



Barbara Paula Figueroa Pralon

**Avaliação do desempenho de QWIPs em
função da dopagem**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio

Orientador: Prof. Patrícia Lustoza de Souza

Rio de Janeiro
Março de 2013



Barbara Paula Figueroa Pralon

**Avaliação do desempenho de QWIPs em
função da dopagem**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica do Centro Técnico e Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Patrícia Lustoza de Souza
Orientador

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz
IME

Prof. Roberto Jakomin
Departamento de Engenharia Elétrica – PUC-Rio

Prof. Gustavo Soares Vieira
IEAv/CTA

Prof. Maurício Pamplona Pires
UFRJ

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico e Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 01 de Março de 2013

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Barbara Paula Figueroa Pralon

Graduou-se em Engenharia de Materiais no Instituto Militar de Engenharia, no ano de 2007. Desde 2008 participa dos projetos do Laboratório de Optrônicos e Sensores do Centro Tecnológico do Exército, dentre os quais pode-se citar o Projeto Termal, que teve como resultado o primeiro monóculo de imagem térmica produzido no Brasil. Atualmente é integrante da equipe executora do Projeto Sistema de Visão Multiespectral Assistida (SVAM), que visa o desenvolvimento de equipamentos de imagem térmica baseados na fusão de imagens capturadas nas regiões do infravermelho e do visível.

Ficha Catalográfica

Pralon, Barbara Paula Figueroa

Avaliação do desempenho de QWIPs em função da dopagem / Barbara Paula Figueroa Pralon; orientador: Patrícia Lustoza de Souza. — Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Engenharia Elétrica, 2013.

v., 102 f: il. ; 29,7 cm

1. Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia Elétrica – Tese. 2. Fotodetectores; 3. infravermelho; 4. poços quânticos. I. Souza, Patrícia Lustoza de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. III. Título..

CDD: 621.3

Agradecimentos

À Profa. Patrícia Lustoza não só por ter me orientado, mas também por toda a compreensão e por ter aceitado o desafio de ter uma aluna em tempo parcial.

Ao Centro Tecnológico do Exército (CTEx) por ter autorizado a realização desse mestrado e aos meus chefes por terem compreendido e me incentivado inúmeras vezes, principalmente nos dois últimos anos, quando foi necessária uma dedicação maior.

Aos meus colegas do LabSem, nominalmente: Elaine, Iracildo, Israel, Maurício, Roberto, Daniel, Renato, Teo, Guilherme, Germano e Rudy, pela amizade e por todo o apoio que me foi dado durante esta jornada. Em especial ratifico meus agradecimentos ao Germano e ao Rudy, os quais me acompanharam e me ajudaram constantemente nas atividades laboratoriais e no apoio psicológico.

Aos meus colegas do Laboratório de Optrônicos e Sensores do CTEx, pelo interesse no desenvolvimento da minha dissertação, pelo apoio no cumprimento da missão e principalmente pela amizade.

Ao Gustavo Vieira do IEAv e à sua equipe, em especial à Marcela Freitas, pela infraestrutura cedida e por todo o apoio para a realização das minhas medidas. E, pelos mesmos motivos, agradeço também ao professor Alain André Quivy do Instituto de Física da USP-SP e em especial ao aluno Marcel Santos Claro.

Aos meus amigos do Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp e em especial ao José Godoy Filho por terem me ensinado praticamente tudo o que sei sobre processamento de dispositivos, o que me serviu em muito para este trabalho.

Aos meus pais por terem me dado "A" bronca da minha vida e por sempre

terem me estimulado a pensar "fora da caixa".

À minha irmã por me ensinar todos os dias que nem tudo é o que parece ser e que, de fato, nós sempre podemos ser muito mais.

À minha mais nova família Pralon por toda a compreensão durante a execução deste trabalho, que me custou períodos longos de ausência.

Finalmente, ao meu amado marido não só por me inspirar todos os dias com a sua invejável inteligência, mas também por me proporcionar sempre os importantes momentos de amor e humor em minha vida. Além disso, agradeço pelo seu esforço no "aperfeiçoamento" de suas "técnicas" culinárias para me manter alimentada nesse período.

Resumo

Pralon, Barbara Paula Figueroa; Souza, Patrícia Lustoza de. **Avaliação do desempenho de QWIPs em função da dopagem**. Rio de Janeiro, 2013. 102p. Dissertação de Mestrado — Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As tecnologias envolvendo detectores de infravermelho são consideradas de emprego dual, ou seja, podem ser empregadas tanto no meio civil quanto no militar. No meio civil, tais detectores podem ser utilizados como meio auxiliar na formulação de diagnósticos médicos, em inspeções de rotina nas indústrias, no controle de pragas da agricultura etc.. E no meio militar os equipamentos envolvendo detectores de infravermelho (visão noturna) são comumente empregados em situações táticas, com o objetivo de se obter uma situação de vantagem sobre o inimigo. Esta dissertação teve por objetivo avaliar de forma sistemática o desempenho de detectores de infravermelho baseados na heteroestrutura de poços quânticos múltiplos de InGaAs/InAlAs ao se variar a densidade do elemento dopante (silício) no poço. Em um reator do tipo MOVPE foi realizado o crescimento epitaxial das heteroestruturas que foram caracterizadas de acordo com as técnicas de difração de raios X, efeito Hall, fotoluminescência e absorção. Em seguida, elas foram processadas, tomando forma de dispositivo. A partir da caracterização do dispositivo final, com base nas principais figuras de mérito de um fotodetector (corrente de escuro, fotocorrente, responsividade e detectividade), foi possível obter conclusões importantes a respeito da influência da dopagem em poços quânticos no desempenho de fotodetectores do tipo QWIPs (*Quantum Well Infrared Photodetectors*).

Palavras-chave

Fotodetectores; infravermelho; poços quânticos.

Abstract

Pralon, Barbara Paula Figueroa; Souza, Patrícia Lustoza de (Advisor). **Evaluation of the QWIPs performance as a function of the quantum well doping**. Rio de Janeiro, 2013. 102p. MSc. Dissertation — Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Infrared detectors are considered of dual employment technologies, ie they can be employed both in the civilian and military environment. With respect to the civilian environment, such detectors can be used, among other applications, as an auxiliary device in the formulation of medical diagnoses, on the routine inspection in industries, in pests control in agriculture and so on. Military applications involving infrared detectors (night vision) are commonly tactical situations, when they are employed in order to get an advantage over the enemy. The main motivation of the present work is the systematical evaluation of the performance of infrared detectors based on the multiple quantum wells heterostructure of InGaAs /InAlAs, varying the density of the doping element (silicon) into the well. The epitaxial growth of the heterostructures was performed in a MOVPE reactor. Afterwards, they were characterized in accordance with X-ray diffraction, Hall effect, photoluminescence and absorption techniques. Finally, they were processed, achieving a device's form. Based on the characterization of the final device, that took into consideration the key figures of merit of a photodetector (dark current, photocurrent, responsivity and detectivity), it was possible to obtain important conclusions about the quantum well doping effects on the QWIPs (Quantum Well Infrared Photodetectors) performance.

Keywords

Photodetector; infrared; quantum wells.

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Detectores de infravermelho: um breve panorama histórico	19
1.2	Objetivo da dissertação	22
2	Conceitos teóricos	23
2.1	Poços quânticos	23
2.1.1	Poços quânticos múltiplos e superredes	27
2.2	Fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos múltiplos - MQWIPs	28
2.2.1	Heteroestrutura de InGaAs/InAlAs	30
3	Técnicas experimentais	33
3.1	Amostras	33
3.1.1	Crescimento epitaxial	34
3.1.2	Caracterização das amostras	36
3.1.2.1	Difração de raios X	37
3.1.2.2	Efeito Hall	38
3.1.2.3	Fotoluminescência	41
3.1.2.4	Absorção	44
3.2	Processamento do dispositivo	45
3.2.1	Caracterização do dispositivo	52
3.2.1.1	Corrente de escuro	52
3.2.1.2	Fotocorrente	57
3.2.1.3	Responsividade integral	59
3.2.1.4	Detectividade	63
4	Resultados e discussões	67
4.1	Descrição, fabricação e caracterização das estruturas semicondutoras	67
4.2	Processamento do dispositivo	77
4.2.1	Caracterização do dispositivo	77
4.2.1.1	Corrente de escuro	78
4.2.1.2	Espectro de fotocorrente	83
4.2.1.3	Responsividade	86
4.2.1.4	Detectividade	87
5	Conclusão e trabalhos futuros	97
	Referências Bibliográficas	99

Lista de figuras

1.1	Aplicações de Sistemas de Infravermelho[01]	16
1.2	Espectro eletromagnético [01]	17
1.3	Transmissão da atmosfera a 6000 pés de distância horizontal no nível do mar, contendo 17 mm de precipitação de água [03]	17
1.4	História do desenvolvimento dos detectores de infravermelho. As três gerações podem ser empregadas para aplicações militares e civis: primeira geração (sistemas varredura), segunda geração (endereçamento eletrônico) e terceira geração (detectores multicoloridos e outras funcionalidades embarcadas [01].	21
2.1	Estrutura de banda de um poço quântico e representação das absorções intersubbandas entre os níveis dos elétrons (E_1 e E_2) e dos buracos (H_1 e H_2) [06].	24
2.2	Dependência dos níveis de energia com as dimensões do poço em uma heteroestrutura de $GaAs/Al_{0,25}Ga_{0,75}As$. A referência do zero de energia está na parte inferior do poço. O gráfico à direita é a dependência com relação a altura da barreira para um poço quântico com 75 Å de largura [01].	25
2.3	Esquema comparativo entre um poço de barreiras infinitas (esquerda) e finitas (direita), ambos com a mesma largura L . No caso do poço com barreiras finitas, ocorre um decaimento exponencial das funções de onda na região das barreiras.	26
2.4	Ilustração sobre a formação de um estado virtual (linha pontilhada à esquerda) ao se diminuir a largura de um poço quântico [01].	27
2.5	Esquema da banda de condução, com estados ligados, em um sistema de poços quânticos múltiplos (topo da figura) e das minibandas formadas em uma heteroestrutura do tipo superrede (região inferior da figura).	28
2.6	Esquemático de um diagrama de banda de energia em fotodetectores do tipo MQWIP, com ddp aplicada. (a) Transição intersubbanda do tipo estado ligado para estado ligado e (b) transição intersubbanda do tipo estado ligado para o contínuo [17].	29
2.7	Esquemas de acoplamento óptico em QWIPs de GaAs/AlGaAs. (a) A luz incide normalmente em uma face polida do substrato formando um ângulo de 45° e (b) utilização de uma grade de difração para refratar a luz incidente pelo substrato [17].	30
2.8	Cálculo da estrutura de banda e dos níveis de energia nos poços quânticos de 50 Å de $In_{0,53}Ga_{0,47}As$, separados por barreiras de 100 Å de $In_{0,52}Al_{0,48}As$ [11].	31
3.1	Esquemático da heteroestrutura de poços quânticos múltiplos utilizada nesta dissertação. A densidade de dopantes no poço variou de amostra para amostra.	33
3.2	Foto do MOVPE, modelo AIX200 da AIXTRON, instalado no LabSem.	34
3.3	Desenho esquemático de um reator de MOVPE [15].	35
3.4	Gráfico da energia do <i>bandgap</i> pelo parâmetro de rede do material na temperatura de 300 K. A intersecção da linha vermelha com as linhas contínuas indica a composição da liga em que ocorre um ajuste entre os parâmetros de rede [14].	36

3.5	Esquemático da Lei de Bragg.	37
3.6	Espectros obtidos com a difração de raios-X para uma amostra de <i>InGaAs</i> crescida sobre <i>InP</i> , as linhas tracejadas são utilizadas como auxiliares para (a) o cálculo da espessura da camada crescida (242,44 nm) à partir das franjas de difração; (b) o cálculo do desajuste entre os parâmetros de rede da camada e do substrato entre os dois picos centrais (417,2 ppm).	38
3.7	Recomendações sobre a geometria das amostras para a utilização da técnica de Van der Pauw e indicações sobre a localização dos contatos [20].	39
3.8	Equipamento para medida de efeito Hall da marca BIO RAD instalado no LabSem. O ímã indicado (de 0,3 tesla) é o responsável pela aplicação do campo magnético [15].	41
3.9	Etapas envolvidas no processo de emissão espontânea, durante uma medida de fotoluminescência.	42
3.10	Esquema da fotoluminescência em poços quânticos.	42
3.11	Esquema experimental para a medida de fotoluminescência [15].	43
3.12	Foto da montagem final para a medida de fotoluminescência no LabSem.	43
3.13	Esquema de funcionamento do FTIR modelo 8700 da marca NICOLET (imagem retirada do manual do equipamento).	44
3.14	Desenho da amostra antes e depois da preparação para a medida de absorção [22].	45
3.15	Foto do porta amostra utilizado para a medida de absorção.	45
3.16	Esquemático sobre a amostra da Fig.3.1, após sofrer o processamento para a abertura de um acesso ao contato inferior e a microsoldagem dos fios de condução.	46
3.17	<i>Layout</i> das máscaras utilizadas no processamento. A 1ª máscara define as mesas, abrindo a via de acesso ao contato inferior e a 2ª define as regiões sobre os contatos para a deposição metálica [22].	46
3.18	Representação de um elemento sensor em sua configuração final (à esquerda) e da incidência da radiação através do acoplamento óptico a 45° (à direita) [22].	47
3.19	Gráfico da topografia da amostra A1361_ após a etapa de corrosão obtido por um perfilômetro.	48
3.20	Suporte com 45° de inclinação utilizado no polimento da amostra.	49
3.21	Montagem final da amostra A1364 ₀ no suporte.	49
3.22	Visualização das principais etapas de processamento de um fotodetector. Adaptado de [15]	50
3.23	Esquemático dos mecanismos de transporte dos portadores de carga através da estrutura: (1) tunelamento sequencial, (2) tunelamento termicamente assistido e (3) emissão termiônica.	52
3.24	Efeito de inclinação na banda de condução causado pela aplicação de uma ddp nos terminais do dispositivo (Efeito Stark).	53
3.25	Dependência da corrente de escuro com a temperatura de um fotodetector de MQWs de AlGaAs/GaAs, para baixos valores de tensão aplicada. Os subscritos <i>th</i> , <i>st</i> e <i>pt</i> se referem aos mecanismos de emissão termiônica, tunelamento sequencial e tunelamento termicamente assistido, respectivamente [01].	54
3.26	Representação esquemática dos elétrons termicamente excitados na região do contínuo que contribuem para a corrente de escuro [07].	54
3.27	Relação entre os níveis de energia em um poço quântico [23].	56

3.28	Foto da montagem da amostra coberta por papel alumínio em um criostato de ciclo fechado para a medida de corrente de escuro.	57
3.29	Configuração do FTIR da Thermo Nicolet para a medida de de fotocorrente. Em destaque tem-se a representação de um interferômetro de Michelson [15].	58
3.30	Montagem para a medida de fotocorrente no LabSem.	59
3.31	Curvas de emissão espectral do corpo negro em função da temperatura [24].	60
3.32	Esquema geométrico da transferência de fluxo do corpo negro de área A_s até o detector de área A_d . Adaptado de [15].	61
3.33	Esquema da montagem para a medida de responsividade no IEAv [25].	62
3.34	Foto da montagem para a medida de responsividade no IEAv.	63
3.35	Esquemático sobre a montagem para a medida de ruído [29].	65
3.36	Foto dos equipamentos utilizados na medida de ruído [29].	66
4.1	Cálculo dos níveis de energia para as amostras da Fig.3.1, considerando poços de barreiras finitas e a não-parabolicidade da banda de condução. Δc é a descontinuidade na banda de condução e E_1 é o nível fundamental no poço quântico.	67
4.2	Variação da energia de Fermi com a temperatura para cada valor de dopagem, obtida a partir da Eq. 2-3.	68
4.3	Espectros da medida de difração de raios X obtidos para cada uma das três amostras. Nos destaques em vermelho estão os resultados dos cálculos para a soma da espessura de um poço e de uma barreira.	70
4.4	Espectro de fotoluminescência da amostra $A1361_-$ em função da temperatura.	71
4.5	Medida da intensidade do espectro de fotoluminescência da amostra $A1364_0$ em função da temperatura.	72
4.6	Medida da intensidade do espectro de fotoluminescência da amostra $A1363_+$ em função da temperatura.	72
4.7	Variação da energia do pico de emissão de fotoluminescência em função da temperatura para cada amostra. A curva em verde é a curva teórica do <i>bandgap</i> do $In_{0,53}Ga_{0,47}As$.	73
4.8	Cálculo teórico da energia no pico de emissão com os valores nominais da heteroestrutura a 0K [15].	74
4.9	Largura a meia altura do pico de emissão da fotoluminescência em função da temperatura para as três amostras.	74
4.10	Esquema sobre a variação da distribuição eletrônica no nível fundamental de cada poço de acordo com a dopagem.	75
4.11	Espectro normalizado da absorção das três amostras a 290 K em função do comprimento de onda.	76
4.12	Ilustração do esquema utilizado para o cálculo do estado fundamental a partir da energia referente aos picos de absorção das amostras.	77
4.13	Fotos das montagens finais das três amostras.	77
4.14	Curvas da corrente de escuro das amostras em função da voltagem para as temperaturas 15, 77, 120, 150, 200 e 290 K.	78
4.15	Esquema sobre a relação entre a quantidade de portadores termicamente excitados e a velocidade de deriva em cada amostra nas temperaturas de 77 e 150K.	80

4.16	Obtenção gráfica da temperatura de transição entre os mecanismos de transporte de emissão termiônica e de tunelamento para a amostra A1361_, com uma polarização de 2V. A partir do coeficiente angular da reta traçada no gráfico interno para temperaturas acima da de transição pode-se obter a energia de ativação da amostra em 2V.	81
4.17	Varição da energia de ativação de acordo com a voltagem aplicada para cada uma das amostras.	82
4.18	Espectros de fotocorrente em função do comprimento de onda da radiação incidente das três amostras para as temperaturas de 77 e 190 K. As linhas tracejadas são uma indicação grosseira do intervalo de comprimento de onda em que os picos estão posicionados.	84
4.19	Comparação entre as intensidades de fotocorrente das três amostras em função da voltagem aplicada a 77K.	85
4.20	Responsividade integral das três amostras a 77K em função da voltagem aplicada.	86
4.21	Ruído das três amostras a 77K, medido na frequência de 500 Hz, em função da voltagem aplicada.	88
4.22	Medida da corrente de escuro das três amostras a 77K em função da voltagem aplicada.	88
4.23	Gráfico do <i>log</i> do ruído em função do <i>log</i> da corrente de escuro, na temperatura de 77K. Os marcadores vazados e cheios correspondem aos valores obtidos em polarizações positivas e negativas, respectivamente. As retas em vermelho são os ajustes lineares dos pontos e <i>n</i> é a ordem da corrente de escuro na equação do ruído (3-18)	90
4.24	Medida da detectividade das três amostras a 77K em função da voltagem aplicada.	91
4.25	Medida da detectividade integral obtida em outro trabalho do LabSem sobre a mesma amostra [15].	92
4.26	Medida da corrente de escuro dos fotodetectores sob uma polarização de $-1V$ e na temperatura de 77K em função da densidade volumétrica de dopantes no poço quântico.	93
4.27	Medida da responsividade integral dos fotodetectores sob uma polarização de $-1V$ e na temperatura de 77K em função da densidade volumétrica de dopantes no poço quântico.	94
4.28	Medida do ruído da corrente de escuro (<i>shot noise</i>) dos fotodetectores sob uma polarização de $-1V$ e na temperatura de 77K em função da densidade volumétrica de dopantes no poço quântico.	95
4.29	Medida da detectividade dos fotodetectores sob uma polarização de $-1V$ e na temperatura de 77K em função da densidade volumétrica de dopantes no poço quântico.	96

Lista de tabelas

1.1	Regiões do espectro infravermelho [01].	17
3.1	Descrição das etapas de processamento do fotodetector.	51
4.1	Fluxos dos gases utilizados durante o crescimento de cada camada da hetero-estrutura de cada amostra.	69
4.2	Resultados da medida de efeito Hall.	69

1

Introdução

Na temperatura ambiente, um objeto emite grande parte de sua energia na forma de radiação infravermelha (IV). Portanto, quando é necessário observar uma cena, sem luz refletida, a radiação IV é o espectro mais importante a ser monitorado. Assim, as tecnologias no infravermelho operam com o simples mecanismo de detecção dessa região do espectro, registrando as variações de temperatura e de emissividade e fornecendo imagens de fácil interpretação.

Por questões históricas, as tecnologias que envolviam a detecção de infravermelho eram associadas com os sistemas militares de visão noturna, já que a maioria dos dispositivos (óculos de visão noturna, sistemas de reconhecimento e vigilância, sistemas de mísseis anti-tanque, mísseis ar-ar, etc..) surgiram para suprir as necessidades táticas durante a I e a II Guerra Mundial.

Entretanto, desde a última década do século XX, as aplicações em tempos de paz (Fig.1.1) têm aumentado continuamente. Sendo que atualmente, apesar do custo elevado, as tecnologias envolvendo o infravermelho são consideradas de aplicação dual, por serem empregadas tanto na área militar, quanto no meio civil.

Na medicina, por exemplo, os detectores de IV têm funcionado como uma importante ferramenta para a resolução de diagnósticos envolvendo problemas circulatórios, neurológicos e até na identificação do câncer, por exemplo. O emprego mais comum é o exame de termografia infravermelha, que é um dos métodos mais avançados de diagnóstico por imagem, através do qual pode-se obter os resultados na fase precoce da doença e de maneira não invasiva.

Na área industrial, a detecção do infravermelho também é muito empregada como uma ação preventiva: na inspeção termográfica dos equipamentos, em possíveis regiões superaquecidas, em maus contatos elétricos etc.. Nas estações de distribuição elétrica, por exemplo, pode-se utilizar a termografia, na inspeção dos postes de alta tensão, de maneira segura e sem paradas.

Além disso, pode-se citar uma série de outros empregos dos detectores de infravermelho: na detecção de falhas e vazamentos em construções, no moni-

toramento de regiões incendiáveis, na astronomia, em sistemas de telecomunicações, no controle de pragas e de agentes biológicos, em aeroportos, em sistemas de vigilância, no controle da poluição etc.. Enfim, os sistemas de detecção do infravermelho, por serem práticos e por poderem operar à distância e de maneira não invasiva, podem ser empregados para atender inúmeras necessidades.

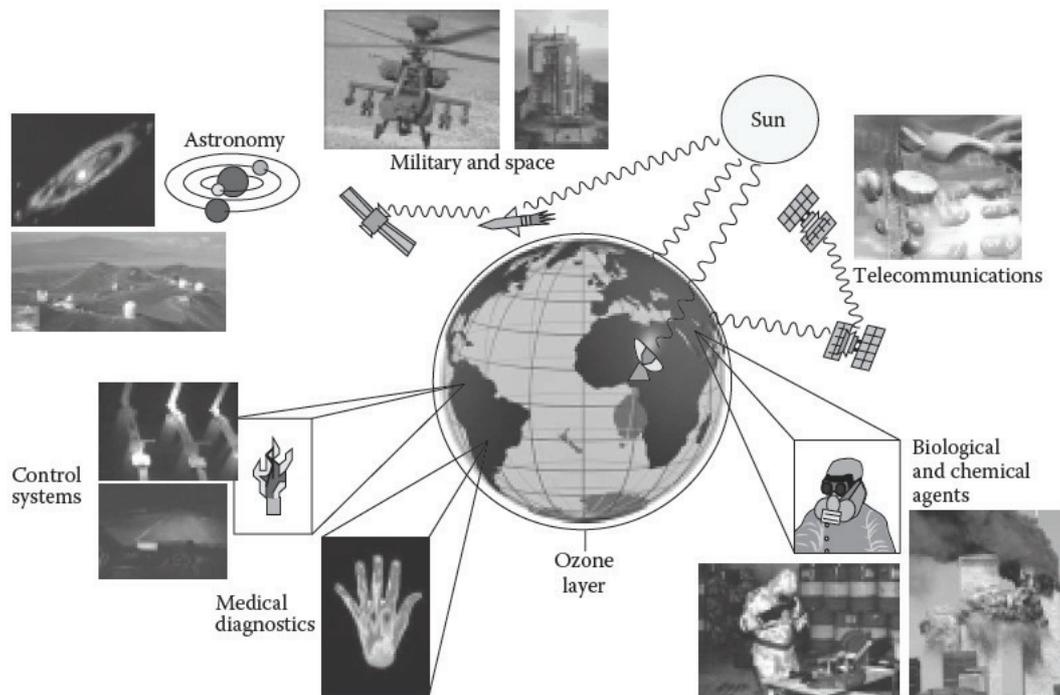


Figura 1.1: Aplicações de Sistemas de Infravermelho[01]

A região espectral da radiação infravermelha pode ser visualizada na Fig.1.2. Muitas propostas sobre a divisão do espectro IV têm sido publicadas, mas a mais empregada é a que se baseia nos limites das bandas espectrais dos detectores de IV comumente utilizados (Tab.1). Ou seja, para a região do NIR, o limite de $1 \mu m$ corresponde ao limite de sensibilidade dos populares detectores de silício. Da mesma maneira, o limite de $3 \mu m$ do SWIR corresponde aos detectores de PbS e de InGaAs, o de $6 \mu m$ do MWIR aos detectores de InSb, PbSe, PtSi. E, no caso do LWIR, o detector de HgCdTe, que está bem otimizado nas duas janelas espectrais de $3 - 5 \mu m$ e de $8 - 14 \mu m$ (Fig.1.3), define o comprimento de onda de $15 \mu m$.

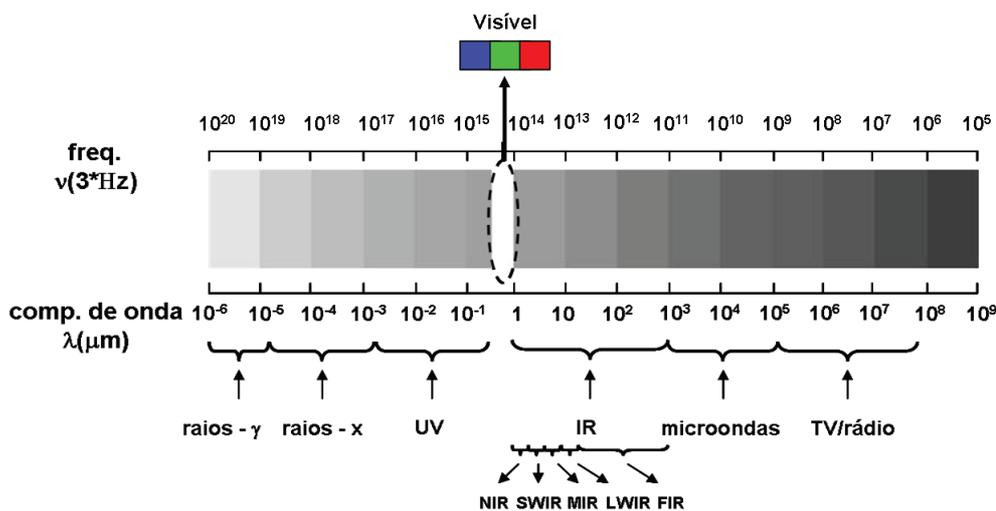


Figura 1.2: Espectro eletromagnético [01]

Tabela 1.1: Regiões do espectro infravermelho [01].

Região do Infravermelho (Abreviação)	Intervalo (μm)
Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared</i> - NIR)	0,78 – 1
Infravermelho de Onda Curta (<i>Short Wavelength IR</i> - SWIR)	1 – 3
Infravermelho de Onda Média (<i>Medium Wavelength IR</i> - MWIR)	3 – 6
Infravermelho de Onda longa (<i>Long Wavelength IR</i> - LWIR)	6 – 15
Infravermelho de Onda Muito Longa (<i>Very Long Wavelength IR</i> - VLWIR)	15 – 30
Infravermelho Distante (<i>Far Infrared</i> - FIR)	30 – 100

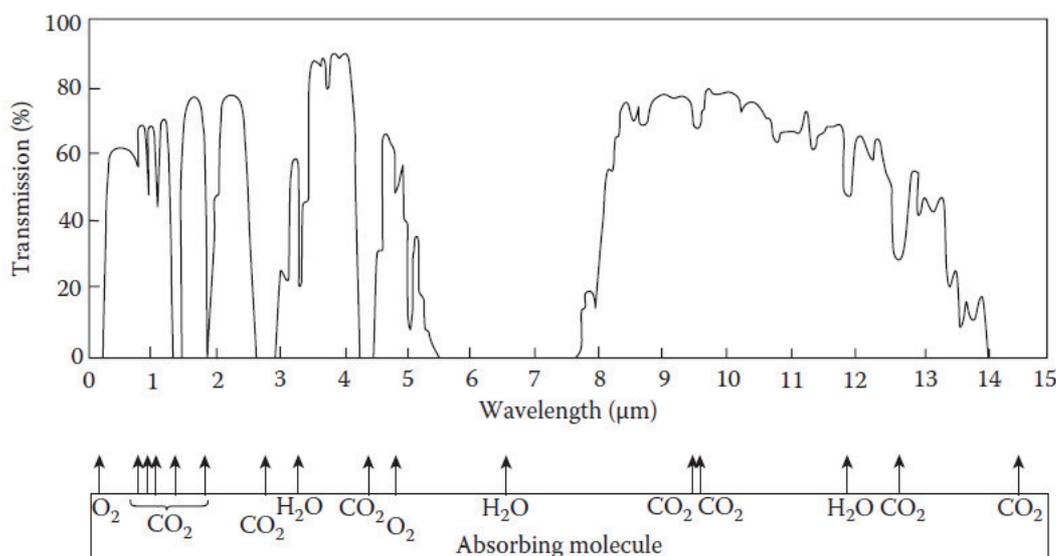


Figura 1.3: Transmissão da atmosfera a 6000 pés de distância horizontal no nível do mar, contendo 17 mm de precipitação de água [03]

Um dos maiores desafios das tecnologias no IV consiste em encontrar um material adequado para a detecção da radiação. Ou seja, para detectar a radiação em uma determinada faixa de energia, componentes semicondutores de vários *bandgaps* devem ser considerados para que se obtenha um sistema otimizado para absorver a radiação óptica no comprimento de onda desejado.

A fotocondutividade dos semicondutores é um ramo da física que têm sido amplamente estudado, de tal forma que os princípios físicos desses materiais e as estruturas dos dispositivos (normalmente baseadas em fotodiodos) já estão bem estabelecidos. Entretanto, os avanços na obtenção de um melhor desempenho nos detectores de IV normalmente esbarram na necessidade de aprimoramento dos materiais. Portanto, atualmente, o desenvolvimento de detectores de infravermelho está mais associado às pesquisas na área de ciência dos materiais do que na área de física. Isto é particularmente verdadeiro para no caso dos detectores de HgCdTe.

Os detectores de infravermelho de HgCdTe, apesar de terem uma excelente capacidade de detecção, apresentam sérias limitações. Trata-se de uma liga bastante instável e quebradiça, já que a ligação entre o mercúrio e o telúrio é muito fraca. Portanto, as matrizes de sensores fabricadas a partir deste material têm baixa uniformidade, o que influencia diretamente no custo de produção, já que o índice de rejeito durante o processo de fabricação é alto.

No caso dos detectores de infravermelho baseados em poços quânticos (*Quantum Well Infrared Photodetectors* - QWIPs), a situação é bastante diferente, já que os materiais utilizados como substratos são mecanicamente mais resistentes e, por serem de ligas quimicamente estáveis, as matrizes de sensores são homogêneas.

Conforme será visto mais adiante nesta dissertação (Sec. 2.2), os QWIPs se baseiam na transição óptica dentro de uma única banda de energia, sendo independente do *bandgap* do material. Assim, baseado em um novo conceito de tecnologia de detectores, um material pode ser utilizado para detectar uma energia de radiação muito menor do que se atingia com o conceito de tecnologia tradicional, que envolvia a diferença de energia entre as bandas de valência e a de condução.

Nos QWIPs, a absorção do infravermelho ocorre através de transições intersubbandas. A transição depende dos níveis de energia no poço quântico, o que pode ser ajustado de acordo com a composição da liga ou com a espessura do poço, por exemplo. Portanto, os QWIPs são estruturas artificiais nos materiais, cujos parâmetros podem ser previamente definidos. Mas, por haver ilimitadas combinações entre os diferentes parâmetros dos materiais,

não há uma estrutura definitiva que atenda a todas as aplicações.

Uma estrutura otimizada de detector depende de uma série de fatores, como: a fonte do espectro, a temperatura de operação, as características da eletrônica do sistema de leitura, o esquema de acoplamento da luz e as condições de preparação do material. Portanto, a tarefa das pesquisas em QWIPs é encontrar a melhor combinação de parâmetros do material para uma determinada aplicação[16].

1.1

Detectores de infravermelho: um breve panorama histórico

A história sobre o desenvolvimento dos detectores de infravermelho começa em 1800 com o experimento de Herschel, para medir a distribuição da energia solar, que consistia em um monocromador construído por ele e um termômetro, exercendo a função de um detector.

A partir de então, ocorreu uma série de três fatos históricos que são considerados de extrema importância no desenvolvimento dos detectores de IV: 1) em 1821, Seebeck descobriu o efeito termoelétrico e foi o responsável pelo desenvolvimento do primeiro termopar; 2) em 1829, Nobili construiu a primeira termopilha ao conectar em série alguns termopares e 3) em 1833, Melloni modificou o termopar original ao empregar bismuto e antimônio.

Após um tempo consideravelmente grande, em 1880, surgiu o bolômetro de Langley. Ele utilizou duas fitas finas de uma folha de platina conectadas para formar dois braços de uma ponte de *Wheatstone* e percebeu que a resistência do material variava de acordo com a radiação incidente, o que também variava a corrente, que era lida como um sinal. Langley trabalhou no desenvolvimento do seu detector por mais 20 anos, sendo que seu último bolômetro era 400 vezes mais sensível do que o primeiro, capaz de detectar o calor emitido por uma vaca a uma distância de um quarto de milha. [02].

O primeiro fotocondutor de infravermelho de alta responsividade, foi desenvolvido por Case apenas em 1917, ao descobrir que uma substância composta de tálio e enxofre apresentava o efeito fotocondutivo. Em 1933, Kutzcher, da Universidade de Berlim, descobriu que o sulfeto de chumbo, obtido da Galena (minério natural) também era fotocondutivo e apresentava uma resposta em torno de $3 \mu m$. Esse trabalho foi executado sob sigilo e os resultados não foram amplamente divulgados até 1945, já que o sulfeto de chumbo foi o primeiro detector de infravermelho a ser efetivamente empregado durante a guerra.

Os primeiros detectores fotocondutivos extrínsecos, que utilizavam o

germânio como base, surgiram no início dos anos 1950, após a descoberta do transistor, que incentivou consideráveis desenvolvimentos nas técnicas de crescimento e de purificação de materiais. Em 1959, Lawson e colaboradores desenvolveram ligas de $Hg_{1-x}Cd_xTe$ com *bandgap* variável (de acordo com a composição da liga), o que fez com que os detectores de infravermelho atingissem um grau de liberdade até então inexistente [01].

A primeira evidência experimental da existência de estados quantizados em um poço quântico de um material semiconductor foi registrada por Dingle *et al.* em 1974, através de uma espectroscopia óptica em uma estrutura de GaAs/AlGaAs. Alguns anos depois, Esaki e Sakaki, em 1977, e Smith e *et al.*, em 1983, provaram teoricamente a possibilidade de utilização das transições instersubbandas em poços quânticos para a detecção de radiação IV [07].

Em 1985, West e Eglash realizaram a primeira medida experimental de uma forte transição intersubbanda em uma série de 50 poços quânticos múltiplos de GaAs altamente dopados, intercalados por barreiras de AlGaAs. Seguindo esses resultados, em 1987, Levine *et al.*, demonstraram o primeiro QWIP baseado em uma absorção intersubbanda entre dois estados ligados, com o pico de responsividade em $0,52 A/W$ e absorção em $10,8 \mu m$. E em 1990, ao aumentar a espessura da barreira em muitas ordens de grandeza, para reduzir a corrente de tunelamento e utilizando transições do tipo estado ligado para o contínuo, eles melhoraram drasticamente a detectividade desses dispositivos [06].

Muitos foram os materiais estudados e desenvolvidos para o emprego como detectores de infravermelho. A figura a seguir (Fig.1.4) é um resumo, com as datas aproximadas desta evolução tecnológica. Como se pode notar, os anos durante a II Guerra Mundial (1939 - 1945) viram as origens dos detectores de infravermelho. Além disso, durante o século passado, ocorreram avanços extraordinários nessa tecnologia em um curto período de tempo, isso se deve principalmente ao desenvolvimento dos fotodetectores de IV combinados com os avanços da ciências dos materiais em semicondutores, com a tecnologia de fotolitografia desenvolvida para circuitos integrados e com o ímpeto militar durante a Guerra Fria (1945 - 1991), que serviram como propelentes para a rápida evolução tecnológica dos detectores de IV.

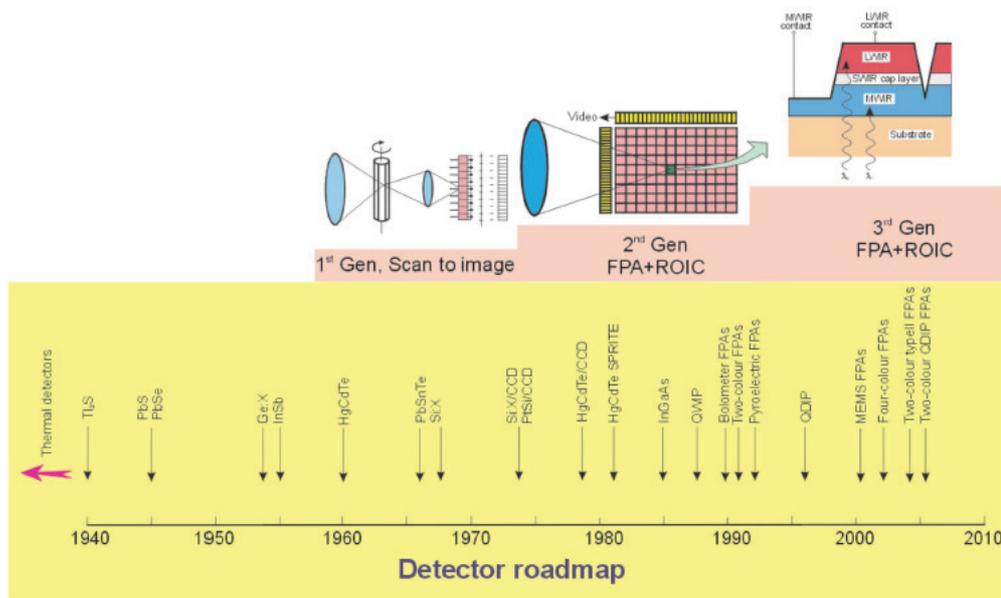


Figura 1.4: História do desenvolvimento dos detectores de infravermelho. As três gerações podem ser empregadas para aplicações militares e civis: primeira geração (sistemas varredura), segunda geração (endereçamento eletrônico) e terceira geração (detectores multicoloridos e outras funcionalidades embarcadas [01]).

Cabe ressaltar que a tecnologia de detectores de HgCdTe inspirou o desenvolvimento das três gerações demarcadas na Fig.1.4: matrizes lineares de detectores fotocondutivos (1ª geração); matrizes bidimensionais, onde os elementos sensores são "soldados" por uma técnica conhecida como *indium bump* ao circuito de leitura, como uma estrutura híbrida, frequentemente conhecida por *Sensor Chip Assembly (SCA)* (2ª geração); e os detectores "multicoloridos", ou seja, capazes de detectar em mais de uma faixa do espectro infravermelho, ainda em fase de teste (3ª geração).

A utilização de detectores térmicos para imageamento de infravermelho tem sido um tema constante de pesquisa e desenvolvimento por muitas décadas. Entretanto, em comparação com os fotodetectores, os detectores térmicos têm sido consideravelmente menos explorados em sistemas comerciais e militares. A razão para esta disparidade é que os detectores térmicos são mais lentos e apresentam menor sensibilidade que os fotodetectores. Entretanto, os fotodetectores requerem resfriamento criogênico, para evitar a geração térmica dos portadores de carga que competem com as transições ópticas, tornando-os ruidosos.

Atualmente, nas câmeras de IV comerciais, o sistema de resfriamento embutido é o componente com maior valor agregado e o tempo de vida é limitado a aproximadamente 10.000 horas, além de inserir volume e peso. Portanto, atribui-se ao sistema de resfriamento o papel de vilão para a

expansão comercial das câmeras de infravermelho.

Atualmente os fotodetectores do tipo QWIP mais empregados comercialmente são os de GaAs/Al_xGa_{1-x}As, esses sistemas devem ser resfriados para operarem numa faixa de temperatura entre 20 e 80K e nessas condições apresentam detectividades na ordem de $10^{11} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$. Já os QWIPs baseados em heteroestruturas de InGaAs/InAlAs ainda são pouco empregados comercialmente, mas podem operar em temperaturas até 100K e apresentam detectividades da ordem de $10^{12} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$. Cabe ressaltar que ainda são poucos os trabalhos relativos à estrutura de InGaAs/InAlAs e que não há nenhum estudo específico sobre a influência da dopagem dos poços quânticos de InGaAs no desempenho do fotodetector.

1.2

Objetivo da dissertação

Esta dissertação tem por objetivo avaliar os efeitos da variação da dopagem, com silício, no poço quântico de detectores do tipo QWIP baseados na heteroestrutura de InGaAs/InAlAs, produzidos no LabSem da PUC-Rio.

No Cap. 2, serão revisados os principais conceitos teóricos envolvidos no tema, tais quais: poços quânticos, fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos e um aprofundamento sobre a heteroestrutura de InGaAs/InAlAs.

No Cap. 3, serão apresentadas as técnicas utilizadas para a obtenção e caracterização das estruturas, assim como as técnicas para o processamento e caracterização do dispositivo.

Com base em todos os aspectos teóricos revisados, no Cap. 4 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, a fim de avaliar a influência no desempenho do dispositivo, ao se variar a dopagem dos poços quânticos de três amostras equivalentes.

Finalmente no Cap. 5, será apresentada uma breve conclusão sobre os resultados relevantes encontrados no decorrer deste trabalho, incluindo algumas sugestões para trabalhos futuros.

2

Conceitos teóricos

Os tradicionais detectores intrínsecos de infravermelho operam através de mecanismos de transição interbanda, por meio da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, por exemplo. Portanto essas transições são limitadas pelo *bandgap* do material empregado, já que a energia do fóton incidente deve ser maior que a do *bandgap*.

A introdução dos fotodetectores baseados em poços quânticos, no final da década de 80, trouxe um novo conceito de detecção em que um semiconductor pode ser empregado para detectar uma radiação com energia muito menor do que seria possível se comparado com o a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução do material. Nos poços quânticos, o mecanismo de absorção da radiação é do tipo intersubbanda, ou seja, as transições são determinadas pela diferença entre os níveis de energia em cada poço quântico, sendo que estes níveis de energia são definidos pelos parâmetros da estrutura (composição da liga e espessura do poço).

Os QWIPs, geralmente são de compostos dos grupos III-V, cujas tecnologias de produção e processamento apresentam alto grau de maturidade. Além disso, é fácil a obtenção de grandes matrizes de sensores de poços quânticos com excelente uniformidade, boa detectividade e capacidade de detecção multiespectral.

2.1

Poços quânticos

Quando dois materiais semicondutores de *bandgaps* diferentes são sobrepostos, formando uma heterojunção, surge uma descontinuidade nos extremos das bandas de condução e de valência, na interface entre os dois materiais. Esta descontinuidade é, na verdade, um perfil de potencial (em forma de degrau) para os elétrons na banda de condução e para os buracos na banda de valência. Quando esses materiais são sobrepostos alternadamente de forma que o material de menor *bandgap* tenha uma espessura bem menor que o material

de maior *bandgap* (heteroestrutura), obtém-se um poço quântico (Fig. 2.1), no qual os portadores de carga estão confinados em uma direção, sendo que este confinamento modifica as funções de onda, assim como a dispersão e a densidade dos estados de energia.

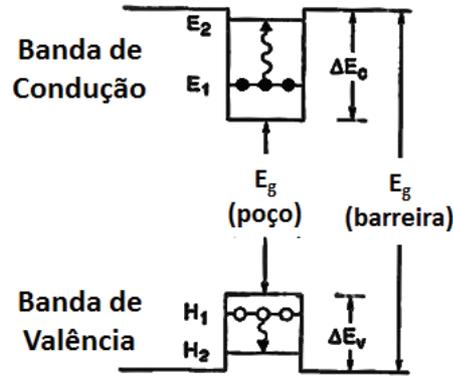


Figura 2.1: Estrutura de banda de um poço quântico e representação das absorções intersubbandas entre os níveis dos elétrons (E_1 e E_2) e dos buracos (H_1 e H_2) [06].

O confinamento quântico ocorre quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de De Broglie (λ_{DB}) dos portadores de carga: $\lambda_{DB} = \hbar/p$, onde p é momento dos portadores. Quando apenas uma das dimensões do sistema é comparável ao comprimento de onda de De Broglie (poço quântico), tem-se um sistema bidimensional, no qual o movimento dos portadores é quantizado na direção desta dimensão.

O conceito de poço quântico pode ser explicado a partir do problema da mecânica quântica conhecido por partícula na caixa, ou ainda, por poço de potencial, ou seja, cada poço quântico pode ser considerado como um poço de potencial retangular. As soluções para esse problema advêm da equação de Schorödinger independente do tempo e são autovalores que determinam os níveis de energia que o portador de carga pode assumir dentro do poço quântico. Estes níveis de energia variam de acordo com os parâmetros da estrutura, como a altura da barreira e a largura do poço (Fig. 2.2).

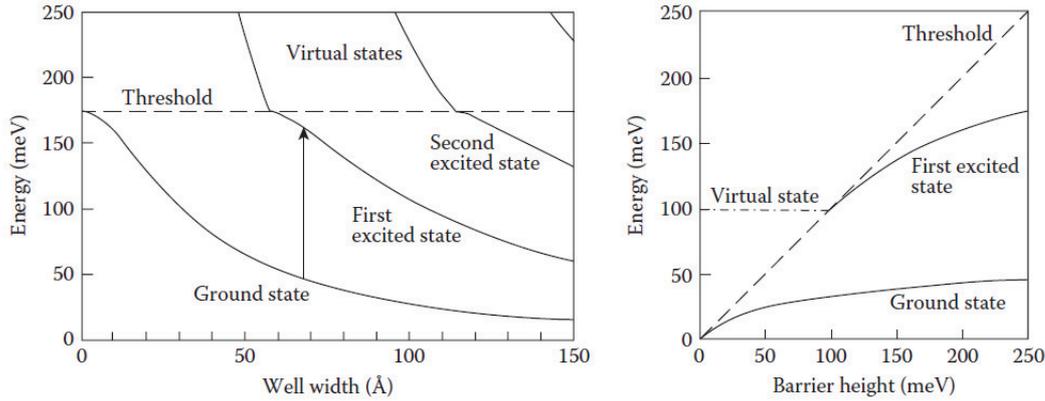


Figura 2.2: Dependência dos níveis de energia com as dimensões do poço em uma heteroestrutura de $GaAs/Al_{0,25}Ga_{0,75}As$. A referência do zero de energia está na parte inferior do poço. O gráfico à direita é a dependência com relação a altura da barreira para um poço quântico com 75 Å de largura [01].

Para facilitar os cálculos, pode-se considerar que as barreiras são infinitas e que as bandas têm formato parabólico. Assim, os níveis de energia em um poço quântico são dados pela Eq. 2-1 [07].

$$E_j = \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L_w^2} \right) j^2 \quad (2-1)$$

Onde L_w é a espessura do poço, m^* é a massa efetiva do portador no poço e j é um inteiro.

Portanto, o nível fundamental do elétron na banda de condução (ou do buraco na banda de valência) não é mais o fundo da banda de condução (ou o topo da banda de valência) do material que constitui o poço, mas o primeiro nível quântico que surge devido aos efeitos do confinamento. Logo, a energia intersubbanda entre o estado fundamental (E_1) e o primeiro estado excitado (E_2), pode ser obtida através da seguinte relação (Eq. 2-2).

$$E_2 - E_1 = \left(\frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m^* L_w^2} \right) \quad (2-2)$$

Cabe ressaltar que, para o caso do poço quântico, o confinamento dos elétrons é mais bem representado por um poço com barreira de potencial de altura finita, mas isto não afeta os princípios da quantização propriamente ditos, apenas modifica os resultados em três aspectos relevantes [01]:

- a. a energia de confinamento (diferença entre a energia do topo da barreira e a do estado fundamental do poço), para um dado estado quântico j em um poço de barreiras infinitas é menor para um mesmo j em um poço com barreiras finitas;
- b. há um número finito de estados ligados em um poço com barreira finita (no caso do poço de barreiras infinitas há um número infinito de estados ligados); e
- c. a solução para a equação de Schorödinger, para um poço com barreiras finitas, é uma função de onda com decaimento exponencial, penetrando na região das barreiras e indicando a possibilidade da existência de um elétron nessa região (Fig. 2.3).

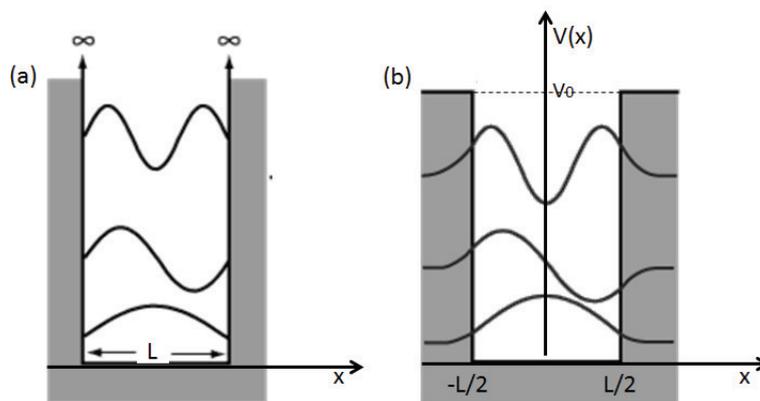


Figura 2.3: Esquema comparativo entre um poço de barreiras infinitas (esquerda) e finitas (direita), ambos com a mesma largura L . No caso do poço com barreiras finitas, ocorre um decaimento exponencial das funções de onda na região das barreiras.

O item *a.* pode ser explicado da seguinte forma: quanto menor o confinamento, maiores são os valores para os níveis de energia (Eq. 2-1), no caso do poço de barreiras finitas, é como se a penetração das funções de onda na região das barreiras (item *c.*) aumentasse a área efetiva do poço, diminuindo os níveis de energia.

No caso do item *b.*, quando a largura de um poço quântico simples diminui, o primeiro estado excitado, por exemplo, pode ser deslocado para fora do poço, tornando-se um estado virtual (Fig.2.4). A Fig. 2.2 também ilustra bem essa ligação entre estados ligados e virtuais, ao se variar apenas um parâmetro de um poço quântico simples.

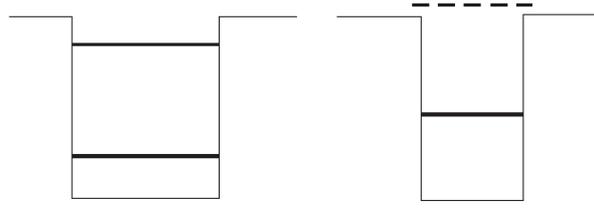


Figura 2.4: Ilustração sobre a formação de um estado virtual (linha pontilhada à esquerda) ao se diminuir a largura de um poço quântico [01].

Cabe ressaltar que, nestes sistemas, a dopagem é muito importante, já que a energia do fóton, que é menor do que o *bandgap*, não é suficiente para criar portadores, além disso, como o objetivo desta dissertação é o estudo sobre a variação da dopagem em poços quânticos, fica patente a necessidade de se conhecer a energia do nível de Fermi em função da temperatura (com relação ao primeiro estado ligado), de acordo com a densidade de dopantes (N_D) dentro dos poços quânticos (Eq. 2-3) [06].

$$E_F = \ln \left(e^{\frac{N_D \pi \hbar^2 L_w}{m^* k T}} - 1 \right) k T \quad (2-3)$$

Para os casos em que os poços quânticos estão fortemente dopados ($N_D \pi \hbar^2 \gg m^* k_B T$), a Eq. 2-3 pode ser simplificada para a Eq.2-4, que é independente da temperatura [23, 13].

$$E_F = \frac{N_{3D} \pi (\hbar)^2 L_w}{m^*} \quad (2-4)$$

Onde N_{3D} é a densidade volumétrica de dopantes.

2.1.1

Poços quânticos múltiplos e superredes

Quando uma heteroestrutura é uma sequência periódica de poços quânticos ela pode ser do tipo de poços quânticos múltiplos (*Multiquantum Well*- MQW) ou uma superrede.

No caso das superredes as barreiras da heteroestrutura são tão finas que ocorre um acoplamento entre os estados ligados de poços quânticos adjacentes (devido ao decaimento exponencial da função de onda), formando minibandas, abaixo e acima do topo das barreiras.

Quando as barreiras não são tão finas, caso dos sistemas de poços quânticos múltiplos, na região acima do topo do poço, também ocorre a formação de minibandas, mas elas são muito densas e formam um quase-contínuo. Na região abaixo do topo do poço, as minibandas são extremamente finas, sendo consideradas estados degenerados, localizados em cada poço quântico. A Fig. 2.5 é uma representação destes dois sistemas [07].

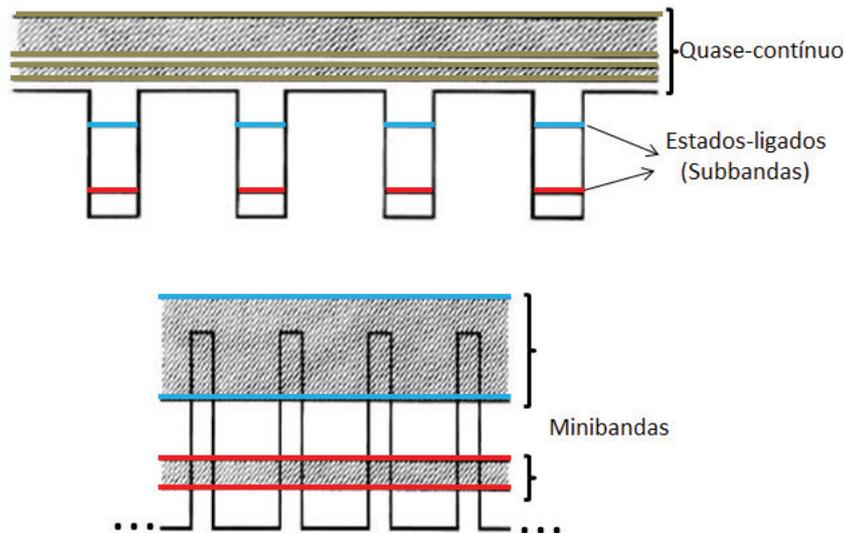


Figura 2.5: Esquema da banda de condução, com estados ligados, em um sistema de poços quânticos múltiplos (topo da figura) e das minibandas formadas em uma heteroestrutura do tipo superrede (região inferior da figura).

2.2

Fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos múltiplos - MQWIPs

Um fotodetector de IV baseado em poços quânticos utiliza a fotocorrente gerada pela excitação dos portadores de carga, causada pela absorção de fótons, como meio de detecção da radiação infravermelha.

Em outras palavras, o mecanismo de detecção envolve a transição intra-banda de um elétron fotoexcitado a partir de um estado confinado na banda de condução para o contínuo. Ao se aplicar uma diferença de potencial nos contatos da heteroestrutura, os elétrons emitidos, que estão no contínuo, fluem de acordo com o campo elétrico, gerando uma fotocorrente em um circuito externo de leitura.

Há basicamente dois mecanismos envolvendo a transição dos elétrons emitidos em um MQWIP (Fig. 2.6): (a) estado ligado para estado ligado (*bound-*

to-bound - BB) e (b) estado ligado para o contínuo (*bound-to-continuum* - BC).

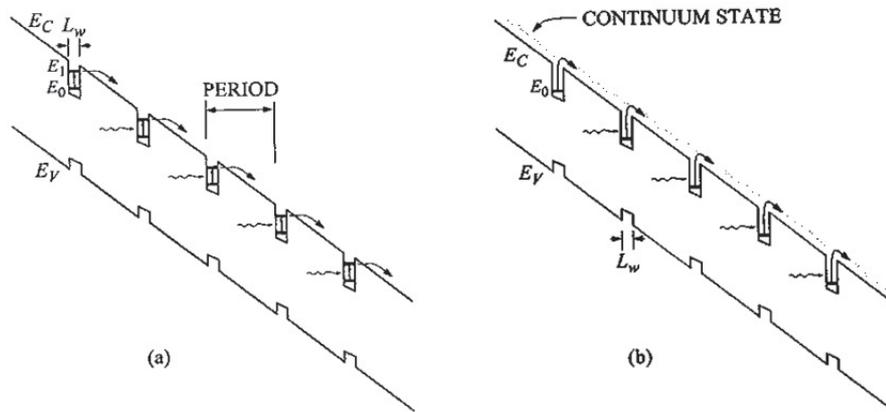


Figura 2.6: Esquemático de um diagrama de banda de energia em fotodetectores do tipo MQWIP, com ddp aplicada. (a) Transição intersubbanda do tipo estado ligado para estado ligado e (b) transição intersubbanda do tipo estado ligado para o contínuo [17].

No caso da transição intersubbanda do tipo estado ligado para estado ligado, ambos os estados (inicial e final) são quantizados e estão confinados abaixo da barreira de energia. Assim, um fóton excita um elétron do estado fundamental para o primeiro estado excitado, de onde ocorre um tunelamento deste elétron para fora do poço. Para MQWIPs com este tipo de transição a barreira não pode ser espessa e a ddp aplicada deve ser relativamente alta para facilitar o tunelamento. Em alguns casos, pode ocorrer, inclusive, o tunelamento direto entre os estados ligados de poços adjacentes, o que contribui em muito para o aumento da corrente de escuro.

Já na transição intersubbanda do tipo estado ligado para o contínuo, o primeiro estado excitado está acima da barreira e os elétrons excitados podem facilmente "escapar" do poço. Este tipo de transição é mais promissora porque apresenta baixos valores para corrente de escuro, alta detectividade e requer menores valores de ddp aplicada. Mas, como a transição ocorre diretamente para o contínuo, há um intervalo grande de valores de energias possíveis para a transição e conseqüentemente a força de oscilador para a absorção é menor, o que resulta em um espectro de absorção mais largo, portanto, este tipo de mecanismo não é interessante quando o intuito é um fotodetector seletivo.

Há ainda um terceiro mecanismo de transição: estado ligado para o estado quase-ligado (*bound-to-quasi-bound* - BQB), que combina as vantagens das transições BC e BB. Neste caso os poços quânticos são projetados para que o primeiro estado excitado fique localizado na região do topo do poço. Assim, a

largura do pico de absorção é tão fina quanto a obtida com a transição BB e a ddp aplicada necessária para coletar os elétrons é pequena como na transição BC.

É importante ressaltar que nos QWIPs de materiais semicondutores de *gap* direto ocorre uma regra de seleção da polarização da radiação, pois as transições intersubbandas requerem que o campo elétrico da onda eletromagnética tenha uma componente normal aos planos dos poços quânticos, ou seja, na direção de crescimento. Portanto, no caso da radiação incidente perpendicular à superfície, o campo elétrico se localiza no mesmo plano dos poços quânticos e não ocorre absorção da radiação.

Esta regra de seleção da polarização demanda esforços para encontrar os melhores mecanismos para um bom acoplamento óptico. Os dois esquemas comumente empregados estão representados na Fig. 2.7.

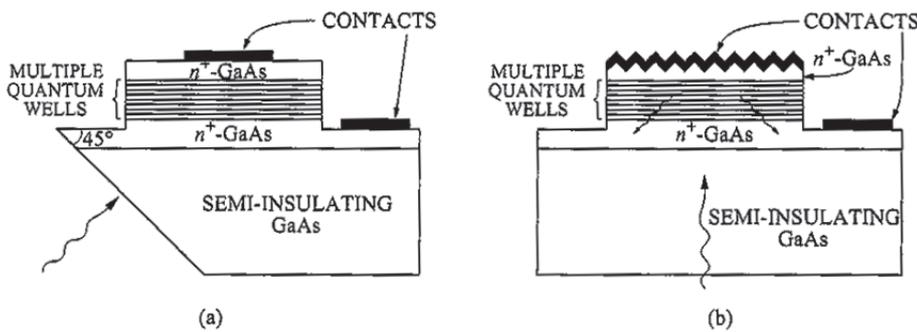


Figura 2.7: Esquemas de acoplamento óptico em QWIPs de GaAs/AlGaAs. (a) A luz incide normalmente em uma face polida do substrato formando um ângulo de 45° e (b) utilização de uma grade de difração para refratar a luz incidente pelo substrato [17].

Um dos esquemas consiste no polimento da amostra para a formação de uma faceta com um ângulo de 45° no substrato, que deve ser transparente ao comprimento de onda a ser absorvido. O outro esquema, que envolve equipamentos mais sofisticados, integra uma grade de difração no topo do dispositivo, assim a radiação que incide pelo substrato é refratada, retornando em diversos ângulos de polarização.

2.2.1

Heteroestrutura de InGaAs/InAlAs

Apesar de os detectores de $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ já terem sido amplamente estudados, ao longo da história dos fotodetectores e apresentarem um bom desempenho, a heteroestrutura de $In_{0,53}Ga_{0,47}As/In_{0,52}Al_{0,48}As$ crescida em

substrato de InP (100), para algumas aplicações, em especial para detectar na região do MWIR (janela espectral de $3 - 5 \mu m$), apresenta vantagens como [18]:

- a. a massa efetiva dos elétrons (m^*) é de $0,041m_0$ para o $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ e de $0,067m_0$ para o $GaAs$, onde m_0 é massa do elétron livre; e
- b. a altura das barreiras é de ~ 500 meV para os elétrons no $In_{0,53}Ga_{0,47}As/In_{0,52}Al_{0,48}As$ e de ~ 245 meV no $Al_{0,3}Ga_{0,7}As/GaAs$.

Quanto menor a massa efetiva de um portador de carga, maior será a velocidade com que ele se deslocará em um material sob a ação de um campo elétrico, ou seja, maior será a sua mobilidade e conseqüentemente maior será também a densidade de corrente de deriva.

Com relação ao item *b.*, quanto maior a altura das barreiras, menor a penetração das funções de onda na região fora do poço e maior a sobreposição das funções de onda do estado fundamental e do primeiro estado excitado, aumentando a probabilidade de a transição ocorrer (maior força do oscilador) e diminuindo a probabilidade de tunelamento através das barreiras. Além disso, quando a altura das barreiras é maior, a energia de transição intersubbanda também pode ser ajustada para um intervalo maior; ao se variar a espessura do poço.

A primeira demonstração [11], em 1988, da absorção intersubbanda de um MQWIP de $In_{0,53}Ga_{0,47}As/In_{0,52}Al_{0,48}As$ tratava de uma heteroestrutura crescida por *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) em um substrato de InP, composta de uma seqüência de 50 poços quânticos múltiplos dopados com silício ($N_D = 1,5 \times 10^{18} cm^{-3}$) e com espessuras de 45 \AA e de 150 \AA para o poço e para barreira, respectivamente. Neste sistema, o tipo de transição era entre estados ligados, distanciados em 281 meV (Fig.2.8), correspondendo a um comprimento de onda de pico de $4,4 \mu m$.

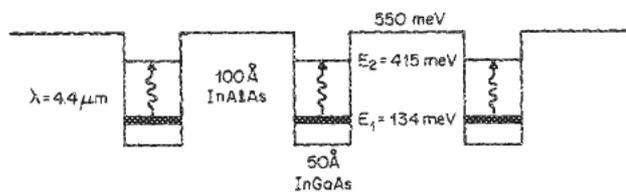


Figura 2.8: Cálculo da estrutura de banda e dos níveis de energia nos poços quânticos de 50 \AA de $In_{0,53}Ga_{0,47}As$, separados por barreiras de 100 \AA de $In_{0,52}Al_{0,48}As$ [11].

A medida de absorção apresentou um pico forte e fino ($\Delta\lambda/\lambda = 6,6\%$) em torno de $4,4 \mu m$ e 0,44 de força de oscilador (quantidade não-dimensional que expressa a força de uma transição).

Posteriormente, em 1990, foi publicado um novo estudo sobre essa heteroestrutura [12] com o primeiro detector de infravermelho médio (pico em $4,1 \mu m$) de alta detectividade baseado em uma transição do tipo estado ligado para o contínuo.

Esta nova heteroestrutura era composta de uma sequência de 50 poços quânticos múltiplos de $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ dopados com silício e com espessura ($N_D = 2 \times 10^{18} cm^{-3}$) de 30 \AA , separados por barreiras de $In_{0,52}Al_{0,48}As$, com espessura de 300 \AA , crescidos por MBE sobre um substrato de InP semi-isolante e dopado com ferro. Entre os poços quânticos múltiplos, foram crescidas duas camadas de $In_{0,53}Ga_{0,47}As$, com a mesma dopagem dos poços e espessura de $0,5 \mu m$, que serviam de contato superior e inferior da estrutura.

Com a diminuição da espessura do poço para 30 \AA , o segundo estado ligado que na estrutura com espessura de poço de 45 \AA estava dentro do poço, foi deslocado para o contínuo e a espessura do espectro de absorção aumentou por um fator cinco ($\Delta\lambda/\lambda = 33\%$), enquanto a força do oscilador permaneceu aproximadamente constante. A responsividade apresentou um comportamento linear até $5 V$, saturando gradualmente em um valor de $0,025 A/W$.

3

Técnicas experimentais

3.1

Amostras

As amostras utilizadas para fins desta dissertação foram baseadas em uma heteroestrutura já conhecida no meio científico ([11] [12]) e também já explorada em outros trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Semicondutores (LabSem) da PUC-Rio ([14][15]).

A heteroestrutura que é crescida sobre um substrato de InP é uma sequência de 50 poços quânticos múltiplos com 3 nm de espessura de $In_{0,53}Ga_{0,47}As$, uniformemente dopados com silício, intercalados por barreiras não-dopadas de $In_{0,52}Al_{0,48}As$ com espessura de 300 Å, crescidos conforme o esquema da Fig.3.1, entre duas camadas de contato de 500 nm de $In_{0,53}Ga_{0,47}As$.

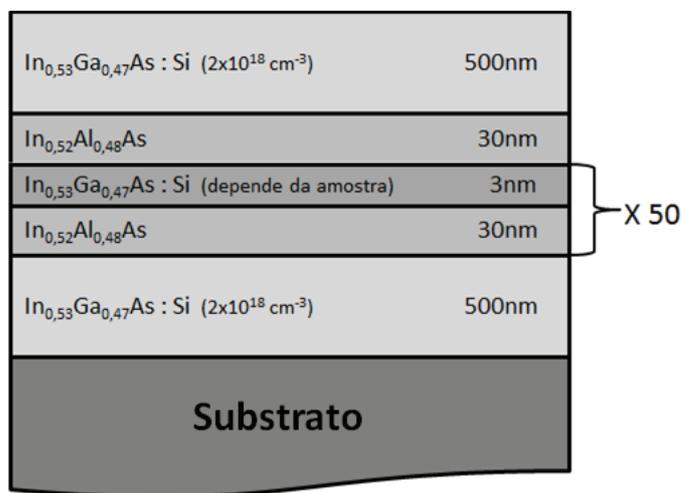


Figura 3.1: Esquemático da heteroestrutura de poços quânticos múltiplos utilizada nesta dissertação. A densidade de dopantes no poço variou de amostra para amostra.

Como a finalidade da dissertação é o estudo do efeito da dopagem no poço no desempenho do dispositivo, foi proposto o desenvolvimento de três amostras com heteroestrutura idêntica à da Fig. 3.1, porém cada uma delas com diferentes dopagens no poço: $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A seguir serão revisadas as técnicas experimentais necessárias para a obtenção das amostras, desde o crescimento no reator até a caracterização das heteroestruturas finais.

3.1.1

Crescimento epitaxial

As amostras desta dissertação foram crescidas em um equipamento do tipo MOVPE (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*) modelo AIX200 da marca AIXTRON, instalado no LabSem (Fig.3.2).



Figura 3.2: Foto do MOVPE, modelo AIX200 da AIXTRON, instalado no LabSem.

A técnica de crescimento epitaxial por MOVPE tem como duas grandes características o fato de ser versátil, por poder crescer ligas de semicondutores dos grupos III/V e II/IV; e por ser econômica, já que é capaz de crescer dispositivos de áreas grandes em indústrias que produzem em grande escala, com boa uniformidade e alta reprodutibilidade [19].

Em comparação com o MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), o crescimento por MOVPE envolve reações químicas e não apenas a deposição física, permitindo a obtenção de camadas mais finas. Além disso, no MOVPE, não é necessário o emprego de vácuo ultra-alto, funcionando apenas com bombas mecânicas, com pressões de 50 a 100 mbar. Entretanto, o MOVPE requer altas temperaturas no interior da câmara (de 500 a 700 °C), o que interfere diretamente no tempo do crescimento, particularmente, nos intervalos de aquecimento e resfriamento.

Em linhas gerais, o crescimento epitaxial por MOVPE consiste na deposição de monocamadas sólidas cristalinas, em um reator, a partir de reagentes na fase vapor sobre um substrato que serve como base cristalográfica para o

crescimento. Os reagentes são gases de hidretos metálicos e metalorgânicos. Os hidretos metálicos são a fosfina (PH_3), a arsina (AsH_3) e a silana (SiH_4), que é utilizada apenas como elemento dopante. E os metalorgânicos são o trimetilíndio ($[CH_3]_3In$), o trimetilgálio ($[CH_3]_3Ga$) e o trimetilalumínio ($[CH_3]_3Al$). Na Fig.3.3 tem-se um esquema sobre o funcionamento de um MOVPE.

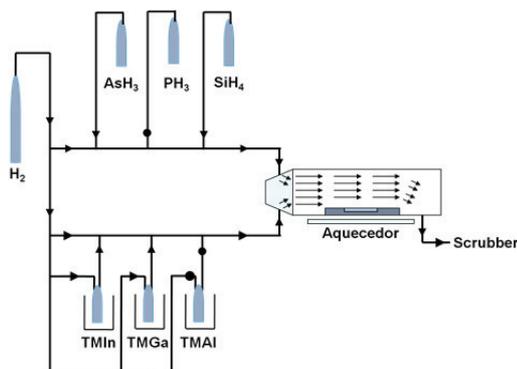


Figura 3.3: Desenho esquemático de um reator de MOVPE [15].

No reator, as moléculas dos gases precursores se quebram ao entrar em contato com a superfície aquecida do substrato, onde os elementos de interesse (Ga , Al , In , As) se depositam, de acordo com os sítios preferenciais introduzidos pela própria rede cristalina, por defeitos, impurezas ou tensões. Por isso, é muito importante que se mantenha a temperatura alta para facilitar a mobilidade destes elementos na superfície, garantindo uma boa cristalinidade à monocamada em formação.

Além disso, é mantido constante um fluxo de gás de arraste (hidrogênio) para eliminar os subprodutos das reações que, na saída da câmara, passam por um *scrubber*, onde ocorre a filtragem dos gases tóxicos.

O fluxo dos gases da família V (arsina ou fosfina) também é mantido constante já que, devido às altas temperaturas envolvidas no processo, pode haver uma degaseificação do material depositado, portanto a reação só ocorrerá quando houver gases da família III e a taxa de deposição dependerá apenas da temperatura, da pressão e do fluxo do grupo III.

Esta combinação há de ser tal que o parâmetro de rede seja idêntico ao do fosfeto de índio. Isto é necessário pois a camada depositada tende a acompanhar o parâmetro de rede da base e, caso os parâmetros não casem, cria-se uma tensão no sentido de relaxar a camada depositada para o seu parâmetro de rede natural. Tensões no sistema geram maiores probabilidades de surgirem defeitos estruturais indesejáveis na sua rede cristalina.

Para que isto não ocorra, antes do crescimento recorre-se a um gráfico que relaciona a energia de *bandgap* com o parâmetro de rede do material. No caso das ligas de *InAlAs* e de *InGaAs* o gráfico utilizado foi o da Fig.3.4, no qual a linha vermelha indica a região de intersecção em que os parâmetros de rede das ligas (linhas contínuas) são equivalentes ao do substrato de *InP*.

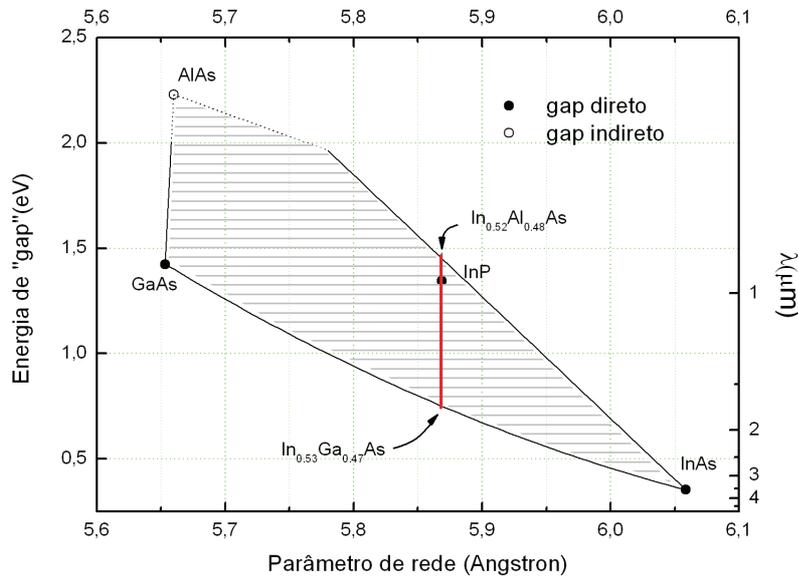


Figura 3.4: Gráfico da energia do *bandgap* pelo parâmetro de rede do material na temperatura de 300 K. A intersecção da linha vermelha com as linhas contínuas indica a composição da liga em que ocorre um ajuste entre os parâmetros de rede [14].

Como neste reator não é possível a utilização de técnicas de caracterização durante o crescimento, deve-se calibrar os parâmetros para cada material a ser depositado antes do crescimento da heteroestrutura, utilizando como condição inicial o próprio histórico do reator.

3.1.2

Caracterização das amostras

A seguir serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas durante a calibração do crescimento (Raios X e Hall) e após a obtenção da heteroestrutura (Fotoluminescência e Absorção)

3.1.2.1

Difração de raios X

A técnica de caracterização por difração de raios X é um método não destrutivo e de fácil emprego por não requerer preparação da amostra. A partir dos dados obtidos e utilizando os programas do equipamento é possível extrair informações a respeito do ajuste entre os parâmetros de rede do material crescido e do substrato, assim como a espessura da amostra.

Portanto, durante o processo de calibração dos parâmetros do crescimento, cada camada é depositada individualmente sobre o substrato com uma espessura de aproximadamente 200 nm.

Os raios X têm comprimento de onda comparável ao parâmetro de rede do material, portanto ao incidir um feixe rasante de raios X sobre uma amostra de filme fino, ocorre o fenômeno da difração em cada plano cristalino (Fig.3.5). Quando a diferença de caminho óptico entre os feixes difratados for múltiplo de um número inteiro, ou seja, quando a interferência for construtiva, pode-se obter a distância d entre os planos atômicos através da Lei de Bragg, (Eq.3-1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-1)$$

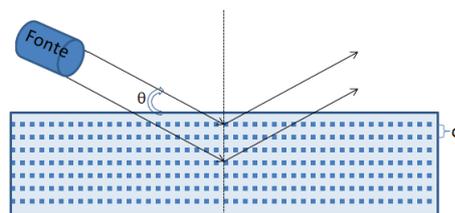


Figura 3.5: Esquemático da Lei de Bragg.

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe incidente e θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalino.

No LabSem, esta caracterização é feita em um difratômetro modelo QC2a da marca *Bede Scientific* e consiste em manter fixo o detector enquanto que a fonte de cobre ($CuK\alpha$) e o porta-amostra podem girar livremente (/textitrocking curve), assim o espectro é obtido para diferentes ângulos.

A Fig.3.6(a) é um exemplo do espectro obtido durante a calibração para o ajuste do parâmetro de rede do *InGaAs* em *InP*. Neste caso, o resultado foi considerado ainda insuficiente, haja vista que a melhor situação seria a de existir apenas um pico, ou seja, o pico de *InP* sobre o de *InGaAs*.

E a Fig.3.6(b) é o resultado obtido, com o apoio do *software* do equipamento, da medida da espessura da amostra. O cálculo utiliza as franjas de interferência geradas por reflexões na própria monocamada que foi crescida.

É importante ressaltar, que no caso deste exemplo, a medida foi feita em uma amostra de calibração contendo uma única camada crescida sobre o substrato, logo o cálculo a partir das franjas de interferência é uma medida direta da espessura da monocamada[31][32]. Já quando esta caracterização é feita sobre uma heteroestrutura como a da Fig.3.1, as franjas de interferência surgem por causa da periodicidade da amostra, portanto o resultado obtido é a espessura da região ativa, ou seja, a soma das espessuras de um poço e de uma barreira.

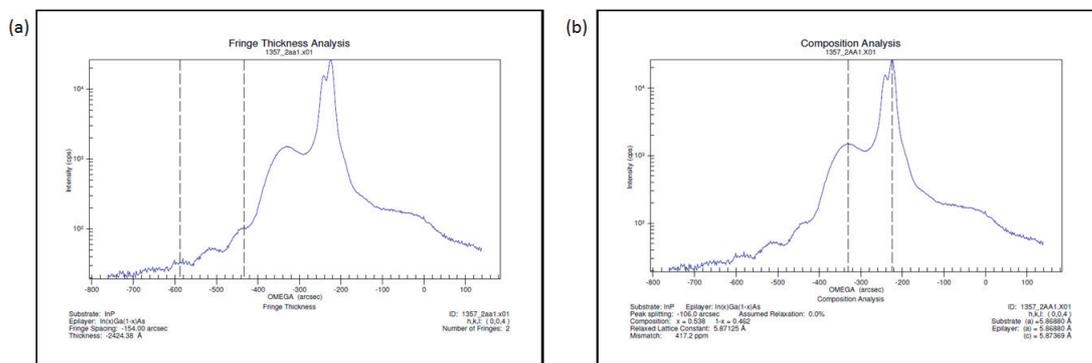


Figura 3.6: Espectros obtidos com a difração de raios-X para uma amostra de *InGaAs* crescida sobre *InP*, as linhas tracejadas são utilizadas como auxiliares para (a) o cálculo da espessura da camada crescida (242,44 nm) à partir das franjas de difração; (b) o cálculo do desajuste entre os parâmetros de rede da camada e do substrato entre os dois picos centrais (417,2 ppm).

3.1.2.2

Efeito Hall

A técnica de caracterização por efeito Hall é utilizada para a medida da mobilidade, resistividade/condutividade e densidade de portadores (incluindo a informação sobre o tipo do portador majoritário). É uma técnica consideravelmente simples, porém requer preparação da amostra, de acordo com o método de Van der Pauw.

A partir do método de Van der Pauw pode-se determinar a resistência superficial e a resistividade da amostra, que deve ter uma geometria adequada (Fig. 3.7).

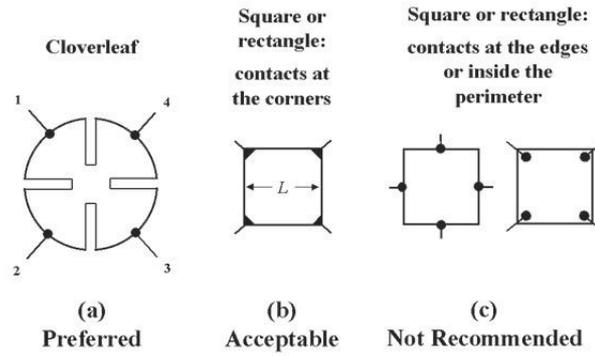


Figura 3.7: Recomendações sobre a geometria das amostras para a utilização da técnica de Van der Pauw e indicações sobre a localização dos contatos [20].

No LabSem, a preparação da amostra é feita com base na geometria e na localização dos contatos indicados na Fig. 3.7(b).

Para que os contatos sejam ôhmicos, eles devem ser de $InSn$ ou de $InZn$ quando os portadores majoritários são do tipo n ou p , respectivamente. Após posicionar pequenos pedaços destas ligas nos quatro vértices do pedaço cortado em forma de quadrado, a amostra é aquecida (400°C) em um forno com atmosfera inerte, para a difusão da liga.

O método de Van der Pauw consiste em medir as resistências entre os contatos não adjacentes seguindo a numeração da Fig. 3.7, ou seja: $R_A = V_{43}/I_{12}$ e $R_B = V_{14}/I_{23}$. A resistência superficial (R_S) pode ser então obtida através da equação de Van der Pauw (Eq. 3-2).

$$\exp\left(\frac{-\pi R_A}{R_S}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_B}{R_S}\right) = 1 \quad (3-2)$$

Conhecendo-se a resistência superficial (R_S) e a espessura d da amostra, pode-se calcular a resistividade elétrica, de acordo com a Eq. 3-3.

$$\rho = R_S d \quad (3-3)$$

Após a obtenção desses dados é possível realizar a medida Hall. O princípio físico por trás desta medida é a força de Lorentz. Quando um elétron se move na direção perpendicular a um campo magnético aplicado, ele sofre a ação da força de Lorentz. Consequentemente, os elétrons tendem a escapar da influência desta força se deslocando na direção transversal à direção do

fluxo inicial. Portanto, ocorre um acúmulo de cargas em lados extremos do material, resultando em uma diferença de potencial conhecida por voltagem Hall. Quando este campo elétrico intrínseco, devido a diferença de potencial, se iguala com o campo gerado pela força de Lorentz, o sistema está em equilíbrio.

A voltagem Hall (V_H) é obtida experimentalmente ao se aplicar uma corrente constante I e um campo magnético B também constante e perpendicular ao plano da amostra, que deve ser preparada de acordo com as mesmas recomendações do método de Van der Pauw. Portanto, é forçada a passagem de uma corrente entre contatos opostos, 1 e 3 por exemplo, e medida a voltagem que surge entre os contatos restantes (2 e 4), de tal forma que: $V_H = V_{24}$. Assim, é possível medir a densidade de portadores através da Eq. 3-4:

$$n_s = \frac{qV_H}{IB} \quad (3-4)$$

onde q é a carga do portador que, de acordo com o sinal da voltagem Hall, indicará o tipo de portador majoritário (p ou n).

Por último, pode-se obter a mobilidade dos portadores através da Eq.3-5.

$$\mu = \frac{1}{qn_s R_s} \quad (3-5)$$

Na prática, no LabSem, as medidas são realizadas em um equipamento modelo HL5500 da marca BIO RAD, que possui quatro pontas de prova, que são ajustadas sobre os contatos da amostra, conforme indicado na Fig. 3.8.

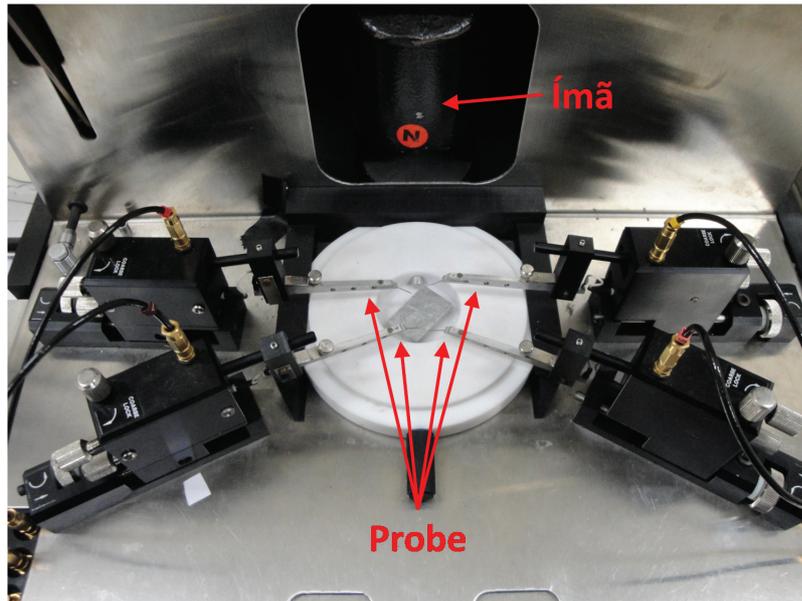


Figura 3.8: Equipamento para medida de efeito Hall da marca BIO RAD instalado no LabSem. O ímã indicado (de 0,3 tesla) é o responsável pela aplicação do campo magnético [15].

3.1.2.3

Fotoluminescência

A fotoluminescência, por ser considerada simples, é uma das técnicas de espectroscopia mais empregadas no estudo das propriedades óticas de materiais e heteroestruturas semicondutoras. Com esta técnica é possível obter a diferença de energia entre o mais baixo estado disponível na camada de condução e o mais alto estado disponível na camada de valência.

Nos estudos desenvolvidos no LabSem, a fotoluminescência é constantemente empregada como uma técnica complementar à difração de raios X. Conforme mencionado na Sec. 3.1.2.1, a medida obtida através das franjas de interferência de uma heteroestrutura obtida a partir da difração de raios X, representa a soma das medidas da espessura de um poço e de uma barreira, o que não garante que a absorção da radiação ocorrerá no comprimento de onda desejado. Mas, com a medida de fotoluminescência pode-se resolver o sistema, já que a partir dela é possível obter o valor da espessura do poço.

Na fotoluminescência, ocorre o processo de emissão espontânea em um semicondutor que envolve quatro etapas, indicadas no esquema da Fig.3.9. A primeira etapa é a de **excitação** dos portadores, na qual a incidência de uma radiação com energia maior que a do *bandgap* do material, cria portadores de carga mediante a promoção de um elétron do estado fundamental na banda

de valência para níveis desocupados na banda de condução. As segunda e terceira etapas são a **relaxação** e a **termalização**, respectivamente, ambas não-radiativas. Na **relaxação**, o excesso de energia adquirido pelos portadores é cedido à rede cristalina através da emissão de fônons. E, na **termalização**, os portadores tendem a ocupar os estados de menor energia no fundo das bandas. Na última etapa, **recombinação**, que ocorre em um intervalo de tempo de 10^{-9} a 10^{-12} segundos, o elétron retorna para o nível fundamental, ao se recombinar com o buraco, emitindo um fóton de luz.

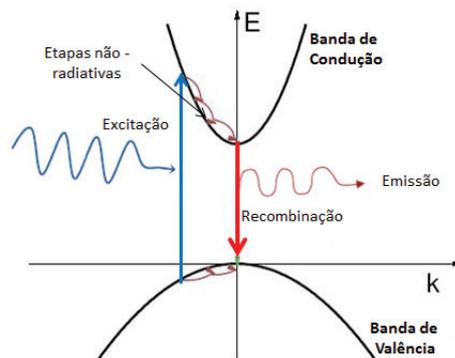


Figura 3.9: Etapas envolvidas no processo de emissão espontânea, durante uma medida de fotoluminescência.

No caso dos poços quânticos, o processo é o mesmo, no entanto, como o nível fundamental do elétron é o primeiro estado ligado na banda de condução e o do buraco é o primeiro estado ligado na banda de valência, a recombinação ocorre quando os portadores retornam a estes níveis de energia (Fig.3.10) [21].

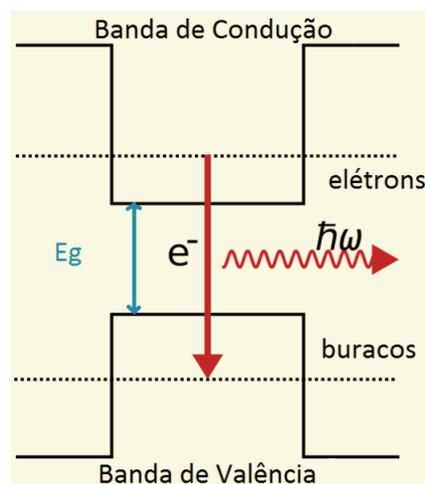


Figura 3.10: Esquema da fotoluminescência em poços quânticos.

Como o *bandgap* do material é um valor conhecido, que depende apenas da temperatura, pode-se obter a soma dos valores de energia dos estados fundamentais dos poços quânticos nas camadas de condução e de valência.

Portanto, dado que a energia dos níveis varia de acordo com a espessura do poço (Eq. 2-1) é possível calcular, por meio de simulações computacionais, a espessura do poço.

No LabSem, a medida de fotoluminescência é feita em uma montagem, como a do esquema da Fig. 3.11. A fonte de luz utilizada é um laser de argônio de 514 nm da marca LEXEL LASER. O sinal emitido pela amostra passa por um monocromador de grades simples, que seleciona o comprimento de onda a ser transmitido ao detector de *InGaAs*, que funciona em um intervalo de 484 a 1033 meV . Além disso, as amostras são colocadas dentro de um criostato, para a realização das medidas em função da temperatura. A Fig. 3.12 é uma foto da montagem final no laboratório.

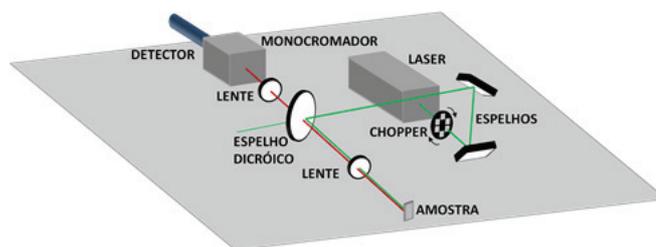


Figura 3.11: Esquema experimental para a medida de fotoluminescência [15].



Figura 3.12: Foto da montagem final para a medida de fotoluminescência no LabSem.

Cabe ressaltar que, para a medida de fotoluminescência das heteroestruturas desta dissertação (Fig. 3.1), foi necessário preparar as amostras, corroendo a camada de contato superior que, por ser muito espessa ($\sim 500\text{ nm}$), impede a medida nas camadas de interesse, que é a região ativa.

3.1.2.4

Absorção

A absorção é uma medida importante para verificar se as amostras crescidas apresentam o pico de absorção de acordo com o comprimento de onda esperado, ou seja, de $\sim 4 \mu\text{m}$, no caso desta dissertação [12].

Para a realização desta medida foi utilizado um equipamento de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), modelo 8700 da marca NICOLET. A montagem do experimento foi feita de acordo com a Fig. 3.13.

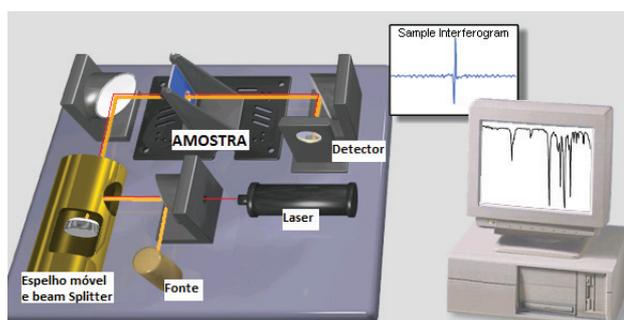


Figura 3.13: Esquema de funcionamento do FTIR modelo 8700 da marca NICOLET (imagem retirada do manual do equipamento).

O princípio básico de funcionamento de um FTIR consiste na interferência de ondas luminosas. Em linhas gerais, uma fonte de IV emite um feixe que é dividido por um *Beam Splitter*, os feixes resultantes são defasados um em relação ao outro por um espelho móvel e a diferença de caminhos ópticos desde a amostra até o detector é plotada em um interferograma. A partir deste interferograma, um *software* dedicado aplica uma transformada de Fourier, registrando em um gráfico a intensidade transmitida pelo comprimento de onda, que é o espectro de absorção desejado.

Como mencionado na Sec. 2.2, para uma maior eficiência na absorção do infravermelho pela heteroestrutura é importante que se tenha um acoplamento óptico, portanto a amostra foi polida a 45° em duas faces opostas. Além disso, também foi realizado o polimento na superfície inferior, para diminuir a rugosidade e aumentar a quantidade de reflexões internas (Fig. 3.14).

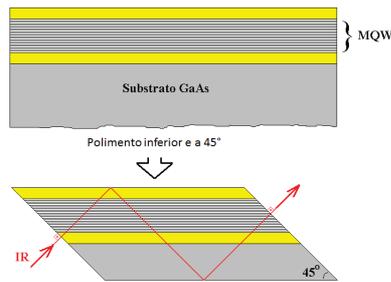


Figura 3.14: Desenho da amostra antes e depois da preparação para a medida de absorção [22].

A medida é realizada utilizando o suporte da Fig. 3.15, onde é posicionada de tal forma que a luz incida perpendicularmente por uma das laterais polidas.



Figura 3.15: Foto do porta amostra utilizado para a medida de absorção.

3.2

Processamento do dispositivo

O processamento envolve uma série de etapas e tem por objetivo a construção de um padrão (perfil) na heteroestrutura de tal modo que o dispositivo obtido atenda à sua função previamente projetada.

Assim, no caso dos fotodetectores de poços quânticos desta dissertação, há dois contatos de *InGaAs*: superior (última camada crescida) e inferior (primeira camada crescida); e entre estas camadas deverá passar uma fotocorrente (sinal do detector), na direção de crescimento, que será lida por um circuito externo. Logo, o processamento deste dispositivo deverá consistir na abertura de um acesso ao contato inferior e na microsoldagem de fios para a condução da fotocorrente até o circuito de leitura (Fig.3.16).

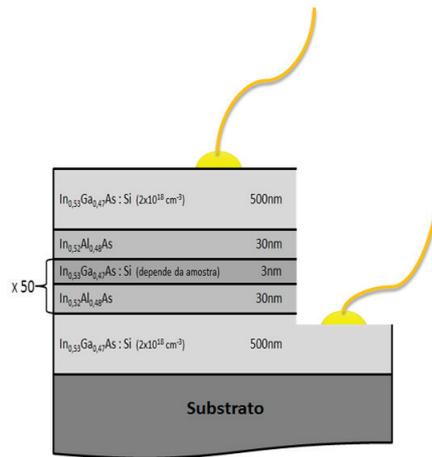


Figura 3.16: Esquemático sobre a amostra da Fig.3.1, após sofrer o processamento para a abertura de um acesso ao contato inferior e a microsoldagem dos fios de condução.

Os padrões são projetados em máscaras, que são placas normalmente de vidro, com regiões transparentes e opacas formando um desenho. Na Fig. 3.17, tem-se o *layout* das duas máscaras utilizadas no processamento.

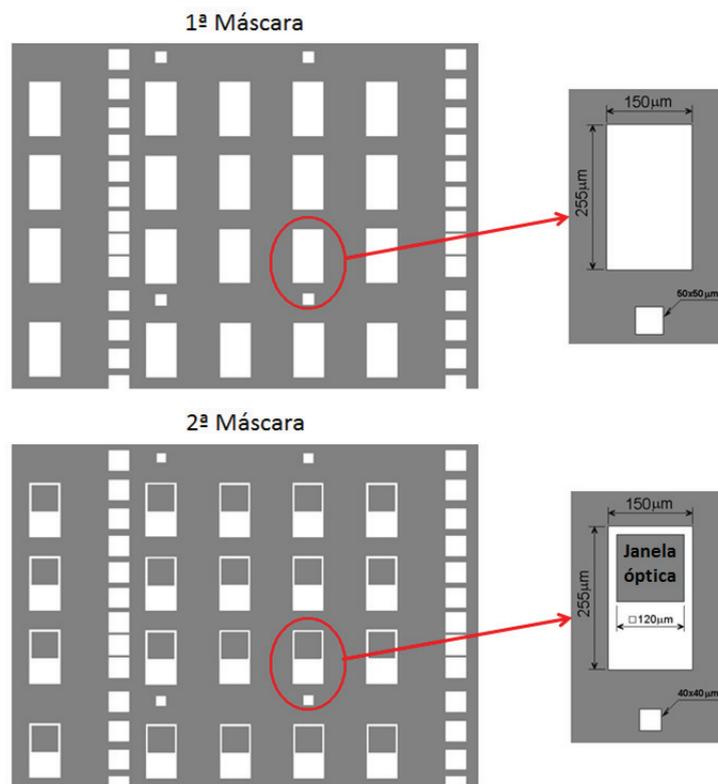


Figura 3.17: *Layout* das máscaras utilizadas no processamento. A 1ª máscara define as mesas, abrindo a via de acesso ao contato inferior e a 2ª define as regiões sobre os contatos para a deposição metálica [22].

Como este conjunto de máscaras também é utilizado em outros projetos do LabSem, ele possui a abertura para uma janela óptica para os casos em

que o acoplamento óptico é realizado a partir da integração de uma grade de difração à heteroestrutura. Entretanto, para esta dissertação, o acoplamento óptico será através do polimento a 45° , portanto a janela não será utilizada e a configuração final ficará de acordo com a Fig.3.18.

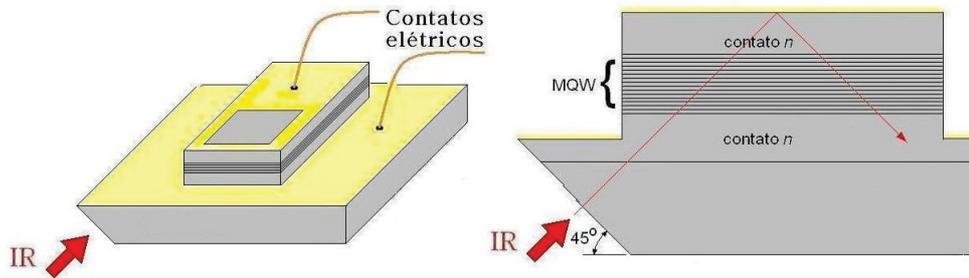


Figura 3.18: Representação de um elemento sensor em sua configuração final (à esquerda) e da incidência da radiação através do acoplamento óptico a 45° (à direita) [22].

A transferência dos padrões para a heteroestrutura ocorre por meio de uma das etapas mais importantes do processamento: a fotolitografia. Para a execução desta etapa um filme fino de uma resina fotosensível (fotoresiste) é depositado sobre a amostra em um *spinner*, que por centrifugação espalha uniformemente o material. A amostra com fotoresiste é então levada a uma placa aquecedora para a evaporação do solvente.

No LabSem a fotolitografia é realizada em um equipamento modelo MA6 da KARL SUSS, onde a máscara é posicionada sobre a amostra e em seguida ambas são expostas à radiação ultravioleta, de tal forma que nas regiões opacas, a passagem da radiação é blindada. Já, nas regiões transparentes, a luz UV atravessa a máscara e sensibiliza o fotoresiste (AZ5214) depositado sobre a amostra (reação de polimerização). Em seguida, o fotoresiste não-polimerizado (regiões opacas) é removido utilizando uma solução reveladora.

Após a fotografação da primeira máscara, as regiões que não estão protegidas pelo fotoresiste são corroídas em uma solução úmida anisotrópica para este tipo de amostra, ou seja, a corrosão ocorre preferencialmente em um sentido. Este processo é baseado em um cálculo prévio da taxa de corrosão em uma amostra teste, e é inspecionado em um perfilômetro, onde se pode medir a altura das regiões corroídas através do perfil obtido por uma sonda que mapeia a topografia da amostra. No caso da amostra A1361₋, por exemplo, a altura corroída (Fig. 3.19) foi de $\sim 2167 \text{ nm}$ e a altura nominal é de 2150 nm (camada de contato + região ativa), o que significa que, neste caso, a corrosão ultrapassou o calculado em $\sim 17 \text{ nm}$, que é uma situação bastante satisfatória já que a camada inferior tem 500 nm de espessura. Além disso, o fato de ter corroído a mais do que o esperado garante o acesso ao contato.

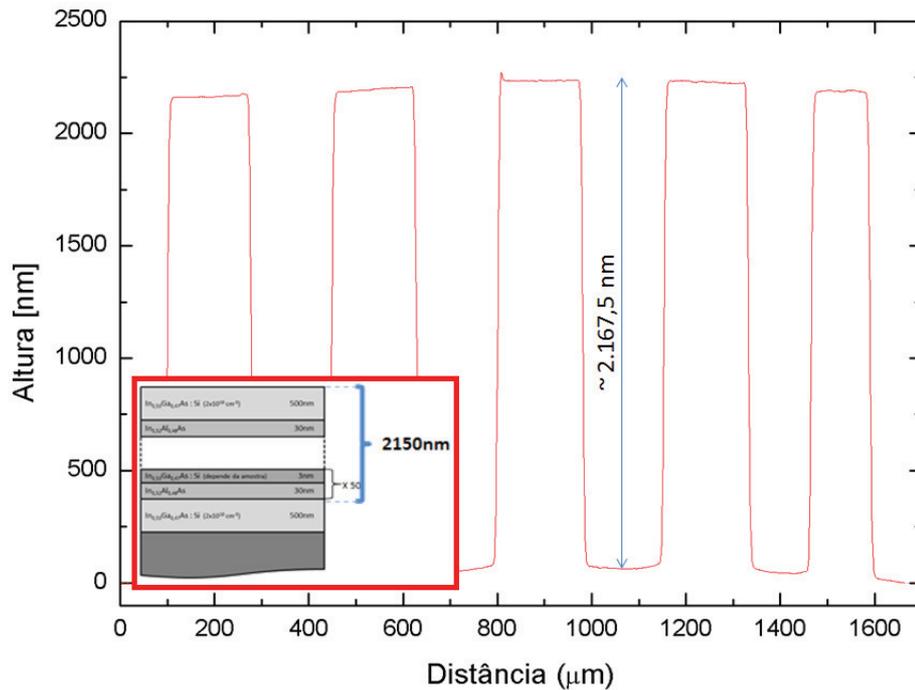


Figura 3.19: Gráfico da topografia da amostra A1361_ após a etapa de corrosão obtido por um perfilômetro.

Após a formação das mesas (corrosão), é realizada a fotolitografia da segunda máscara, que define as regiões sobre as camadas de contato a serem metalizadas. Antes da metalização, que deve ser feita sobre uma superfície sem impurezas, a amostra é submetida a um plasma de oxigênio, que elimina uma fina camada do fotoresiste; e imersa em uma solução ácida para a retirada de qualquer vestígio de óxidos superficiais. Logo em seguida, a amostra é colocada na câmara da evaporadora por feixe de elétrons modelo AUTO 306 Vacuum Coater da EDWARDS, para a deposição da liga metálica, responsável pelo contato ôhmico.

Como a acetona é solvente do fotoresiste, após a metalização, a amostra é mergulhada em um becker com acetona, de tal forma que o fotoresiste que estava protegendo algumas regiões da amostra, se dissolva. A este processo de retirada do fotoresiste juntamente com a liga metálica depositada sobre ele dá-se o nome de *lift-off*.

As etapas seguintes consistem em clivar um pedaço da amostra processada e realizar o polimento a 45° para melhorar a eficiência no acoplamento óptico da radiação incidente. A amostra é colada em suporte com 45° de inclinação (Fig. 3.20) e o polimento é realizado manualmente de acordo com a sequência: lixa d'água P2500 da 3M, $3\ \mu m$ e $0,3\ \mu m$ de alumina.

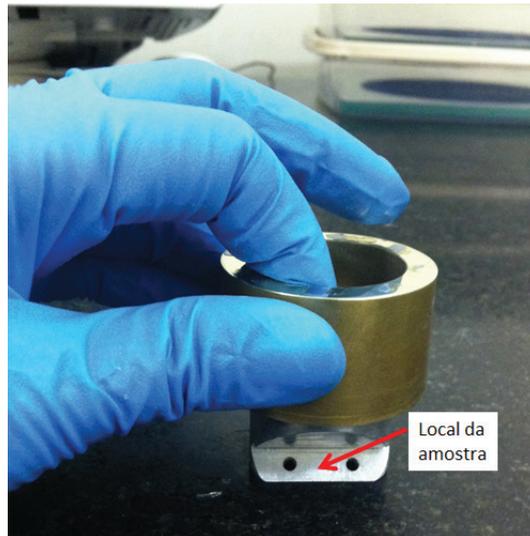


Figura 3.20: Suporte com 45° de inclinação utilizado no polimento da amostra.

As últimas etapas são a colagem com epóxi de prata e a microsoldagem, no equipamento 4124 da marca KULICKE AND SOFA, dos fios de ouro entre os contatos das mesas e os contatos do suporte, resultando em uma montagem final igual a foto da amostra A1364₀ na Fig. 3.21. O processamento como um todo e os parâmetros de cada etapa podem ser melhor visualizados na Fig. 3.22 e na Tab. 3.2 respectivamente.



Figura 3.21: Montagem final da amostra A1364₀ no suporte.

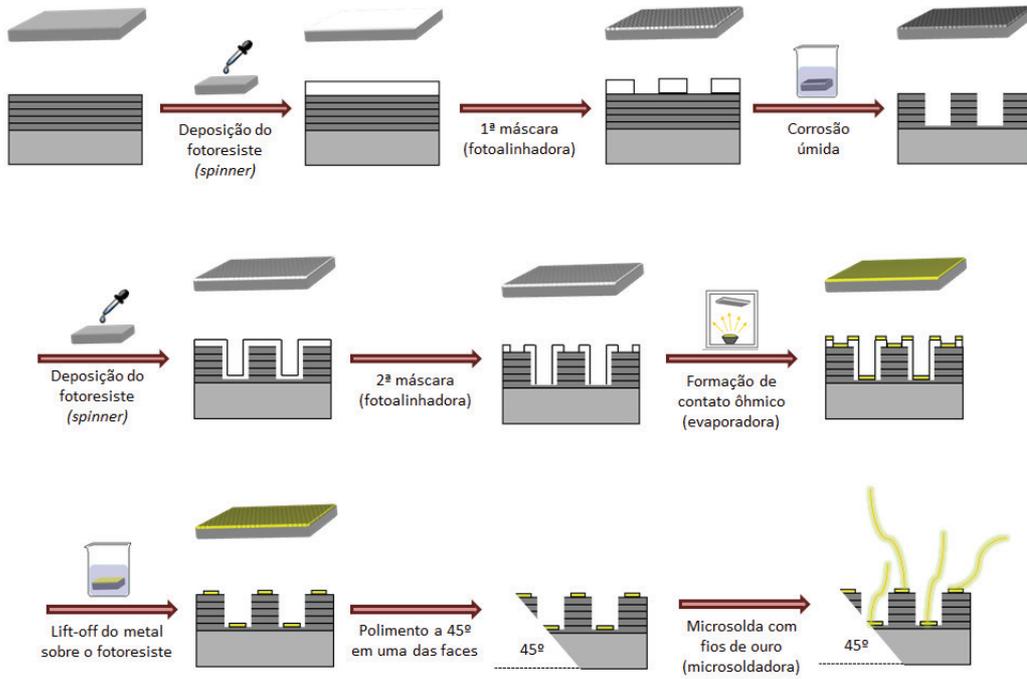


Figura 3.22: Visualização das principais etapas de processamento de um fotodetector. Adaptado de [15]

Tabela 3.1: Descrição das etapas de processamento do fotodetector.

Etapa	Nome	Material	T(°C)	Tempo	Descrição do procedimento
1	Limpeza das amostras	TCE, acetona, IPA e chapa aquecedora	100	3 min	Imergir as amostras nesta sequência de soluções por um período de 3min (cada).
2	Fixação das amostras na alumina	Fotoreviste e chapa aquecedora	115	5 min	Pingar uma gota de fotoreviste sobre a alumina e deixar secar na placa aquecedora.
3	Deposição do fotoreviste	Fotoreviste AZ 5214 E e <i>spinner</i>	T. amb.	40 s	Pingar o fotoreviste sobre a amostra e ajustar uma velocidade de rotação de 3600 rpm no <i>spinner</i> .
4	Fotogravação 1ª máscara	1ª máscara e fotoalinhadora	T. amb.	400 s	Expor o conjunto máscara + amostra à radiação UV.
5	Revelação do fotoreviste	Solução reveladora 4% diluída e água DI	T. amb.	45 s	Imergir as amostras na solução reveladora pelo tempo indicado. Logo após imergir em água DI para interromper a revelação.
6	Medida da altura do fotoreviste	Perfilômetro	T. amb.	N/H	Medir a altura do fotoreviste que não foi revelado (normalmente é de aproximadamente 1400 nm).
7	Corrosão	Solução de H_2SO_4 [1]: H_2O_2 [8]: H_2O [37] (em volume) e água DI	T. amb.	120 s	Imergir na solução ácida pelo tempo indicado e logo após imergir em água DI para interromper a reação.
8	Verificação do contato	Analisador de parâmetros e pontas de prova	T. amb.	N/H	Posicionar as pontas de prova sobre as regiões corroídas e verificar se há condução elétrica, caso positivo, a corrosão atingiu a camada de contato.
9	Remoção do fotoreviste	Acetona, IPA e água DI	100	3 min	Mesmo procedimento que na etapa 1, neste caso a acetona remove o fotoreviste, o IPA remove os resíduos de acetona e água DI remove os de IPA.
10	Medida da altura das mesas	Perfilômetro	T. amb.	N/H	Medir a altura da estrutura, após a corrosão.
11 a 15	Repetir as etapas de 2 a 6, utilizando a 2ª máscara				
16	Limpeza superficial de impurezas	Plasma de O2	T. amb.	60 s	Colocar no equipamento de plasma de O2 para eliminar possíveis impurezas superficiais no fotoreviste.
17	Limpeza superficial de óxidos	Solução de HCl [1]: H_2O [1] e água DI	T. amb.	45 s	Imergir na solução ácida pelo tempo indicado para retirar possíveis óxidos residuais do plasma e logo após imergir em água DI para interromper a reação.
18	Metalização	Liga Ti (10 nm), Au (5 nm), Ge (3 nm), Ni (10 nm) e Au (200 nm) e evaporadora por feixe de elétrons	parâmetros da evaporadora		Depositar os metais nesta ordem em um equipamento de evaporação por feixe de elétrons para obtenção de um contato ôhmico nas junções de contato.
19	<i>Lift-off</i>	Acetona, IPA e água DI	T. amb.	variável	Logo após a metalização, imergir as amostras em acetona para a remoção do fotoreviste e do metal depositado sobre ele. O tempo varia de acordo com o tamanho da amostra e com as condições do ambiente. Depende de inspeção visual.
20	Clivagem da amostra				
21	Fixação no suporte	Epóxi de prata e estufa	120	2h	Colocar o epóxi de prata sobre o suporte e colar a amostra. Deixar na estufa para a secagem do epóxi.
22	Microsoldagem	Fios de ouro de 17 μm de diâmetro e microsoldadora	Parâmetros da soldadora		Soldar os fios entre os contatos da mesa e do terra da amostra e os terminais do suporte.

Caracterização do dispositivo

Após o processamento, as amostras, em forma de dispositivo, já estão prontas para serem caracterizadas em relação às figuras de mérito de um fotodetector. A seguir serão revisadas as técnicas experimentais sobre as principais figuras de mérito.

3.2.1.1

Corrente de escuro

A corrente de escuro é uma das componentes da corrente total de um detector de infravermelho e recebe esse nome por existir ao se aplicar uma diferença de potencial no dispositivo, mesmo na ausência de radiação, ou seja, é a corrente que existe em um fotodetector, mesmo sem a geração de pares elétron - buraco por absorção de fótons [05].

As informações provenientes dessa medida são cruciais para o projeto e para a otimização dos QWIPs, porque quando o dispositivo é exposto a altas temperaturas a corrente de escuro é uma forte fonte de ruído. Portanto, ela determina a temperatura ideal de operação do dispositivo, que normalmente precisa ser resfriado.

A corrente de escuro está relacionada com três mecanismos de transporte dos portadores de carga através da estrutura (Fig. 3.23): (1) tunelamento sequencial entre os níveis fundamentais de poços adjacentes ou entre o nível fundamental de um poço e o primeiro estado excitado de outro, (2) tunelamento assistido termicamente; e (3) emissão termiônica [01].

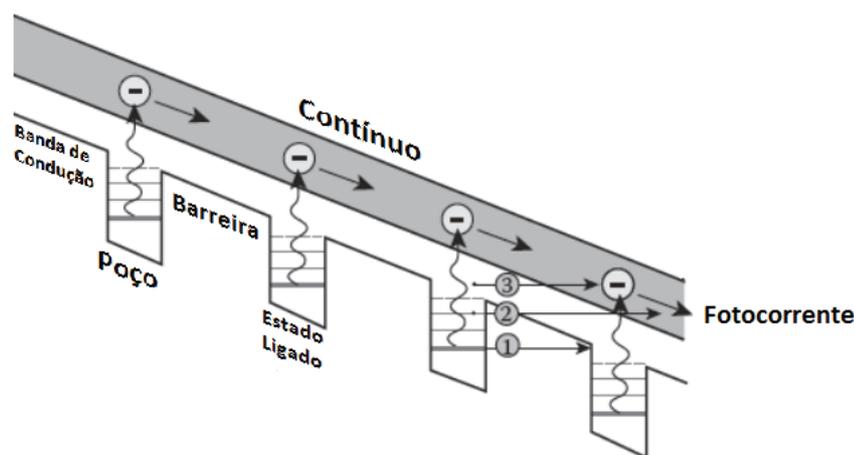


Figura 3.23: Esquemático dos mecanismos de transporte dos portadores de carga através da estrutura: (1) tunelamento sequencial, (2) tunelamento termicamente assistido e (3) emissão termiônica.

O mecanismo de transporte por **tunelamento sequencial** não é influenciado pela variação da temperatura, mas é o mecanismo predominante quando o dispositivo é operado em baixas temperaturas. Os efeitos da componente da corrente de escuro causados por este mecanismo podem ser minimizados com um aumento da espessura das barreiras [06].

O **tunelamento termicamente assistido** ocorre em duas etapas: (1) a excitação térmica do elétron e (2) o tunelamento através da barreira. Este mecanismo é facilitado pelo efeito da inclinação da banda de condução (efeito Stark), causado pela aplicação de uma diferença de potencial nos terminais do dispositivo (Fig.3.24), portanto quanto menor a ddp aplicada, menor será a possibilidade de ocorrer este mecanismo [06].

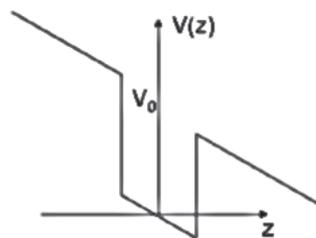


Figura 3.24: Efeito de inclinação na banda de condução causado pela aplicação de uma ddp nos terminais do dispositivo (Efeito Stark).

E, no mecanismo de transporte por emissão termiônica, que ocorre principalmente em altas temperaturas, os portadores são ejetados termicamente para fora do poço, ou seja, para o contínuo.

Na Fig. 3.25 estão representadas as contribuições para a corrente de escuro de cada um dos mecanismos em função da temperatura. Pode-se perceber que, de fato, em baixas temperaturas, o tunelamento é o mecanismo dominante, enquanto que a emissão termiônica é a responsável pela diminuição do desempenho quando o dispositivo é exposto a altas temperaturas.

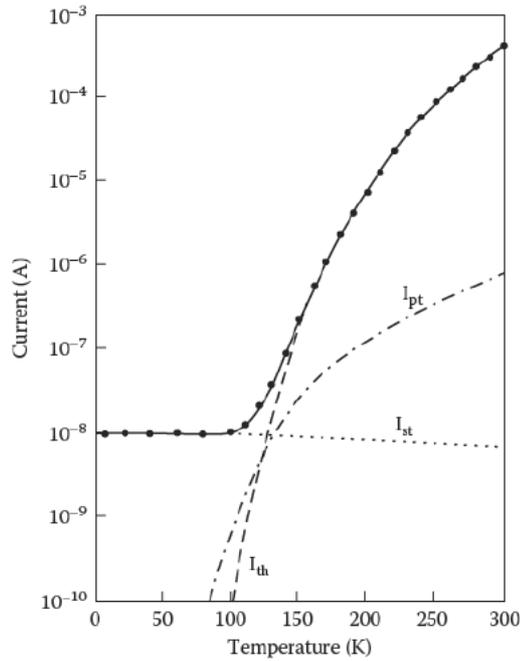


Figura 3.25: Dependência da corrente de escuro com a temperatura de um fotodetector de MQWs de AlGaAs/GaAs, para baixos valores de tensão aplicada. Os subscritos *th*, *st* e *pt* se referem aos mecanismos de emissão termiônica, tunelamento sequencial e tunelamento termicamente assistido, respectivamente [01].

Para calcular a corrente de escuro I_d é, antes de mais nada, necessário determinar, em função da voltagem aplicada V , o número efetivo de elétrons n , que estão termicamente excitados fora do poço (Fig. 3.26), na região do contínuo (Eq. 3-6)[01]:

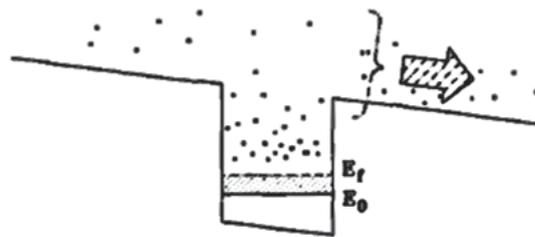


Figura 3.26: Representação esquemática dos elétrons termicamente excitados na região do contínuo que contribuem para a corrente de escuro [07].

$$n(V, T) = \left(\frac{m^*}{\pi \hbar^2 L_p} \right) \int_{E_0}^{\infty} f(E) T(E, V) dE \quad (3-6)$$

onde L_p é a soma das espessuras de um poço e de uma barreira, $f(E)$ é o fator de Fermi ($f(E) = 1 + \exp[E - E_0 - E_F/kT]^{-1}$), E_0 é o estado fundamental,

E_F é a energia do nível de Fermi e $T(E,V)$ é o fator de transmissão da corrente de tunelamento em função da voltagem para um poço quântico simples. Portanto, a Eq. 3-6 leva em consideração os mecanismos de emissão termiônica acima da barreira de energia V_b ($E > V_b$) e de tunelamento termicamente assistido ($E < V_b$).

Se q é a carga elétrica, A é a área do dispositivo e $v(\xi)$ é a velocidade de deriva dos portadores em função do campo elétrico aplicado ξ , a corrente de escuro em função da voltagem aplicada pode ser obtida para uma determinada temperatura através da Eq. 3-7[04].

$$I_d(V) = qn(V)v(\xi)A \quad (3-7)$$

A velocidade de deriva (v) é diretamente proporcional à mobilidade dos portadores conforme a Eq. 3-8, onde v_{sat} é a velocidade de saturação, isto é, a velocidade de deriva quando o campo elétrico tende a valores muito grandes[07].

$$v(\xi) = \frac{\mu\xi}{[1 + (\mu\xi/v_{sat})^2]^{1/2}} \quad (3-8)$$

Portanto, é importante ressaltar que na Eq. 3-7 há, para cada temperatura, um compromisso entre a quantidade de portadores termicamente excitados e a velocidade de deriva, dado que quanto maior a quantidade de portadores, maior será a probabilidade de colisões, diminuindo a mobilidade e conseqüentemente a velocidade de deriva.

Uma expressão mais simples (Eq. 3-9) pode ser obtida ao se considerar apenas os efeitos da emissão termiônica, ou seja, $T(E) = 0$ para $E < V_b$ e $T(E) = 1$ para $E > V_b$ [23]:

$$n = \left(\frac{m^*kT}{\pi\hbar^2L_p} \right) \exp\left(-\frac{V_b - E_F}{kT} \right) \quad (3-9)$$

sendo que a diferença $V_b - E_F$ é a energia de ativação, E_{act} (Fig. 3.27), que é a energia necessária para se retirar um elétron de dentro do poço quântico. Portanto, como a corrente de escuro é proporcional à concentração de portadores, ela também é proporcional à exponencial da energia de ativação (Eq. 3-10).

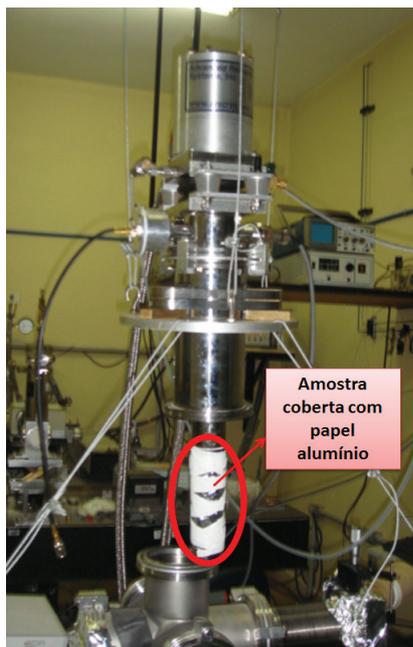


Figura 3.28: Foto da montagem da amostra coberta por papel alumínio em um criostato de ciclo fechado para a medida de corrente de escuro.

3.2.1.2

Fotocorrente

A partir da medida de fotocorrente pode-se concluir qual é o comprimento de onda que é detectado pelo dispositivo e obter alguns parâmetros de desempenho como a temperatura de funcionamento e o valor de voltagem, no qual a intensidade da fotocorrente é máxima.

Portanto para esta medida utiliza-se o mesmo equipamento de FTIR da medida de absorção, modificando-se a configuração para o esquema da Fig. 3.29.

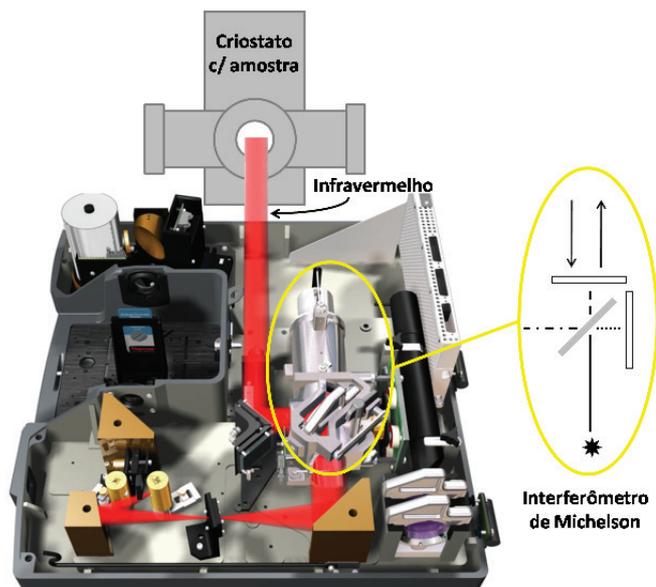


Figura 3.29: Configuração do FTIR da Thermo Nicolet para a medida de de fotocorrente. Em destaque tem-se a representação de um interferômetro de Michelson [15].

A luz que é emitida por uma fonte de dentro do FTIR, passa pelo interferômetro de Michelson e depois segue na direção da amostra, que está dentro do criostato. Quando a radiação incide sobre a amostra, surge uma corrente, que é transformada em voltagem por um transformador de transimpedância e enviada ao FTIR. No FTIR, a voltagem é coletada e plotada em um interferograma em função da diferença de caminhos ópticos percorridos pelos feixes defasados pelo interferômetro. A transformada de Fourier deste sinal resulta em um espectro de intensidades de corrente em função do comprimento de onda [14].

Como os gases presentes no ambiente podem absorver a radiação com comprimento de onda na região de absorção do detector é importante purgar a região do caminho óptico até a amostra. Na Fig. 3.30 tem-se uma foto da montagem desta medida no LabSem.

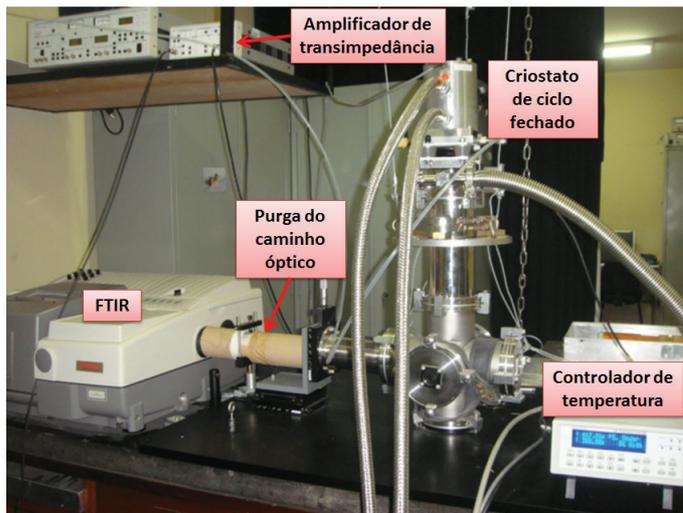


Figura 3.30: Montagem para a medida de fotocorrente no LabSem.

Cabe ressaltar que, como o ajuste para a otimização das medidas depende da precisão do operador ao realizar o alinhamento óptico do sistema, não é seguro estimar quantitativamente as intensidades de fotocorrente do espectro de amostras diferentes. Podendo-se, no máximo, realizar um tipo de comparação relativa.

3.2.1.3

Responsividade integral

A medida da responsividade de um detector é importante pois possibilita a comparação qualitativa e quantitativa entre detectores diferentes. Ela é definida como a razão entre o valor rms da componente fundamental do sinal elétrico de saída do detector e o valor rms da componente fundamental da potência de radiação na entrada. Portanto a responsividade integral, ou de corpo negro, pode ser obtida através da Eq. 3-11 [04]:

$$R(T, f) = \frac{I_s}{\int_0^\infty \Phi_e(\lambda) d\lambda} \quad (3-11)$$

onde I_s é o sinal de corrente devido à radiação incidente que, dependendo do detector medido, poderia ser substituído pelo sinal de voltagem (V_s). O denominador da fração é a potência de radiação incidente, que é a integral de todos os comprimentos de onda da distribuição de potência espectral de um corpo negro. A responsividade é uma função da voltagem, da frequência elétrica operante e do comprimento de onda.

O corpo negro é um objeto que absorve toda a radiação incidente e que em equilíbrio termodinâmico, ou seja, à temperatura constante, irradia energia na mesma taxa com que absorve, sendo uma fonte ideal de radiação térmica. A energia emitida por um corpo negro é teoricamente o valor máximo possível para uma determinada temperatura.

A Lei de Planck descreve a emitância espectral de um corpo negro ideal, em função da sua temperatura e do comprimento de onda da radiação emitida (Eq. 3-12)[04].

$$M(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 [\exp(hc/\lambda kT) - 1]} \quad (3-12)$$

Na Fig. 3.31 têm-se as curvas da emissão espectral de um corpo negro em função da temperatura. Pode-se notar que com o aumento da temperatura, a quantidade de energia emitida em qualquer comprimento de onda também aumenta e o comprimento de onda do pico de emissão diminui.

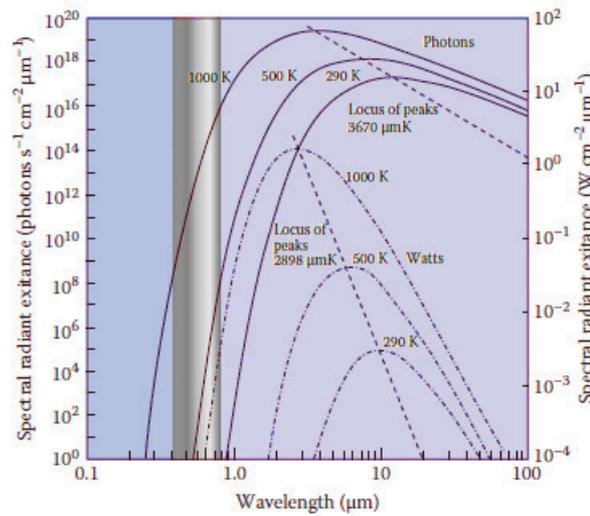


Figura 3.31: Curvas de emissão espectral do corpo negro em função da temperatura [24].

A emitância total de um corpo negro a uma determinada temperatura T é a área sob a curva, que é a integral da emitância em todos comprimentos de onda (Eq. 3-13)[01].

$$\begin{aligned} M(T) &= \int_0^\infty M(\lambda, T) d\lambda = \int_0^\infty \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 [\exp(hc/\lambda kT) - 1]} d\lambda \\ &= \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4 \end{aligned} \quad (3-13)$$

Onde $\sigma = 2\pi^5 k^4 / 15c^2 h^3$ é a constante de Stefan-Boltzmann, que tem o valor de $5,67 \times 10^{-12} \text{W/cm}^2 \text{K}^4$.

Ou seja, considerando um corpo negro ideal em situação de equilíbrio térmico, a sua emitância total variará apenas com a temperatura.

Entretanto, para a medida de responsividade o que importa é a fração da emitância total do corpo negro que efetivamente é recebida pela área do detector. Portanto, a partir das relações geométricas obtidas pelo esquema da Fig. 3.32 e considerando que o corpo negro e o detector estão alinhados, ou seja, que θ_s e θ_d são nulos, pode-se obter a seguinte relação (Eq. 3-14)[15]:

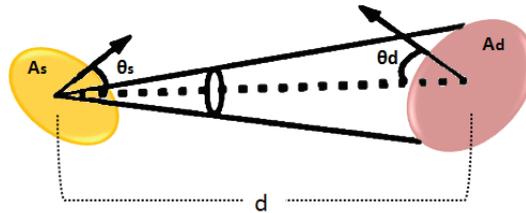


Figura 3.32: Esquema geométrico da transferência de fluxo do corpo negro de área A_s até o detector de área A_d . Adaptado de [15].

$$\Phi = \left(\frac{A_s A_d}{\pi d^2} \right) M(\lambda, T) \quad (3-14)$$

onde A_s é abertura de área do corpo negro, que se encontra a uma distância d do detector de área A_d .

Entretanto, para a medida experimental deve-se considerar os efeitos da atmosfera, das janelas ópticas e da modulação da radiação. Portanto, a Eq. 3-14 pode ser reescrita da seguinte maneira (Eq. 3-15)[25]:

$$\Phi = F_m T_j e^{-\beta d} \frac{A_s A_d}{\pi d^2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M(\lambda, T) d\lambda \quad (3-15)$$

onde F_m é fator de modulação, T_j é referente aos efeitos da transmissão pela janela óptica do criostato, onde está o detector; e β é um fator da absorção efetiva da radiação pela atmosfera.

O fator F_m é o valor rms do primeiro harmônico do sinal modulado e depende da relação entre a abertura do corpo negro e a aberta da retícula do modulador.

Dependendo do material, a transmissão através da janela ótica é um fator

que pode variar em função do comprimento de onda incidente, entretanto, para alguns materiais como o *KBr* e o *ZnSe* (utilizado nesta dissertação), este fator é praticamente constante em um determinado intervalo de comprimentos de onda.

A mesma situação acontece com a absorção pela atmosfera, que varia de acordo com o comprimento de onda incidente, mas o detector estudado nesta dissertação opera em uma das janelas ópticas do espectro de transmissão pela atmosfera, o que facilita os cálculos, já que β pode ser considerado constante.

A medida de responsividade foi realizada no Instituto de Estudos Avançados (IEAv), conforme o esquema da Fig. 3.33. Neste esquema, um corpo negro IR461, da marca INFRARED INDUSTRIES INC., emite uma radiação modulada mecanicamente por um *chopper* interno. O sinal foto gerado pelo detector, que tem uma tensão aplicada entre os seus terminais, é enviado para um amplificador síncrono (*lock-in*) com ajuste automático de fase. A intensidade do sinal resultante é lida no *lock-in*, que também recebe o sinal da frequência do *chopper*. A Fig. 3.34 é uma foto da montagem com os equipamentos.

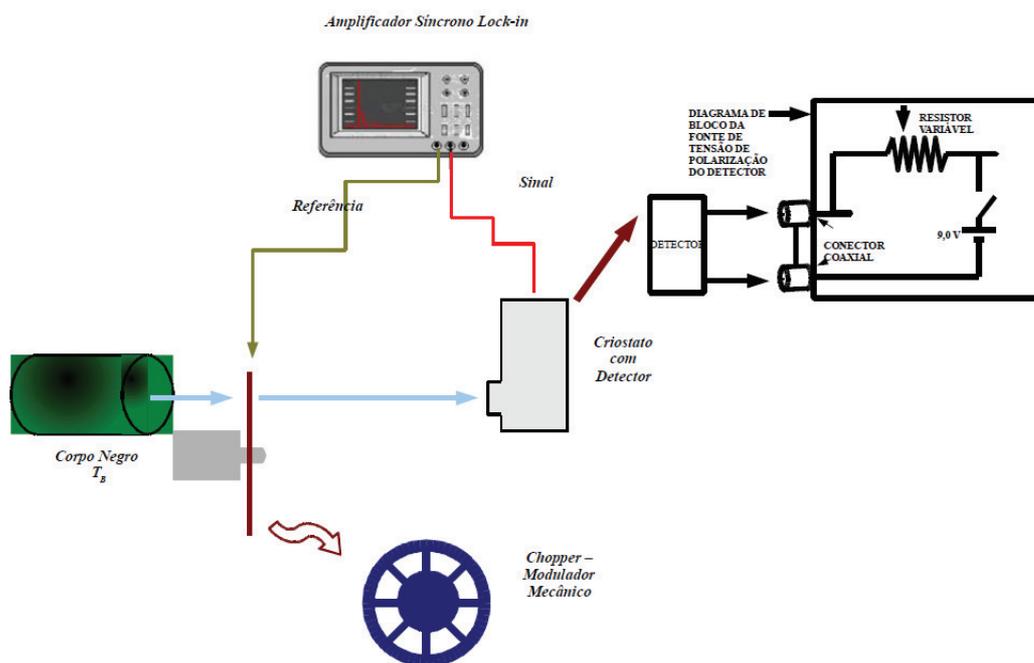


Figura 3.33: Esquema da montagem para a medida de responsividade no IEAv [25].

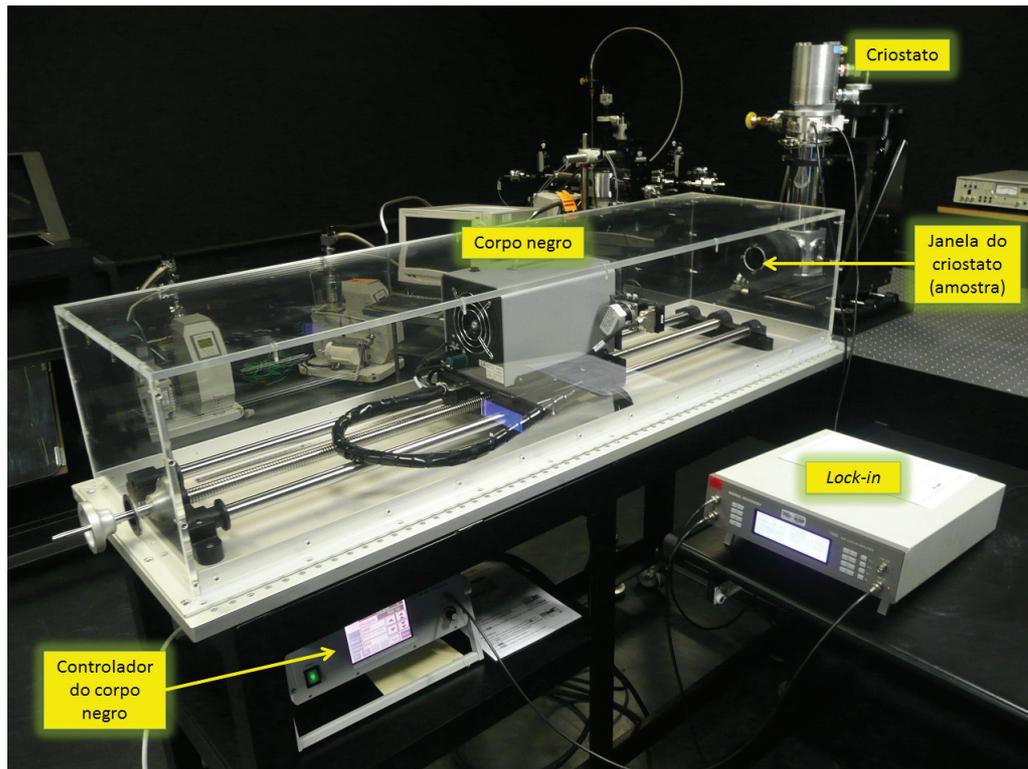


Figura 3.34: Foto da montagem para a medida de responsividade no IEAv.

Portanto, ao se substituir o sinal de corrente obtido e o valor de Φ calculado a partir da Eq. 3-15 na Eq. 3-11, pode-se obter o valor da responsividade integral para cada tensão de polarização aplicada no fotodetector.

3.2.1.4

Detectividade

A medida de detectividade é uma figura de mérito importante porque incorpora à medida de responsividade a contribuição do ruído, que pode afetar diretamente o desempenho do detector.

A definição de Jones sobre a detectividade normalizada (Eq.3-16) é a mais utilizada porque inclui as relações de efeito causadas pela área do detector (A_d) e a largura de banda de frequência do ruído medido (Δf), assim pode ser empregada na comparação de diferentes detectores.

$$D^* = \frac{(A_d \Delta f)^{1/2}}{NEP} = \frac{(A_d \Delta f)^{1/2}}{I_n} R \left[\frac{cm \cdot Hz^{1/2}}{W} \right] \quad (3-16)$$

A sigla NEP (*Noise Equivalent Power*) é a potência luminosa necessária para que a corrente elétrica que surge no detector seja equivalente à corrente

elétrica de ruído (I_n). E R é a responsividade integral, que pode ser obtida conforme o procedimento descrito no subitem anterior.

Portanto, para se obter a detectividade é também necessário medir o ruído das amostras, além da responsividade.

A corrente que flui através dos contatos de um fotodetector é ruidosa por causa de sua natureza aleatória. Em geral, um fotodetector possui quatro fontes principais de ruído: o ruído $1/f$, o ruído Johnson, o ruído devido à corrente de escuro (*shot noise*) e o ruído associado à variação da taxa de fótons que chegam à superfície do detector (*photon noise*)[07].

O mecanismo físico do ruído $1/f$, ou ruído *flicker*, é muito complicado, mas no caso dos detectores do tipo QWIP, este ruído raramente limita o desempenho e pode ser facilmente evitado ao se medir o ruídos em frequências acima de 100 Hz .

O ruído Johnson, também conhecido por ruído térmico, é inerente a todos os dispositivos resistivos e o seu valor quadrático médio ($i_{n,Johnson}^2$) é dado pela Eq. 3-17, onde Δf é a largura de banda do ruído e R é a resistência do dispositivo. No caso dos QWIPs a contribuição deste ruído também é muito pequena [07].

$$i_{n,Johnson}^2 = \frac{4k_B T}{R} \Delta f \quad (3-17)$$

As principais contribuições de ruído que limitam consideravelmente o desempenho dos detectores do tipo QWIP são provenientes da corrente de escuro e da variação da incidência de fótons. No caso do ruído da corrente de escuro o mecanismo de transporte é fortemente influenciado por processos de geração e recombinação não radiativa dos portadores e pode ser obtido através da Eq.3-18:

$$i_{n,escuro}^2 = 4e g_{noise} I_d \Delta f \quad (3-18)$$

sendo g_{noise} o ganho do ruído e I_d a corrente de escuro que flui através dos contatos do dispositivo quando este não está submetido à radiação. Nos QWIPs, o ganho do ruído é igual ao ganho fotocondutivo (g_{ph}), que pode ser obtido por meio da Eq. 3-19, em função da probabilidade de um portador ser capturado por um poço quântico (p_c) e do número de poços quânticos N .

$$g_{ph} = \frac{1 - p_c/2}{Np_c} \quad (3-19)$$

Para este trabalho, foi medido o ruído proveniente da corrente de escuro no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS/MBE) do Instituto de Física da USP-SP de acordo com o esquema da montagem representado na Fig. 3.35.

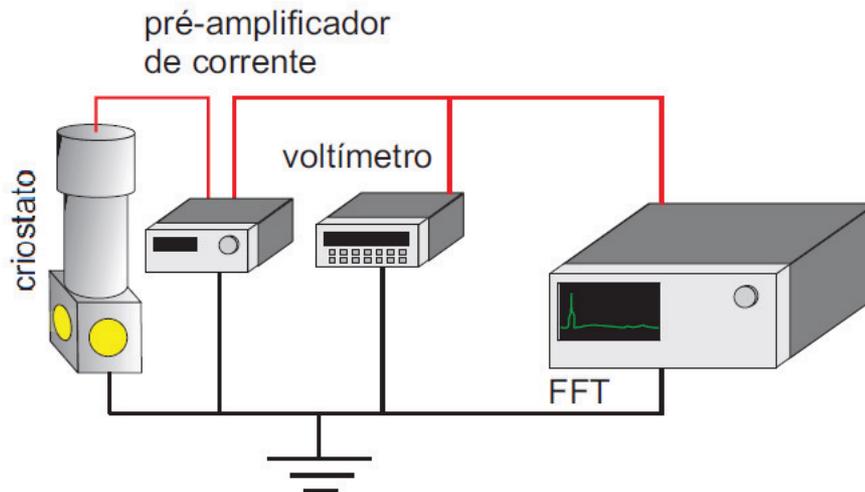


Figura 3.35: Esquemático sobre a montagem para a medida de ruído [29].

Para esta medida, as amostras foram resfriadas a 77 K em um criostato e para impedir a influência da radiação foi utilizado um escudo térmico de cobre. Na sequência, um pré-amplificador de corrente (modelo 428 da Keithley) foi ligado aos conectores externos do criostato. O pré-amplificador aplica um ganho na corrente DC na saída do detector e a transforma em uma voltagem DC, esta voltagem é enviada para um analisador FFT (modelo SR785 da SRS), que calcula a transformada de Fourier do sinal e exibe o espectro de ruído na tela. Na região de alta frequência do espectro (entre 500 e 700 Hz) obtém-se a medida de ruído em $V_{rms}/Hz^{1/2}$, que é uma unidade de espectro de densidade de potência (*Power-Spectrum Density* - PSD), ou seja, o ruído medido já é normalizado pela largura da banda de frequência do analisador. Na fotografia da Fig. 3.36 têm-se os equipamentos utilizados para esta medida.

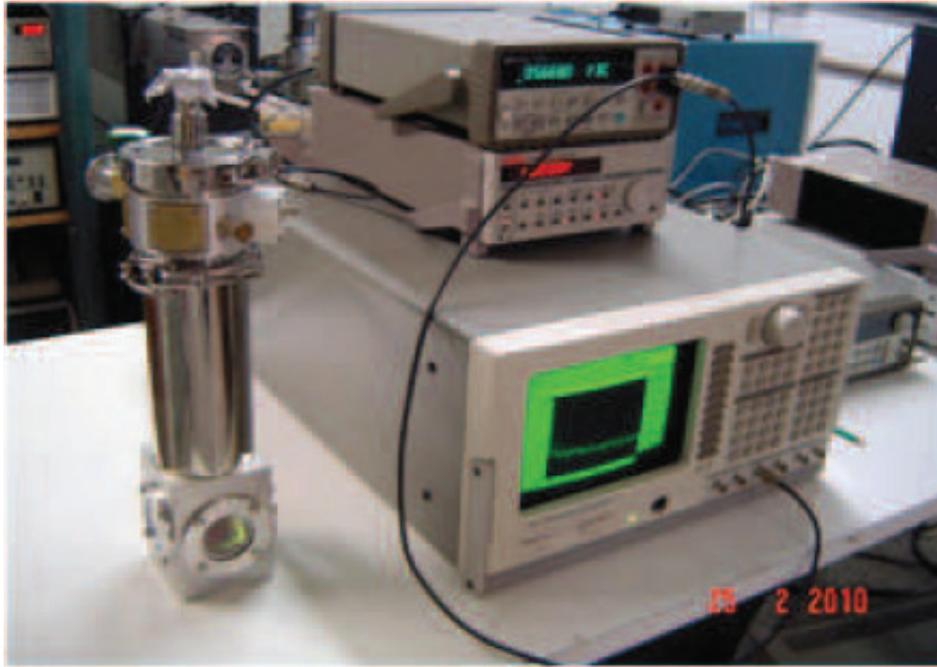


Figura 3.36: Foto dos equipamentos utilizados na medida de ruído [29].

4

Resultados e discussões

4.1

Descrição, fabricação e caracterização das estruturas semicondutoras

Conforme mencionado no Cap. 3, as amostras foram crescidas de acordo com a heteroestrutura da Fig. 3.1. Portanto, o primeiro passo foi o de se obter os valores teóricos dos níveis energéticos dentro dos poços quânticos, para um melhor entendimento sobre o funcionamento da amostra. Para isso, foi utilizado um programa desenvolvido pelo aluno de doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Germano Maioli Penello, que se baseia no método da matriz de transferência modificada [27]. Além disso, para o cálculo, são utilizados valores nominais retirados da literatura e considerada a não-parabolicidade da banda de condução, de acordo com o modelo de Kane [28]. Na Fig. 4.1 é possível observar os resultados obtidos.

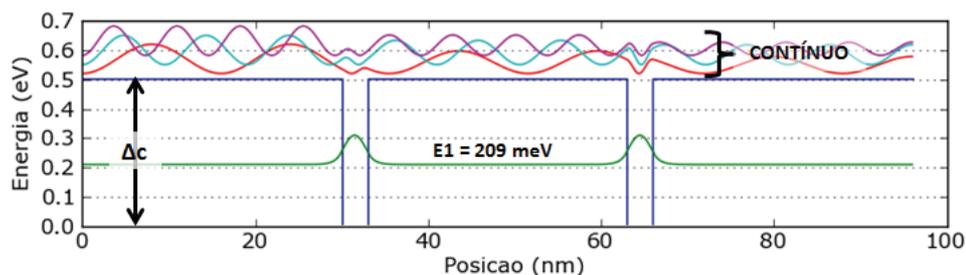


Figura 4.1: Cálculo dos níveis de energia para as amostras da Fig.3.1, considerando poços de barreiras finitas e a não-parabolicidade da banda de condução. Δc é a descontinuidade na banda de condução e E_1 é o nível fundamental no poço quântico.

De acordo com o cálculo há apenas um estado ligado dentro do poço da estrutura, que é o estado fundamental com energia de 209 meV em relação ao fundo da banda de condução do material do poço, portanto, o mecanismo de transição dos portadores foto gerados será do tipo estado ligado para o contínuo.

Como esta dissertação tem por objetivo comparar o desempenho dos fotodetectores ao se variar a densidade de dopagem no poço, foi proposto o crescimento de três amostras com dopagens volumétricas de: $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,

$2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ e $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$; sendo que o valor intermediário corresponde à amostra comumente utilizada nos trabalhos do LabSem [15, 14].

Sabendo que a massa efetiva do *InGaAs* pode ser calculada pela expressão: $m^*/m_0 = 0,042$ ([11]), onde m_0 é a massa do elétron em repouso e utilizando a Eq.2-3, foi traçado o gráfico da Fig. 4.2, com a finalidade de verificar o comportamento da energia do nível de Fermi (com relação ao estado fundamental do poço), para cada valor nominal de dopagem.

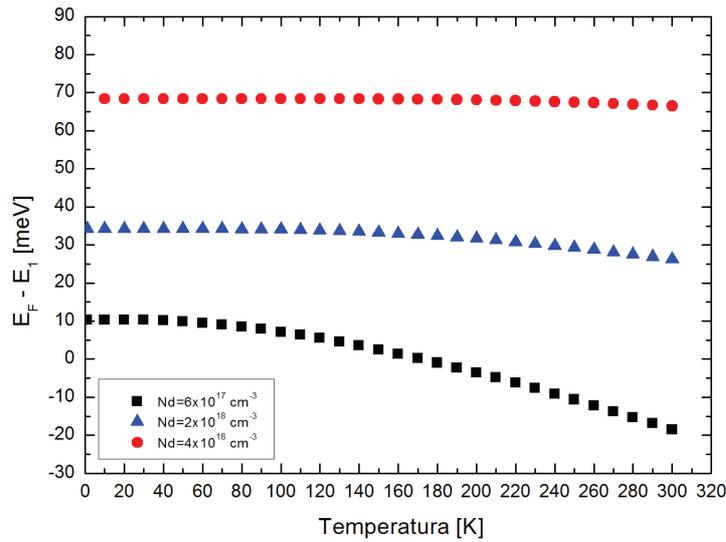


Figura 4.2: Variação da energia de Fermi com a temperatura para cada valor de dopagem, obtida a partir da Eq. 2-3.

Da Fig. 4.2, pode-se perceber que a amostra menos dopada é a que mais sofre variação no nível de Fermi com a temperatura, enquanto que a mais dopada permanece com seu nível de Fermi praticamente constante. O que é bastante coerente com o que foi mencionado na Sec.2.1, ou seja, para o caso de uma amostra altamente dopada é possível simplificar o cálculo do nível de Fermi para a Eq. 2-4, que não depende da temperatura. Assim, ao se substituir os valores da amostra mais dopada na Eq. 2-4 o resultado obtido é de aproximadamente 68,4 meV, bem próximo ao obtido com a Eq.2-3 ($\sim 69 \text{meV}$).

As amostras foram crescidas sobre um substrato de *InP* dopado com ferro e com orientação cristalina (100) em um reator do tipo MOVPE, conforme descrito na Sec.3.1.1. A temperatura e a pressão de crescimento foram de 650°C e 100 mBar, respectivamente. As amostras finais receberam a seguinte numeração: 1361, 1363 e 1364. Sendo que para facilitar a compreensão, foi empregada a seguinte nomenclatura: $A1361_-$, $A1363_+$ e $A1364_0$; onde os

índices subscritos referem-se respectivamente às amostras de menor dopagem, de maior dopagem e de dopagem intermediária no poço.

É importante ressaltar que, como não é possível, com o reator utilizado, realizar a caracterização dos parâmetros da amostra durante o crescimento, foi necessário crescer outras amostras para a calibração prévia de variáveis como o fluxo de alumínio e de gálio em que ocorre o casamento do parâmetro de rede do *InP* com o *InAlAs* e com o *InGaAs*, respectivamente; e como fluxo de silana para ajustar a densidade de dopagem desejada.

A Tab. 4.1 é um resumo dos fluxos dos gases utilizados para cada camada em cada amostra.

Tabela 4.1: Fluxos dos gases utilizados durante o crescimento de cada camada da heteroestrutura de cada amostra.

Camada	AsH3 (sccm)	TMGa (sccm)	TMIn (sccm)	TMAI (sccm)	SiH4 (sccm)
<i>InGaAs</i> : <i>n</i> (contato)	75	7,42	170	0	30
<i>InAlAs</i> (barreira)	75	0	170	17,02	0
<i>InGaAs</i> : <i>n</i> (poço)					
A1361 ₋	75	7,42	170	0	20
<i>InGaAs</i> : <i>n</i> (poço)					
A1364 ₀	75	7,42	170	0	30
<i>InGaAs</i> : <i>n</i> (poço)					
A1363 ₊	75	7,42	170	0	95

Como é impossível realizar as medidas de efeito Hall na heteroestrutura final para determinar a dopagem do poço, ela é feita durante o processo de calibração em amostras de monocamadas de *InGaAs* : *n* sobre *InP*. Quando o resultado está de acordo com o esperado, o fluxo de silana utilizado para a monocamada é repetido durante o crescimento do poço na heteroestrutura final. A Tab. 4.1 resume os dados obtidos a partir da dopagem Hall para cada amostra.

Tabela 4.2: Resultados da medida de efeito Hall.

Amostra	Resistividade		Mobilidade (cm^{-2}/Vs)	Concentração de Dopantes	
	Folha (ohm/sq)	Volume (ohm/cm)		Folha (cm^{-2})	Volumétrica (cm^{-3})
A1361 ₋	82,33	0,001992	$4,98 \times 10^3$	$-1,523 \times 10^{13}$	$-6,292 \times 10^{17}$
A1364 ₀	25,52	0,0006036	$4,21 \times 10^3$	$-5,812 \times 10^{13}$	$-2,457 \times 10^{18}$
A1363 ₊	18,31	0,0004211	$3,68 \times 10^3$	$-9,261 \times 10^{13}$	$-4,027 \times 10^{18}$

Após o crescimento da heteroestrutura, foi feita a medida de difração de raios X (Fig. 4.3) das amostras, a partir da qual pôde-se confirmar o casamento entre os parâmetros de rede da estrutura crescida e do substrato, que são representados pelo pico duplo existente na região central do espectro de cada amostra. Apesar da situação ideal ser aquela em que existe um único pico, a distância entre eles é muito pequena, em torno de 240 ppm, podendo ser desprezada, já que a variação na composição da liga é menor que 0,2/

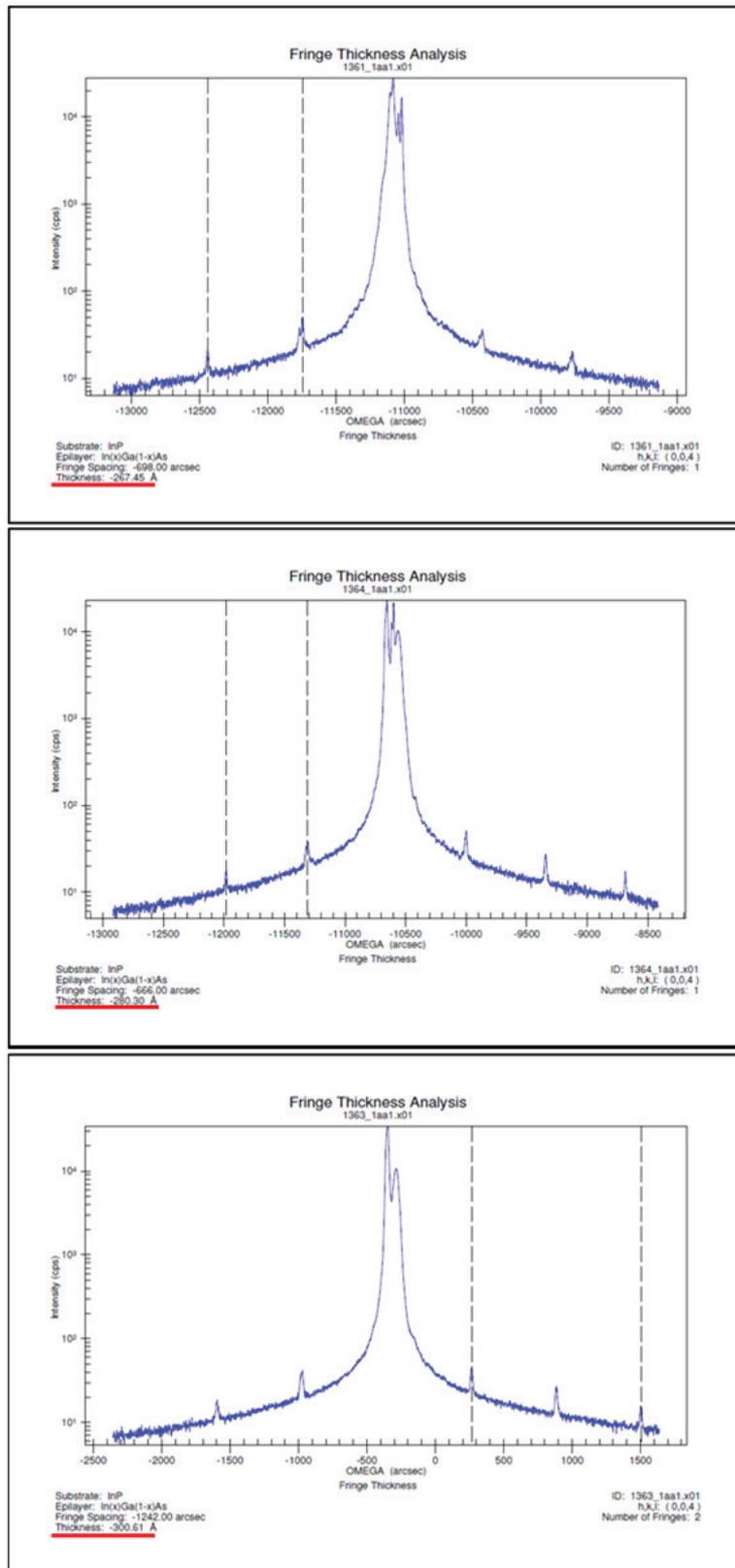


Figura 4.3: Espectros da medida de difração de raios X obtidos para cada uma das três amostras. Nos destaques em vermelho estão os resultados dos cálculos para a soma da espessura de um poço e de uma barreira.

Outro resultado proveniente desta medida é a soma das espessuras de uma

barreira e de um poço. Isso também pode ser visualizado no destaque em vermelho na Fig. 4.3. A soma dessas espessuras foi de 26,74 nm, 30,06 nm e 28,03 para as amostras $A1361_-$, $A1363_+$ e $A1364_0$, respectivamente.

De imediato, é possível notar que houve uma diferença entre estes valores obtidos e o nominal, que seria de 33 nm, porém por se tratar de uma soma e utilizando apenas a medida de raios X, não é possível afirmar se diferença foi maior na espessura da barreira ou na do poço, sendo esta última situação particularmente preocupante, já que prejudicaria em muito a continuidade do estudo, que é comparativo.

Para verificar se os efeitos dessa diferença entre a espessura nominal e a obtida estavam ligados à espessura do poço, foi feita a medida de fotoluminescência das amostras (Figs. 4.4, 4.6 e 4.5) em função da temperatura, que é complementar à medida de difração de raios X.

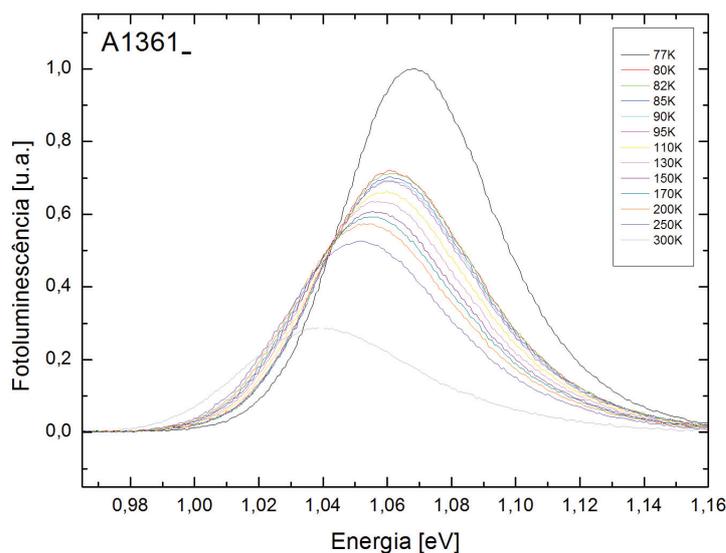


Figura 4.4: Espectro de fotoluminescência da amostra $A1361_-$ em função da temperatura.

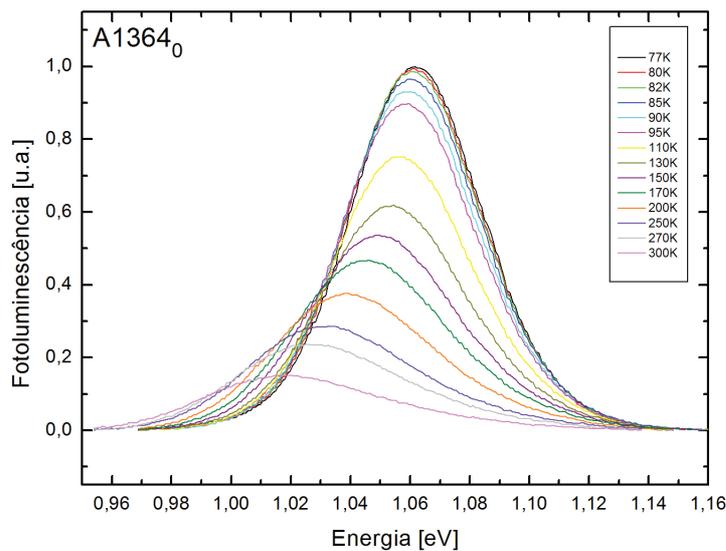


Figura 4.5: Medida da intensidade do espectro de fotoluminescência da amostra A1364₀ em função da temperatura.

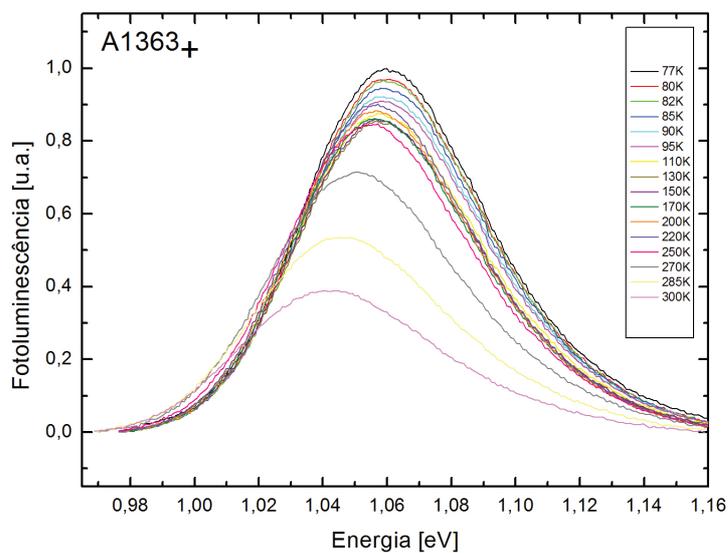


Figura 4.6: Medida da intensidade do espectro de fotoluminescência da amostra A1363₊ em função da temperatura.

Como a fotoluminescência é a radiação emitida entre os níveis fundamentais dos poços na banda de condução e na banda de valência, há uma componente referente à energia do *bandgap* do $In_{0,53}Ga_{0,47}As$, que varia com a temperatura (Eq. 4-1) [26] e outra componente referente à soma dos níveis de energia fundamentais, que varia apenas com espessura do poço (Eq. 2-1). Portanto,

para extrair a espessura do poço foram traçadas as curvas do comportamento da energia do pico de emissão pela temperatura (Fig. 4.7).

$$E_g(T)_{In_{0,53}Ga_{0,47}As} = 0,819 - 10^{-4}T^2 \left(\frac{2,726}{T + 300} + \frac{2,221}{T + 271} \right) [eV] \quad (4-1)$$

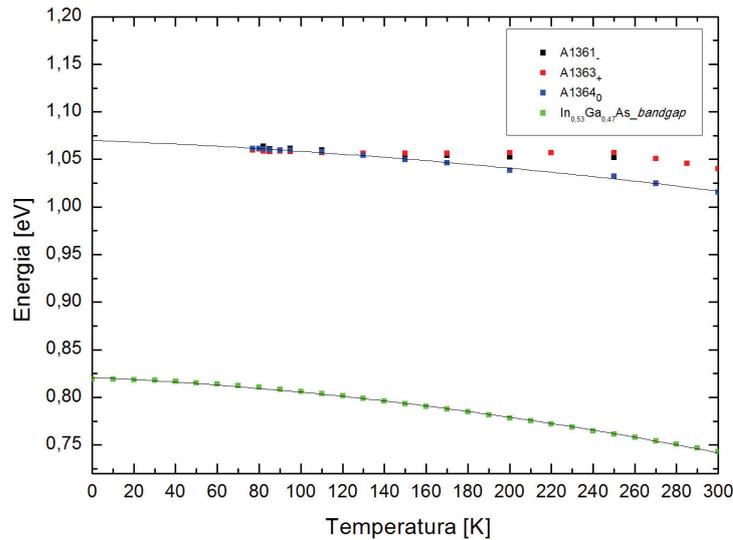


Figura 4.7: Variação da energia do pico de emissão de fotoluminescência em função da temperatura para cada amostra. A curva em verde é a curva teórica do *bandgap* do $In_{0,53}Ga_{0,47}As$.

Com o criostato utilizado foi possível resfriar a amostra apenas até 77 K, mas utilizando o mesmo comportamento quadrático da curva teórica na curva experimental, pode-se concluir que o valor do pico de emissão da fotoluminescência está em torno de 1,07 eV. Comparando este valor obtido experimentalmente com o valor calculado a 0K a partir dos dados nominais da amostra (Fig. 4.8), tem-se uma diferença de aproximadamente 30 meV.

Esta diferença é desprezível, já que corresponde a uma variação de menos de 3,33% na espessura do poço, ou seja, a espessura do poço das heteroestruturas finais é de aproximadamente 3,1 nm, o que significa que o estado fundamental do poço quântico tem uma energia de aproximadamente 204 meV.

Assim, voltando aos resultados obtidos com a difração de raios X, pode-se concluir que a diferença entre o resultado obtido na medida e o valor nominal da estrutura está praticamente ligada à variação na espessura da barreira. Portanto as espessuras das barreiras são de 23,64 nm, 26,96 nm e 25,02 nm,

para as amostras A1361₋, A1363₊ e A1364₀, respectivamente.

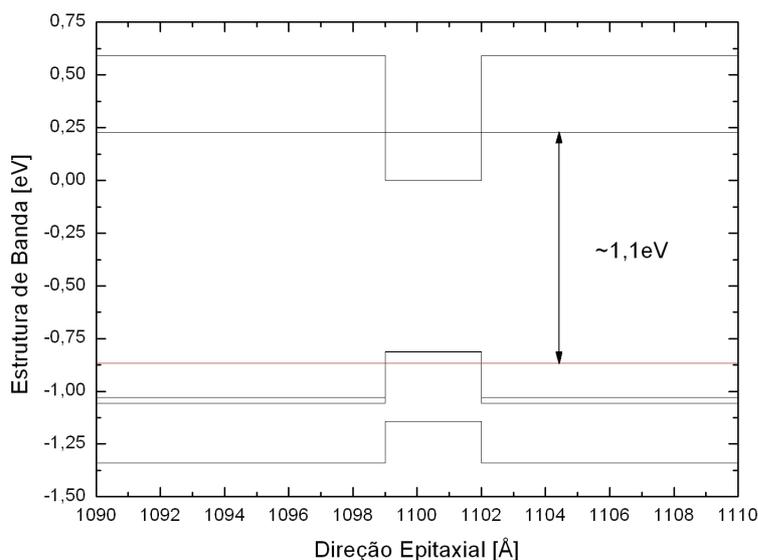


Figura 4.8: Cálculo teórico da energia no pico de emissão com os valores nominais da heteroestrutura a 0K [15].

Outro gráfico importante que é obtido a partir da medida de fotoluminescência é a largura a meia altura do pico de emissão (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) em função da temperatura (Fig.4.9). O alargamento da curva está relacionado, entre outras coisas, com as diferentes intensidades de fotoluminescência devido à distribuição eletrônica no nível fundamental.

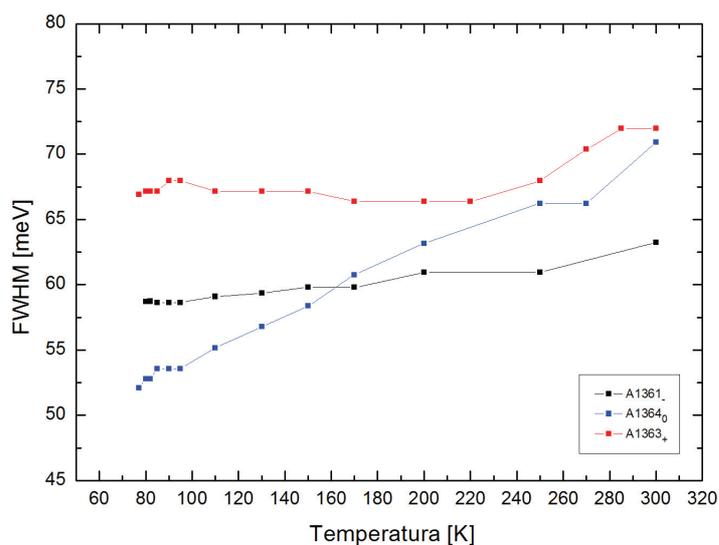


Figura 4.9: Largura a meia altura do pico de emissão da fotoluminescência em função da temperatura para as três amostras.

Da Fig. 4.9 é evidente que a largura a meia altura da amostra $A1364_0$ aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que a das amostras $A1361_-$ e $A1363_+$ permanece praticamente constante. Este fenômeno está diretamente relacionado com a variação de dopagem e pode ser melhor explicado com base na ilustração da Fig. 4.10.

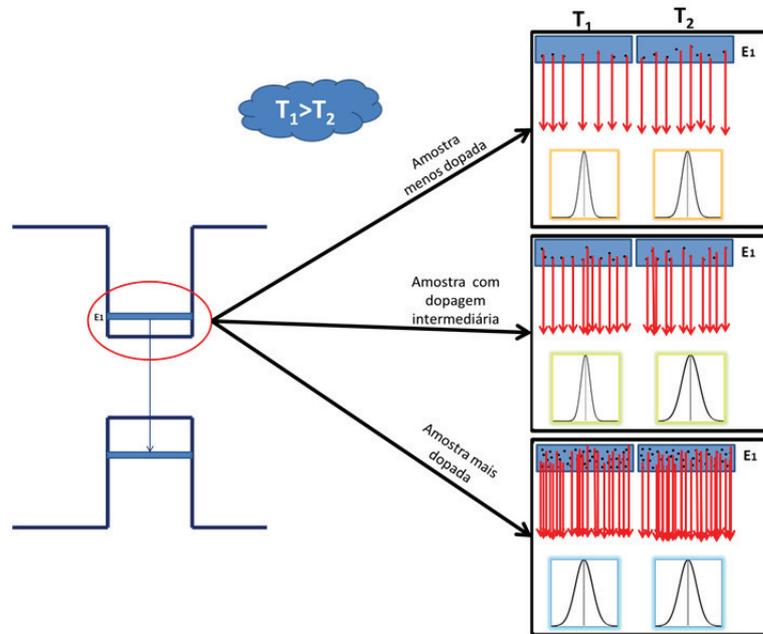


Figura 4.10: Esquema sobre a variação da distribuição eletrônica no nível fundamental de cada poço de acordo com a dopagem.

No caso da amostra $A1361_-$, por ser a menos dopada, o aumento da temperatura não acarreta em um aumento significativo na quantidade de elétrons no nível fundamental, portanto a contribuição para a variação na largura do espectro de fotoluminescência em função da temperatura é praticamente irrelevante.

Já na amostra $A1364_0$, que tem uma dopagem intermediária, há um aumento na densidade de elétrons com o aumento da temperatura, o que resulta em uma distribuição mais larga dos elétrons no nível fundamental e conseqüentemente no alargamento do espectro de fotoluminescência em função da temperatura.

E, na amostra $A1363_+$, a variação da largura a meia altura com a temperatura é limitada pela dopagem, já que é uma amostra altamente dopada.

Os resultados da Fig. 4.10 são a primeira evidência de efeitos ligados à variação da dopagem nos poços quânticos.

O último resultado que pode ser obtido antes do processamento das amostras é o proveniente da medida de absorção (Fig. 4.11).

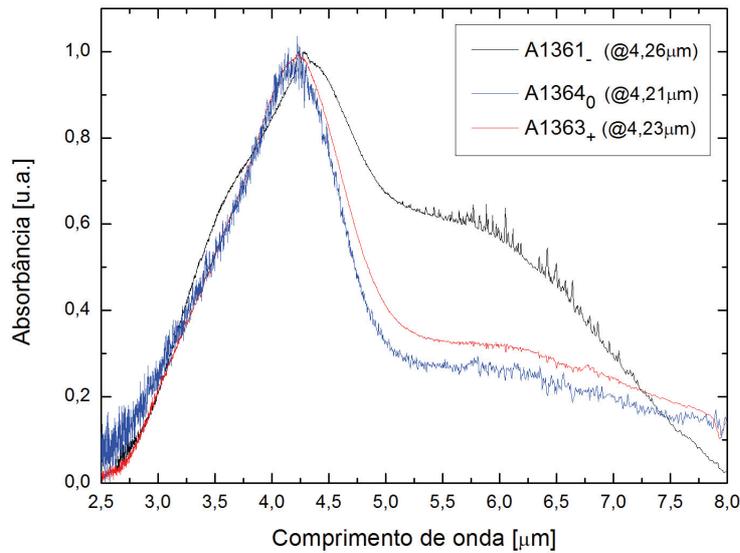


Figura 4.11: Espectro normalizado da absorção das três amostras a 290 K em função do comprimento de onda.

Como se pode observar há uma ligeira variação entre os comprimentos de onda dos picos de absorção, que pode estar relacionada com uma possível variação das espessuras dos poços, conforme verificado nas medidas de raios X e fotoluminescência. Entretanto, de forma geral, o resultado está bem próximo ao esperado ($\sim 4,1\mu\text{m}$)[12].

Estes resultados também podem ser utilizados para confirmar o valor da espessura do poço quântico obtido com a medida de fotoluminescência. Os picos de absorção correspondem a uma energia de 294, 293 e 286 meV para as amostras $A1364_0$, $A1363_+$ e $A1361_-$, respectivamente. Tendo como base a ilustração da Fig. 4.12 e sabendo que a descontinuidade na banda de condução é de $\sim 500\text{meV}$ (Fig. 4.1), as energias calculadas para os níveis fundamentais (com relação ao fundo do poço) são de 209, 207 e 206 meV para as amostras $A1361_-$, $A1364_0$ e $A1363_+$, respectivamente. Portanto, considerando o valor calculado do nível fundamental do poço quântico para a estrutura nominal, que é de $\sim 209\text{meV}$ (Fig. 4.1), fica comprovado que a espessura do poço realmente variou menos do que 3,33%, sendo muito próxima de 3 nm , principalmente para a amostra $A1361_-$.

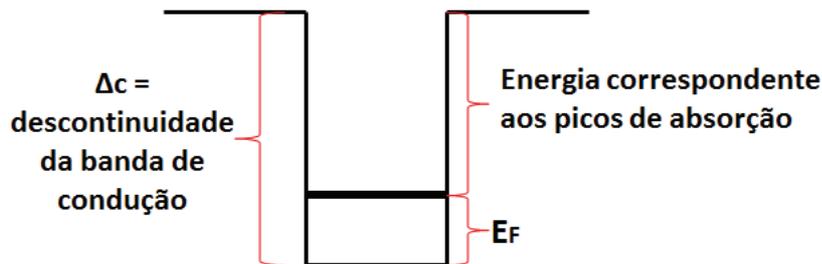


Figura 4.12: Ilustração do esquema utilizado para o cálculo do estado fundamental a partir da energia referente aos picos de absorção das amostras.

4.2

Processamento do dispositivo

Após o crescimento e a qualificação com as medidas de raios X, fotoluminescência e absorção, as estruturas foram processadas conforme a Tab. 3.2. Na Fig. 4.13 estão as fotos das montagens finais de cada amostra.

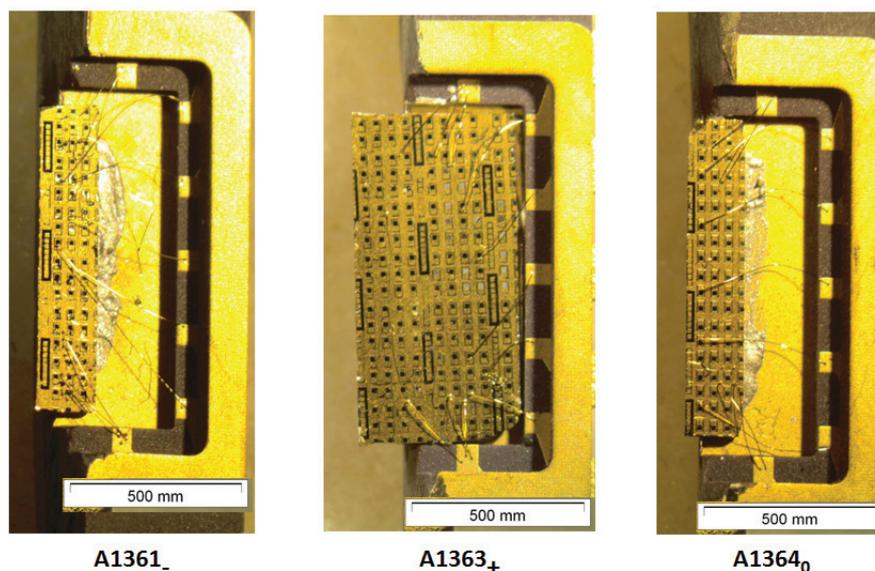


Figura 4.13: Fotos das montagens finais das três amostras.

Após o processamento, foram realizadas as medidas de caracterização conforme as principais figuras de mérito de um fotodetector.

4.2.1

Caracterização do dispositivo

4.2.1.1

Corrente de escuro

A Fig. 4.14 é um resumo dos resultados obtidos da medida de corrente de escuro das amostras em função da voltagem, para algumas temperaturas.

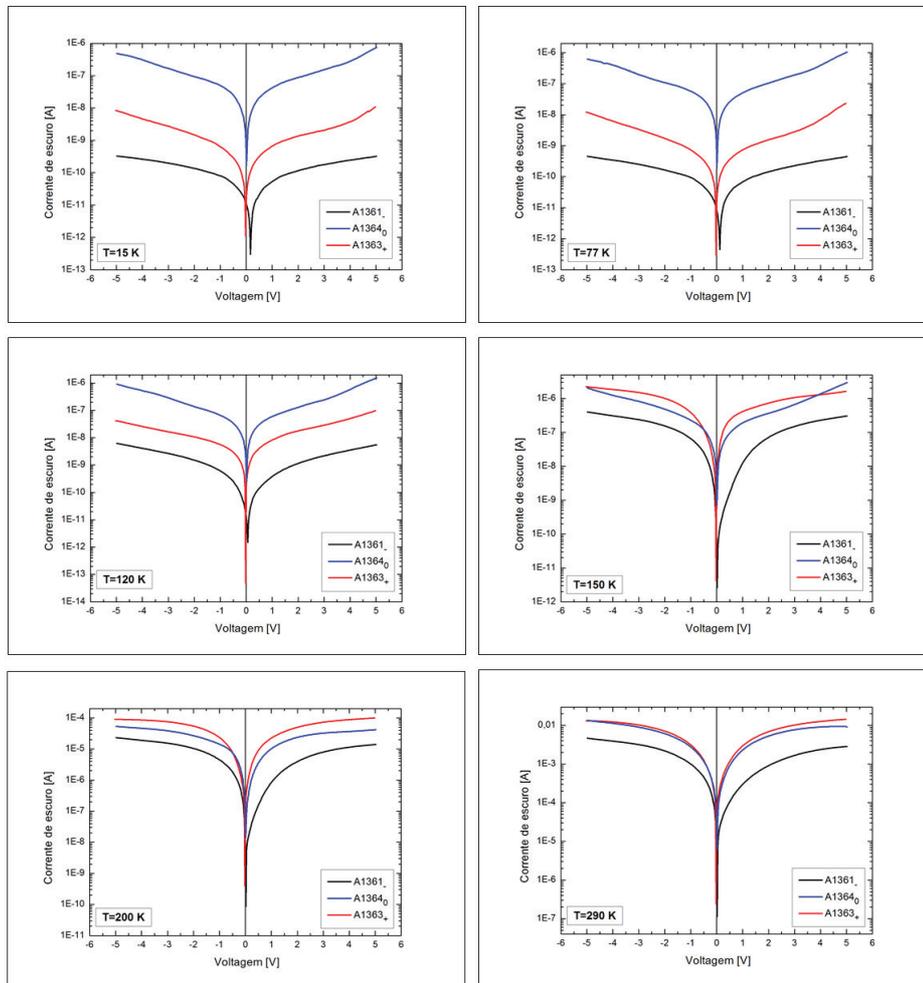


Figura 4.14: Curvas da corrente de escuro das amostras em função da voltagem para as temperaturas 15, 77, 120, 150, 200 e 290 K.

Pode-se perceber que para baixas temperaturas a corrente de escuro da amostra A1361 não tem seu mínimo em 0V, ou seja, há um pequeno deslocamento (*offset*) do valor mínimo em relação ao eixo que cruza em 0V. Este *offset* começa a desaparecer em torno de 150K e a partir desta temperatura a assimetria da curva também fica mais evidente.

De acordo com a literatura [08], esses efeitos podem estar relacionados com a temperatura de transição do mecanismo de transporte dos portadores. Além disso, atribui-se ao surgimento do *offset* e à assimetria da curva a presença de um campo elétrico intrínseco devido à migração de dopantes durante o crescimento [09][07]. Entretanto, não é possível afirmar que realmente houve a

segregação de dopantes, haja vista que as outras duas amostras, que são mais dopadas, não apresentaram o mesmo comportamento de assimetria na curva de corrente de escuro, sendo complicado, portanto, sugerir possíveis explicações sobre esse fenômeno.

Ainda da Fig. 4.14 pode-se observar que, de maneira geral, a corrente de escuro das amostras aumenta com o aumento da temperatura, entretanto, próximo a temperatura de 150K a corrente de escuro da amostra $A1363_+$ passa a ser maior que a da amostra $A1364_0$, situação que é mantida até a temperatura ambiente.

Isto pode ser explicado com base na Eq. 3-7, envolvendo a quantidade de portadores termicamente excitados ($n(V)$) e a velocidade de deriva, que é proporcional à mobilidade e conseqüentemente ao tempo entre colisões.

Assim, tendo em vista que a quantidade de portadores termicamente excitados está diretamente relacionada com a densidade de dopantes no poço e considerando apenas as amostras $A1363_+$ e $A1364_0$, tem-se que na temperatura de 77K a velocidade de deriva dos portadores na amostra $A1364_0$ deve ser muito grande ao ponto de suprir o produto entre a quantidade e a velocidade de deriva dos portadores da amostra $A1363_+$. Esta conclusão é bastante razoável já que a amostra $A1364_0$, por ter dopagem intermediária, tem menos portadores termicamente excitados que a $A1363_+$ e, conseqüentemente, o tempo de vida dos portadores antes de uma colisão é grande, ou seja, a mobilidade e a velocidade de deriva são altas.

Quando as temperaturas estão na região em que o regime de emissão termiônica é predominante, a quantidade de portadores termicamente excitados fora do poço, aumenta muito, fazendo com que a contribuição para a corrente de escuro da quantidade de portadores seja muito maior do que a contribuição da velocidade de deriva, que atinge o valor de saturação. Por isso, a partir da temperatura de aproximadamente 150K, a amostra $A1363_+$, por ser a mais dopada, passa a apresentar valores maiores de corrente de escuro.

Em suma, no caso das amostras $A1363_+$ e $A1364_0$, a corrente de escuro, em baixas temperaturas, é limitada pela mobilidade dos portadores e em altas temperaturas a densidade de dopantes passa a ser o fator predominante.

No caso específico da amostra $A1361_-$, por ser a amostra menos dopada, a corrente de escuro é sempre limitada pela quantidade de portadores termicamente excitados, sendo pouco influenciada pela velocidade de deriva. Na Fig. 4.15 tem-se um esquema sobre o comportamento das amostras nas temperaturas de 77 e 150K.

Esta informação pode ser validada a partir da medida da resistência elétrica das amostras, que também pode ser extraída da medida de corrente de escuro. E, de fato, tem-se que a 77K a amostra $A1364_0$ tem o menor valor de resistência ($17,52M\Omega$), a amostra $A1363_+$ tem um valor intermediário ($1,2G\Omega$) e a $A1361_-$, por ter poucos portadores, é que tem o maior valor ($11,96G\Omega$).

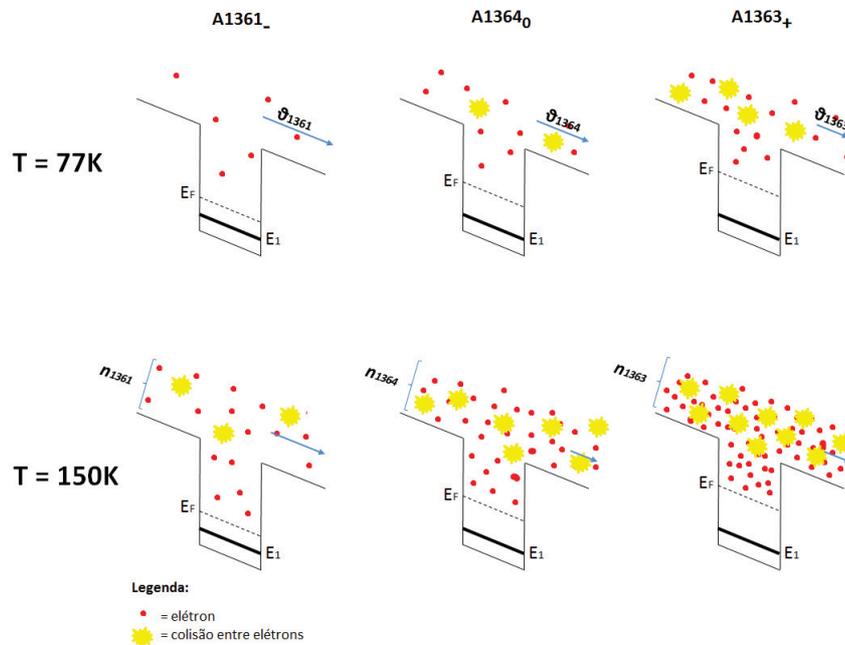


Figura 4.15: Esquema sobre a relação entre a quantidade de portadores termicamente excitados e a velocidade de deriva em cada amostra nas temperaturas de 77 e 150K.

Com o objetivo de determinar a temperatura de transição entre os mecanismos de tunelamento e de emissão termiônica [10], foram traçadas as curvas do logarítmico da corrente de escuro ($\log(I_d)$) em função do inverso da temperatura multiplicado por um fator 1000 ($1000/T$), para diversas voltagens do intervalo medido ($\pm 5V$, $\pm 4V$, $\pm 3V$, $\pm 2V$, $\pm 1V$ e $0V$), conforme a Fig. 4.16, que serve como exemplo.

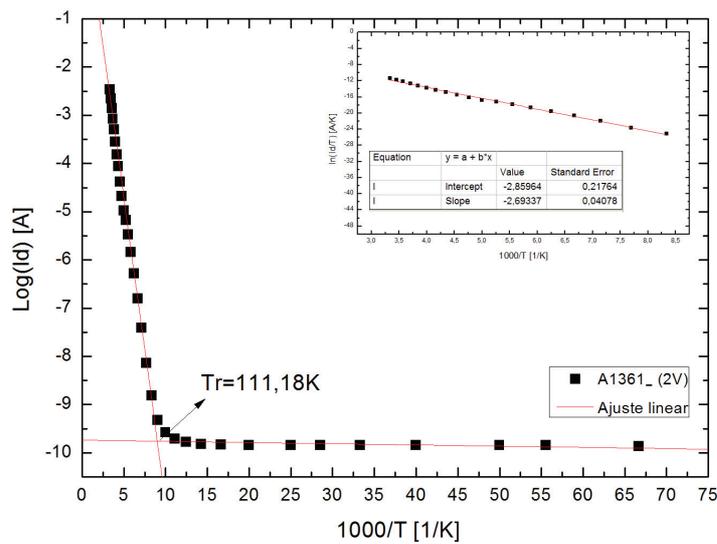


Figura 4.16: Obtenção gráfica da temperatura de transição entre os mecanismos de transporte de emissão termiônica e de tunelamento para a amostra A1361₋, com uma polarização de 2V. A partir do coeficiente angular da reta traçada no gráfico interno para temperaturas acima da de transição pode-se obter a energia de ativação da amostra em 2V.

As temperaturas de transição obtidas para as amostras A1361₋, A1364₀ e A1363₊ foram em torno de: 120 K, 140 K e 110 K, respectivamente.

Tendo conhecimento da temperatura de transição é possível calcular a energia de ativação (na região do regime de emissão termiônica), que é o coeficiente angular da reta obtida por meio de gráficos equivalentes ao interno da Fig. 4.16, para cada voltagem de polarização, de acordo com a Eq. 3-10.

Portanto, o valor final da energia de ativação é o resultado da multiplicação da constante k_B pelos valores absolutos do coeficiente angular de cada reta. No gráfico a seguir (Fig.4.17) estão plotados os valores obtidos.

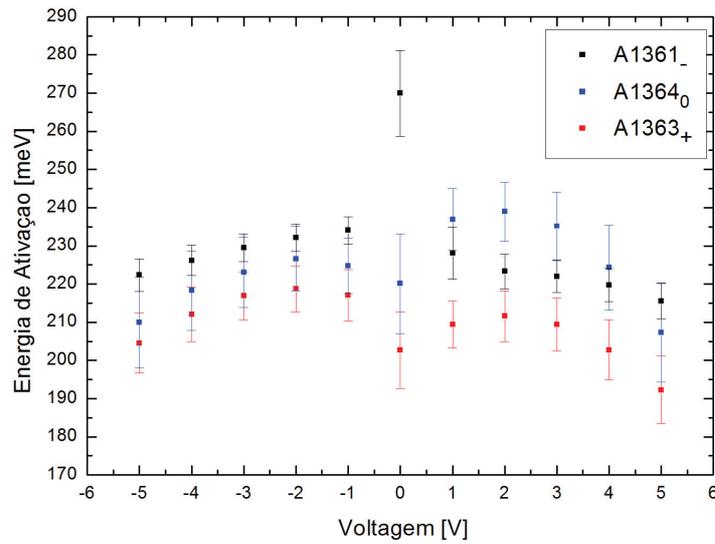


Figura 4.17: Variação da energia de ativação de acordo com a voltagem aplicada para cada uma das amostras.

É imediato perceber que, considerando o erro, os valores obtidos para as energias de ativação das três amostras estão muito próximos entre si.

Entretanto, pode-se observar que, para voltagens negativas, os valores da energia de ativação da amostra $A1361_-$ tendem a ser maiores que os da $A1364_0$, que por sua vez tendem a ser maiores que os da amostra $A1363_+$. Tendo em vista o esquema da Fig. 3.27, essa relação está de acordo com o esperado, já que quanto maior a dopagem, maior é a energia do nível de Fermi (Fig. 4.2) e menor é a energia necessária para se retirar o elétron de dentro do poço.

Mas ao se observar os valores positivos de voltagem, esta ordem não é totalmente preservada, o que possivelmente está relacionado com a assimetria da amostra $A1361_-$, já que as outras duas amostras mantêm a mesma relação de ordem obtida para valores negativos de voltagem.

A energia de ativação também pode ser calculada grosseiramente com base na Fig. 3.27 a partir da seguinte relação: $E_a = E_c - (E_1 + E_F)$. Assim, considerando que a descontinuidade da banda de condução (E_c) é de aproximadamente 500 meV e utilizando os valores do nível de Fermi calculados na Fig. 4.2, são obtidos os seguintes valores para a energia de ativação: 221 meV ($A1363_+$), 281 meV ($A1361_-$) e 256 meV ($A1364_0$), que estão na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos na Fig. 4.17.

Além disso, no caso específico da amostra $A1364_0$, os valores de energia de ativação da Fig. 4.17 também estão de acordo com os valores obtidos em tra-

balhos anteriores do LabSem sobre amostras com essas mesmas características [15].

4.2.1.2

Espectro de fotocorrente

A intensidade da fotocorrente foi obtida em função da voltagem de polarização, para diversos valores de temperatura, desde 15K até 200K. Na Fig. 4.18 têm-se os espectros das amostras nas temperaturas de 77 e 190K. As polarizações negativas foram propositalmente colocadas na parte negativa do eixo y , para uma melhor visualização.

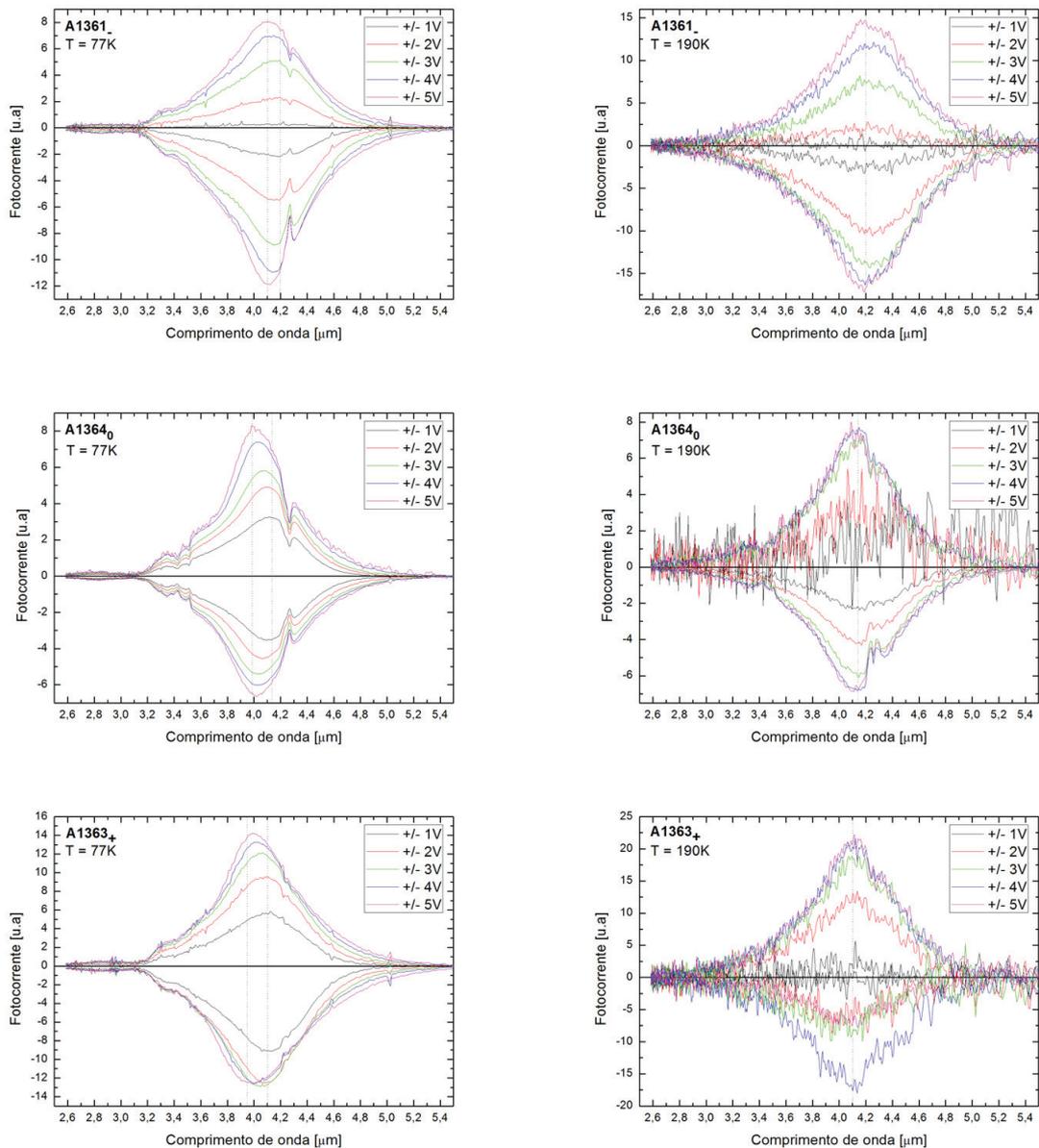


Figura 4.18: Espectros de fotocorrente em função do comprimento de onda da radiação incidente das três amostras para as temperaturas de 77 e 190 K. As linhas tracejadas são uma indicação grosseira do intervalo de comprimento de onda em que os picos estão posicionados.

Em todas as amostras foi observado o seguinte comportamento:

- a partir da temperatura de 190K, não havia mais sinal em nenhuma das amostras;
- a medida $\Delta\lambda/\lambda$ a 77K é de em média 16,80%, 14,43% e 16,24% para as amostras A1361₋, A1364₀ e A1363₊, respectivamente, o que é um indicativo de transição do tipo estado ligado para contínuo, conforme calculado (Fig.4.1);

- ao se diminuir o valor absoluto da polarização aplicada, em geral, ocorre uma diminuição na intensidade da fotocorrente e um deslocamento dos picos para valores mais altos de comprimento de onda; e
- considerando todas as amostras, o valor do comprimento de onda dos picos variou na região entre 3,9 e 4,2 μm , o que está bem de acordo com os resultados de fotocorrente obtidos na literatura [12].

Como as medidas de responsividade e detectividade foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido, 77 K, foi feita uma comparação das intensidades normalizadas de fotocorrente das três amostras nesta temperatura (Fig. 4.19). Ratifica-se que, por se tratar de uma medida que requer alinhamento óptico e por não ter sido utilizado um padrão para a calibração entre as medidas, não é possível realizar uma comparação quantitativa entre as intensidades.

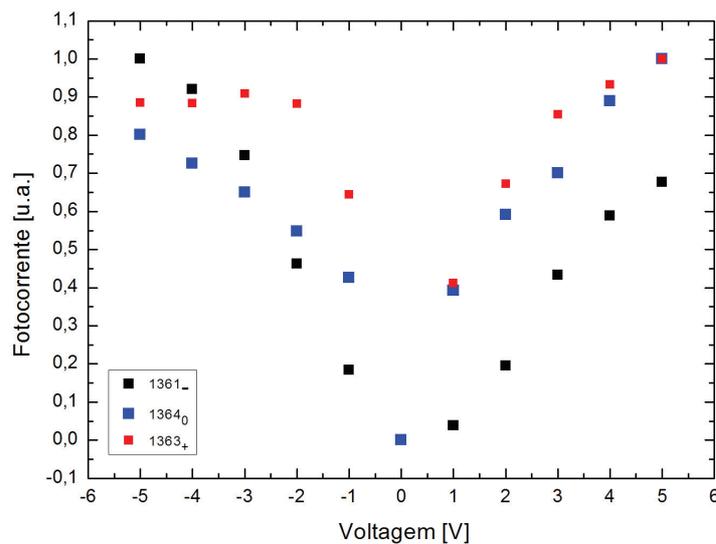


Figura 4.19: Comparação entre as intensidades de fotocorrente das três amostras em função da voltagem aplicada a 77K.

De imediato, pode-se inferir a intensidade de fotocorrente aumenta rapidamente com o aumento do valor absoluto da voltagem aplicada e, no caso da amostra A1363₊, ela tende a saturar em torno de -3V. A partir da medida de responsividade será possível avaliar melhor estes resultados.

4.2.1.3

Responsividade

A medida de responsividade permite a comparação direta sobre o desempenho das três amostras.

Conforme mencionado na Sec. 3.2.1.3, esta medida foi realizada no IEAv e apesar de parecer complicada por causa do nível de complexidade das equações (Eq. 3-11), ela é muito simples.

Sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann, A_{CN} a área da abertura do corpo negro ($1,985 \text{ cm}^2$), A_D a área do detector ($2,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$), F_m o fator de modulação do *chopper* (0,333), T_j o fator de transmissão da janela de *ZnSe* do criostato (0,7), T a temperatura do corpo negro (mantida a 707 K) e I a intensidade do sinal medido para cada distância d entre o corpo negro e a amostra, a responsividade integral (R_i) pode ser obtida por meio da Eq. 4-2.

$$R_i = \frac{\pi d^2 I}{\sigma A_{CN} A_D F_m T_j T^4} \quad (4-2)$$

Na Fig. 4.20 tem-se o gráfico com os valores de responsividade para cada amostra em função da voltagem.

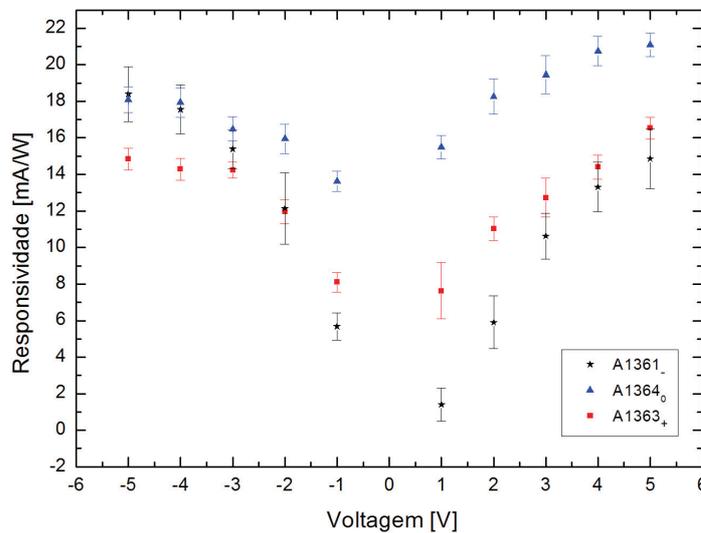


Figura 4.20: Responsividade integral das três amostras a 77K em função da voltagem aplicada.

O resultado apresentado na Fig. 4.20 corrobora a informação extraída do gráfico das intensidades normalizadas de fotocorrente, ou seja, as curvas das

amostras tem o mesmo formato nos dois gráficos e, de modo geral, há um aumento do sinal em função do aumento do valor absoluto da voltagem.

Apesar dos valores de responsividade estarem praticamente na mesma faixa, pode-se observar uma certa relação de ordem entre as medidas. Para valores positivos de voltagem, tem-se que a amostra $A1364_0$ tem o maior sinal enquanto a $A1361_-$ tem o menor, mas esta relação não é mantida para valores de voltagem menores que $-3V$, onde parece ocorrer uma saturação da responsividade para a amostra $A1363_+$.

No caso particular da amostra $A1364_0$, o valor da responsividade em 5V ($0,021 A/W$) está bem próximo ao reportado na literatura para uma amostra semelhante ($0,025 A/W$) [12].

Se a caracterização dos detectores terminasse por aqui, seria possível dizer que a amostra $A1364_0$ apresenta um melhor desempenho em relação às outras, entretanto é importante incluir a componente relativa ao ruído, que pode interferir significativamente no desempenho do fotodetector. Portanto, foi realizada a medida do ruído e conseqüentemente obtida a detectividade.

4.2.1.4

Detectividade

A medida de ruído das amostras na temperatura de 77 K foi realizada conforme o procedimento descrito na Sec. 3.2.1.4 e o resultado obtido em função da voltagem aplicada foi plotado no gráfico da Fig. 4.21.

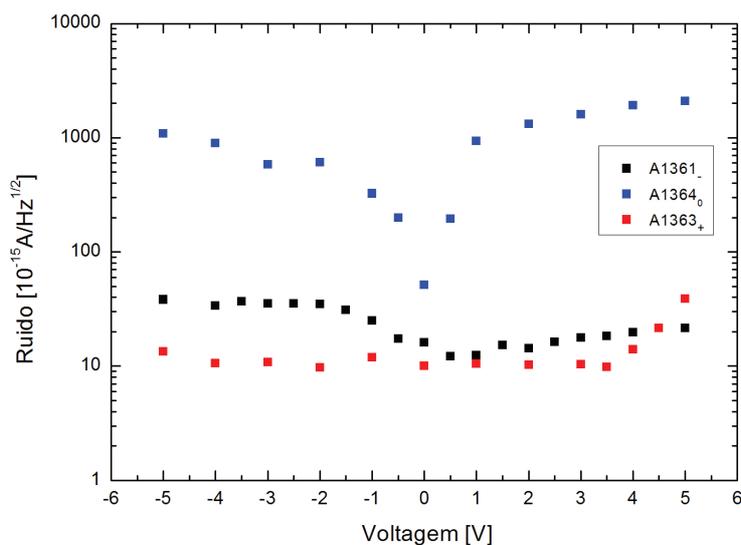


Figura 4.21: Ruído das três amostras a 77K, medido na frequência de 500 Hz, em função da voltagem aplicada.

Ao se comparar estes resultados com os da medida de corrente de escuro das amostras na mesma temperatura (Fig. 4.22), é possível perceber algumas semelhanças entre os gráficos, conforme previsto na Eq. 3-18.

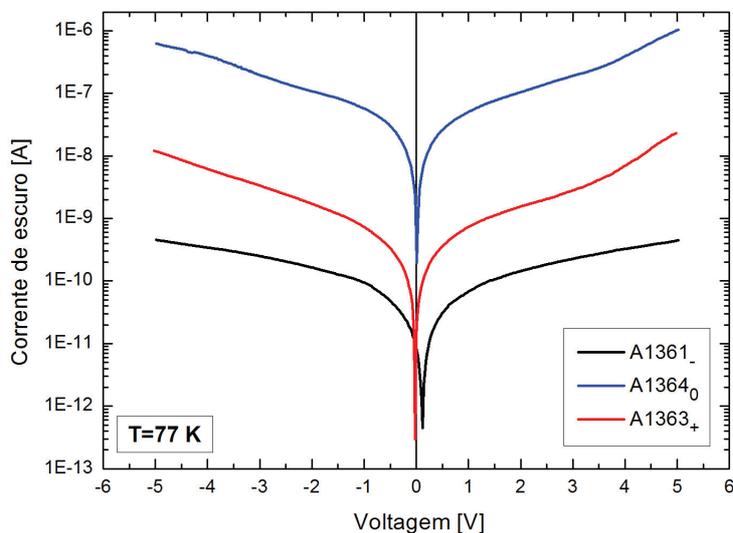


Figura 4.22: Medida da corrente de escuro das três amostras a 77K em função da voltagem aplicada.

O formato das curvas da amostra A1364₀ é semelhante em ambos os gráficos, ou seja, a assimetria é mantida de tal forma que os valores mais altos de ruído e

de corrente de escuro são obtidos quando a amostra é submetida à polarizações positivas. A mesma semelhança ocorre para a amostra $A1361_-$, sendo que os valores maiores são obtidos em polarizações negativas e o mínimo de ruído e de corrente de escuro apresentam o mesmo *offset* com relação à polarização de 0V.

Já, no caso da $A1363_+$, o ruído não varia com a voltagem aplicada, portanto a curva de ruído não apresenta muita semelhança com a de corrente de escuro, a menos da região entre 3,5 e 5 V, onde parece haver a interferência de algum outro fenômeno no sentido de aumentar tanto o ruído como a corrente de escuro.

Também é possível perceber que ocorre uma discrepância entre a relação de ordem de cada gráfico, ou seja, na Fig. 4.22, a corrente de escuro é maior para a amostra $A1364_0$ e menor para a $A1361_-$, enquanto que, na Fig. 4.21, o ruído é maior para a amostra $A1364_0$ e menor para a $A1363_+$.

Com a finalidade de compreender a dependência da corrente de escuro com as componentes de ruído, foi traçado o gráfico do logaritmo do ruído em função do logaritmo da corrente de escuro (Fig. 4.23). De acordo com o modelo da Eq. 3-18, o ajuste dos pontos deste gráfico deve ser linear, portanto, para confirmar se isso realmente está ocorrendo, foi medido o coeficiente angular de cada reta ajustada, de tal forma que o coeficiente angular é o expoente n da relação: $I_{n,escuro}^2 \propto I_d^n$, logo se $n = 1$, é possível utilizar o modelo da Eq. 3-18 para explicar a influência da corrente de escuro no ruído.

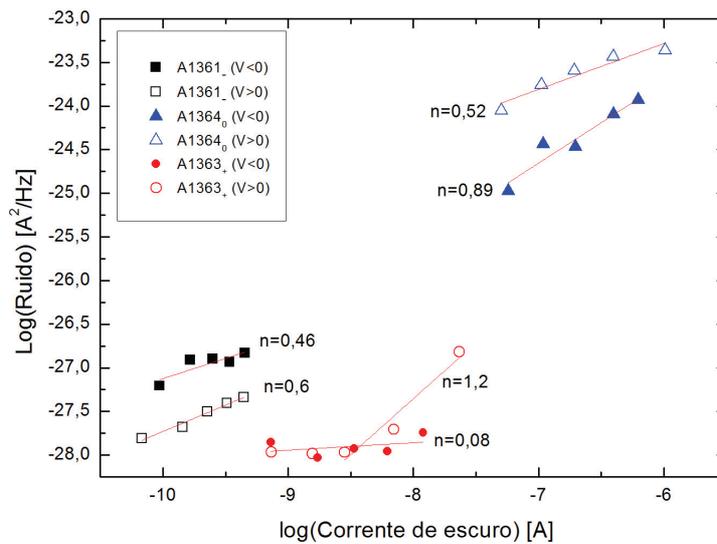


Figura 4.23: Gráfico do \log do ruído em função do \log da corrente de escuro, na temperatura de 77K. Os marcadores vazados e cheios correspondem aos valores obtidos em polarizações positivas e negativas, respectivamente. As retas em vermelho são os ajustes lineares dos pontos e n é a ordem da corrente de escuro na equação do ruído (3-18)

De imediato, percebe-se que não há uma relação entre os valores de n obtidos para polarizações positivas e negativas, em cada amostra.

Analisando novamente o gráfico da corrente de escuro (Fig. 4.22), nota-se que os aumentos de corrente em torno de $3,5V$ para as amostras $A1363_+$ e $A1364_0$ e o *offset* na $A1361_-$ sugerem a influência de fatores desconhecidos na corrente de escuro quando as amostras são submetidas às polarizações positivas. Portanto, optou-se por analisar os efeitos do ruído na corrente apenas quando a amostra é submetida a polarizações negativas. Nesta situação os valores de n são: 0,46, 0,89 e 0,08, para as amostras $A1361_-$, $A1364_0$ e $A1363_+$, respectivamente.

Assim, apenas a amostra $A1364_0$, que tem um valor de n mais próximo de um, sofre prioritariamente a ação da componente de *shot noise*.

A amostra $A1363_+$ tem coeficiente angular muito próximo de zero, ou seja, a corrente de escuro não é função do ruído nesta temperatura. Neste caso o ruído térmico deve ser a principal fonte e é suficientemente alto a ponto de suprimir os efeitos do *shot noise*. O ruído térmico varia com o inverso da resistência elétrica e, a 77 K, a resistência da $A1363_+$ tem um valor intermediário (com relação às outras duas) de $1,20 G\Omega$. Ressalva-se que a amostra $A1364_0$ é a que tem menor resistência ($17,52 M\Omega$) e conseqüentemente é a que sofre maior contribuição do ruído térmico, mas ela também tem a maior corrente de escuro,

ou seja, em comparação ao ruído térmico o *shot noise* não é desprezível.

No caso da amostra $A1361_-$, o valor de n é bem próximo a 0,5, isto quer dizer que o ruído varia com a raiz quadrada da corrente de escuro e não foi possível encontrar uma explicação física para este fenômeno. Cabe ressaltar, que neste caso, como a resistência elétrica da amostra é muito grande ($11,96G\Omega$), o ruído térmico é praticamente desprezível, mesmo que o *shot noise* também seja baixo.

Finalmente, para saber qual amostra tem um melhor desempenho considerando o ruído, foi calculada (Eq. 3-16) a detectividade utilizando a responsividade integral obtida para cada amostra em função da voltagem aplicada (Fig. 4.24)

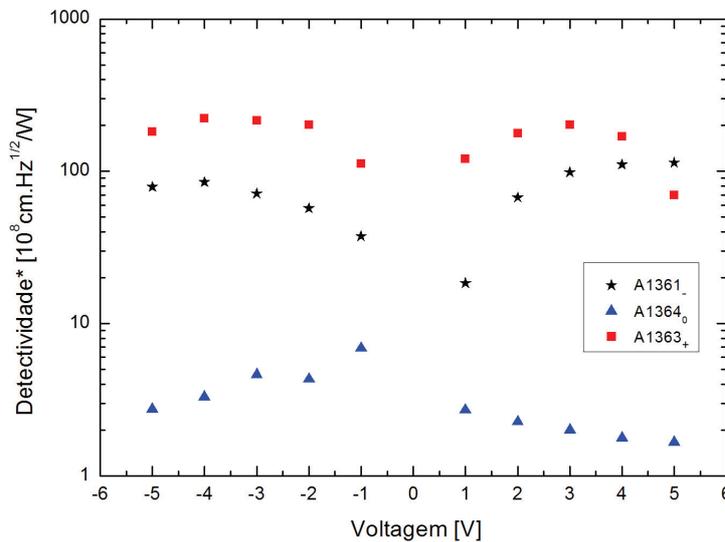


Figura 4.24: Medida da detectividade das três amostras a 77K em função da voltagem aplicada.

Portanto, ao contrário do esperado a partir do resultado da responsividade, a amostra $A1364_0$ não apresentou o melhor desempenho, mas sim o pior. E a amostra $A1363_+$, apesar de ter uma responsividade baixa, também tem pouco ruído, o que faz com que tenha o melhor desempenho. De fato, como os valores de responsividade das três amostras são da mesma ordem de grandeza, o ruído contribui significativamente para a medida de detectividade.

Os valores de detectividade das amostras $A1363_+$ e $A1361_-$ são da mesma ordem de grandeza que os valores considerados típicos para fotodetectores do tipo QWIP, ou seja, entre 10^{10} e $10^{11} \text{ cm.Hz}^{1/2}/W$ [04]. Já, no caso da amostra $A1364_0$, o resultado obtido é bastante similar a outro trabalho já apresentado

do LabSem (Fig. 4.25) [15] para uma amostra idêntica, principalmente no que diz respeito à ordem de grandeza (em valores negativos), à assimetria e ao fato dos valores maiores de detectividade corresponderem às polarizações negativas. Esta constatação é muito importante, porque comprova a reprodutibilidade dos resultados.

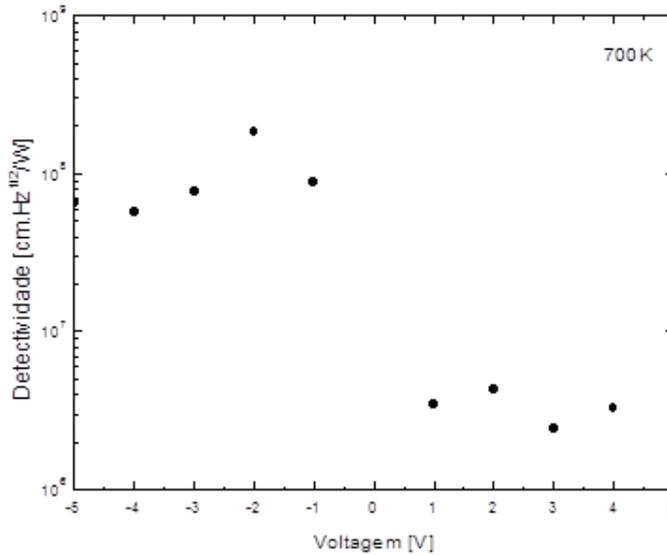


Figura 4.25: Medida da detectividade integral obtida em outro trabalho do LabSem sobre a mesma amostra [15].

Enfim, a conclusão que se pode retirar da Fig. 4.24 é direta, ou seja, a ordem das amostras no sentido do melhor para o pior desempenho é: A1363₊, A1361₋ e A1364₀.

Considerando o princípio de funcionamento dos QWIPs, esperava-se que ao se aumentar a densidade de dopantes, a detectividade também aumentasse, isto porque, sem dopagem não ocorre a absorção dos fótons dentro dos poços quânticos e a absorção varia linearmente com o aumento da dopagem. Entretanto é importante ratificar que o aumento da dopagem, aumenta exponencialmente a corrente de escuro e conseqüentemente o ruído, indicando que deve haver uma densidade de dopantes ótima em que a detectividade é máxima [30] e que, de acordo com o estudo apresentado, está acima de $4,03 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

A seguir será apresentado um resumo sobre o comportamento das figuras de mérito dos QWIPs em função da dopagem para uma temperatura de 77 K e com uma ddp de -1 V aplicada.

A partir dos gráficos da corrente de escuro em cada temperatura (Fig. 4.14) foi possível perceber um importante fenômeno que, com base na Eq. 3-7,

foi atribuído à concorrência entre duas variáveis: a quantidade de portadores termicamente excitados e a velocidade de deriva desses portadores.

O comportamento da corrente de escuro em função da dopagem (Fig. 4.26) está, portanto, de acordo com este fenômeno físico sugerido, ou seja, nesta temperatura, a corrente das amostras $A1364_0$ e $A1363_+$ é limitada pela mobilidade dos portadores termicamente excitados, sendo que a amostra $A1364_0$, por ter uma maior velocidade deriva, tem o maior valor de corrente de escuro. Enquanto que a corrente da amostra $A1361_-$, que é sempre a menor em comparação às outras duas, é limitada pela quantidade de portadores, ou seja, pela dopagem, que é muito baixa, em qualquer temperatura.

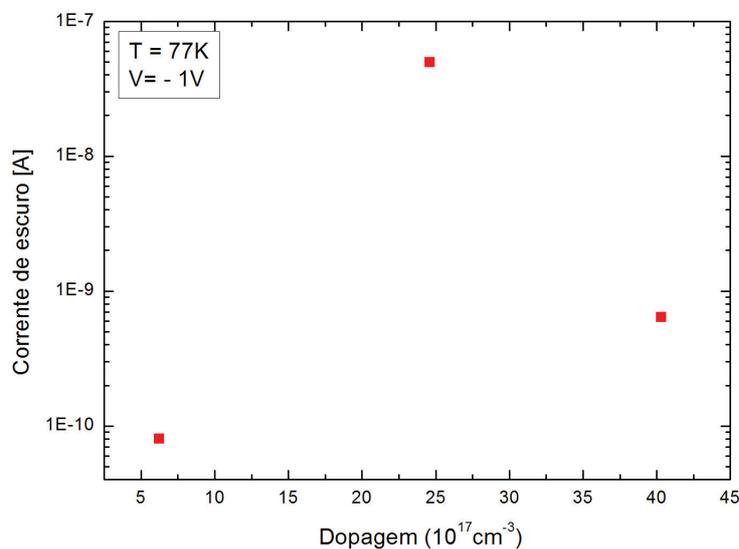


Figura 4.26: Medida da corrente de escuro dos fotodetectores sob uma polarização de $-1V$ e na temperatura de $77K$ em função da densidade volumétrica de dopantes no poço quântico.

Como a responsividade é uma medida que inclui a corrente gerada pelo fotodetector, já era esperado que esta medida tivesse o mesmo comportamento da medida da corrente de escuro. E isto pode ser constatado ao se comparar os gráficos da Fig. 4.26 com o da Fig. 4.27.

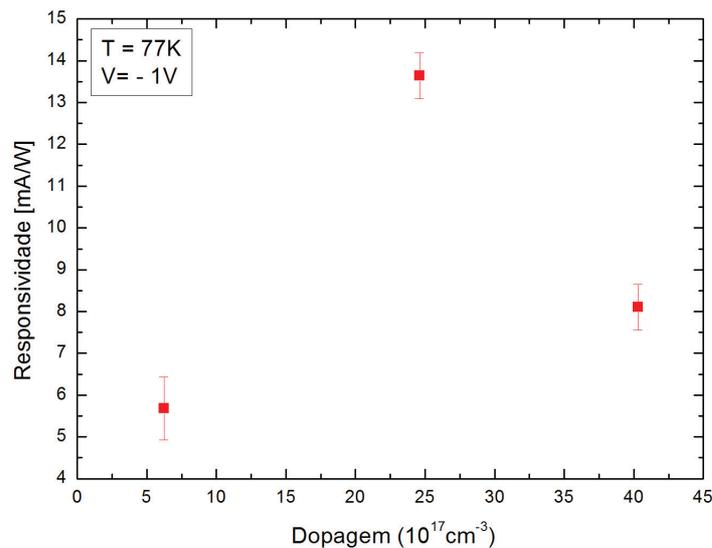


Figura 4.27: Medida da responsividade integral dos fotodetectores sob uma polarização de $-1V$ e na temperatura de $77K$ em função da densidade volumétrica de dopantes no poço quântico.

No caso do ruído, também era esperado que o gráfico da Fig. 4.28 apresentasse o mesmo comportamento do da Fig. 4.26, o que não ocorreu. A partir do estudo do ruído em função da corrente de escuro, constatou-se a atuação de outras fontes de ruído sobre os sistemas de tal modo que, em geral não ocorre uma relação de linearidade entre o ruído tipo *shot noise* e a corrente de escuro, sendo que a amostra $A1364_0$ foi a que mais se aproximou desta relação. Por sua vez, a amostra $A1363_+$, parece ser limitada pelo ruído térmico e no caso da amostra $A1361_-$, o ruído varia com a raiz quadrada da corrente de escuro e, apenas com este estudo, não foi possível identificar a causa disso.

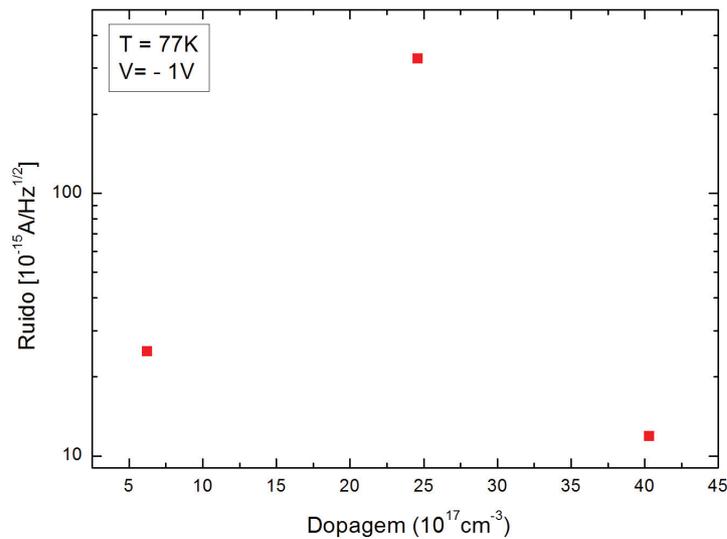


Figura 4.28: Medida do ruído da corrente de escuro (*shot noise*) dos fotodetectores sob uma polarização de $-1V$ e na temperatura de $77K$ em função da densidade volumétrica de dopantes no poço quântico.

Por último, como o intuito deste trabalho era o de avaliar o desempenho dos fotodetectores tipo QWIP em função da dopagem no poço quântico, foi plotado o gráfico da detectividade (Fig. 4.29), que é uma medida direta do desempenho do detector, em função da densidade volumétrica de dopantes no poço. Do gráfico tem-se que a amostra mais dopada terá um melhor desempenho seguida, nesta ordem, pela amostra menos dopada e pela de dopagem intermediária.

Isto porque, como a detectividade é uma relação entre a responsividade e o ruído, a amostra $A1364_0$, apesar de ter uma responsividade maior, também tem o ruído maior, sendo portanto a amostra com menor detectividade. Já, no caso das amostras $A1363_+$ e $A1361_-$, aconteceu o inverso: ambas tinham sinais de responsividade e de ruído menores. Assim, como os valores de responsividade das três amostras são da mesma ordem de grandeza o desempenho das três amostras é fortemente limitado pelo ruído.

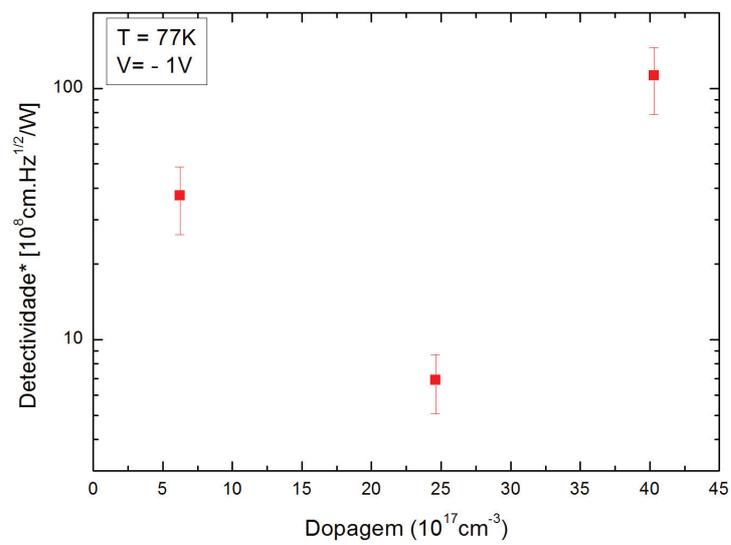


Figura 4.29: Medida da detectividade dos fotodetectores sob uma polarização de $-1V$ e na temperatura de $77K$ em função da densidade volumétrica de dopantes no poço quântico.

5

Conclusão e trabalhos futuros

Para que o objetivo de avaliar o desempenho de detectores de infravermelho do tipo QWIPs em função da dopagem do poço fosse atingido, foi necessário realizar todas as etapas para a obtenção das amostras desde o crescimento das heteroestruturas, passando pelo processamento do dispositivo até as medidas das principais figuras de mérito de um fotodetector.

Com base nas análises de difração de raios X, efeito Hall, fotoluminescência e absorção ficou comprovado que as estruturas obtidas estavam de acordo com a estrutura nominal proposta (3.1), havendo apenas uma pequena variação na espessura do poço quântico (menos de 3,33%) e das barreiras (em torno de 16%), mas a partir da medida de absorção pôde-se constatar, com base na literatura [12], que estas variações não afetaram significativamente o pico de absorção esperado ($\sim 4,1\mu m$).

Da medida de fotoluminescência também foi possível perceber uma relação entre o alargamento dos picos em função da temperatura para cada estrutura, servindo como uma primeira evidência sobre os efeitos da dopagem de poços quânticos, antes mesmo da amostra ter sido processada.

Após a obtenção das heteroestruturas, foi realizado o processamento conforme o plano de produção já estabelecido no LabSem. E, a partir da comparação dos resultados obtidos nesta dissertação com os resultados divulgados em trabalhos anteriores do LabSem sobre amostras similares [14][15], foi possível constatar a reprodutibilidade das técnicas estabelecidas.

A partir da análise sobre o comportamento da corrente de escuro das amostras em função da temperatura, percebeu-se que em baixas temperaturas, as amostras com maior dopagem e com dopagem intermediária têm a corrente de escuro limitada pela velocidade de deriva dos portadores termicamente excitados, enquanto que em altas temperaturas (acima de 150K) a corrente de escuro é limitada pela dopagem. No caso da amostra menos dopada ela sempre é limitada pela dopagem, independentemente da temperatura. Conforme o esperado, a medida da responsividade também apresentou o

mesmo comportamento.

Finalmente, como a responsividade é da mesma ordem de grandeza para as três amostras, a detectividade, que é uma relação entre a responsividade e o ruído, foi fortemente limitada pelo ruído, que parece ser influenciado por outras fontes, além do *shot noise*. Portanto, concluiu-se que a amostra mais dopada, por ter uma detectividade maior em comparação às outras duas amostras, tem um melhor desempenho, seguida nesta ordem pelas amostras de menor dopagem e de dopagem intermediária.

Como sugestão para trabalhos futuros é indicado realizar um estudo mais aprofundado sobre as fontes de ruído que estão atuando sobre os sistemas. Para isso, é importante a obtenção de um número maior de medidas, inclusive em mesas diferentes de uma mesma amostra. Também é necessário que seja realizado um estudo do ruído em função da temperatura, a fim de se estudar a influência do ruído térmico.

Outra sugestão é um estudo sobre o comportamento da detectividade em função de densidades de dopantes maiores que $4,03 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a fim de otimizar a quantidade de dopantes para o ponto em que a detectividade é máxima, já que deve haver um compromisso entre estas duas variáveis.

Referências Bibliográficas

- [01] ROGALSKI, A.. **Fundamentals of Infrared Detector Technologies**. CRC, 2009. (document), 1.1, 1.2, 1.1, 1.1, 1.4, 2.2, 2.1, 2.4, 3.2.1.1, 3.25, 3.2.1.1, 3.2.1.3
- [02] NORTON, P. R.. **Infrared detectors in the next millennium**. Proceedings of SPIE 3698, 3698:652–665, 1999. 1.1
- [03] HUDSON JR, R.. **Infrared system engineering**. 1969. (document), 1.3
- [04] ROGALSKI, A.. **Quantum well photoconductors in infrared detector technology**. Journal of applied physics, 93(8):4355–4391, 2003. 3.2.1.1, 3.2.1.3, 3.2.1.3, 4.2.1.4
- [05] REZENDE, S.. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. Editora Livraria da Física, 2004. 3.2.1.1
- [06] LEVINE, B.. **Quantum-well infrared photodetectors**. Journal of applied physics, 74(8):R1–R81, 1993. (document), 1.1, 2.1, 2.1, 3.2.1.1
- [07] WEBER, E.; WILLARDSON, R.; LIU, H. ; CAPASSO, F.. **Intersubband Transitions in Quantum Wells: Physics and Device Applications: Physics and Device Applications**, volumen 1. Academic press, 1999. (document), 1.1, 2.1, 2.1.1, 3.26, 3.2.1.1, 3.2.1.4, 4.2.1.1
- [08] LUNA, E.; GUZMÁN, A. ; MUÑOZ, E.. **Offset in the dark current characteristics of photovoltaic double barrier quantum well infrared photodetectors**. Infrared physics & technology, 47(1):22–28, 2005. 4.2.1.1
- [09] SINGH, A.; CARDIMONA, D. A.. **Zero-bias offsets in the low-temperature dark current of quantum-well infrared photodetectors**. Optical Engineering, 38(8):1424–1432, 1999. 4.2.1.1
- [10] NUTKU, F.; EROL, A.; GUNES, M.; BUKLU, L. B.; ERGUN, Y. ; ARIKAN, M. C.. **I-V characterization of a quantum well infrared photodetector with stepped and graded barriers**. Superlattices and Microstructures, 52:585–593, Sept. 2012. 4.2.1.1

- [11] LEVINE, B.; CHO, A.; WALKER, J.; MALIK, R.; KLEINMAN, D. ; SIVCO, D.. **InGaAs/InAlAs multiquantum well intersubband absorption at a wavelength of $\lambda = 4.4 \mu\text{m}$** . Applied physics letters, 52(18):1481–1483, 1988. (document), 2.2.1, 2.8, 3.1, 4.1
- [12] HASNAIN, G.; LEVINE, B.; SIVCO, D. ; CHO, A.. **Mid-infrared detectors in the 3–5 μm band using bound to continuum state absorption in InGaAs/InAlAs multiquantum well structures**. Applied physics letters, 56(8):770–772, 1990. 2.2.1, 3.1, 3.1.2.4, 4.1, 4.2.1.2, 4.2.1.3, 5
- [13] KINCH, M.; YARIV, A.. **Performance limitations of GaAs/AlGaAs infrared superlattices**. Applied physics letters, 55(20):2093–2095, 1989. 2.1
- [14] MICHA, D.. **Fabricação de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em poços quânticos para detecção de gases**. Rio de Janeiro, 2010. (document), 3.1, 3.4, 3.2.1.2, 4.1, 5
- [15] KAWABATA, R.. **Produção e caracterização de fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos com duas geometrias distintas de acoplamento com a luz**. Rio de Janeiro, 2011. (document), 3.1, 3.3, 3.8, 3.11, 3.22, 3.29, 3.2.1.3, 3.32, 4.1, 4.8, 4.2.1.1, 4.2.1.4, 4.25, 5
- [16] CHOI, K.. **The physics of quantum well infrared photodetectors**, volumen 7. World Scientific Publishing Company Incorporated, 1997. 1
- [17] NG, K.. **Complete Guide to Semiconductor Devices**. Wiley, 2002. (document), 2.6, 2.7
- [18] LOBENTANZER, H.; KONIG, W.; STOLZ, W.; PLOOG, K.; ELSAESSER, T. ; BAUERLE, R.. **Intersubband absorption in a modulation-doped $Ga_{0.47}In_{0.53}As/Al_{0.48}In_{0.52}As$ multiple quantum well structure**. Applied physics letters, 53(7):571–573, 1988. 2.2.1
- [19] STRINGFELLOW, G.. **Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice**. Elsevier Science, 1999. 3.1.1
- [20] VAN DER PAUW, L.. **A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape**. Philips Technical Review, 20(8):220–224, 1958. (document), 3.7
- [21] LAURETO, E.; DIAS, I.; DUARTE, J.; DE OLIVEIRA TOGINHO FILHO, D.; LOURENÇO, S. ; MENESES, E.. **A técnica de fotoluminescência**

- aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 26(1):23–38, 2005. 3.1.2.3
- [22] SOUZA, M.. **Desenvolvimento de fotodetectores de infravermelho distante utilizando transições intrabanda em poços quânticos múltiplos de GaAs/AlGaAs**. Rio de Janeiro, 2006. (document), 3.14, 3.17, 3.18
- [23] NUTKU, F.; EROL, A.; GUNES, M.; BUKLU, L.; ERGUN, Y. ; ARIKAN, M.. **IV characterization of a quantum well infrared photodetector with stepped and graded barriers**. *Superlattices and Microstructures*, 2012. (document), 2.1, 3.2.1.1, 3.27
- [24] BURNAY, S.; WILLIAMS, T. ; JONES, C.. **Applications of thermal imaging**. Taylor & Francis, 1988. (document), 3.31
- [25] ALVES, K.. **Caracterização de fotodetectores de infravermelho de poços quânticos**. São José dos Campos, SP, 2009. (document), 3.2.1.3, 3.33
- [26] PAUL, S.; ROY, J. ; BASU, P.. **Empirical expressions for the alloy composition and temperature dependence of the band gap and intrinsic carrier density in $Ga_xIn_{1-x}As$** . *Journal of applied physics*, 69(2):827–829, 1991. 4.1
- [27] JIRAUSCHEK, C.. **Accuracy of transfer matrix approaches for solving the effective mass schrödinger equation**. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 45(9):1059–1067, 2009. 4.1
- [28] LEAVITT, R.; LITTLE, J.. **Infrared photodetector based on intersubband transitions to minigap-confined states in doped quantum wells**. *Applied Physics Letters*, 79(13):2091–2093, 2001. 4.1
- [29] MAIA, L. D. B.. **Crescimento, fabricação e teste de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em pontos quânticos**. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2012. (document), 3.35, 3.36
- [30] YANG, Y.; LIU, H.; SHEN, W.; LI, N.; LU, W.; WASILEWSKI, Z. ; BUCHANAN, M.. **Optimal doping density for quantum-well infrared photodetector performance**. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 45(6):623–628, 2009. 4.2.1.4

- [31] CAPANO, M.; KAVANAGH, K.; BENSOUSSAN, S. ; HOBBS, L.. **Analysis of semiconductors by double-crystal x-ray diffractometry.** The Rigaku Journal, 5:3–10, 1998. 3.1.2.1
- [32] KATO, N.; TANEMURA, S.. **Absolute measurement of structure factors with high precision.** Physical Review Letters, 19(1):22–24, 1967. 3.1.2.1