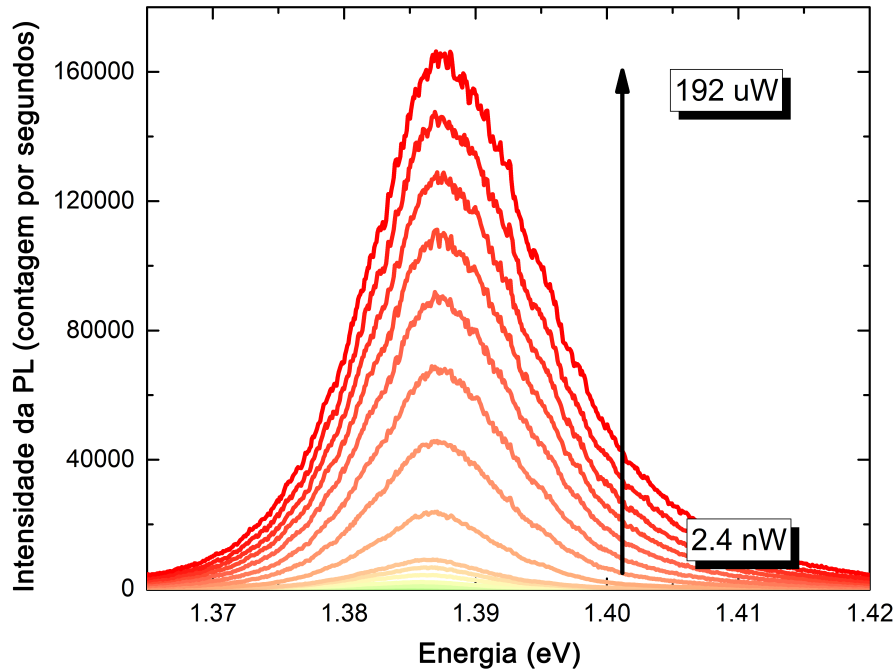


Figura 42 – Espectro de PL a 10 K da amostra B antes do RTA em função da potência de excitação. As amostras C e D tiveram resultados semelhantes, tanto antes quanto depois do RTA.

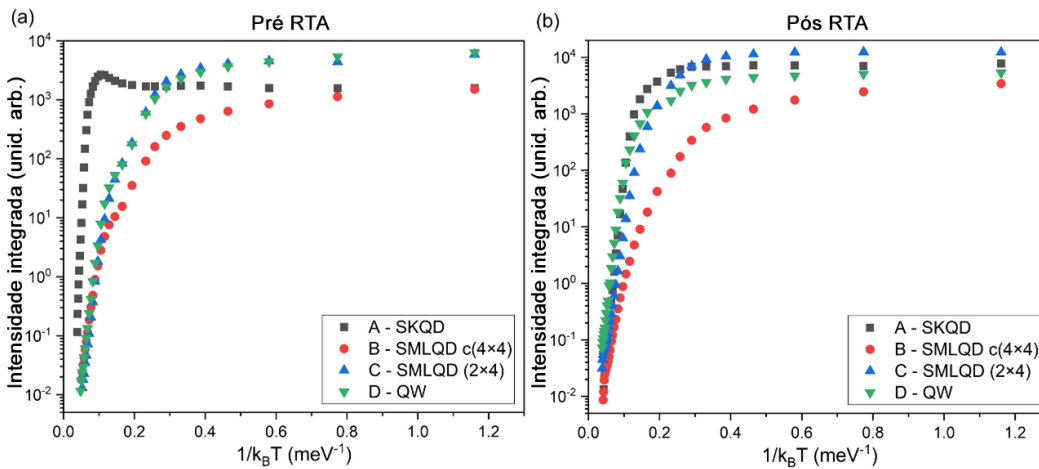


Figura 43 – Gráfico de Arrhenius para todas as amostras (a) antes e (b) depois do RTA. As medidas foram realizadas com uma potência de excitação de $19.2 \mu\text{W}$. As energias de ativação extraídas das curvas podem ser vistas na Tabela 2.

espera-se que sua emissão de PL reflita a presença desses estados em uma alta potência de excitação, como visto na Figura 41, onde 3 deles podem ser observados claramente. Como os SMLQDs são menores e têm um teor de In mais baixo que nos SKQDs, seu estado fundamental é deslocado para cima, e sua energia de ativação é naturalmente menor e, portanto, espera-se que a energia entre estados confinados consecutivos seja maior que 70 meV. Conseqüentemente, parece razoável que eles possam acomodar apenas o estado fundamental, como visto na Figura 42.

Do ponto de vista das propriedades ópticas apresentadas pelos QWs e SMLQDs, o

único parâmetro físico que permite minimamente diferenciá-los é sua energia de ativação, visto que a das amostras B e C (SMLQDs) foi reduzida em 25% e 17% após o RTA, respectivamente, enquanto que a energia de ativação da amostra D mal foi afetada (para comparação, a amostra A com SKQDs, que são grandes ilhas contendo muito InAs, teve uma redução de sua energia de ativação de 48%). Diante disto, de maneira geral, é legítimo acreditar que os SMLQDs se comportem como um QW de InGaAs, e que as pequenas diferenças entre as emissões das amostras B, C e D poderiam ser provocadas por pequenas flutuações dos parâmetros de crescimento ou das condições de medida. Portanto, com estes resultados, abriu-se até na literatura um questionamento a respeito da própria existência dos pontos quânticos nas amostras B e C, e se, durante o crescimento dessas nanoestruturas, haveria algum fator limitante que não permitiria sua formação, transformando-as em QWs, já que a sua diferenciação via propriedades ópticas é mínima. Diante deste impasse, percebemos que, via propriedades ópticas, não seria possível obter uma resposta conclusiva e, para isso, teríamos que utilizar outra ferramenta para solucionarmos essa questão.

3.2.3 Afinal, SMLQDs são pontos ou poços quânticos?

Como mencionado nos capítulos anteriores, existem diferenças relevantes nas propriedades dos poços e pontos quânticos que os fazem apresentarem vantagens e desvantagens um em relação ao outro. Em busca da resolução do impasse mencionado, resolvemos explorar uma das principais vantagens dos dispositivos contendo pontos quânticos, que é a capacidade de absorção em incidência normal da radiação, explicado na seção 1.2.2.3. Portanto, a ideia foi crescer um SMLQDIP e verificar sua capacidade de absorver a radiação em incidência normal através da aferição da fotocorrente no dispositivo. Como, na época, tínhamos um problema de contaminação que impedia o crescimento de boa qualidade de camadas grossas de AlGaAs usadas como barreiras de potencial, usamos o sistema MBE do LNNano, em colaboração com o Prof. Christoph Denneke, docente do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. Por não ter uma célula *cracker* de As, crescemos um dispositivo usando as condições geralmente encontradas na literatura, isto é, semelhantes às de SKQDs, que levam a uma reconstrução de superfície $c(4\times 4)$ e a um crescimento mais fácil e rápido.

O SMLQDIP foi crescido em um substrato GaAs(001) na reconstrução de superfície $c(4\times 4)$, cuja estrutura pode ser visualizada na Figura 44. Depois da desoxidação da superfície em torno de 580 °C e da degaseificação da amostra a 610 °C, crescemos duas camadas de 1000 nm de espessura de Ga:Si ($n_{Si}=1\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) para atuar como um contato inferior e superior em cada lado da região ativa do dispositivo, que consistia em 5 poços quânticos de $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}/\text{GaAs}$ (QWs) contendo os SMLQDs. As duas camadas de contato e as barreiras de $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ de 45 nm foram crescidas a 575 °C, enquanto que o restante da região ativa foi depositado a 498 °C para evitar a evaporação de In da superfície

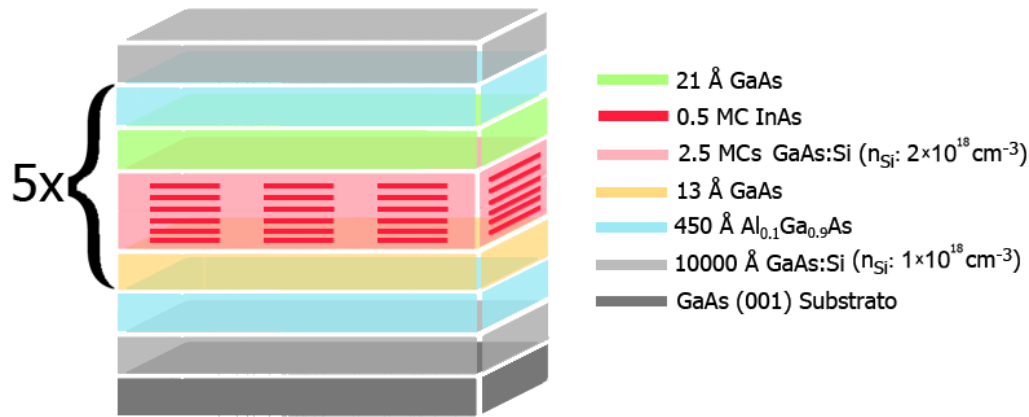


Figura 44 – Estrutura do SMLQDIP. Cada camada de SMLQDs consiste em 6 ciclos de 0.5 MC de InAs + 2.5 MC de GaAs:Si

devido à baixa energia de ligação do InAs. A parte interna do poço iniciou-se com uma camada de GaAs de 1.3 nm de espessura seguida pelos SMLQDs formados a partir de uma deposição sequencial de 0.5 MC de InAs (a 0.013 MC/s) e 2.5 MCs de GaAs (a 0.1 MC/s). Este ciclo foi repetido 6 vezes, e os SMLQDs foram finalmente cobertos por 2.1 nm de GaAs. Cada camada de 2.5 MCs de GaAs cobrindo as ilhas 2D de InAs foram dopadas com Si a $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para fornecer 2 elétrons no estado fundamental dos SMLQDs. Por fim, o dispositivo foi processado em nosso laboratório para definir pequenas mesas ($400 \times 400 \mu\text{m}^2$) usando litografia óptica, e corrosão química molhada, metalização (Ni, Ge e Au) e RTA para criação dos contatos ôhmicos. Finalmente, a amostra foi colada num *chip carrier*, os contatos elétricos foram feitos por microsolda com fios de ouro, e o conjunto foi instalado num criostato óptico para realização das medidas. As medidas de fotocorrente, responsividade, corrente de escuro e ruído (geralmente usadas para caracterizar este tipo de fotodetector) foram feitas em incidência normal e revelaram um excelente desempenho do dispositivo, como será mostrado no Capítulo 6. Isso elimina a possibilidade dos SMLQDs serem um QW, já que um sistema 2D não pode ter uma boa absorção em incidência normal em razão das regras de polarização que proíbem transições eletrônicas do tipo intrabanda em QWs. Portanto, deve haver nas amostras de SMLQDs algum tipo de confinamento eletrônico nas 3 direções do espaço, mesmo se as propriedades deles se parecem, em algumas circunstâncias, com as de um QW. Para confirmarmos que há de fato confinamento nestas nanoestruturas, procuramos uma técnica capaz de determinar quantitativamente esta propriedade e, eventualmente, possibilitar um estudo comparativo com os QWs e SKQDs. O experimento para medir o grau de confinamento dos portadores na amostra e averiguar a existência do pontos quânticos na estrutura foi feito medindo a fotocorrente no dispositivo usando um polarizador, com o objetivo de polarizar a radiação advinda do corpo negro a 45° em relação ao plano das mesas do dispositivo. O uso do polarizador possibilita que a radiação incida no dispositivo com polarização *s* ou *p*, conforme mostrado na Figura 45. A radiação polarizada *s* tem seu vetor de polarização paralelo ao plano das mesas,

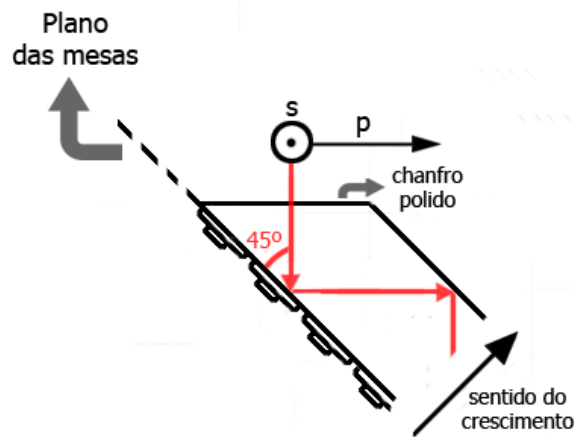


Figura 45 – Ilustração da radiação oriunda do corpo negro (setas vermelhas) - incidindo a 45° (sobre um chanfro polido num dos lados da amostra) em relação ao plano das mesas - e dos dois vetores representando as direções s e p .

enquanto que a radiação polarizada p tem uma componente perpendicular ao plano das mesas. Dessa forma, ambas podem ser usadas para medir o confinamento dos portadores ao longo das direções lateral e vertical dos QDs, respectivamente. Na radiação polarizada p , tanto para um QWIP quanto para um QDIP, espera-se uma alta fotocorrente, pois há ao menos uma componente do campo elétrico paralelo à direção de crescimento onde temos um confinamento vertical dos portadores. Na radiação polarizada s , espera-se apenas uma pequena fração de fotocorrente nos QWIPs (só não é zero pois existe um pequeno espalhamento da radiação pela rugosidade das faces da amostra), já que nesta direção lateral não há nenhuma componente do campo elétrico paralela à direção de confinamento. Porém, caso o SMLQDIP apresente um confinamento em 3D, ou seja, se houver pontos quânticos, a quantidade de fotocorrente apresentada deverá ser significativamente maior que a de um QWIP na polarização s , pois desta vez o campo elétrico será paralelo a uma das direções laterais de confinamento das nanoestruturas. Portanto, ao fazer a razão entre a fotocorrente medida nas duas direções, é possível medir o grau de confinamento dos portadores na estrutura, e por consequência, averiguar se há um confinamento em três dimensões que confirme a existência de pontos quânticos no dispositivo. Medidas como esta já foram reportadas (44) com razões s/p apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Razão s/p de um dispositivo produzido e reportado no artigo (44).

Dispositivo	razão s/p (%)
SMLQDIP	21.7%
SKQDIP	13%
QWIP	2.8%

No gráfico 46 mostramos a razão s/p em relação à tensão elétrica aplicada (V_{bias}) no SMLQDIP crescido para uma temperatura de 10K. Neste, nota-se uma razão s/p variando

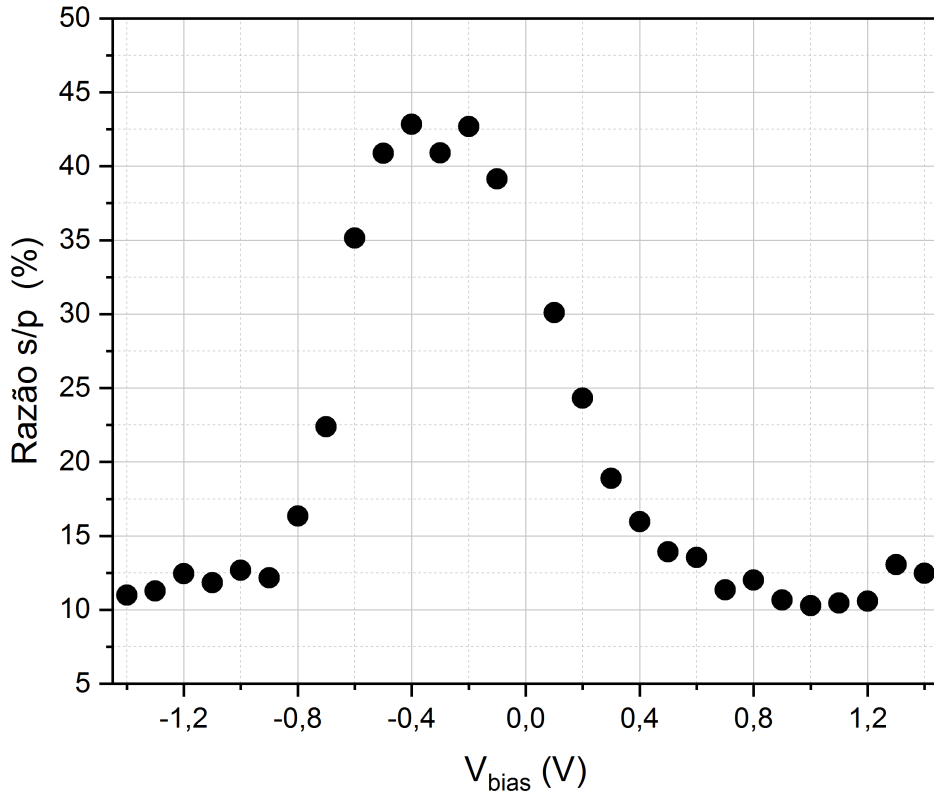


Figura 46 – Razão s/p em relação à tensão elétrica aplicada no SMLQDIP (9).

entre 10% e 43%, o que de fato confirma a presença de pontos quânticos no SMLQDIP, mesmo na reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$. O motivo do alto valor da razão s/p para um baixo V_{bias} se deve ao fato de que os SMLQDs são muito pequenos e, por consequência, o nível de energia do estado fundamental é geralmente próximo ao topo da barreira de GaAs. Assim, para baixas tensões elétricas aplicadas, a função de onda fica confinada no potencial dos QDs, produzindo uma alta razão s/p . Já nos casos de um alto V_{bias} há uma penetração de parte da função de onda dos SMLQDs para dentro do QW, perdendo parcialmente a característica de confinar os portadores em 3D, resultando em uma razão s/p mais baixa. Geralmente, um dispositivo possui o seu melhor desempenho numa tensão intermediária, o que faz com que a razão s/p tenha também um valor intermediário.

Não se pode comparar diretamente nossas medidas da Figura 46 com os resultados da Tabela 3, pois foram obtidos em condições diferentes (nossos a partir de medidas de fotocorrente total, e os da Tabela 3 a partir de medidas de resposta espectral). Todavia, informações qualitativas podem certamente ser inferidas. Na Tabela 3, fica claro que SMLQDs possuem um confinamento lateral melhor que no caso dos QDs convencionais fabricados via SK, o que é devido ao menor tamanho lateral dos SMLQDs que é geralmente estimado em 5 nm (em vez de 20 nm nos SKQDs que possuem uma forma de lente). O

valor de 21.7% foi obtido para a tensão em que o QDIP possui sua melhor detectividade, como é de costume. Apesar dos autores não especificarem os valores de pressão de As e o tipo de reconstrução de superfície adotados, supõe-se que foram as condições usuais (isto é, alto fluxo de As e reconstrução $c(4\times 4)$), como geralmente tem sido feito pelos pesquisadores da área. No caso do nosso SMLQDIP, os resultados mostram claramente a presença de um confinamento lateral (razão s/p de 43% em baixa tensão), o que comprova a existência de nanoestruturas com confinamento nas 3 direções espaciais. Como será visto mais adiante no capítulo 6, a melhor tensão de operação para este dispositivo está por volta de 0.8-0.9V, onde a razão cai para 11%, significando que houve uma grande perda do confinamento em razão do campo elétrico aplicado que distorce as barreiras de potencial e possibilita que a função de onda se estenda para dentro do QW, prejudicando o confinamento 3D dos SMLQDs. Desta maneira, fica claro que, para melhorar o desempenho deste dispositivo, é necessário fazer SMLQDs maiores e/ou mais ricos em In para que o nível fundamental deles possa ser mais baixo e a função de onda permaneça confinada em 3D.

3.2.4 Discussão

Evidenciamos com os resultados apresentados neste capítulo as grandes diferenças entre SKQDs e SMLQDs ($c(4\times 4)$ e (2×4)), e que, do ponto de vista das propriedades ópticas, estes últimos (quando não estão incluídos num dispositivo) se assemelham a QWs de InGaAs. Entretanto, é inquestionável que os SMLQDs inseridos em dispositivos, tanto na literatura quanto pelo dispositivo crescido aqui (seção 3.2.3), apresentam confinamento 3D e, mesmo muito longe de ter seu máximo aprimoramento, possuem melhor performance quando comparados com SKQDIPs e QWIPs, confirmando seu potencial a ser explorado. Também ficou clara a necessidade de uma investigação mais profunda dessas nanoestruturas para identificar quais fenômenos podem limitar suas propriedades, para eventualmente continuar aprimorando suas propriedades optoeletrônicas.

As recentes medidas publicadas pelo nosso grupo em parceria com o do Prof. Koenraad mostraram que os SMLQDs são geralmente menores que o esperado (eles não desenvolvem sua altura nominal) e não apresentam uma estrutura periódica interna relacionada ao empilhamento vertical das ilhas 2D de InAs. Em vez disso, observamos aglomerados irregulares de InGaAs envoltos em uma matriz de InGaAs com um menor teor de In (51, 11). Isto é atribuído à forte segregação dos átomos de In que está sempre presente no sistema InAs/GaAs, onde o coeficiente de segregação costuma ser da ordem de 0.8, como veremos em mais detalhes no capítulo 4. Este alto valor significa que 80% dos átomos de In presentes na superfície da amostra, ou originários da célula de In, migram com a frente de crescimento e só serão incorporados na amostra posteriormente. Como consequência, esse fenômeno atrapalha seriamente a formação e o alinhamento vertical das ilhas 2D de

InAs (como também veremos em mais detalhes no capítulo 5), espalhando o material nas camadas seguintes (não necessariamente nos próprios SMLQDs) e contribuindo para a formação da espessa camada de InGaAs cercando os SMLQDs.

O forte efeito de segregação dos átomos de In é provavelmente o principal fator responsável pela fraca influência do RTA sobre as propriedades da emissão de PL nas amostras de SMLQDs. A principal consequência é que a estrutura nominal das amostras B e C, consistindo em empilhamentos de pequenas ilhas 2D de InAs envolta de GaAs, é substituída por aglomerados ligeiramente mais ricos em In diluídos em um QW de InGaAs. Portanto, o conteúdo relativo de In nas estruturas relativamente à matriz que os cerca é muito menor que o esperado, acarretando em SMLQDs sob menor tensão mecânica. Em tais condições, quando a amostra é submetida ao processo de RTA, há somente uma pequena difusão de átomos de In para fora dos pontos quânticos que afeta marginalmente suas propriedades ópticas, como visto nas Figura 38 e 39. Isto é confirmado na Figura 40 onde a amostra D, que é um QW de InGaAs sem nenhum tipo de ponto quântico, mostra o mesmo tipo de mudança após o RTA.

Na comparação entre os SMLQDs e SKQDs, devido ao processo de auto-agregação (*'self assembling'*) que remodela a camada InAs original em grandes ilhas 3D, os SKQDs contêm uma alta quantidade de In (até 85%) (8) e são cercados por uma matriz de GaAs que os deixa sob uma tensão hidrostática considerável. Seu grande tamanho e alta composição de In fornecem um estado fundamental muito mais profundo (resultando em uma alta energia de ativação) e permitem a existência de vários estados excitados que podem ser observados com uma alta potência de excitação (Fig. 41). Durante o RTA, há uma forte difusão de átomos de In que modifica consideravelmente suas propriedades ópticas: o tamanho das nanoestruturas aumenta e o seu conteúdo médio de In é reduzido (até 36%) (8), produzindo uma emissão mais estreita e mais intensa, assim como um desvio para o azul de todos os níveis de energia. No caso dos SMLQDs, a situação é bem diferente: devido à forte segregação dos átomos de In durante a formação das próprias nanoestruturas, seu conteúdo de In (que já é nominalmente muito menor (33%) do que nos SKQDs) é ainda mais reduzido devido ao desprendimento de muitos átomos de In das ilhas 2D. Este material é espalhado principalmente na matriz ao seu redor que agora é feita de InGaAs em vez de GaAs. A partir de imagens XSTM, pode-se estimar aproximadamente que os SMLQDs contêm cerca de 25-30% de In, e a matriz circundante tem cerca de menos da metade disso (10-15%) (11). Em tais condições, os verdadeiros SMLQDs são muito diferentes dos nominais e estão sob uma tensão muito menor do que os SKQDs. Quando eles passam pelo processo de RTA, a difusão de átomos de In para fora dos SMLQDs é muito mais fraca porque seu conteúdo de In é próximo ao das camadas de InGaAs circundantes, resultando em apenas mudanças muito pequenas de suas propriedades estruturais e ópticas.

Finalmente, comparando as amostras B e C, embora tenham a mesma estrutura

nominal, estas foram crescidas em condições muito diferentes, mas apresentaram propriedades ópticas semelhantes, com exceção da intensidade de sua emissão na PL, que é uma ordem de magnitude maior na amostra C (reconstrução da superfície (2×4)). Harrison *et al.* (51) mostraram, por meio de cálculos k-p de oito bandas, que a localização espacial do elétron nos SMLQDs de InAs/GaAs melhora quando a diferença de concentração entre os aglomerados de InGaAs ricos em In e a matriz de InGaAs em seu entorno aumenta. Além disso, os resultados de XSTM (11) revelaram que a reconstrução da superfície (2×4) acarreta em uma concentração de In muito menor na matriz circundante em comparação com a reconstrução da superfície $c(4\times 4)$, principalmente devido à incorporação reduzida dos átomos de In na presença de um fluxo muito mais baixo de As_2 necessário para estabilizar a reconstrução de superfície (2×4) (54) (capítulo 4). Portanto, é provável que os elétrons tenham um maior grau de localização espacial na amostra C do que na amostra B, o que deve melhorar a sobreposição entre as funções de onda do elétron e do buraco e, conseqüentemente, também a intensidade PL dessa amostra (41).

Do ponto de vista experimental, a semelhança entre as propriedades ópticas das amostras B e C já é um resultado positivo, pois significa que as condições de crescimento não afetam muito a formação de SMLQDs. Neste caso, as condições de crescimento pouco complexas da amostra B (que são semelhantes às dos SKQDs) devem ser preferidas, pois também resultam em tempos de crescimento mais curtos (9). No entanto, segundo estudos anteriores de STM, estas condições não deveriam formar pequenas ilhas 2D de InAs (47). Mesmo assim, ela, de alguma forma, possibilita uma alta densidade de aglomerados ricos em In que se comportam como nanoestruturas 0D, como já confirmado pelo alto desempenho de SMLQDIPs (9) e pelos resultados de XSTM mencionados na seção 3.2.3. Por outro lado, a amostra C foi obtida com condições muito diferentes (mais difíceis de serem alcançadas) e que deveriam favorecer a formação de ilhas 2D de InAs e, conseqüentemente, fornecer SMLQDs de melhor qualidade. Sua energia de PL ligeiramente maior provavelmente vem do menor tamanho dos pontos quânticos e de seu menor teor de In resultante da incorporação reduzida de átomos de In na presença do fraco fluxo de As_2 necessário para estabilizar a reconstrução da superfície (2×4) (11, 54, 55). Os dados do XSTM mostraram que as nanoestruturas da amostra C também consistiam em pequenos aglomerados de InGaAs sem nenhuma periodicidade relacionada ao alinhamento vertical das ilhas 2D InAs. No entanto, apesar de sua menor densidade de área (em comparação com SMLQDs obtidos com uma reconstrução de superfície $c(4\times 4)$) eles também tiveram um desempenho muito bom em QDIPs (12). Essas propriedades semelhantes são mais uma vez consequência do forte efeito de segregação que destrói a maioria das ilhas 2D de InAs da amostra C e espalha seu material ao redor, permitindo que ele incorpore aleatoriamente mais tarde. Há assim a formação de pequenos e irregulares aglomerados de InGaAs dispersos em uma matriz de InGaAs espessa mais pobre em In que torna as amostras B e C parecidas e com propriedades semelhantes às do QW de InGaAs da amostra D (42).

Diante destes resultados, evidenciamos que a segregação do In é definitivamente o principal obstáculo a ser superado para obtermos SMLQDs de melhor qualidade (54), e que, para isso, é necessário compreender e quantificar seus efeitos com as mudanças das condições de crescimento para produzir as nanoestruturas estudadas neste capítulo, como nas amostras B e C. Neste contexto, no próximo capítulo, mostraremos em detalhes quais as consequências dos efeitos da segregação do In nos SMLQDs quando submetidos as condições de crescimento necessárias para se obter as reconstruções de superfície usadas nas amostras B e C.

4 Estudo da segregação de In nas reconstruções de superfície (2×4) e $c(4 \times 4)$

A segregação dos átomos de In no sistema InAs/GaAs já é conhecida há muito tempo (56) e, nas condições de crescimento geralmente usadas (que fornece à reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$), leva a um coeficiente de segregação R da ordem de 0.8. Todavia, para obter a reconstrução (2×4) , foi necessário modifica-las consideravelmente, o que influencia o valor final de R (57). Como já visto, a segregação do In tem papel fundamental na qualidade das estruturas dos SMLQDs, o que significa que é de suma relevância determinar o seu valor para cada uma das duas reconstruções investigadas aqui. Além disso, para prever as propriedades optoeletrônicas de tais nanoestruturas a partir de cálculos teóricos, é necessário conhecer seu tamanho e geometria, bem como seu perfil de composição. Essas características podem eventualmente ser obtidas a partir de imagens de XSTM (11), como foi feito numa publicação recente de nosso grupo, mas a técnica tem suas limitações, e o contraste baixo dos SMLQDs (que são cercados por uma matriz de InGaAs levemente mais pobre em In) nas imagens requer um processamento sofisticado que necessita de uma grande experiência e *softwares* pouco acessíveis. Em particular, a determinação do perfil da composição do In dentro dos SMLQDs não é simples como consequência da forte segregação dos átomos de In que também são encontrados em grande quantidade dentro da matriz de GaAs, como visto no capítulo anterior.

Diante desta discussão, neste capítulo será abordado um estudo da segregação do In para os dois diferentes tipos de reconstrução de superfície, (2×4) e $c(4 \times 4)$ utilizando uma metodologia de fácil acesso capaz de quantificar os efeitos da segregação em cada umas das situações descritas. Assim, visto que a reconstrução (2×4) foi apontada por estudos anteriores de STM (46) como sendo a mais indicada para a nucleação de ilhas 2D de InAs e que a segregação parece ser o maior obstáculo para a formação dos SMLQDs, é importante saber se seus efeitos são maiores ou menores na reconstrução (2×4) em relação à $c(4 \times 4)$.

4.1 Segregação do In e suas dependências

Para a formação dos pontos quânticos de submonocamadas, costuma-se depositar uma fração de uma monocamada de InAs (30-50%) e, em seguida, esse material é coberto com algumas camadas (1-5, ou até mais, se desejar) de GaAs, repetindo o processo até alcançar a altura desejada na nanoestrutura (pelo menos, nominalmente). No cobrimento, devido principalmente à diferença no parâmetro de rede do InAs em relação ao do GaAs,

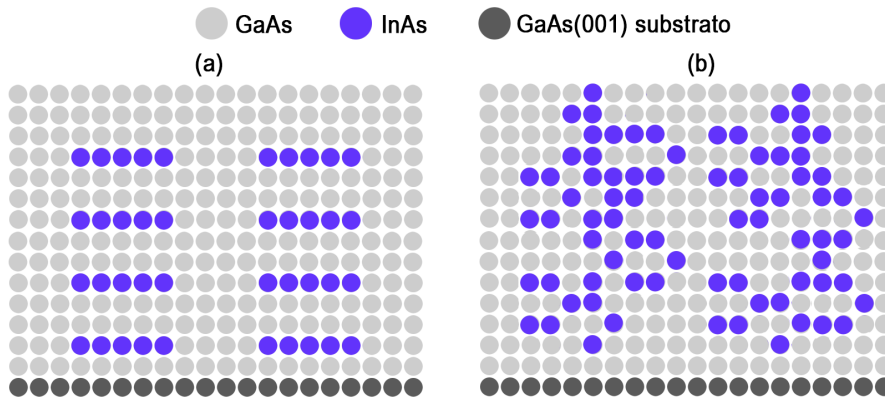


Figura 47 – (a) Ilustração de um SMLQD ideal formado por 0.5 MC de InAs e 2.5 MC de GaAs. (b) O mesmo SMLQD com segregação dos átomos de In. Pode-se notar um gradual aumento da quantidade de InAs nas camadas superiores devido à sua migração das camadas inferiores somados ao InAs advindo da deposição. Além disso, percebe-se pela ilustração a presença de InAs mesmo nas camadas que não tiveram deposição direta.

parte dos átomos de In já incorporados na última camada superficial migram para a camada superior da estrutura em crescimento, diluindo-se no GaAs em volta e diminuindo a tensão no material. Este fenômeno é conhecido como **segregação** (Figura 47).

A origem da segregação é geralmente atribuída à presença da tensão mecânica gerada pela diferença dos parâmetros de rede entre o InAs e o GaAs (56) e à tendência do sistema querer minimizar a sua energia total. Por isso, parte dos átomos de In já incorporados na superfície do cristal acaba sendo trocada por átomos de Ga disponíveis por perto. Vale salientar que a segregação é um efeito de superfície que ocorre apenas durante o crescimento, envolvendo a última camada atômica (isto é, cristalina) da amostra e aquela diretamente superior que está sendo depositada, e não deve ser confundida com a interdifusão que ocorre no interior do material maciço (e pode ocorrer a qualquer momento, antes, durante e depois do crescimento).

Para calcular as propriedades optoeletrônicas das nanoestruturas é fundamental compreender que a segregação tem a capacidade de diminuir a concentração de InAs nas camadas em relação à situação nominal, causando a modificação do perfil de composição das camadas epitaxiais e, conseqüentemente, mudando também o perfil do potencial enxergado pelos portadores. Dessa forma, para um cálculo realista das propriedades optoeletrônicas das nanoestruturas, faz-se necessária a compreensão dos efeitos da segregação nas nanoestruturas e uma avaliação quantitativa dela através do seu coeficiente de segregação R .

A reconstrução de superfície depende principalmente do fluxo de arsênio e da temperatura do substrato, condições estas que também influenciam a segregação do In nas nanoestruturas, além da própria taxa de deposição dos materiais. Tais dependências podem ser vistas na tabela 4. Por ser um processo termicamente ativado, a segregação dos

Tabela 4 – Resumo das dependências entre as condições de crescimento e a segregação de In (57)

Parâmetros	Dependência da segregação de In
Temperatura	Direta
Pressão de As ₂	Inversa
Taxa de deposição	Inversa

átomos de In depende diretamente da temperatura do substrato. Quando diminuída, a probabilidade de quebra das ligações covalentes com os outros átomos do cristal e a energia cinética dos átomos também diminuem e, como consequência, reduzem a quantidade de átomos de In que migram para as camadas superiores da estrutura. Além disso, em temperatura mais baixa, o coeficiente de difusão dos átomos adsorvidos é menor, o que limita a quantidade de sítios que os átomos de Ga podem visitar antes de eventualmente substituírem um átomo de In. Por outro lado, a pressão de As₂ e a taxa de deposição apresentam uma dependência inversa, pois suas reduções aumentam a difusão dos átomos de Ga na superfície.

4.2 Detalhes Experimentais

Para determinar a segregação de In nas estruturas crescidas, foi utilizado um método experimental inovador proposto por um integrante do nosso grupo há duas décadas atrás (Martini *et al.*) (1). Neste método, a determinação da segregação de In é feita *in-situ* e em tempo real no sistema MBE durante o crescimento, medindo a variação da intensidade do ponto especular no RHEED, o que permite uma determinação direta do coeficiente de segregação R proposto por Muraki *et al.* (55). No artigo, Martini mostrou que, durante o crescimento das camadas de InGaAs sobre um substrato de GaAs e, posteriormente, durante a cobertura delas por outras camadas de GaAs, a forte variação da intensidade das oscilações do sistema RHEED estava relacionada com o espalhamento do feixe de elétrons pelos átomos de In que segregaram para a superfície (e estavam lá adsorvidos temporariamente), e não estava ligada a uma maior rugosidade superficial das camadas de InGaAs que eventualmente poderia ocorrer como consequência da presença de tensão no sistema, como acreditava-se na época. Dessa forma, como o monitoramento no RHEED é sensível apenas ao que acontece na última camada cristalina crescida (e eventualmente aos fenômenos ocorrendo logo acima dela), a rápida variação do sinal do RHEED reflete a população de átomos de In acumulada na superfície (devido à segregação) e fornece uma assinatura direta da segregação de In descrita perfeitamente pelo modelo semiempírico proposto por Muraki (55).

Esta técnica tem várias vantagens. Nela, pode-se medir o coeficiente de segregação *in-situ* e em tempo real durante o crescimento da própria amostra, sem a necessidade de demoradas técnicas de caracterização *ex-situ* e destrutivas. Uma vez que as medições RHEED levam apenas alguns minutos, dezenas de diferentes condições de crescimento podem ser analisadas em poucas horas. Finalmente, a técnica RHEED é fácil de usar e fornece um forte sinal que é principalmente sensível à camada cristalina superior, levando assim a um coeficiente de segregação que pode ser determinado com boa precisão. O amortecimento da intensidade das oscilações RHEED pode ser descrito através da equação:

$$I = I_0 + I_1 e^{t/\tau}, \quad (4.1)$$

onde I_0 e I_1 são constantes, t é o tempo de crescimento da camada de interesse na qual se deseja avaliar a intensidade da segregação, e τ é a constante de decaimento. Com esta equação, é possível medir o coeficiente de segregação R , que representa a fração de In que migrou de uma camada para a camada seguinte, e é dado por:

$$R = e^{-1/\delta}, \quad (4.2)$$

onde δ é o comprimento característico ($\delta = \text{Taxa de crescimento do InGaAs (em MC/s)} \times \tau$, expressado em monocamadas - portanto, trata-se de um parâmetro sem unidade) na qual os efeitos da segregação do In são efetivamente relevantes. O coeficiente de segregação é um parâmetro variando entre 0 e 1 que determina a porcentagem de In que migra para as camadas superiores. Ou seja, o valor 0 significa que nenhuma segregação ocorreu (todos os átomos são incorporados na camada onde foram depositados) e o valor 1 significa segregação total ou, em outras palavras, que todos os átomos de In migraram para as camadas superiores, impossibilitando qualquer incorporação desse elemento. No caso de um poço quântico de InGaAs crescido em condições usuais, o coeficiente de segregação R dos átomos de In costuma valer cerca de 0.80. Isto significa que, ao querer crescer um poço quântico de $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$, a primeira camada de InGaAs terá apenas 4% de In, a segunda 7,2%, e assim até chegar a 20%. Muraki quantificou esse efeito de maneira empírica, com a ajuda de medidas de SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), e chegou a uma relação entre a composição nominal e a composição real das camadas:

$$x_n = x_0(1 - R^n), \quad \text{quando } (1 \leq n \leq N) \quad (4.3)$$

onde x_n é a composição de In na n -ésima camada, x_0 é a composição de In nominal, e N é o número de monocamadas depositadas (a largura do poço em monocamadas). Todos átomos de In não incorporados segregam em direção à superfície, fornecendo uma população de In adsorvidos¹ na superfície dada por:

$$x_{\text{sup}(n+1)} = \frac{R}{1 - R} x_n \quad (4.4)$$

¹ *adatoms* (abreviação em inglês de átomos adsorvidos) são átomos adsorvidos na superfície da amostras durante o crescimento, isto é, móveis pois são ligados à superfície apenas por forças de Van der Waals.

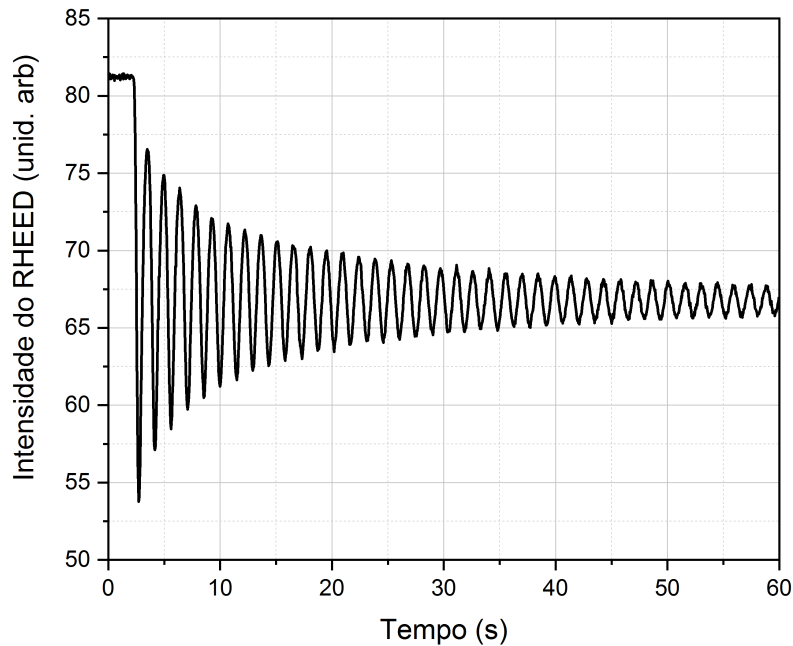


Figura 48 – Intensidade das oscilações do RHEED durante o crescimento homoepitaxial de GaAs. Nota-se uma simetria em relação aos picos e vales da oscilação, o que garante um bom alinhamento do sistema para as medidas de segregação.

4.2.1 Calibração do sistema RHEED

O sistema RHEED é uma técnica de superfície onde o feixe de elétrons incidente na amostra possui um baixo ângulo de incidência. Quando este ângulo é alto ($> 2.0^\circ$), o feixe de elétrons começa a penetrar mais na amostra e se torna menos sensível ao que ocorre na superfície, já que o sinal possui uma contribuição cada vez maior do material cristalino maciço abaixo da superfície, perdendo assim o seu interesse original. Dessa forma, um procedimento fundamental para evitar imprecisões nas medidas, é calibrar o ângulo de incidência do feixe de elétrons. Para isto, deve-se ajustar o canhão de elétrons de modo que as oscilações de intensidade do sistema RHEED durante o crescimento homoepitaxial de GaAs (isto é, depositando GaAs sobre GaAs) tenham um formato simétrico (Figura 48). Isto é necessário, pois, dependendo do ângulo de incidência do feixe, a geometria das oscilações pode variar bastante e influenciar o resultado que desejamos obter durante a deposição das camadas de InGaAs, mudando assim o valor absoluto do coeficiente R a ser determinado. Vale lembrar que, mesmo no caso do crescimento do GaAs, existe uma diminuição da intensidade das oscilações RHEED, mas que essa é muito menor que no caso do InGaAs, e que ela é provocada pelo aumento gradual da rugosidade da superfície (a nucleação das ilhas 2D de GaAs fica mais desordenada com o tempo, iniciando o crescimento de novas monocamada de GaAs antes das anteriores serem completadas) que acaba espalhando mais o feixe de elétrons e, conseqüentemente, diminui a intensidade

do sinal (quanto mais lisa e refletora é a superfície da amostra, mais intensa será a reflexão especular do feixe de elétrons que é monitorado durante a medida com o sistema RHEED). Na Figura 48, foi utilizado um ângulo de $\approx 1^\circ$ no crescimento homoepitaxial de GaAs. Neste caso, os mecanismos de espalhamento pela matriz cristalina inferior foram minimizados, e garantiu-se que a variação da intensidade fosse principalmente relacionada com a mudança na morfologia da superfície.

4.2.2 Amostras

Como já visto, os SMLQDs são obtidos alternando a deposição de uma fração de uma monocamada de InAs e algumas monocamadas GaAs. Podemos acompanhar seu crescimento através do RHEED, porém, devido às pequenas quantidades de InAs e GaAs depositadas em cada ciclo, não é possível produzir um amortecimento significativo na intensidade de oscilação do RHEED assim como determinar o coeficiente de segregação neste tipo de estrutura. No entanto, como Martini *et al.* (1) já mostraram que a segregação de In pode ser medida com precisão durante o crescimento de uma espessa camada de InGaAs (20 MLs de material são suficientes), usamos a mesma técnica e monitoramos a segregação de In durante a deposição de 20 camadas de InGaAs usando as condições específicas de crescimento para alcançar as duas reconstruções de superfície ($c(4 \times 4)$ e (2×4)) dos SMLQDs. Dessa forma, mesmo sem o crescimento propriamente dito dos SMLQDs, podemos mensurar o comportamento da segregação dos átomos de In nos dois diferentes tipos de reconstrução.

A primeira amostra (#1) crescida foi um poço quântico de $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$ com as condições de crescimento tipicamente usadas (e fáceis de serem alcançadas) para obter SKQDs convencionais na presença de uma reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$: um alto fluxo de As_2 (correspondendo a uma pressão de fundo de 6×10^{-7} Torr), com taxa de deposição de 0.1 MC/s e 0.7 MC/s para o InAs e GaAs, respectivamente, e temperatura do substrato de 515°C . Para a segunda amostra (#2), crescemos o mesmo poço quântico de $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$ mas com condições ajustadas para que o crescimento ocorresse na presença de uma reconstrução (2×4) . Para isso, reduzimos consideravelmente o fluxo de As_2 , chegando a uma pressão de fundo de 8×10^{-8} Torr equivalente a uma taxa de chegada de 0.15 MC/s, e usamos uma taxa de deposição de 0.015 MC/s e 0.1 MC/s para o InAs e GaAs, respectivamente. Devido à baixa taxa de deposição do InAs, a temperatura da amostra foi ajustada para 480°C a fim de minimizar a evaporação do In da superfície. Nos dois casos, a composição do poço quântico foi escolhida por ser equivalente à composição média das camadas do ciclo básico usado para a formação dos nossos SMLQDs (0.5 MC de InAs e 2.5 MCs de GaAs).

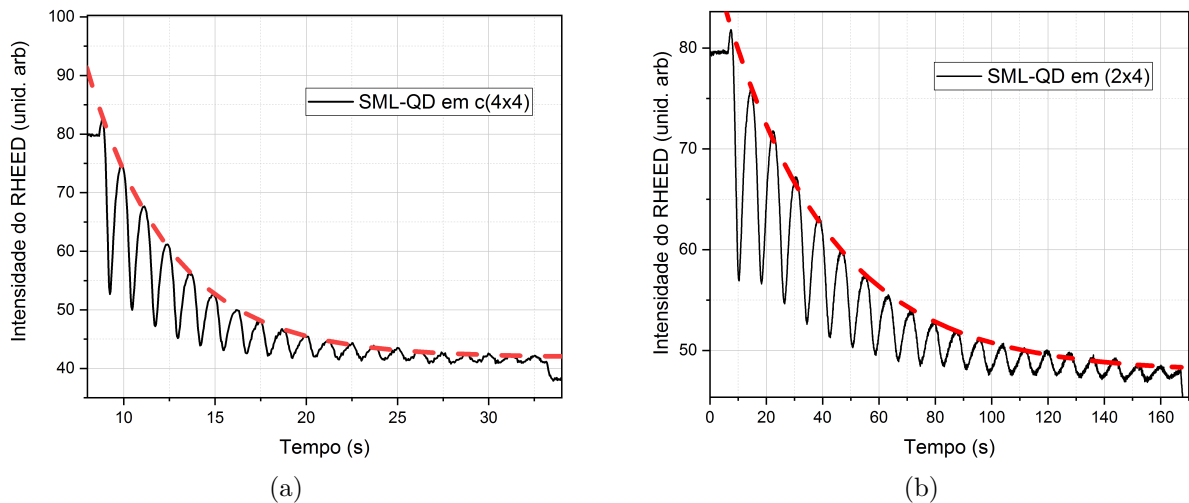


Figura 49 – (a) Amortecimento da intensidade do RHEED para as condições de crescimento na presença da reconstrução $c(4 \times 4)$; (b) Amortecimento da intensidade do RHEED para as condições de crescimento na presença da reconstrução (2×4) .

4.3 Discussão e Resultados

A Figura 49(a) mostra o amortecimento da intensidade das oscilações do RHEED para a amostra #1 com o ajuste da função exponencial (tracejado vermelho) através dos picos da oscilação. O valor absoluto do sinal do RHEED não é muito importante, pois depende muito dos parâmetros internos da câmera CCD usada para capturar as imagens da tela de fósforo, e portanto não se deve comparar duas figuras neste ponto de vista. O importante, neste caso, é como a intensidade de uma curva específica varia em relação ao seu sinal inicial. O coeficiente de segregação obtido pelas equações 4.1 e 4.2 foi de $R = 0.77 \pm 0.01$. Um valor semelhante pôde ser visto para um poço quântico com condições de crescimento similares à amostra #1 através de medidas feitas por fotoluminescência e difração de raio-X (58). Pela similaridade dos valores foi possível confirmar uma boa calibração do ângulo de incidência no sistema RHEED. A mesma medida foi feita para a amostra #2 (Figura 49(b)), resultando em um valor de $R = 0.81 \pm 0.02$.

Como a segregação é um processo termicamente ativado, esperávamos um coeficiente de segregação menor para as condições (2×4) , resultante da menor temperatura da amostra (480°C em vez de 515°C). No entanto, a segregação também depende das outras condições de crescimento e, como citado na seção 4.1, um menor fluxo de As_2 e taxas de crescimento mais baixas são conhecidas por aumentar a segregação. Portanto, como ambos parâmetros foram drasticamente reduzidos para atingir as condições (2×4) , sua influência compensou a redução de temperatura e proporcionou um coeficiente de segregação ligeiramente maior do que a das condições usuais $c(4 \times 4)$. Visto que as taxas de crescimento são muito diferentes, ambas as curvas só podem ser comparadas num mesmo gráfico quando plotadas em função do número de monocamadas em vez do tempo de crescimento (Figura 50). Quando o

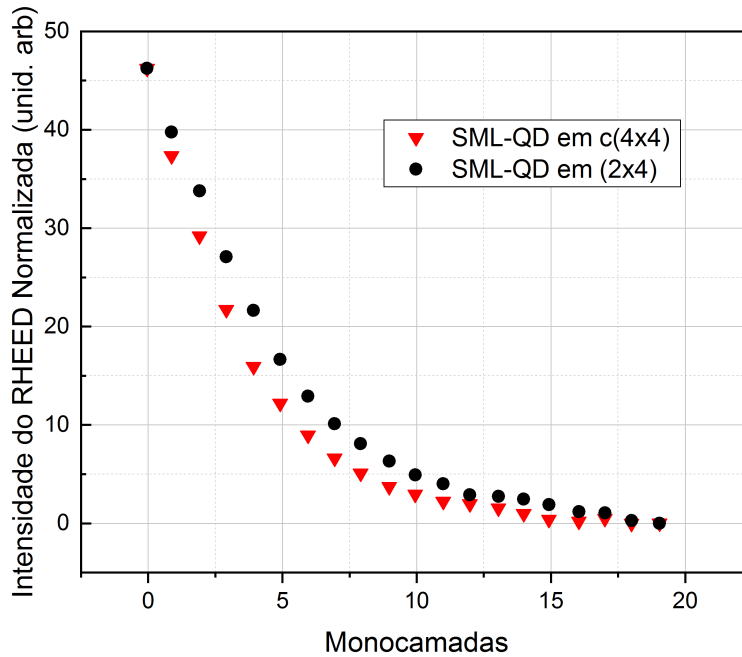


Figura 50 – Intensidade dos máximos das oscilações RHEED normalizadas em relação ao número de monocamadas crescidas. A amostra #2 (2×4) apresenta uma queda mais suave em relação à amostra #1 ($c(4 \times 4)$) devido ao seu maior coeficiente de segregação.

coeficiente de segregação R é maior, mais In segrega de uma camada para a seguinte, e é preciso um número maior de monocamadas para atingir a composição nominal x_0 . Na Figura 50, como a curva relacionada às condições $c(4 \times 4)$ cai mais rapidamente, isso significa que o coeficiente de segregação é menor e que mais átomos de In são incorporados em cada monocamada de InGaAs, quando comparado com as condições (2×4) , permitindo a composição nominal x_0 ser alcançada mais rapidamente.

Com o coeficiente de segregação determinado, podemos ter uma ideia mais realista do perfil de composição nas nanoestruturas. Como a maioria dos SMLQDs possui de 4 a 6 repetições de um ciclo básico consistindo de 0.3 a 0.5 MCs de InAs seguidos de 2 a 3 MCs de GaAs, simulamos o perfil de In dos SMLQDs obtidos da deposição de 6 períodos de 0.5 MC de InAs seguidos de 2.5 MCs de GaAs (Figura 51). Ao considerar apenas um único SMLQD (retângulo vermelho na Figura 51(a)), a concentração nominal média de In (ou seja, sem levar em conta a segregação) é de 33.3% e equivale à deposição de 1 MC de InAs seguida de 2 MCs de GaAs (linha sólida preta na Figura 51(b)). A simulação da concentração real de In em cada monocamada de tal SMLQD foi realizada usando a equação 4.3 (com $n = 1 = N$), para a deposição do InAs, e a equação 4.5 para depositar as duas camadas seguintes de GaAs (55). Como existem 6 deposições sequenciais de InAs, após a primeira camada, as seguintes também devem levar em conta o aumento da população de átomos de In presentes na superfície, dada pela equação 4.4, resultando

da segregação nas camadas anteriores. Ao usar a equação 4.5 para simular o crescimento de GaAs acima da camada de InAs, N é igual a 1 e n deve ser tomado como 2 e 3 em nosso caso específico, pois temos apenas duas camadas de GaAs após a camada de InAs no SMLQD (retângulo vermelho).

A Figura 51(b) mostra a composição de In no SMLQD quando o coeficiente de segregação é $R_{c(4\times4)} = 0.77$ (linha tracejada azul) e $R_{(2\times4)} = 0.81$ (linha pontilhada vermelha). Pode-se ver que ambos os perfis de In são semelhantes e completamente diferentes do nominal (linha contínua preta), confirmando que a segregação deve ser levada em consideração sempre que as propriedades optoeletrônicas de tais nanoestruturas precisarem ser simuladas corretamente. A concentração de In oscila e aumenta gradualmente com o número de repetições como resultado da segregação que gera uma população crescente de átomos de In adsorvidos na superfície antes de cada nova deposição de InAs. Nossas simulações também mostram que muitos átomos de In são encontrados além da localização da última camada de InAs, uma vez que todos os átomos de In que segregaram e se acumularam na superfície foram incorporados posteriormente nas camadas de GaAs seguintes da camada de cobertura. Portanto, além de ter um perfil de composição muito diferente, tais nanoestruturas também podem ser ligeiramente mais altas do que o esperado, a menos que técnicas especiais de *flash-off* (*Indium flush*) (59) sejam usadas para evaporar esses átomos de In extras da superfície.

$$x_n = x_0 (1 - R^N) R^{n-N} \quad (4.5)$$

No contexto dos dois últimos capítulos, fica claro que, do ponto de vista experimental, é mais vantajoso usar a reconstrução de superfície $c(4\times4)$ para crescer os SMLQDs já que a segregação é menor e o crescimento é mais fácil e mais rápido que no caso (2×4) . Isso permite que mais átomos de In sejam incorporados nas camadas que deveriam ser preferencialmente mais ricas em In para possibilitar um melhor confinamento dos portadores. Além disso, os dispositivos crescidos nesta reconstrução apresentaram ótima performance (50, 53, 60) e absorção normal de radiação (como visto na seção 3.2.3), provando que, mesmo com essa reconstrução, apesar de não haver nucleação de pequenas ilhas 2D de InAs, há de alguma forma a formação de aglomerados ricos em In que se comportam como nanoestruturas 0D.

A formação dos aglomerados de In foi confirmada posteriormente realizando medidas de XSTM (11) em amostras nossas contendo SMLQDs crescidos na presença das duas reconstruções de superfície. Neste estudo, na reconstrução de superfície $c(4\times4)$, observamos uma alta densidade de aglomerados irregulares de InGaAs dispersados numa matriz de InGaAs, com menor teor de In, formada em consequência da forte segregação dos átomos

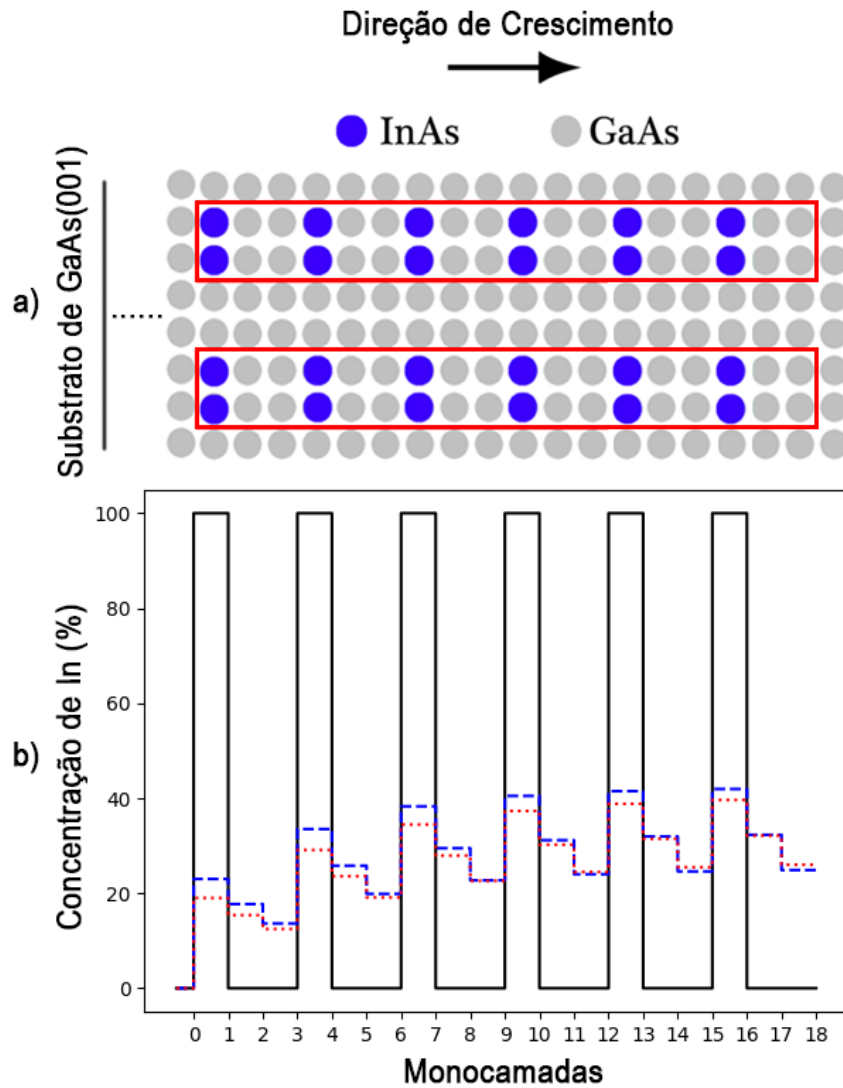


Figura 51 – a) Esquema da estrutura nominal da amostra utilizada na simulação. A região de interesse consiste em seis repetições de 0.5 MC de InAs seguidas de 2.5 MCs de GaAs. Os SMLQDs são circundados por um retângulo vermelho. b) Perfil de composição de In observado ao longo de um eixo paralelo à direção de crescimento de um SMLQD, assumindo um coeficiente de segregação $R=0$ (ou seja, situação nominal da Figura 51(a) sem segregação, linha sólida preta), $R_{c(4 \times 4)} = 0.77$ (linha azul tracejada) e $R_{(2 \times 4)} = 0.81$ (linha pontilhada vermelha).

de In que foram espalhados em volta, enquanto que na reconstrução de superfície (2×4) os estudos revelaram que os aglomerados ricos em In eram menores e presentes em menor número, e que, de maneira geral, a amostra continha menos In que nas condições habituais. Esse último ponto está relacionado com o baixo fluxo de As necessário para estabilizar a reconstrução (2×4), o que é conhecido por reduzir a incorporação dos átomos de In (55). Este efeito, junto com a maior segregação de In detectada em nossas medidas de RHEED é provavelmente responsável pela menor densidade de nanoestruturas observadas, apesar desta reconstrução ser mais indicada para a nucleação de ilhas 2D de InAs. Vale ressaltar que a resolução atômica alcançada nas medidas de XSTM possibilitou um estudo da segregação nos dois casos e confirmou qualitativa e quantitativamente os valores de R obtidos pela técnica RHEED.

Um outro resultado do estudo foi que a diferença de conteúdo de In entre os aglomerados e a matriz em volta dele é maior no caso (2×4) que no $c(4 \times 4)$. Como isso foi apontado como uma maneira para melhorar o confinamento dos portadores nas nanoestruturas (51, 41), temos mais um argumento para continuar tentando otimizar este sistema nesta reconstrução de superfície. Porém, como a segregação é mais forte nesta reconstrução, deve-se otimizar suas condições de crescimento para reduzir seus efeitos e aumentar a concentração de In dentro das ilhas 2D. Isso fortaleceria o campo de tensão necessário para alinhá-las e formar estruturas mais ricas em In que poderiam finalmente fornecer um confinamento tridimensional mais forte dos portadores. Como a segregação é ativada termicamente, uma forma natural de controlá-la seria reduzir a temperatura de crescimento. No entanto, temperaturas mais baixas também contribuem para piorar a qualidade cristalina das camadas epitaxiais (61), e assim será necessário encontrar um compromisso. Somente desta forma valerá a pena usar as condições de crescimento mais complexas da reconstrução de superfície (2×4) para obter melhores dispositivos.

Finalmente, pôde ser visto ao longo dos resultados e discussões levantados neste dois últimos capítulos que, independentemente da reconstrução de superfície utilizada para o crescimento dos SMLQDs, o fator preponderante que distingue os SMLQDs apresentados na teoria (Figura 47(a)) e os reais (Figura 47(b)) é a presença da forte da segregação de In. Esta, por sua vez, se reflete nas nanoestruturas, modificando o perfil de composição, transformando as ilhas de InAs envoltas por uma matriz de GaAs (constituindo os SMLQDs) em aglomerados irregulares de InGaAs cercados por uma matriz de InGaAs mais pobre em In. A consequência disto é a baixa variação de parâmetro de rede entre ilhas 2D e matriz que não gera o campo de tensão suficiente para provocar o alinhamento vertical destas e produzir SMLQDs de boa qualidade. Na verdade, a expectativa segundo a qual as pequenas ilhas 2D de consecutivas submonocamadas de InAs deveriam empilhar-se verticalmente para formar SMLQDs advém das observações de alinhamento vertical dos SKQDs em consecutivas camadas de InAs quando sua separação é menor que 10 nanômetros (60). Esperava-se portanto que o mesmo ocorresse nos SMLQDs devido ao campo de deformação

criado pela diferença de parâmetro de rede entre as ilhas 2D e o GaAs ao seu redor. Entretanto, como a segregação age para dissolver parcialmente as ilhas 2D originais de InAs (reduzindo a composição de In nas nanoestruturas e aumentando o conteúdo de In na matriz que as rodeia), nos questionamos se o campo de deformação interno ainda é forte o suficiente para produzir um efetivo alinhamento das ilhas 2D.

Dessa forma, para concluirmos as discussões iniciadas no capítulo 3 e aprofundadas no capítulo 4, no próximo capítulo mostraremos um estudo teórico da tensão gerada em vários tipos de sistemas InAs/GaAs (SKQDs, e SMLQD reais e nominais) a fim de entender melhor a aparente falta de alinhamento vertical detectada nas medidas de XSTM.

5 Estudo do campo de tensão em volta de nanoestruturas de InAs

Nos resultados e discussões apresentados nos dois últimos capítulos e também no recente artigo publicado numa colaboração internacional entre o nosso grupo e o do Prof. Paul Koenraad, sumidade na área de microscopia de tunelamento em seção transversal, não evidenciamos em nossas amostras de SMLQDs empilhamentos verticais de ilhas de InAs, independentemente da reconstrução de superfície utilizada (11). Em vez disso, devido à segregação, o que detectamos, por exemplo no caso $c(4 \times 4)$, foram aglomerados irregulares ricos em In possuindo uma composição em torno de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, dispersados numa matriz de InGaAs contendo menos átomos de In com composição da ordem de $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$. Desta forma, apesar da literatura mundial supor que os SMLQDs são formados por ilhas de InAs alinhadas verticalmente pelo campo de tensão, mostramos pelos estudos apresentados (11, 42, 54) que a segregação as destroem parcialmente, espalhando a maioria dos átomos de In em seu entorno, o que deve provavelmente enfraquecer consideravelmente o campo de tensão e levar apenas a aglomerados mais ricos em In, de tamanhos e geometrias irregulares, espalhados aleatoriamente em uma matriz de InGaAs mais pobre em In.

Diante dessas observações, resolvemos estudar, através de cálculos teóricos, a intensidade deste campo de tensão e como a diminuição dele influencia a capacidade de se obter o alinhamento vertical das ilhas 2D (em teoria de InAs, mas na prática de InGaAs).

5.1 O modelo de Xie *et al.* para o cálculo do alinhamento vertical de nanoestruturas esféricas de InAs separadas por GaAs

A nossa primeira tentativa para estimar a probabilidade de alinhamento vertical entre ilhas 2D de InAs pertencentes a submonocamadas consecutivas em função da distância entre elas foi usar um modelo semiempírico desenvolvido por Xie *et al.* (10) para SKQDs, fazendo algumas adaptações para levar-se em conta as diferenças entre SKQDs e SMLQDs. Nesta publicação, os autores desenvolveram um modelo capaz de avaliar o campo de deformação em torno de SKQDs de InAs (aproximados por uma esfera) embutidos em uma matriz GaAs e sua capacidade de influenciar a nucleação de SKQDs na camada subsequente de InAs mais próxima. Eles descobriram que os SKQDs de camadas de InAs consecutivas estariam sempre alinhados verticalmente toda vez que a espessura do GaAs fosse menor que um determinado valor z_0 , que depende principalmente do tamanho dos SKQDs, de sua separação lateral média, dos parâmetros de rede do InAs e GaAs, bem como de diversas constantes elásticas de ambos os materiais. Na Figura 52, pode-se observar a

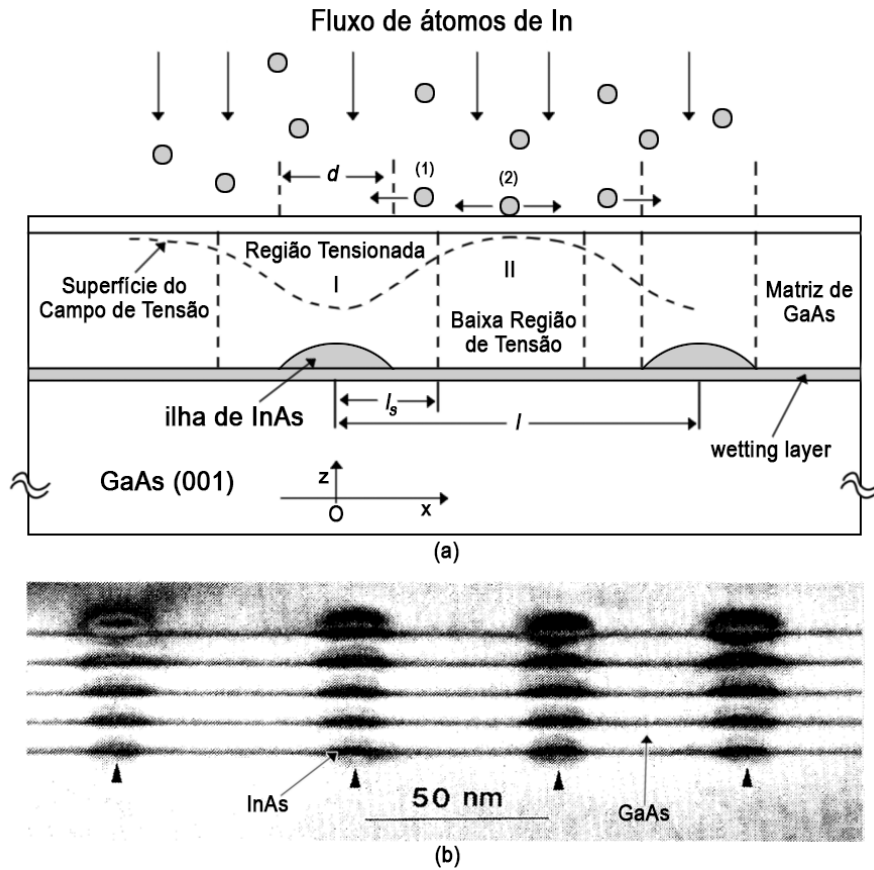


Figura 52 – (a) Representação esquemática do problema, mostrando a camada inferior de SKQDs, a camada separadora de GaAs, e o início do crescimento da segunda camada de SKQDs sendo influenciada pelo campo de tensão das estruturas inferiores. Dependendo da região onde caem, os átomos de In [1] podem ser atraídos pelo campo de tensão para nuclear um SKQD alinhado com um da camada de baixo (região I), ou então podem cair [2] na região II, onde o campo de tensão é fraco, e nuclear novas ilhas sem serem influenciados pela camada de baixo (10). d , l e l_s são a largura do SKQD, a distância horizontal média entre o centro dos SKQDs vizinhos da mesma camada de InAs, e a distância horizontal entre o centro do SKQD até o ponto de inflexão entre a região de alta e baixa tensão, respectivamente. (b) Imagem de XTEM retirada do artigo de Xie *et al.* (10) de uma amostra com 5 camadas de SKQDs de InAs separadas por 36 MC de GaAs. Nota-se um alinhamento vertical perfeito dos SKQDs nas 5 camadas.

representação da geometria do problema, assim como alguns dos parâmetros envolvidos no modelo.

O valor da espessura máxima z_0 proposta pelo modelo para que ocorra sempre (com 95% de probabilidade) o alinhamento vertical entre os SKQDs de InAs é dado através das seguintes fórmulas:

$$z_0 = R_0 \left(\frac{8L_D}{l} \frac{X}{k_B T} \right)^{1/3} \quad (5.1a)$$

$$X = \frac{3B_{InAs}}{3B_{InAs} + 2E_{GaAs}/(1 + \nu_{GaAs})} \frac{V_{InAs}}{2E_{InAs}} (C_{11}^{InAs} \epsilon_0)^2 \quad (5.1b)$$

onde R_0 , L_D , l , k_B e T são o raio das ilhas esféricas de InAs, o comprimento de difusão

Tabela 5 – Parâmetros utilizados nas equações 5.1a e 5.1b para calcular z_0 no caso dos SKQDs de InAs e das ilhas de InGaAs mais realistas que formam os SMLQDs. A coluna com o título de SMLQDs refere-se ao caso de uma ilha 2D de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, e não aos SMLQDs em si, já que é necessário um conjunto de consecutivas ilhas alinhadas verticalmente para a formação dos SMLQDs. No caso dos módulos elásticos para as ilhas 2D, modificamos os valores dos materiais puros (GaAs e InAs) para quantidades mais realistas de acordo com as concentrações de In obtidas via imagens de XSTM (11).

Parâmetro	SKQDs	SMLQDs	Unidade
R_0	37	10.98	Å
L_D	0.28	0.01	μm
ε_0	0.0717	0.0143	
E	$8.59_{(\text{GaAs})}/5.14_{(\text{InAs})}$	$8.25_{(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As})}/7.56_{(\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})}$	10^{11} dyn/cm^2
B	$5.80_{(\text{InAs})}$	$7.01_{(\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})}$	10^{11} dyn/cm^2
l	0.0535	0.02	μm
C_{11}	$8.00_{(\text{InAs})}$	$1.01_{(\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})}$	10^{11} dyn/cm^2
ν	$0.31_{(\text{GaAs})}$	$0.314_{(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As})}$	
T	773	773	K

dos átomos de InAs na superfície, a distância horizontal média entre o centro dos SKQDs vizinhos da mesma camada de InAs, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta de crescimento, respectivamente. Já o valor de X (Eq. 5.1b) é o fator envolvendo as propriedades elásticas de ambos os materiais (neste caso, InAs e GaAs) e a tensão presente no sistema InAs/GaAs, cujos parâmetros B_{InAs} , E_{InAs} , E_{GaAs} , ν_{GaAs} , V_{InAs} , C_{11}^{InAs} e ε_0 são o módulo volumétrico (*bulk modulus*) do InAs, o módulo de Young do InAs, o módulo de Young do GaAs, a razão de Poisson do GaAs, o volume atômico sem tensão do InAs, a constante elástica do InAs e a constante de tensão do sistema InAs/GaAs devido à diferença de parâmetro de rede entre os dois materiais ($\varepsilon_0 = (a_{\text{InAs}} - a_{\text{GaAs}})/a_{\text{GaAs}}$, onde a é o parâmetro de rede de cada material), respectivamente.

Para SKQDs típicos, com volume estimado de $\approx 2 \times 10^5 \text{ \AA}^3$ ($R_0 \approx 37 \text{ \AA}$, para o formato de uma esfera com esse mesmo volume) e com os valores dos parâmetros descritos na coluna SKQDs da Tabela 5, Xie *et al.* mostraram que uma espessura de GaAs menor ou igual a $z_0 = 35.5 \text{ MCs}$ (cerca de 10 nm) seria o suficiente para alinhar verticalmente, com uma probabilidade maior que 95%, todos os SKQDs de camadas consecutivas, em excelente acordo com suas observações experimentais (Figura 52(b)).

5.2 Cálculo de z_0 para ilhas de InAs usando o do modelo de Xie et al.

Inicialmente, para termos uma ideia (mesmo que imprecisa) do valor de z_0 no caso das ilhas 2D de InAs que formam os SMLQDs, decidimos considerá-las com o mesmo

formato esférico do modelo original para os SKQDs (na verdade, as ilhas dos SMLQDs se assemelham mais com pequenos discos do que com esferas), modificando apenas o tamanho de R_0 , que foi obtido da seguinte forma:

1) A partir das imagens de XSTM (51), estimamos o volume típico de uma ilha 2D de InAs nos SMLQDs, assumindo que elas possuem o mesmo diâmetro que os SMLQDs (5 nm) e altura $h = 5.6533/2 \text{ \AA}$ (utilizamos o parâmetro de rede do GaAs, pois este comprime as ilhas de InAs nas 3 direções do espaço). O volume foi dado portanto por $V_{dis} = \pi R_{dis}^2 h = 5.55 \times 10^{-27} \text{ m}^3$.

2) Utilizamos o volume encontrado para uma ilha na forma de disco e calculamos o raio da esfera que teria o mesmo volume ($V_{esf} = V_{dis}$). Através dessa igualdade, obtivemos um raio $R_0 = \left(\frac{3V_{esf}}{4\pi}\right)^{1/3} = 10.98 \text{ \AA}$ para a mesma ilha de InAs, mas supondo agora que o seu formato seja esférico.

Substituindo o raio encontrado no modelo original de Xie *et al.* e mantendo todos os outros parâmetros idênticos aos utilizados nos SKQDs, obtivemos um valor de $z_0 = 10.54 \text{ MCs}$ (i.e. 29.81 \AA). Apesar deste valor ser bem menor que aquele obtido para os SKQDs, confirmando que o campo de tensão interno deve ser de fato menor nos SMLQDs em razão do menor volume de InAs, ele ainda é bem maior que a espessura de GaAs usada entre nossas submonocamadas de InAs (2.5 MCs), o que significa que todas as ilhas bidimensionais de InAs pertencentes a submonocamadas consecutivas deveriam sempre estar alinhadas. Porém, as imagens de XSTM (exemplo de uma delas na Figura 53, que revela aglomerados irregulares com tamanho aproximado de $5 \times 5 \times 4 \text{ nm}^3$ (11)) de nossas amostras e todos os resultados e discussões dos dois últimos capítulos indicam claramente que não existe tal empilhamento, muito provavelmente em razão do forte efeito de segregação que espalha a maioria dos átomos de In em toda a superfície, dando lugar àquela camada espessa de InGaAs (com cerca de 10% de In) que cerca os aglomerados irregulares ricos em In (com cerca de 30% de In) que são observados. Além disso, na Figura 51, se considerarmos que todos os átomos de In segregam apenas verticalmente (*i. e.* sem sair dos SMLQDs), a maior diferença na concentração de In no primeiro ciclo varia de 23% (nos aglomerados) a 13% (na matriz) até 43/24%, respectivamente, no sexto ciclo. Lembrando que, o que mais importa para os cálculos de deformação da matriz em volta das ilhas não é o valor absoluto das concentrações, mas sim seus valores relativos. Desta forma, em vez de termos ilhas bidimensionais de InAs separadas por finas camadas de GaAs, parece mais realista simular o sistema como sendo composto por ilhas de InGaAs (com composição aproximada de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, que é a concentração intermediária encontrada na Figura 51 e também vista nas imagens de XSTM (11)) separadas e cercadas por outra liga de InGaAs mas mais pobre em In ($\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$, que é a aproximadamente a maior diferença de composição

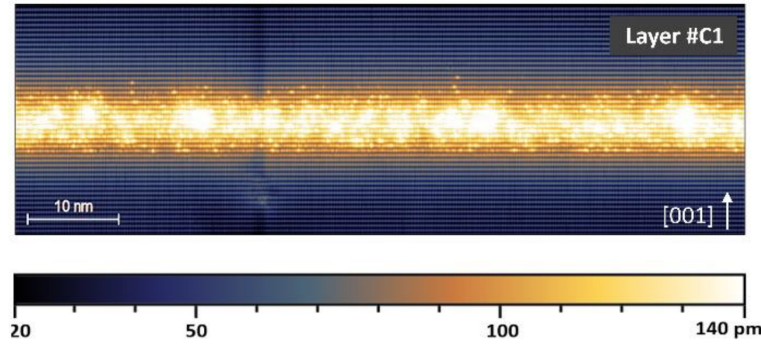


Figura 53 – Imagem de XSTM (11) (80 nm x 25 nm) de SMLQDs obtidos repetindo seis vezes a deposição de 0.5 MC de InAs seguida por 2.5 MCs de GaAs. Os SMLQDs aparecem como aglomerados irregulares e ricos em In espalhados numa matriz de InGaAs possuindo um menor conteúdo de In (quanto mais brilhante a imagem maior o conteúdo de In).

observada na Figura 51 e também a concentração de In em volta dos aglomerados nas imagens de XSTM (11)). Por essa razão, substituímos os outros parâmetros presentes nas equações 5.1a e 5.1b pelas quantidades que podem ser vistas na Tabela 5 (coluna SMLQDs) para simular de forma mais realista os valores para as ilhas compondo os SMLQDs. Neste contexto, o valor de L_D ficou muito menor ($0.01 \mu m$ em vez de $0.28 \mu m$), pois os efeitos da segregação são muito intensos para finas camadas de GaAs, o que aumenta consideravelmente a população de átomos de In na superfície e reduz a mobilidade deles. No caso dos valores dos módulos elásticos, consideramos os SKQDs com 100% de InAs enquanto que, para as ilhas 2D, modificamos seus valores para uma liga de InGaAs com composição de 30% de In. Já para a matriz em volta, consideramos GaAs puro (100% GaAs) para os SKQDs e $In_{0.1}Ga_{0.9}As$ (10% de In) nos SMLQDs. Os novos valores desses parâmetros foram obtidos por interpolação entre os valores das duas ligas binárias (InAs e GaAs). Dessa forma, consideramos uma diferença de 20% de In entre as ilhas de InAs que formam os SMLQDs e a matriz em sua volta. Com essa diferença de concentração entre ilha e matriz, modificamos também o valor de ε_0 ($\varepsilon_0 = (a_{In_{0.3}Ga_{0.7}As} - a_{In_{0.1}Ga_{0.9}As})/a_{In_{0.1}Ga_{0.9}As}$). Considerando a densidade de SMLQDs em $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, obtivemos o valor de $l = 0.02 \mu m$.

Ao inserirmos essas novas informações nas equações 5.1a e 5.1b, o valor de z_0 ficou em **1.7 MCs**, indicando então que o campo de tensão não seria forte o suficiente em nossas amostras para propiciar um empilhamento das ilhas bidimensionais, como sugerido pelas imagens de XSTM, já que a distância entre duas ilhas consecutivas no crescimento dos SMLQDs era de 2 MCs.

Apesar deste resultado animador, vale lembrar que os cálculos foram feitos utilizando um formato esférico para simular as ilhas 2D compondo os SMLQDs e que, para obtermos simulações mais próximas da realidade, precisaríamos adaptar o modelo de Xie *et al.* para discos finos (formato mais adequado para as ilhas 2D) e conferir se o campo de

tensão/deformação neste formato não poderia ser ainda menor.

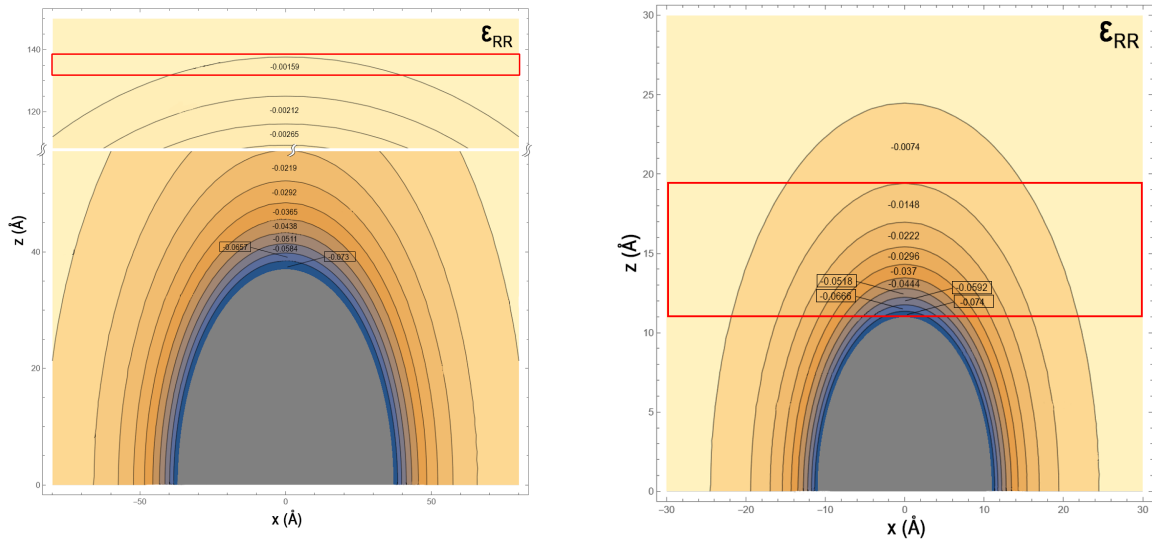
5.3 Cálculo da deformação ε_{RR} para ilhas em formato esférico e de disco

A distância máxima de alinhamento vertical entre as ilhas z_0 é construída através da equação analítica da probabilidade de alinhamento demonstrada no artigo de Xie *et al.* Esta equação se baseia na natureza do campo de deformação produzido pela inclusão dos SKQDs numa matriz de GaAs (no artigo utiliza-se a componente radial (ε_{RR}) de deformação) e no seu impacto na difusão dos materiais depositados sobre a superfície da amostra. Por essa razão, o z_0 que buscamos para o caso das ilhas 2D de InAs que produzem os SMLQDs em uma situação mais realista tem como origem fundamental o cálculo de ε_{RR} que, por sua vez, depende do formato da ilha em questão. Portanto, o ponto de partida para encontrar z_0 deve ser necessariamente calcular a componente radial do campo de deformação ε_{RR} para um formato de disco.

Inicialmente, para fins de comparação com o modelo de Xie e, depois, com o formato de disco mais realista para nossas ilhas 2D, calculamos ε_{RR} usando o formato esférico para a situação dos SKQDs e SMLQDs, utilizando os parâmetros descritos na tabela dos SKQDs, ou seja, com ilhas puras de InAs, trocando apenas o valor de R_0 para 10.98 Å no caso dos SMLQDs. Em ambos os casos, como foi utilizado o formato esférico, usamos a equação 5.2 para obtenção das intensidades de ε_{RR} . Vale salientar que foi através desta equação que Xie *et al.* construíram a equação da probabilidade de alinhamento dos SKQDs de onde derivou-se z_0 para o formato esférico (Eq. 5.1a).

$$\varepsilon_{RR}^{fora} = \frac{3B_{InAs}\varepsilon_0}{3B_{InAs} + 2E_{GaAs}/(1 + \nu_{GaAs})} \left[-2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \right]. \quad (5.2)$$

Na Figura 54(a) vemos a projeção da componente radial do campo de deformação em $y = 0$ para os SKQDs. Nesta, nota-se campos de deformação (expansão, pois temos valores com sinais negativos) isotrópicos inversamente proporcionais à distância da ilha, com intensidades que variam de 0.07 a 0.0219 ao longo das primeiras 7 monocamadas atômicas de GaAs logo acima da região central da ilha ($x = 0$). Também destacamos a intensidade da deformação de 0.00159 na região em vermelho, para a distância de $z_0 = 35.6$ MCs (≈ 10 nm) acima da ilha, que é a distância máxima encontrada por Xie *et al.* para ocorrer o alinhamento vertical dos SKQDs. Na Figura 54(b) vemos o mesmo formato esférico representando uma ilha 2D de InAs usada na formação dos SMLQDs. Como as espessuras de GaAs mais comumente encontradas entre as ilhas para o crescimento dos SMLQDs estão entre 2-3 monocamadas, destacamos na figura esta região de interesse. Observa-se em ambas as nanoestruturas que a maior intensidade da deformação nas primeiras camadas acima do InAs localiza-se em seu centro (valores de x próximo de



(a) Projeção da componente radial do campo de deformação ϵ_{RR} em $y=0$, utilizando os parâmetros do artigo de Xie *et al.* para SKQDs em formato de esfera (tabela 5, coluna SKQDs). Em cinza está a ilha de InAs com formato esférico, e as outras cores representam isosuperfícies de deformação do GaAs localizado em volta da ilha. Destacamos a região em vermelho, onde temos a distância $z_0 = 35.6$ MCs (≈ 10 nm) acima da ilha, que é a distância máxima encontrada por Xie *et al.* para ocorrer um alinhamento vertical eficiente.

(b) Projeção da componente radial ϵ_{RR} em $y = 0$ utilizando os mesmos parâmetros dos SKQDs para as ilhas 2D constituindo os SMLQDs (tabela 5, coluna SKQDs, mas com $R_0 = 10.98$ Å). A região em vermelho é a área de interesse, que corresponde à espessura de 3 monocamadas de GaAs. Em cinza está a ilha de InAs com formato esférico, cujo volume é equivalente ao de uma ilha 2D.

Figura 54 – Projeções da componente radial de deformação ϵ_{RR} .

zero) e decresce nas extremidades, corroborando a representação da curva da intensidade de deformação/tensão (linha pontilhada) apresentada na Figura 52(a). Na comparação entre as duas nanoestruturas na região de interesse destacada em vermelho e em $x = 0$, a intensidade da deformação produzida pela ilha 2D de InAs (simulada com um formato esférico) é cerca de 9.3 ($0.0148/0.00159$) vezes maior que a encontrada nos SKQDs, o que sugere um maior valor de z_0 . Portanto, segundo esse modelo (pouco realista), ilhas de InAs deveriam produzir um alinhamento extremamente eficiente quando separadas por apenas 2 ou 3 MCs de GaAs. Porém, como mencionado anteriormente, o efeito de segregação dos átomos de In é muito forte. Isso faz com que tanto a composição das ilhas 2D quanto da matriz em volta sejam muito diferentes das nominais, resultando na necessidade de mudar também os outros parâmetros dos cálculos (dados da coluna SMLQDs na tabela 5). Só após isso poderemos comparar os campos de deformação nas duas situações de maneira consistente.

Após os cálculos dos campos de deformação nos formatos esféricos para os SKQDs e ilhas 2D de InAs, o segundo passo foi calcular ϵ_{RR} para as ilhas 2D dos SMLQDs usando um formato mais realista de disco. Para isso, utilizamos uma técnica proposta por Kolesnikova *et al.* (62). Esta técnica consiste em encontrar os campos elásticos via

inclusões dilatacionais (ID) (*dilatational inclusions*) que possuem simetria axial, tais como cilindros, esferas e esferas truncadas. As IDs são formadas por discos dilatacionais de altura infinitesimal distribuídos continuamente ao longo do eixo de simetria. Para se obter o deslocamento/tensão/deformação total das IDs, utilizamos a integração do deslocamento/tensão/deformação de cada ID. Neste trabalho, decidimos simular as ilhas de InAs em formato de disco utilizando uma semiesfera truncada e não um cilindro achatado, o que seria mais intuitivo, pois, com o formato escolhido, podemos comparar a componente espacial radial ε_{RR} da deformação dessas fatias esféricas com a das ilhas no formato esférico apresentada nas Figuras 54(a) e 54(b), já que ambos os casos possuem coordenadas espaciais esféricas. Além disso, como a base da ilha é muito maior que sua altura (altura/base ≈ 0.05 (11)), a esfera truncada apresenta um formato praticamente idêntico ao de um disco.

Na Figura 55(a) mostramos a projeção de uma esfera em $y = 0$ e as variáveis utilizadas para calcular ε_{RR} no formato de uma semiesfera truncada inscrita (em cinza) na esfera. Os ângulos θ_2 e θ_1 representam o ângulo de abertura a partir da linha horizontal em $x = 0$ até a parte superior e inferior da semiesfera truncada a ser analisada, respectivamente; z_1 e z_2 são as alturas da parte superior e inferior da semiesfera truncada, cuja relação com os ângulos θ_1 e θ_2 é dada por $z_{1,2} = R_0 \cos(\theta_{1,2})$, onde R_0 representa o raio da esfera. Nos cálculos realizados, separa-se o domínio das equações em duas regiões externas à esfera truncada: a Região I (em bege) é a região espacial interna da esfera, cuja distância radial (R) com origem no centro da esfera até o ponto onde calcular o deslocamento é menor que R_0 , com $z > z_2$ ou $z < z_1$; a Região II (verde claro) é a região externa à esfera cujo valor $R > R_0$. A tabela abaixo sintetiza esta informação:

Regiões	Condição
Região I	$R < R_0, z > z_2$ ou $z < z_1$
Região II	$R > R_0$

A componente do campo de deformação ε_{RR} para um formato de esfera truncada, como demonstrado por Kolesnikova *et al.* (62), é dada pela seguinte equação:

$$\varepsilon_{RR}^{\text{fora}} = \frac{(1 + \nu)\varepsilon_0}{2(1 - \nu)} \begin{cases} \sum_{n=2}^{\infty} B_n n(n-1) \left(\frac{R}{R_0}\right)^{n-2} P_n(\cos \theta), & \text{Região I} \\ \sum_{n=0}^{\infty} D_n (n+1)(n+2) \left(\frac{R_0}{R}\right)^{n+3} P_n(\cos \theta), & \text{Região II} \end{cases} \quad (5.3)$$

onde

$$B_n = \frac{1}{(2n-1)} \left(\frac{1}{(2n+1)} P_{n+1}(t_0) - \frac{2(2n-1)}{(2n+1)(2n-3)} P_{n-1}(t_0) + \frac{1}{(2n-3)} P_{n-3}(t_0) \right) \Big|_{\cos \theta_1}^{\cos \theta_2}$$

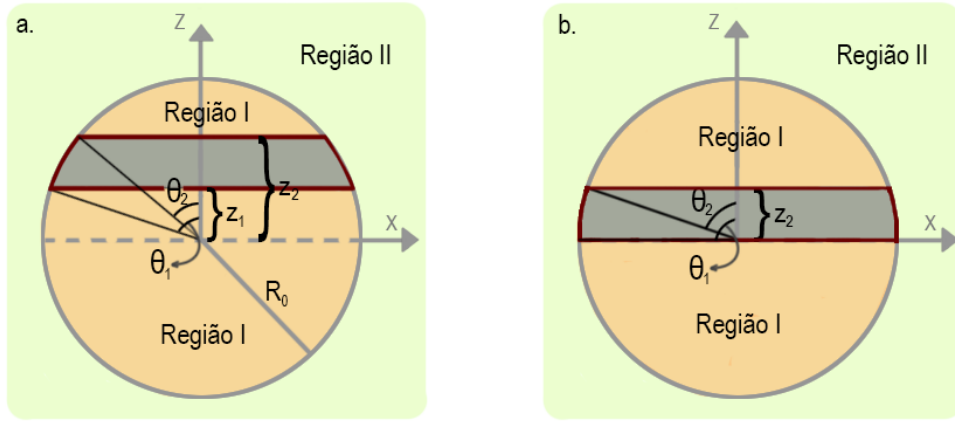


Figura 55 – (a) Projeção de uma esfera truncada genérica (em cinza) inscrita numa esfera para ilustrar os parâmetros utilizados nos cálculos. (b) Projeção da semiesfera truncada (em cinza) com os parâmetro utilizados para simular as ilhas 2D compondo os SMLQDs.

$$D_n = \frac{1}{(2n+3)} \left(\frac{1}{(2n+5)} P_{n+3}(t_0) - \frac{2(2n+3)}{(2n+5)(2n+1)} P_{n+1}(t_0) + \frac{1}{(2n+1)} P_{n-1}(t_0) \right) \Big|_{\cos \theta_1}^{\cos \theta_2}$$

sendo $P_n(t_0)$ os polinômios de Legendre e $t_0 = \cos(\theta_1)$ ou $\cos(\theta_2)$. $\cos(\theta_1)$ e $\cos(\theta_2)$ são os limites superior e inferior de B_n e D_n . Portanto, B_n é calculado através da subtração $B_n(t_0 = \cos(\theta_2)) - B_n(t_0 = \cos(\theta_1))$. A mesma lógica se aplica para D_n .

Inicialmente, verificamos se, através das equações 5.3, seria possível recriar a equação da deformação para o caso do formato esférico completo usado por Xie *et al.* (Eq. 5.2). Para este formato, consideramos apenas a Região II e substituímos $\theta_1 = \pi$ e $\theta_2 = 0$, obtendo os valores $D_0 = -2/3$ e $D_n = 0$ para $n > 0$. Ao substituírmos os valores na equação 5.3, obtemos a seguinte equação:

$$\varepsilon_{RR} = \frac{(1+\nu)\varepsilon_0}{3(1-\nu)} \left[-2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \right]. \quad (5.4)$$

Para materiais elásticos lineares isotrópicos homogêneos, os módulos elásticos encontrados na equação 5.4 podem ser relacionados com os módulos elásticos presentes na equação 5.2 através da equação 5.5 (63).

$$\frac{(1+\nu)}{3(1-\nu)} = \frac{B}{M} = \frac{B}{B+4G/3} = \frac{3B}{3B+4E/2(1+\nu)} = \frac{3B}{3B+2E/(1+\nu)} \quad (5.5)$$

onde M é o módulo longitudinal e G é o módulo de cisalhamento. Ao substituírmos a Eq. 5.5 na Eq. 5.4, chegamos na equação de deformação para uma esfera:

$$\varepsilon_{RR} = \frac{3B_{InAs}\varepsilon_0}{3B_{InAs} + 2E_{GaAs}/(1+\nu_{GaAs})} \left[-2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \right]. \quad (5.6)$$

Após verificarmos que poderíamos deduzir a equação 5.2 a partir da equação 5.3, e que, portanto, as equações propostas por Kolesnikova *et al.* faziam de fato sentido, utilizamos

a configuração das variáveis apresentadas na Figura 55(b) para calcular o campo de deformação em volta das ilhas em formato de disco (aproximado por uma semiesfera truncada). Na figura, pode-se ver que θ_1 é igual a $\pi/2$ e θ_2 é dado por $\pi/2 - \arcsin(z_2/R_0)$, onde $z_2 = h_{GaAs}$, que é o valor da altura das ilhas de InAs ao serem comprimidas pelo GaAs ao seu entorno. Com estes valores, temos portanto $\cos(\theta_1) = 0$ e $\cos(\theta_2) = h_{GaAs}/R_0$.

Na Figura 56 vemos a projeção da componente ε_{RR} em $y = 0$, para as ilhas em formato de disco, calculada através da equação 5.3 com a configuração das variáveis da Figura 55(b) e os parâmetros da tabela 5 da coluna SKQDs, ou seja, ainda considerando uma ilha de InAs pura, com exceção de R_0 , que substituímos por 25 \AA , pois é o valor típico da largura dos SMLQDs (e portanto da ilhas 2D também) encontrados na literatura e em nossas imagens de XSTM (11). Primeiramente, notamos que não há discontinuidade em $R_0 = 25 \text{ \AA}$ entre os ε_{RR} calculados para a Região I e II. Em termos da intensidade de deformação, nota-se a presença de campos de deformações com intensidades variando desde -0.042 a 0.004, indicando que o formato de disco cria regiões tanto de expansão (valores negativos) quanto de compressão dos materiais em seu entorno. As regiões de expansão se localizam em grande parte com maior intensidade (entre -0.004 e -0.042) na periferia da ilha na mesma monocamada, enquanto que as de menor intensidade (entre -0.004 e -0.006) ficam na parte superior central dentro das 2-3 monocamadas que a separam da ilha seguinte, que é a região mais importante para determinar a probabilidade de alinhamento vertical das ilhas. Nestas 2-3 camadas de interesse, também encontramos regiões de compressão, localizadas nas extremidades superiores acima da ilha, com intensidades que variam de 0 a 0.004.

Na comparação das intensidades de deformação na região de interesse (região central) entre as ilhas de InAs puro com formato esférico (Fig. 54(b)) e de disco (Fig. 56), nota-se um campo de deformação 3.7 (0.0148/0.004) vezes menos intenso devido apenas à mudança do formato da ilha. Porém, quando comparamos as intensidades na região de interesse da Figura 56 e dos SKQDs (Figura 54(a)), vemos que a intensidade continua cerca de 2.5 (0.004/0.00159) vezes maior no caso das ilhas 2D de InAs na forma de disco, mostrando que os SMLQDs, mais uma vez, deveriam ser formados de maneira eficiente com um bom empilhamento vertical das ilhas 2D. Entretanto, se utilizarmos os parâmetros da tabela 5 na coluna SMLQDs com $R_0 = 25 \text{ \AA}$ e o formato de disco (que é de fato o que ocorre na realidade), a Figura 57 revela que existe uma menor intensidade de deformação na região de interesse quando comparamos com a Figura 54(a). Nesta comparação, temos uma deformação cerca de 69% (0.00159/0.00094) menos intensa para as ilha 2D de InAs dos SMLQDs, evidenciando a possibilidade deste campo de deformação não ser capaz de alinhar todas ilhas. Soma-se a isso o fato de termos uma região de compressão nas extremidades superiores das ilhas, que forma uma espécie de barreira de potencial que diminui a probabilidade de atrair átomos de In que não são depositados diretamente acima das ilhas anteriormente formadas.

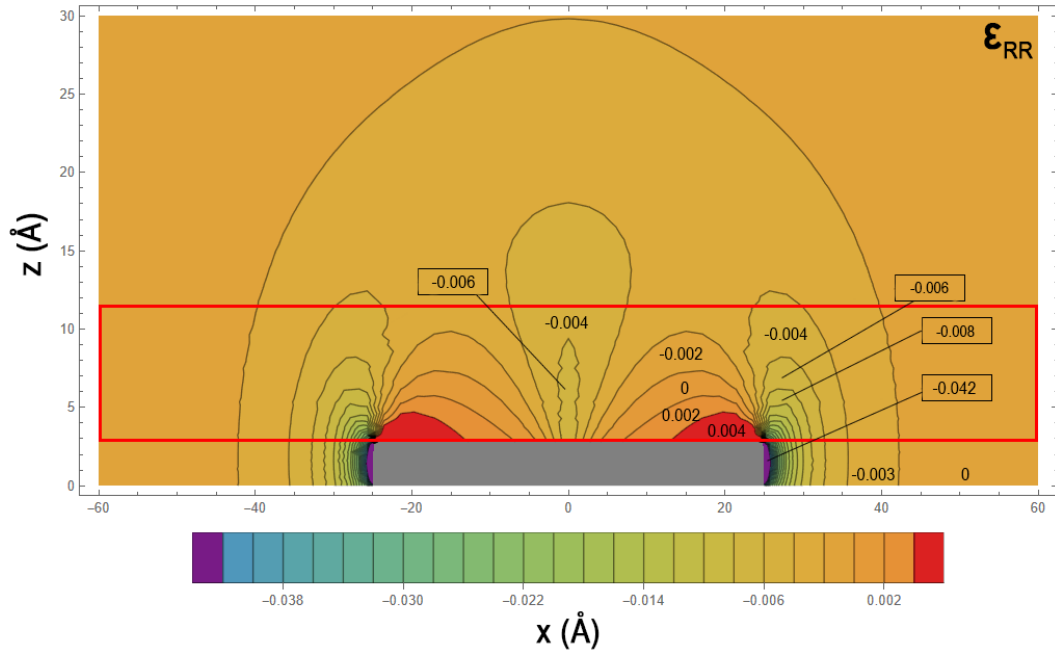


Figura 56 – Projeção da componente radial ϵ_{RR} utilizando os parâmetros dos SKQDs (tabela 5 coluna SKQDs usando $R_0 = 25 \text{ \AA}$) para as ilhas 2D em formato de disco. A região delimitada pelo retângulo vermelho é a área de interesse, que corresponde à espessura de 3 monocamadas de GaAs.

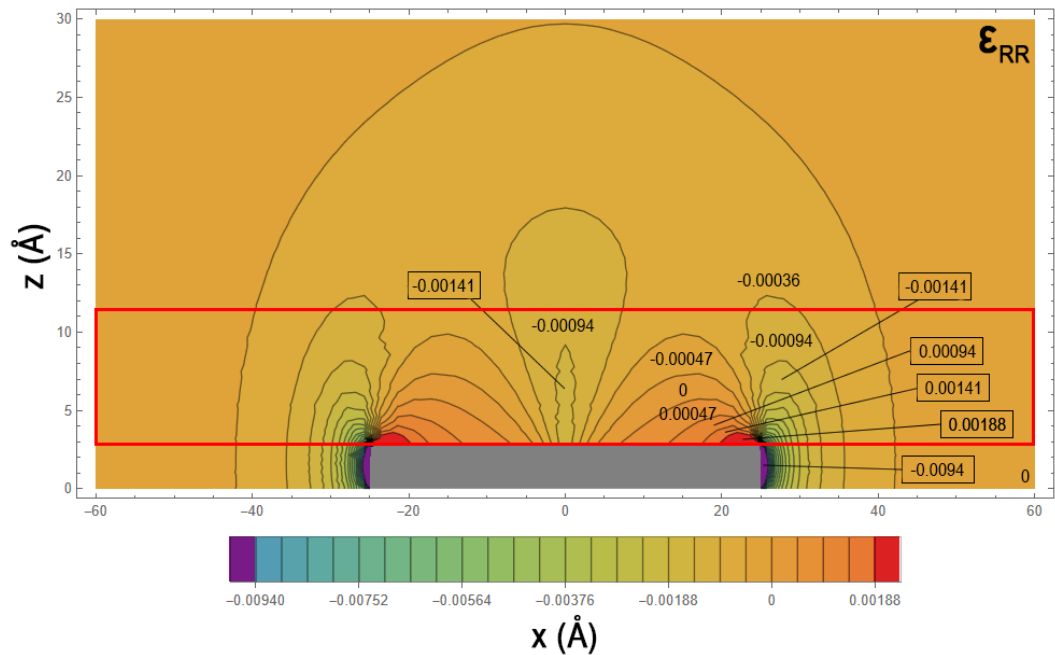


Figura 57 – Projeção da componente radial ϵ_{RR} utilizando os parâmetros mais realistas das ilhas 2D na forma de disco (tabela 5 coluna SMLQDs usando $R_0 = 25 \text{ \AA}$). A região delimitada pelo retângulo vermelho é a área de interesse, que corresponde à espessura de 3 monocamadas de GaAs.

Com a obtenção da intensidade do campo de deformação em volta das ilhas, o passo seguinte seria incorporá-lo às equações de potencial químico e de migração dos átomos de In depositados, como feito por Xie *et al.* (10) para então construir uma equação analítica de z_0 . Porém, a componente ε_{RR} da deformação para o caso do formato de semiesfera truncada (Eq. 5.3) é composta por múltiplas iterações em uma série (ao menos 50, para tornar a adição de novas iterações na série desprezíveis), e por isso, torna-se inviável encontrar uma equação analítica para z_0 e, conseqüentemente, um valor para ele. De qualquer forma, como mostramos, usando parâmetros mais realistas, e mesmo com um formato esférico para simular as ilhas dos SMLQDs, podemos obter um z_0 menor que 2 MCs. Dessa forma, sendo a intensidade do campo de deformação das ilhas no formato de disco 3.7 vezes menor que o de uma esfera de volume equivalente, pode-se inferir que z_0 para a situação real (parâmetros e formato mais realistas) deveria ser ainda menor. Além disso, a presença de uma deformação de compressão na extremidade superior das ilhas deve também atuar nesse sentido. Portanto, evidenciamos através de uma análise teórica da intensidade dos campos de deformação que a probabilidade de alinhamento das ilhas 2D deve ser muito mais baixa que esperado (e que reportado no caso de SKQDs), corroborando o que já tinha sido observado nas imagens de XSTM (11) e com os estudos apresentados ao longo dos dois últimos capítulos.

6 Caracterização do SMLQDIP crescido com reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$

Como verificamos na seção 3.2.3 a existência de pontos quânticos no interior do SMLQDIP ao utilizar medidas com polarização s e p (cuja estrutura do SMLQDIP também está descrita na seção 3.2.3) crescido com uma reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$ (9), resolvemos analisar suas figuras de mérito a fim de quantificar sua performance.

6.1 Figuras de mérito

6.1.1 Responsividade

Na Figura 58 analisamos o numerador da responsividade (equação 2.4.3): a fotocorrente do SMLQDIP. Estas medidas foram feitas com a radiação incidindo verticalmente ao plano das mesas do dispositivo, utilizando a configuração descrita na Figura 24. Na Figura 58, nota-se que a fotocorrente permanece constante em função da temperatura, o que confirma que a dopagem na estrutura não é deficiente e que todos os QDs possuem 2 elétrons no seu estado fundamental. As curvas são relativamente simétricas, sendo a diferença geralmente atribuída à pequena assimetria da própria estrutura devido à segregação dos átomos de In (como ilustrado na Figura 47) e do dopante. Para calcularmos o denominador da expressão que fornece a responsividade, analisamos a resposta espectral do dispositivo, conforme apresentado nas Figuras 59(a) e 59(b). Observa-se, para baixas tensões (Figura 59(a)), a presença de dois picos. Estes surgem de duas absorções diferentes. A primeira delas, em torno de $\approx 7.5 \mu\text{m}$, é fruto da transição entre o estado fundamental nos pontos quânticos e o contínuo, acima da barreira de AlGaAs. A segunda, perto de $\approx 10 \mu\text{m}$, se origina na transição dos portadores entre o estado fundamental do ponto quântico e o estado excitado do poço de AlGaAs/GaAs, que posteriormente são levados ao contínuo pelo tunelamento através da barreira, como ilustrado na estrutura da banda de condução na Figura 60. No segundo pico (em $\approx 10 \mu\text{m}$), como temos uma transição entre estados ligados, observa-se uma menor largura do espectro em comparação com a transição envolvendo o estado discreto dos SMLQDs e o contínuo acima da barreira de AlGaAs ($\approx 7.5 \mu\text{m}$). Para baixas tensões, as duas transições possuem uma intensidade parecida, pois a extração do portador fotogerado no nível do QW é pouco eficiente já que, para tunelar, ele tem que atravessar toda a barreira (que é pouco distorcida). Para altas tensões aplicadas, a transição privilegiada ocorre entre esses dois estados confinados, já que ela possui uma maior força de oscilador e que, para esses valores de tensão, a barreira de potencial é deformada consideravelmente, tornando possível o tunelamento (que depende

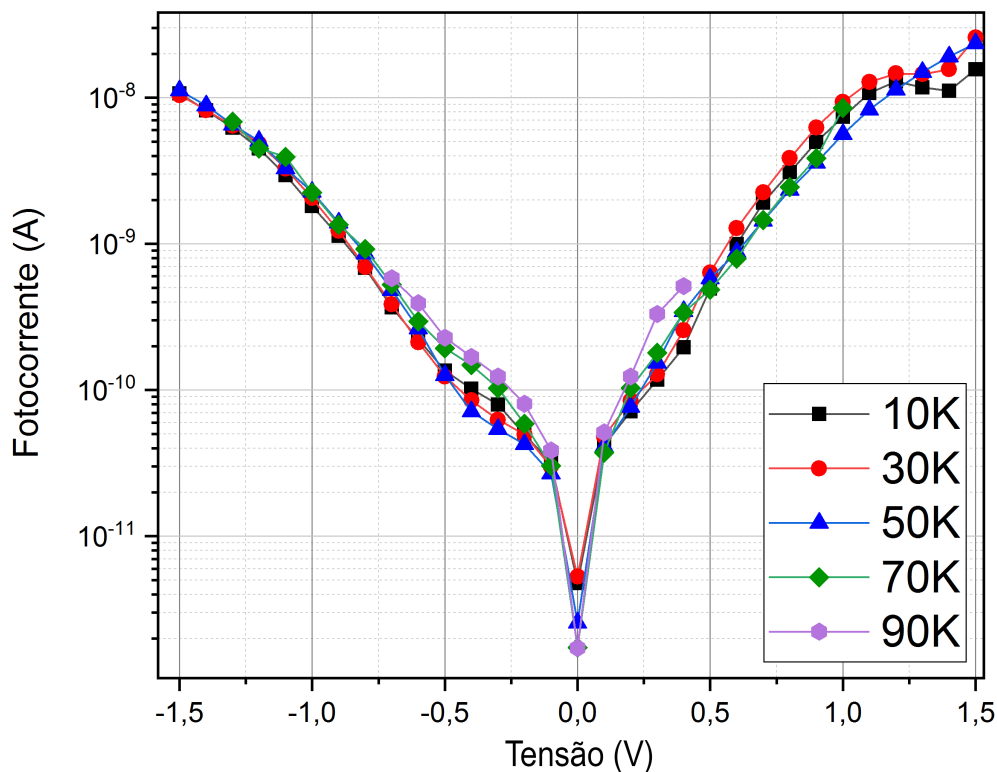


Figura 58 – Fotocorrente em relação à tensão elétrica aplicada no SMLQDIP.

exponencialmente da espessura) para o contínuo da banda de condução (*field-assisted tunneling*).

Com os resultados obtidos, calculamos a responsividade do dispositivo (Figura 61) através da equação 2.2, dada pela razão entre a fotocorrente e a potência da radiação incidente. Nesta figura, assim como na da fotocorrente (Figura 58), a sua intensidade aumenta com a tensão aplicada. A queda abrupta nas regiões de baixas tensões (-0.6V a 0.4V) está relacionada com o fato da resposta espectral do dispositivo apresentar dois picos em baixa tensão. Dessa forma, é necessário calcular a potência total para estes dois picos, o que aumenta o denominador da razão (I/P), diminuindo assim a responsividade. Na comparação entre as responsividades para diferentes temperaturas, também não há uma variação significativa entre elas, já que tanto a resposta espectral (utilizada para o cálculo de P) quanto a fotocorrente advinda da radiação praticamente não variam com a temperatura.

6.1.2 Corrente de escuro e ruído

A corrente de escuro é aquela que circula no dispositivo mesmo quando não há radiação incidindo nele. Por isso, quando medida, costuma-se colocar um escudo em volta

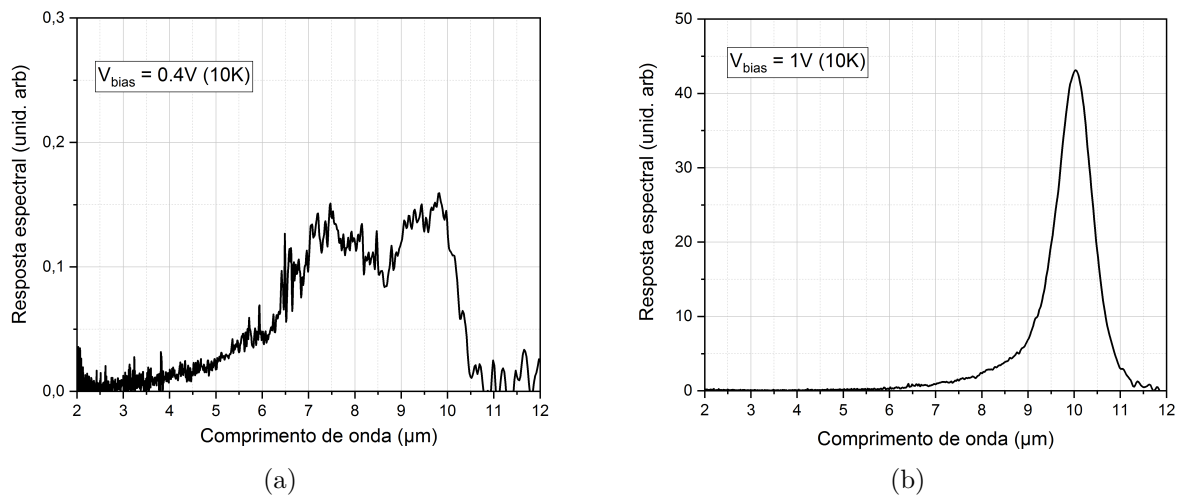


Figura 59 – (a) Resposta espectral do SMLQDIP a 0.4V em 10 K; (b) Resposta espectral do SMLQDIP a 1V em 10 K.

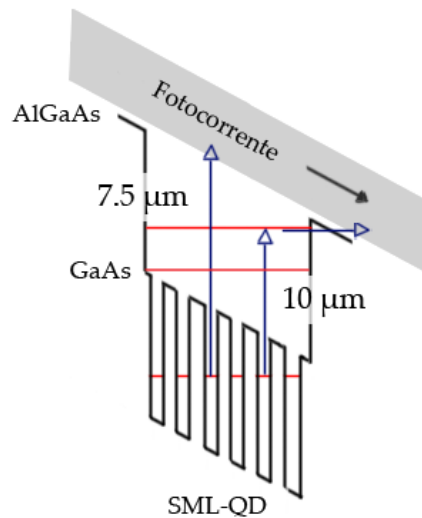


Figura 60 – Transições eletrônicas no SMLQDIP na presença de uma tensão externa aplicada. Nota-se que as duas transições envolvem apenas 2 estados confinados do sistema: o estado fundamental dos SMLQDs e o estado excitado do QW de GaAs/AlGaAs

da amostra para que não receba radiação externa. Na Figura 62(a), observa-se que para temperaturas abaixo de 50 K todas as curvas de corrente de escuro são similares. Isso ocorre pois nestes casos não há energia térmica suficiente para os portadores ultrapassarem a barreira e a corrente de escuro é gerada por tunelamento direto através da largura total das barreiras de AlGaAs. Para baixas tensões, a corrente satura em torno de 1×10^{-12} A, que corresponde ao limite de detecção de corrente do nosso arranjo experimental. Para tensões superiores, a corrente depende aproximadamente de maneira exponencial da tensão (isto é, varia linearmente no gráfico com as ordenadas numa escala logarítmica), o que ocorre novamente em razão da deformação da barreira que facilita consideravelmente o tunelamento dos portadores. Acima de 50 K, as curvas de corrente de escuro mudam rapidamente, pois os portadores começam a ter energia térmica suficiente para ultrapassar

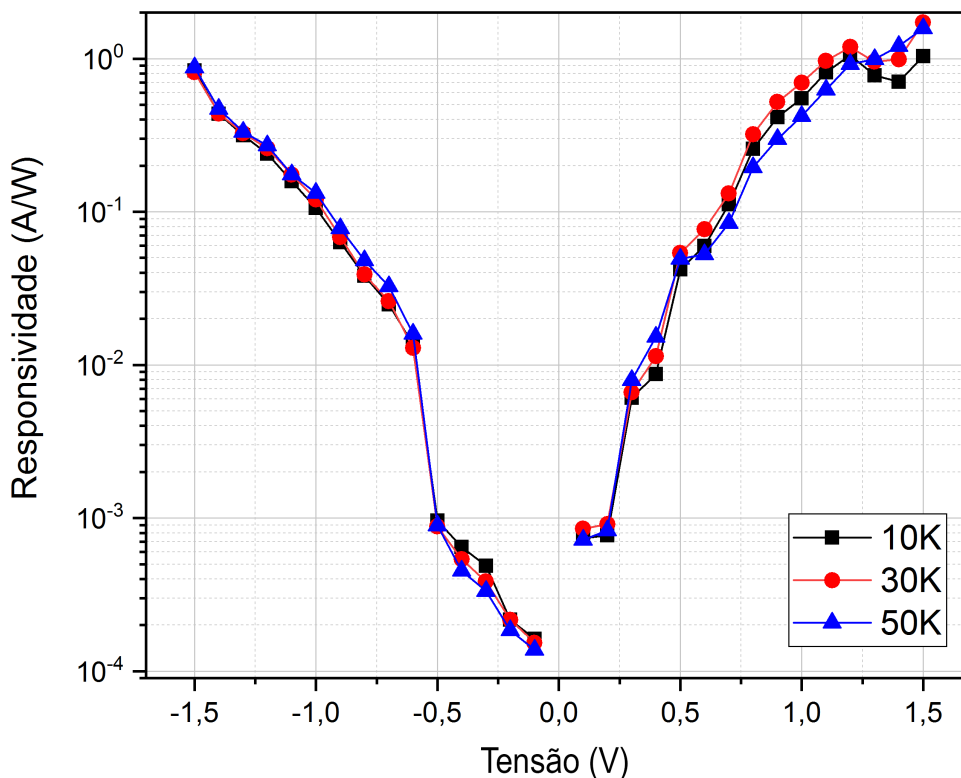


Figura 61 – Resposta em relação à tensão elétrica aplicada no SMLQDIP.

a barreira, e a corrente de escuro é dominada pelos efeitos térmicos.

Como a corrente de escuro é geralmente muito maior que a própria fotocorrente, é ela que costuma determinar também as propriedades do ruído do dispositivo. Por isso, as medidas de ruído são geralmente realizadas no escuro, e mede-se o ruído da própria corrente de escuro. Conseqüentemente, as curvas de ruído costumam seguir as mesmas tendências que as curvas de corrente de escuro. Vemos na Figura 62(b) que, abaixo de 50 K, as curvas de ruído são muito parecidas e dependem pouco da temperatura. O platô observado em cerca de $5 \times 10^{-14} \text{ A/Hz}^{1/2}$ está relacionado com o menor valor de ruído que pode ser medido pelo sistema de medida. Acima de 50 K, o ruído aumenta consideravelmente, como ocorreu com a corrente de escuro. Apesar da corrente de escuro ser dominada por efeitos térmicos, a principal componente do ruído não é de origem térmica (ruído *Johnson*), mas é sim relacionada com a aleatoriedade dos processos de geração e recombinação dos portadores (ruído *G-R*).

6.1.3 Detectividade específica

Por fim, foi calculada a detectividade específica do dispositivo (Figura 63) usando a expressão 2.8. Nesta, nota-se um crescimento com o aumento do V_{bias} (devido ao aumento

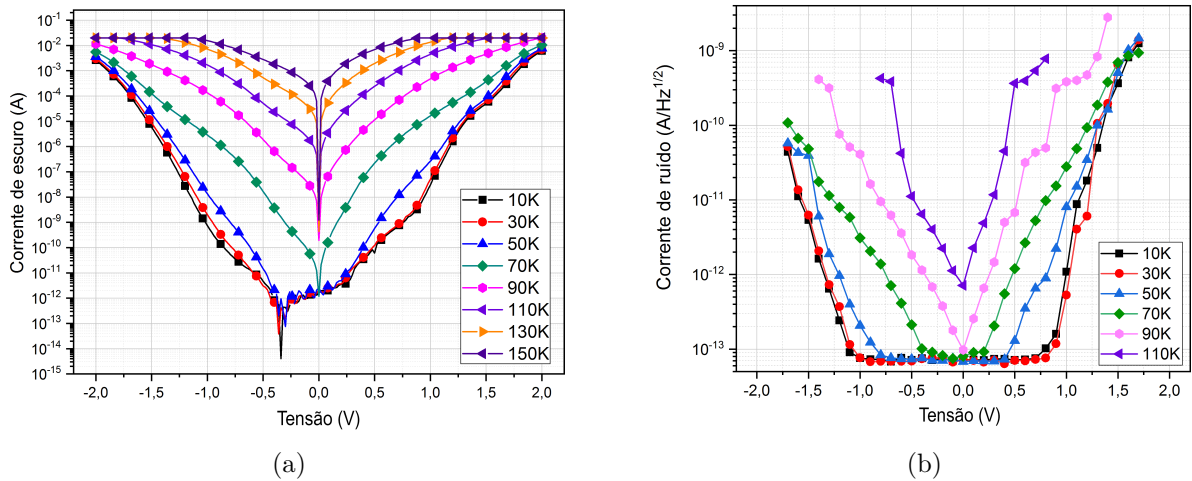


Figura 62 – (a) Corrente de escuro em função da tensão elétrica aplicada no SMLQDIP para diferentes temperaturas; (b) Ruído em função da tensão elétrica aplicada no SMLQDIP para diferentes temperaturas.

monotônico da responsividade) até o momento em que o ruído começa a ter um papel significativo na razão $R/i_{n,T}$ (isto é, fica acima do platô). Neste ponto, há uma diminuição da detectividade específica mesmo com o aumento da tensão e, à medida que a temperatura do dispositivo aumenta, este ponto de inflexão caminha para um menor valor de tensão, já que o ruído aumenta consideravelmente com a temperatura do dispositivo. Outro fato a se notar é a similaridade entre as medidas em 10 K e 30 K. Isso ocorre, pois, até esta temperatura, a excitação térmica dos portadores é praticamente desprezível.

Na Figura 64 mostramos a detectividade específica em função da tensão a 10 K para dois SMLQDIPs produzidos com reconstruções de superfície diferentes. Em preto, o SMLQDIP deste trabalho obtido com a reconstrução $c(4 \times 4)$ e, em vermelho, um SMLQDIP com exatamente a mesma estrutura mas obtido com a reconstrução (2×4) por um outro aluno do nosso grupo (12). Observa-se no gráfico uma detectividade similar para os dois dispositivos, cujo valor máximo é de $\approx 1 \times 10^{11}$ $\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ em 0.9V para o dispositivo $c(4 \times 4)$ e em 1.0V para o dispositivo (2×4) , que é um dos maiores valores de D^* já produzidos em nosso laboratório. Vale ressaltar que o SMLQDIP obtido com uma reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$ foi crescido com apenas 5 períodos de SMLQDs (pois este foi crescido no MBE do LNNano em Campinas, onde tínhamos um tempo e material limitado) enquanto que o SMLQDIP obtido com reconstrução (2×4) continha 10 camadas de SMLQDs, o que sugeriria que a qualidade do primeiro SMLQDIP citado é superior. Isso poderia obviamente ser atribuído à melhor qualidade dos SMLQDs crescidos daquela maneira, mas também ao fato que o sistema MBE do LNNano é mais recente e moderno, e fornece uma qualidade superior de amostras. Desta comparação, conclui-se que, apesar do dispositivo obtido na reconstrução de superfície (2×4) ser normalmente o único capaz de nuclear ilhas 2D de InAs necessárias para a formação dos SMLQDs

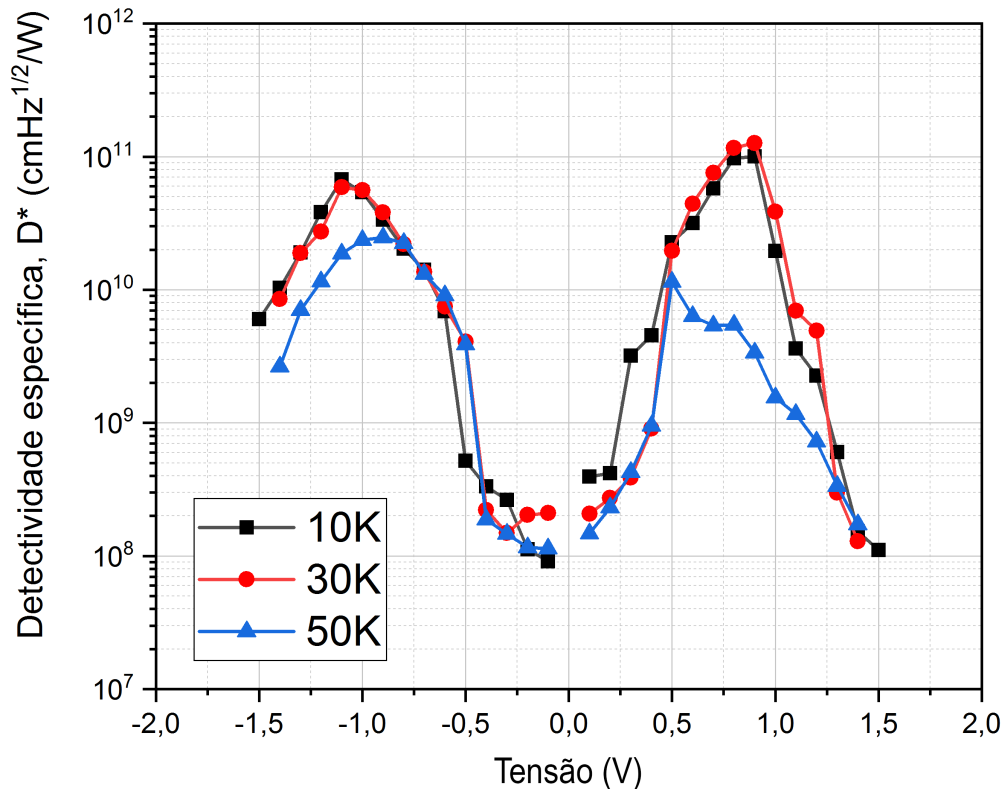


Figura 63 – Detectividade específica em relação à tensão elétrica aplicada no SMLQDIP.

(64) - o que deveria lhe conferir um melhor desempenho - isso não se reflete de maneira concreta nos valores da detectividade específica. Além disso, as condições de crescimento na reconstrução $c(4 \times 4)$ são mais fáceis de serem alcançadas e levam a um crescimento mais rápido em relação à (2×4) , o que sugere que valeria a pena usa-las para fabricar dispositivos baseados em SMLQDs. Como já mencionado nos capítulos anteriores, parece que, de fato, a forte segregação dos átomos de In e o próprio formato de disco das ilhas não favorecem o alinhamento vertical e levam nos dois tipos de reconstruções à formação de aglomerados irregulares de InGaAs e conseqüentemente a propriedades semelhantes.

6.2 Efeitos do RTA no SMLQDIP em $c(4 \times 4)$

Assim como analisamos as mudanças das propriedades ópticas dos SMLQDs no capítulo 3 ao serem submetidos ao processo de RTA, também utilizamos a mesma técnica para analisar seus efeitos nos SMLQDIPs. Para o RTA, utilizamos as mesmas etapas descritas na seção 3.2.1. O RTA foi feito em uma temperatura de 900 °C por 30 segundos, com uma rampa de subida de temperatura de 80 °C/s, cobrindo o SMLQDIP com uma outra amostra de GaAs para evitar a perda do arsênio durante o aquecimento.

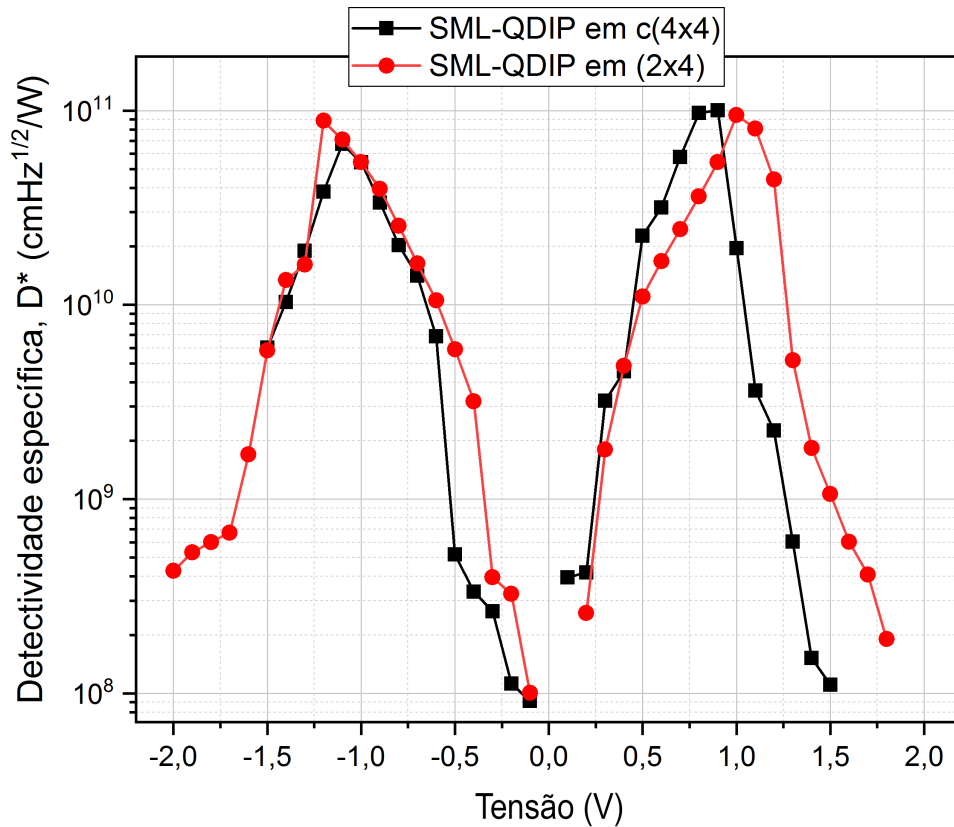


Figura 64 – Detectividade específica em função da tensão elétrica aplicada no SMLQDIP deste trabalho (crescido com a reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$), e no SMLQDIP (reconstrução de superfície (2×4)) produzido por outros membros do nosso grupo (12).

Nas Figuras 65 vemos a resposta espectral para alta tensão (negativa) aplicada. Como vimos no capítulo 3 e na literatura (8, 11), o efeito do RTA para as nanoestruturas que possuem alta concentração de In, como os SKQDs, é de diminuir o conteúdo médio de In nestas em razão da difusão dos átomos de In para fora dos pontos e, por consequência, levar a um aumento de valor dos níveis de energia, provocando assim um *blueshift* do espectro de fotoluminescência. No entanto, devido à baixa incorporação do In nas ilhas que constituem os SMLQDs, o efeito do RTA para essas nanoestruturas é fortemente atenuado (42). Nos dispositivos, as figuras de mérito medem os fenômenos físicos produzidos somente na banda de condução, já que ocorrem apenas transições do tipo interbanda, enquanto que a PL envolve transições do tipo interbanda. Assim, quando ocorre o processo de RTA no dispositivo, há uma diminuição da diferença entre os dois níveis (estado fundamental do ponto quântico e estado excitado do QW), que leva a transições de menor energia, e ocorre um *redshift* em relação ao dispositivo sem RTA.

Na Figura 66(a) mostramos o comportamento da corrente de escuro do dispositivo antes e depois do RTA para as temperaturas de 10, 30 e 50 K. Nota-se que, após o RTA, a

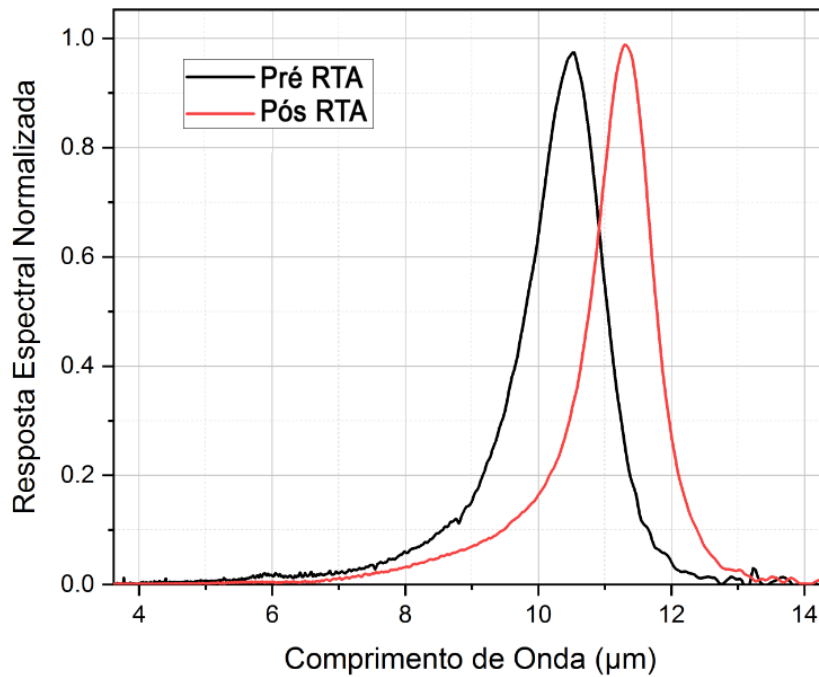


Figura 65 – Resposta espectral a 10 K do SMLQDIP antes (em preto) e depois do RTA a 900 °C (em vermelho) para uma tensão de -1.0V

corrente de escuro é geralmente maior, provavelmente porque o estado fundamental dos pontos quânticos subiu levemente após eles perderem um pouco de In. Dessa forma, temos uma menor diferença de energia em relação ao topo da barreira o que leva a uma corrente de escuro mais elevada. Como a fonte principal de ruído neste tipo de detector é o ruído de geração-recombinação ($G-R$) relacionado à corrente de escuro, espera-se conseqüentemente que o ruído do dispositivo após o RTA seja também mais alto. Isto de fato ocorre ao analisarmos o ruído da Figura 66(b) para as tensões inferiores a -0.7 V, valor para o qual o dispositivo apresenta o melhor desempenho.. Na Figura 67 vemos a responsividade do SMLQDIP antes e depois do RTA, que representa a razão entre a fotocorrente gerada no dispositivo e a potência da radiação incidente. A curva de responsividade possui valores máximos semelhantes, mas parece ser um pouco mais simétrica após o RTA, provavelmente em razão dele homogeneizar o tamanho das nanoestruturas e as flutuações locais de composição na amostra provocadas pela segregação do In. Por fim, vemos na Figura 68 a curva de detectividade específica para o mesmo SMLQDIP antes e depois do RTA a 10 K. Pode-se notar que, na região negativa de tensão até -1.0 V, o dispositivo após o RTA apresenta um melhor resultado quando comparado ao dispositivo original, alcançando nessa região o pico de $\approx 1.15 \times 10^{11}$ cmHz^{1/2}/W, que é um valor muito similar ao dispositivo sem RTA, mas com a outra polarização.

Portanto, assim como foi visto nas propriedades ópticas, o RTA possui pouca influência sobre os resultados dos SMLQDIPs, o mais relevante sendo o pequeno deslocamento da faixa de absorção na direção dos maiores comprimentos de onda, proveniente

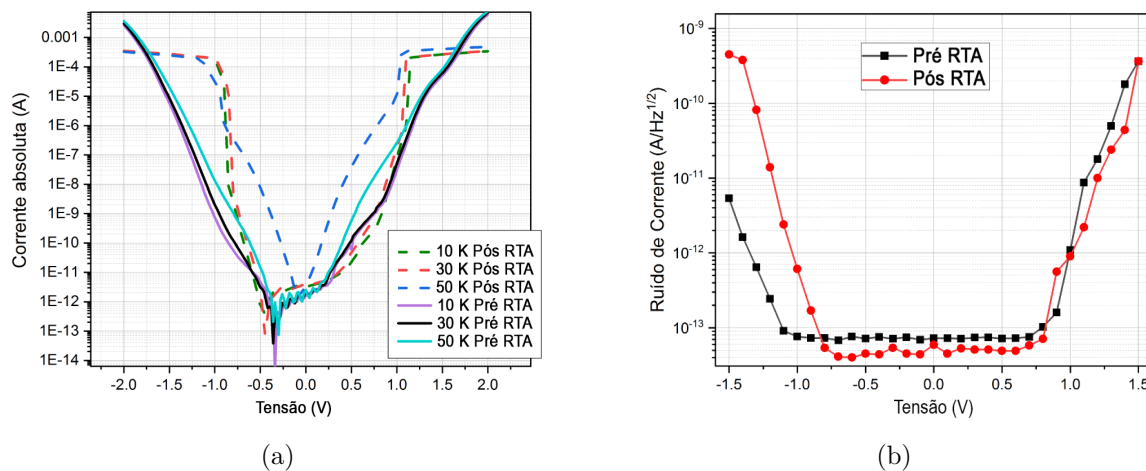


Figura 66 – (a) Corrente de escuro para o SMLQDIP antes (linhas tracejadas) e depois do RTA a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (linhas contínuas) para temperaturas de 10, 30 e 50 K; (b) Ruído de corrente do SMLQDIP antes (em preto) e depois do RTA a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (em vermelho) para uma temperatura de 10 K.

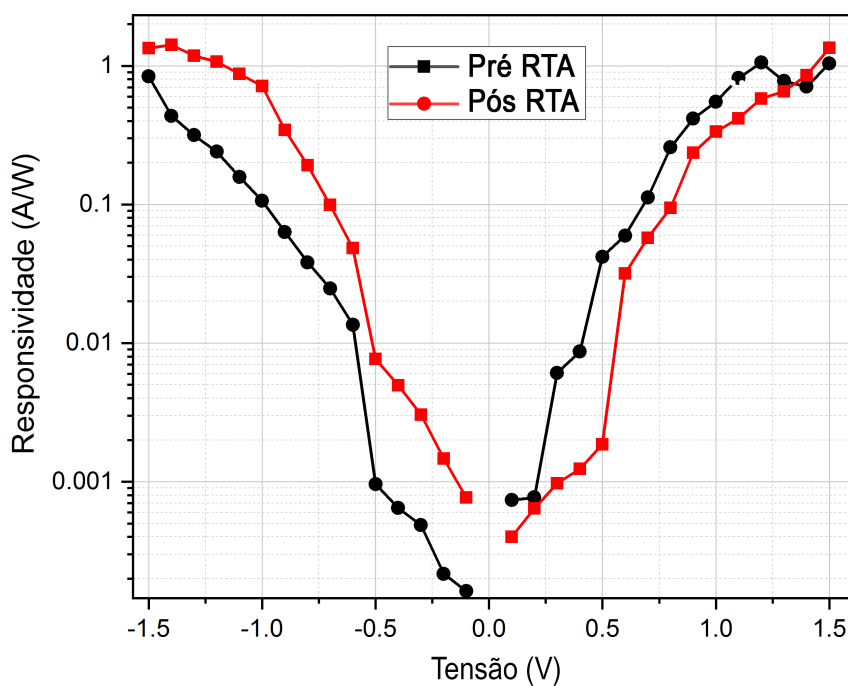


Figura 67 – Responsividade do SMLQDIP antes (em preto) e depois do RTA a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (em vermelho) para uma temperatura de 10 K.

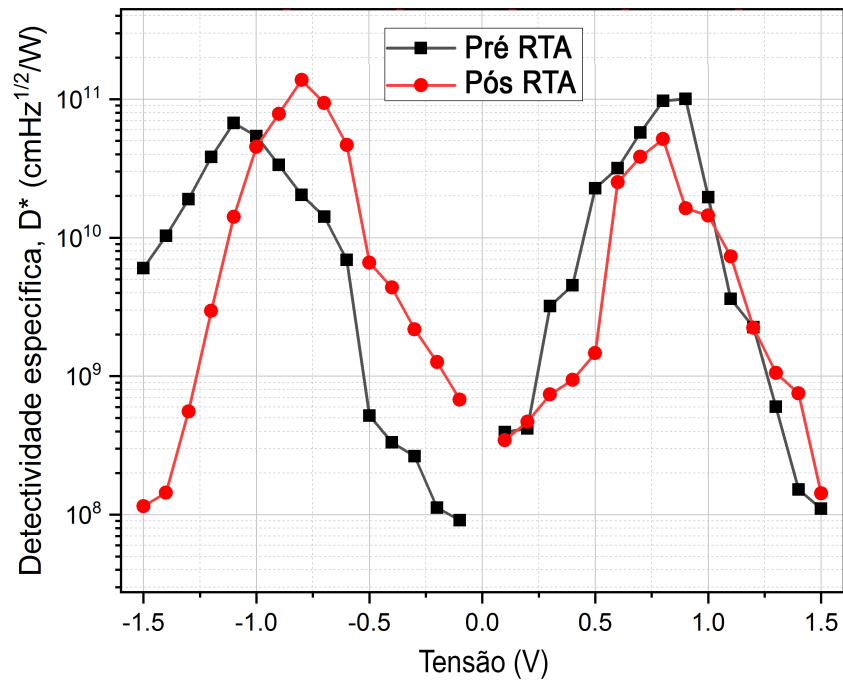


Figura 68 – Comparação entre a detectividade específica do SMLQDIP antes (em preto) e depois do RTA a 900 °C (em vermelho) para uma temperatura de 10 K.

da leve diminuição do conteúdo médio de In. Esta fraca influência do RTA vem do baixo conteúdo de In nos SMLQDs e do crescimento com poucos defeitos estruturais, quando comparados com os SKQDs.

7 Considerações Finais

Em conclusão, nos estudos realizados nesta tese de doutorado buscamos dar mais um passo na compreensão da formação dos pontos quânticos de submonocamadas, assim como seus efeitos quando utilizados na fabricação de fotodetectores radiação de infravermelha.

Do ponto de vista da compreensão da formação dos SMLQDs, tentamos entender e quantificar os efeitos dos parâmetros de crescimento para produzirmos SMLQDs de melhor qualidade. Focamos principalmente em compreender como a reconstrução de superfície afetaria a formação dos SMLQDs, pois, segundo os estudos de Bell *et al.* (46) sobre o crescimento de ilhas de InAs na superfície do GaAs(001), estas se formariam somente no caso da reconstrução de superfície (2×4) . Caso a reconstrução fosse $c(4 \times 4)$ (47), teríamos a formação de uma liga de InGaAs, impossibilitando a formação dos SMLQDs. Dessa forma, baseado nesses dois artigos, iniciamos nossos estudos comparando SMLQDs na reconstrução de superfície (2×4) e $c(4 \times 4)$ utilizando medidas de fotoluminescência com variação da potência do laser e da temperatura com e sem recozimento térmico rápido (RTA). Para sermos mais completos e sistemáticos, incluímos também no estudo uma amostra contendo SKQDs convencionais e um QW de InGaAs/GaAs com a mesma largura e composição média que os SMLQDs. Desta comparação, pudemos ver que as propriedades ópticas dos dois tipos de SMLQDs se assemelhavam muito às do QW de InGaAs/GaAs (baixa variação de deslocamento, intensidade e largura do espectro de PL antes e após o RTA). Por outro lado, vimos que o comportamento dos SKQDs era bem diferente apresentando uma grande variação das propriedades citadas acima e levantando até um questionamento a respeito da própria existência dos SMLQDs. Foi somente depois das medidas de absorção óptica com polarização s e p no SMLQDIP crescido com a reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$ que pudemos confirmar de fato a existência dos SMLQDs nas amostras (ou pelo menos de nanoestruturas se comportando como pontos quânticos). Na verdade, com o nosso estudo, e as imagens de XSTM dos nossos SMLQDs (11), percebemos que na realidade não tínhamos pontos quânticos formados pelo empilhamento de ilhas 2D de InAs cercadas por GaAs, como geralmente apresentado nas figuras, mas sim, no lugar, aglomerados de InGaAs um pouco mais ricos em In ($\approx 30\%$ de In) circundados por uma matriz também de InGaAs mas com menor conteúdo de In ($\approx 10\%$ de In). Essas nanoestruturas se comportam como pontos quânticos, e esta grande diferença entre teoria e realidade deve-se à forte segregação dos átomos de In que ocorre durante o crescimento das amostras e remove o In das ilhas 2D (quando elas são formadas) e o espalha na superfície, formando assim o QW de InGaAs.

Visto a importância da segregação de In neste processo, resolvemos investigar mais a fundo seus efeitos nos SMLQDs. No estudo apresentado, mostramos que, apesar da reconstrução de superfície (2×4) fornecer uma maior diferença de concentração de In entre

os aglomerados e a matriz em seu entorno (51, 42, 11), melhorando o confinamento dos portadores (51), o coeficiente de segregação encontrado é maior ($R = 0.81$) comparado ao da reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$ ($R = 0.77$). Isso resulta das condições de crescimento extremas necessárias para se alcançar a reconstrução desejada (baixa temperatura de crescimento e redução considerável do fluxo de As_2 , o que requereu também uma forte redução dos fluxos de In e Ga) (54). De todo modo, independentemente da reconstrução de superfície utilizada para o crescimento dos SMLQDs, o que foi visto é que a forte segregação do In inibe a persistência das ilhas de InAs, diminuindo fortemente diferença de concentração de In entre os aglomerados ricos em In remanescentes e a matriz envolta, e como consequência, o campo de tensão necessário para se produzir o empilhamento vertical das ilhas. Assim, adaptando o modelo de Xie *et al.* (10) para parâmetros mais realistas (utilizando $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ as ilhas 2D simuladas por discos e $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ para a matriz em volta), calculamos que a intensidade do campo de tensão acima das ilhas é cerca de 69% ($0.00159/0.00094$) menor comparado aos SKQDs, e que, portanto, a distância máxima z_0 necessária entre ilhas consecutivas para se produzir o alinhamento vertical nos SMLQDs (nas configurações atuais de crescimento) não seria alcançada. Além disso, quando o formato de disco é considerado, existem regiões acima da ilha 2D onde o potencial de deformação é repulsivo para os átomos de In, o que contribue para reduzir ainda mais o valor real de z_0 .

Do ponto de vista do fotodetector baseado em SMLQDs crescidos com reconstrução $c(4 \times 4)$, observamos excelentes resultados em todas as figuras de mérito, com uma detectividade específica de $\approx 1 \times 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ para uma tensão de 0.9 V (uma das maiores produzidas em nosso laboratório) e uma resposta espectral com um pico em $10 \mu\text{m}$. Ao utilizar o RTA, de forma semelhante às propriedades ópticas, poucas mudanças foram vistas nas figuras de mérito, sendo a resposta espectral a única mais influenciada (*redshift* de $10 \mu\text{m}$ para $11.2 \mu\text{m}$). Mostramos assim, que, mesmo com a reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$, é possível produzir fotodetectores baseados em SMLQDs com a mesma qualidade que aqueles obtidos com a reconstrução (2×4) (65), com a vantagem que os primeiros possuem um crescimento mais fácil e rápido.

Finalmente, com os estudos apresentados, pudemos melhorar a compreensão da formação dos SMLQDs, do impacto da segregação dos átomos de In e, por consequência, das limitações ao utilizar as configurações atuais de crescimento. Acreditamos que com isso em mente, mostramos um caminho mais claro para os pesquisadores da área de onde se poderia atacar os principais pontos fracos dos SMLQDs com o objetivo de se produzir fotodetectores de melhor qualidade. Em particular, tentar diminuir a segregação de In durante o crescimento dos SMLQDs, que certamente será um assunto de pesquisa para os próximos alunos no grupo.

7.1 Publicações

- 1) **T. F. Cantalice**, A. Alzeidan, S. M. Urahata, and A. A. Quivy, "In-situ measurement of indium segregation in InAs/GaAs submonolayer quantum dots", *Mater. Res. Express* 6, 126205 (2019), <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab55a8>.
- 2) A. Alzeidan, **T. F. Cantalice**, A. J. Garcia Jr, C. Deneke, and A. A. Quivy "Investigation of the quantum confinement anisotropy in submonolayer quantum dot infrared photodetectors", 34th symposium on microelectronics technology and devices (SBMicro), 2019. <https://doi.org/10.1109/SBMicro.2019.8919349>.
- 3) R.S.R. Gajjela, A. L. Hendriks, A. Alzeidan, **T. F. Cantalice**, A. A. Quivy, and P. M. Koenraad "Cross-sectional scanning tunneling microscopy of InAs/GaAs(001) submonolayer quantum dots", *Physical Review Materials* 4, 114601 (2020), <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.114601>.
- 4) A. Alzeidan, **T. F. Cantalice**, K. D. Vallejo, P. J. Simmonds, and A. A. Quivy, "Influence of the InAs coverage on the performance of submonolayer-quantum-dot infrared photodetectors grown with a (2×4) surface reconstruction", 35th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2021. <https://doi.org/10.1109/SBMicro50945.2021.9585765>
- 5) Alzeidan, **T. F. Cantalice**, K. D. Vallejo, R. S. R. Gajjela, A. L. Hendriks, P. J. Simmonds, P.M. Koenraad, and A.A. Quivy, "Influence of the arsenic flux on the performance of infrared photodetectors based on InAs submonolayer quantum dots", *Sensors and Actuators A: Physical* 334 113357, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113357>
- 6) **T. F. Cantalice**, A. Alzeidan, G. Jacobsen, J. F. M. Domenegueti, M. D. Teodoro, and A. A. Quivy, "Evidence of weak strain field in InAs/GaAs submonolayer quantum dots", *Micro and Nanostructures* 172, 207449 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2022.207449>
- 7) T. Borrely, A. Alzeidan, M. D. de Lima, G. M. Jacobsen, T. Y. Huang, Y. C. Yang, **T. F. Cantalice**, R. S. Goldman, M. D. Teodoro, A. A. Quivy, Viability of intermediate band solar cells based on InAs/GaAs submonolayer quantum dots and the role of surface reconstruction, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 254, 112281 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112281>.
- 8) Alzeidan, **T. F. Cantalice**, K. Sautter, K. D. Vallejo, P. J. Simmonds, and A. A. Quivy, "Influence of the growth temperature on the performance of infrared photodetectors based on InAs submonolayer quantum dots", a ser submetido para a revista *Sensors and Actuators A: Physical*.

7.2 Congressos

- 1) **T. F. Cantalice**, A. Alzeidan, and A. A. Quivy *Estudo da Segregação de In em pontos quânticos de submonocamada*, pôster apresentado no 1st Workshop em Crescimento Epitaxial (WCE), 27-28 de junho de 2018, Campinas - Brasil.
- 2) **T. F. Cantalice**, A. Alzeidan, A. J. Garcia Jr, C. Deneke, and A. A. Quivy *Growth of a submonolayer quantum dot infrared photodetector in the presence of a $c(4\times 4)$ surface reconstruction*, pôster apresentado no Encontro de Outono da SBF 2019, 27-31 de maio de 2019, Sergipe - Brasil.
- 3) A. Alzeidan, **T. F. Cantalice**, A. J. Garcia Jr, C. Deneke, and A. A. Quivy *Investigation of the quantum confinement anisotropy in submonolayer quantum dot infrared photodetectors*, pôster presented at SBMicro 2019, 26-30 de agosto de 2019, São Paulo - Brasil.
- 4) K. D. Vallejo, A. Alzeidan, **T. F. Cantalice**, A. A. Quivy, and Paul J. Simmonds, *Influence of the Growth Conditions on the Performance of InAs Sub-Monolayer Quantum Dot Infrared Photodetectors*, pôster apresentado no 35th North American Molecular Beam Epitaxy Conference (NAMBE 2019), 22-25 de setembro de 2019, Idaho Estados Unidos.
- 5) A. Alzeidan, **T. F. de Cantalice**, K. D. Vallejo, P. J. Simmonds, and A.A. Quivy *Influence of the In fraction on the performance of InAs/GaAs submonolayer Quantum Dot Infrared Photodetectors*, pôster apresentado no 19th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 18-22 de novembro de 2019, Ceará – Brasil.
- 6) **T. F. Cantalice**, A. Alzeidan, S. Urahata, A. A. Quivy *In-situ measurement of Indium segregation in InAs/GaAs submonolayer quantum dots*, pôster apresentado no 19th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 18-22 de novembro de 2019, Ceará - Brasil.
- 7) R. S. R. Gajjela, A.L. Hendriks, A. Alzeidan, **T. F. Cantalice**, A. A. Quivy, and P.M. Koenraad, *Cross-sectional Scanning Tunneling Microscopy of InAs/GaAs SubMonoLayer Quantum Dots*, pôster apresentado no 11th International Conference on Quantum Dots, 7-11 de dezembro de 2020, Munique - Alemanha.
- 8) **T. F. Cantalice**, A. Alzeidan, and A. A. Quivy, *Influence of rapid thermal annealing on Stranski-Krastanov and submonolayer quantum dots*, pôster apresentado no Encontro de Outono da SBF 2020, 23-26 de novembro de 2020, Online.
- 9) **T. F. Cantalice**, A. Alzeidan, and A. A. Quivy, *Unveiling the differences between*

submonolayer and Stranski-Krastanov quantum dots, pôster apresentado no Encontro de Outono da SBF 2021, 21-25 de junho de 2021, Online.

10) A. Alzeidan, **T. F. Cantalice**, K. Sautter, K. D. Vallejo, P. J. Simmonds, A. A. Quivy, *Influence of the In content and surface reconstruction of the properties of SMLQDIPs*, pôster apresentado no 21st International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Conferência Virtual, 6-9 de setembro de 2021, México.

11) A. Alzeidan, **T. F. Cantalice**, and A. A. Quivy, *Influence of the Arsenic flux on the performance of infrared photodetectors based on InAs submonolayer quantum dots*, pôster apresentado no Encontro de Outono da SBF 2022, 10-14 de abril de 2022, São Paulo - Brasil.

Referências

- 1 S. Martini, A. A. Quivy, E. C. F. da Silva, and J. R. Leite. Real-time determination of the segregation strength of indium atoms in InGaAs layers grown by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 81, 2863 (2002). <<https://doi.org/10.1063/1.1513182>>.
- 2 M. Razeghi. *Technology of quantum dots*. [S.l.: s.n.], Springer (2010).
- 3 Fernando M. Fernandes. Fotodetectores infravermelhos de alta eficiência baseados em poços quânticos crescidos por epitaxia de feixes moleculares. *Tese de Doutorado, USP, São Paulo*, 2013.
- 4 Alvaro D. B. Maia. Crescimento, fabricação e teste de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em pontos quânticos. *Tese de Doutorado, USP, São Paulo*, 2012.
- 5 A. Ohtake. Surface reconstructions on GaAs(001). *Surface Science Reports* 63, 295 (2008). <<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.03.001>>.
- 6 A. Ohtake, and N. Koguchi. Two types of structures for the GaAs(001)-c(4×4) surface. *Appl. Phys. Lett.* 83, 5193 (2003). <<https://doi.org/10.1063/1.1635078>>.
- 7 V. P. LaBella, M. R. Krause, Z. Ding, and P. M. Thibado. Arsenic-rich GaAs(001) surface structure. *Surf. Sci. Rep* 60, 1 (2005). <<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.10.001>>.
- 8 J. G. Keizer, A. B. Henriques, A. D. B. Maia, A. A. Quivy, and P. M. Koenraad. Atomically resolved study of the morphology change of InAs/GaAs quantum dot layers induced by rapid thermal annealing. *Appl. Phys. Lett.* 101, 243113 (2012). <<http://dx.doi.org/10.1063/1.110199>>.
- 9 A. Alzeidan, T. F. Cantalice, A. J. Garcia; C. F. Deneke, and A. A. Quivy. *IEEE Xplore*, (2019). <<https://10.1109/SBMicro.2019.8919349>>.
- 10 Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi. Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100). *Phys. Rev. Lett.* 75, 13 (1995). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2542>>.
- 11 R. S. R. Gajjela, A. L. Hendriks, A. Alzeidan, T. F. Cantalice, A. A. Quivy, and P. M. Koenraad. Cross-sectional scanning tunneling microscopy of InAs/GaAs(001) submonolayer quantum dots. *Phys. Rev. Materials* 11, 114601 (2020). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.114601>>.
- 12 A. Alzeidan, M. S. Claro, and A. A. Quivy. High-detectivity infrared photodetector based on InAs submonolayer quantum dots grown on GaAs(001) with a 2×4 surface reconstruction. *J. Appl. Phys.* 126, 224506 (2019). <<https://doi.org/10.1063/1.5125238>>.
- 13 Rogalski. History of infrared detectors. *Opto-Electronics Review* 20(3), 279 (2012). <<https://doi.org/10.2478/s11772-012-0037-7>>.
- 14 J. Byrnes. *Unexploded Ordnance Detection and Mitigation*. [S.l.: s.n.], Springer (2009).

- 15 M. A. Bramson. *Infrared Radiation: A Handbook for Applications*. [S.l.: s.n.], Springer Science + Business Media (1968).
- 16 M. Fowler. Black Body Radiation. Acesso em 21 maio 2023. <http://galileo.phys.virginia.edu/classes/252/black_body_radiation.html>.
- 17 M. S. Claro, F. M. Fernandes, E. C. F. da Silva, and A. A. Quivy. Simulation of the dark current of quantum-well infrared photodetectors. *Superlattices and Microstructures* 104, 232 (2017). <<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.02.015>>.
- 18 A. Rogalski, P. Martyniuk, and M. Kopytko. InAs/GaSb type-II superlattice infrared detectors: Future prospect. *Appl. Phys. Reviews* 4, 031304 (2017). <<https://doi.org/10.1063/1.4999077>>.
- 19 N. F. Johnson, P. M. Hui, and H. Ehrenreich. Valence-Band-Offset Controversy in HgTe/CdTe Superlattices: A Possible Resolution. *Phys. Rev. Lett.* 61, 17 (1993). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.1993>>.
- 20 J. Orton, and T. Foxon. *Molecular Beam Epitaxy: A Short History*. [S.l.: s.n.], Oxford (2015).
- 21 L. Esaki, and R. Tsu. Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors. *IBM Journal of Research and Development* 14, 1 (1970). <<http://dx.doi.org/10.1147/rd.141.0061>>.
- 22 B. F. Levine, M. Y. Gutkin, and A. E. Romanov. Quantum Well Infrared Photodetectors. *J. Appl. Phys.* 74, 1 (1993). <<https://doi.org/10.1063/1.354252>>.
- 23 Y. Arakawa, and H. Sakaki. Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current. *Appl. Phys. Lett.* 40, 939 (1982). <<https://doi.org/10.1063/1.92959>>.
- 24 D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff. Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces. *Appl. Phys. Lett.* 63, 3203 (1993). <<http://dx.doi.org/10.1063/1.110199>>.
- 25 V. Ryzhii. The theory of quantum-dot infrared phototransistors. *Semicond. Sci. Technol* 11, 759 (1996). <<http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/11/5/018>>.
- 26 O. Brandt, H. Lage, G.C. La Rocca, A. Heberle, and K. Ploog. Direct synthesis of InAs quantum dots in single-crystalline GaAs matrix by molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.* 267, 204 (1992). <[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)91121-Q](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)91121-Q)>.
- 27 I. Kamiya, and R. C. Roca. Submonolayer stacking growth of In(Ga)As nanostructures for optoelectronic applications: an alternative for Stranski-Krastanov growth. *Jpn. J. Appl. Phys.* 60, SB0804 (2021). <<https://dx.doi.org/10.35848/1347-4065/abef5f>>.
- 28 Y. Kim, J. O. Kim, S. J. Lee, and S. K. Noh. Submonolayer Quantum Dots for Optoelectronic Devices. *J. Kor. Phys. Soc.* 73, 833 (1993). <<https://doi.org/10.3938/jkps.73.833>>.
- 29 R. B. Mcquistan. On Radiation Modulation. *J. of the Opt. Soc. of America* 49, 70 (1959). <<https://doi.org/10.1364/JOSA.49.000070>>.

- 30 F.N. Hooge. 1/f noise sources. *IEEE Transactions on Electron Devices* 41, 11 (1994). <<http://dx.doi.org/10.1109/16.333808>>.
- 31 J. D. Vincent. *Fundamentals of infrared detector operation and testing*. [S.l.: s.n.], John Wiley & Sons (1990).
- 32 J. Izpura. Revisiting the classics to recover the physical sense in electrical noise. *J. Mod. Phys.* 6, 457 (2011). <<https://doi.org/10.4236/jmp.2011.26055>>.
- 33 J. Jiang, S. Tsao, T. O'Sullivan, W. Zhang, H. Lim, T. Sills, K. Mi, and M. Razeghi. High detectivity InGaAs/InGaP quantum-dot infrared photodetectors grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 84, 2166 (2004). <<https://doi.org/10.1063/1.1688982>>.
- 34 M. S. Claro; D. G. Stroppa; E. C. F. da Silva, and A. A. Quivy. Strong photovoltaic effect in high-density InAlAs and InAs/InAlAs quantum dots infrared photodetectors. *Sensors and Actuators A: Physical* 315, 1 (2020). <<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112262>>.
- 35 T. Asano, A. Madhukar, K. Mahalingam, and G. J. Brown. Dark current and band profiles in low defect density thick multilayered GaAs/InAs self-assembled quantum dot structures for infrared detectors. *J. Appl. Phys.* 104, 113115 (2008). <<https://doi.org/10.1063/1.3039799>>.
- 36 A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, A. Luque, C. R. Stanley, C.D. Farmer, and P. Díaz. Emitter degradation in quantum dot intermediate band solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 90, 233510 (2007). <<https://doi.org/10.1063/1.2747195>>.
- 37 A. V. Barve, S. Sengupta, J. O. Kim, Y. D. Sharma, S. Adhikary, T.J. Rotter, S. J. Lee, Y. H. Kim, and S. Krishna. Confinement enhancing barriers for high performance quantum dots-in-a-well infrared detectors. *Appl. Phys. Lett.* 99, 191110 (2011). <<https://doi.org/10.1063/1.3660317>>.
- 38 X. H. Su, J. Yang, P. Bhattacharya, G. Ariyawansa, and A. G. U. Perera. Terahertz detection with tunneling quantum dot intersublevel photodetector. *Appl. Phys. Lett.* 89, 031117 (2006). <<https://doi.org/10.1063/1.2233808>>.
- 39 S. Krishna. Quantum dots-in-a-well infrared photodetectors. *J. Phys. D Appl. Phys.* 38, 2142 (2005). <[10.1088/0022-3727/38/13/010](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/13/010)>.
- 40 I. L. Krestnikov, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, and D. Bimberg. Arrays of two-dimensional islands formed by submonolayer insertions: growth, properties, devices. *Phys. Status Solidi A* 183, 207 (2001). <[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200102\)183:2<207::AID-PSSA207>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200102)183:2<207::AID-PSSA207>3.0.CO;2-2)>.
- 41 T. Borrelly, A. Alzeidan, M. D. de Lima, G. Jacobsen, Tao-Yu Huang, Yu-C. Yang, T. F. Cantalice, R. S. Goldman, M. D. Teodoro, and A. A. Quivy. Viability of intermediate band solar cells based on InAs/GaAs submonolayer quantum dots and the role of surface reconstruction. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 254, 112281 (2023). <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112281>>.
- 42 T.F. Cantalice, A. Alzeidan, G.M. Jacobsen, T. Borrelly, M.D. Teodoro, and A.A. Quivy. Evidence of weak strain field in InAs/GaAs submonolayer quantum dots. *Micro and Nanostructures* 172, 207449 (2022). <<https://doi.org/10.1016/j.micrna.2022.207449>>.

- 43 D. Z. Y. Ting; S. V. Bandara; S. D. Gunapala; J. M. Mumolo; S. A. Keo; C. J. Hill; J. K. Liu; E. R. Blazewski; Sir B. Rafol, and Y. C. Chang. Multi-stack InAs/InGaAs sub-monolayer quantum dots infrared photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* *94*, 111107 (2009). <<https://doi.org/10.1063/1.3095812>>.
- 44 J. O. Kim; S. Sengupta; A. V. Barve; Y. D. Sharma, and S. Adhikary. Multi-stack InAs/InGaAs sub-monolayer quantum dots infrared photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* *102*, 011131 (2013). <<https://doi.org/10.1063/1.4774383>>.
- 45 J. Huang, D. Guo, W. Chen, Z. Deng, Y. Bai, T. Wu, Y. Chen, H. Liu, J. Wu, and B. Chen. Sub-monolayer quantum dot quantum cascade mid-infrared photodetector. *Appl. Phys. Lett.* *111*, 251104 (2017). <<https://doi.org/10.1063/1.5011239>>.
- 46 G. R. Bell, T. J. Krzyzewski, P. B. Joyce, and T. S. Jones. Island size scaling for submonolayer growth of InAs on GaAs(001)-(2×4): Strain and surface reconstruction effects. *Phys. Rev. B* *61*, R10551 (2000). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.R10551>>.
- 47 J.G. Belk, C.F. McConville, J.L. Sudijono, T.S. Jones, and B.A. Joyce. Surface alloying at InAs/GaAs interfaces grown on (001) surfaces by molecular beam epitaxy. *Surf. Sci.* *387*, 213 (1997). <[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00355-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00355-5)>.
- 48 M. M. Sobolev, I. V. Kochnev, V. M. Lantratov, N. A. Bert, N. A. Cherkashin, N. N. Ledentsov, and D. A. Bedarev. Thermal Annealing of Defects in InGaAs/GaAs Heterostructures with Three Dimensional Islands. *Semiconductors* *34*, 195 (2000). <<https://doi.org/10.1134/1.1187932>>.
- 49 N. A. Hastas, C. A. Dimitriadis, L. Dozsa, E. Gombia, and R. Mosca. Investigation of single electron traps induced by InAs quantum dots embedded in GaAs layer using the low-frequency noise technique. *J. Appl. Phys* *96*, 5735 (2004). <<https://doi.org/10.1063/1.1801163>>.
- 50 A. Lenz, H. Eisele, J. Becker, J. H. Schulze, T. D. Germann, F. Luckert, K. Pötschke, E. Lenz, L. Ivanova, A. Strittmatter, D. Bimberg, U. W. Pohl, and M. Dähne. Atomic structure and optical properties of InAs submonolayer depositions in GaAs. *J. Vac. Sci. Technol. B* *29*, 04D104 (2011). <<https://doi.org/10.1116/1.3602470>>.
- 51 S. Harrison, M. P. Young, P. D. Hodgson, R. J. Young, M. Hayne, L. Danos, A. Schliwa, A. Strittmatter, A. Lenz, H. Eisele, U. W. Pohl, and D. Bimberg. Heterodimensional charge-carrier confinement in stacked submonolayer InAs in GaAs. *Phys. Rev. B* *93*, 085302 (2016). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.085302>>.
- 52 G. R. Bell, T. J. Krzyzewski, P. B. Joyce, and T. S. Jones. Island size scaling for submonolayer growth of InAs on GaAs(001)-(2×4): Strain and surface reconstruction effects. *Phys. Rev. B* *61*, 10551 (2000). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.R10551>>.
- 53 L. Yu, D. Jung, S. Law, J. Shen, J. J. Cha, M. L. Lee, D. Wasserman. Controlling quantum dot energies using submonolayer bandstructure engineering. *Appl. Phys. Lett.* *105*, 081103 (2014). <<https://doi.org/10.1063/1.4893983>>.
- 54 T.F. Cantalice, A. Alzeidan, S. Urahata, and A.A. Quivy. In-situ measurement of indium segregation in InAs/GaAs submonolayer quantum dots. *Mater. Res. Express* *6*, 126205 (2019). <<http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab55a8>>.

- 55 K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, and R. Ito. Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* *61*, 557 (1992). <<https://doi.org/10.1063/1.107835>>.
- 56 J. M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, and M. Van Rompay. Surface segregation of third-column atoms in group III-V arsenide compounds: Ternary alloys and heterostructures. *Phys. Rev. B* *40*, 6149 (1989). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.6149>>.
- 57 S. Martini, A. A. Quivy, T. E. Lamas, M. J. da Silva, E. C. F. da Silva, and J. R. Leite. Influence of indium segregation on the RHEED oscillations during the growth of InGaAs layers on a GaAs(001) surface. *J. Cryst. Growth.* *251*, 101 (2003). <[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02313-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02313-8)>.
- 58 M. Ilg, and H. K. Ploog. Enhanced In surface segregation during molecular-beam epitaxy of (In,Ga)As on (h11) GaAs for small values of h. *Phys. Rev. B* *48*, 15 (1993). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11512>>.
- 59 K. Chattopadhyay, J. Aibel, S. Sundaram, J. E. Ehret, R. Kaspi, and K. R. Evans. Electroreflectance study of effects of indium segregation in molecular-beam-epitaxy-grown InGaAs/GaAs. *J. Appl. Phys.* *81*, 3601 (1997). <<https://doi.org/10.1063/1.365476>>.
- 60 Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi. Vertically self-organized InAs quantum box islands on GaAs(100). *Phys. Rev. Lett.* *75*, 2542 (1995). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2542>>.
- 61 S. Fleischer, C.D. Beling, S. Fung, W.R. Nieveen, J.E. Squire, J.Q. Zheng, and M. Missous. Structural and defect characterization of GaAs and Al_xGa_{1-x}As grown at low temperature by molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* *81*, 190 (1997). <<https://doi.org/10.1063/1.364105>>.
- 62 A. L. Kolesnikova, M. Y. Gutkin, and A. E. Romanov. Analytical elastic models of finite cylindrical and truncated spherical inclusions. *Int. Journal of Solids and Structures* *143*, 59 (2018). <<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2018.02.032>>.
- 63 J. Salençon. *Handbook of Continuum Mechanics - General Concepts Thermoelasticity*. [S.l.: s.n.], Springer (2001).
- 64 P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, and T. S. Jones. Surface morphology evolution during the overgrowth of large InAs-GaAs quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* *79*, 3615 (2001). <<https://doi.org/10.1063/1.1420579>>.
- 65 A. Alzeidan; T. F. Cantalice; K. D. Vallejo, R. S. R. Gajjela, A. L. Hendriks, P.J. Simmonds, P.M. Koenraad, and A. A. Quivy. Effect of As flux on InAs submonolayer quantum dot formation for infrared photodetectors. *Sensors and Actuators A: Physical* *334*, 113357 (2022). <<https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113357>>.