

2ª Parte

INVESTIGAÇÃO LABORATORIAL

“La paciencia es la madre de todas las ciencias.”

Provérbio espanhol

5.

O estudo de um caso particular

O dispositivo escolhido para aplicar o método investigativo traçado até aqui é um fotodetector híbrido de QD acoplado a QW. Ele está incluído na denominação “QDIP”, pois seus estados confinados de menor energia, a partir dos quais ocorrem as transições eletrônicas primordiais do dispositivo, são praticamente os mesmos que encontraríamos no seu QD se estivesse isolado.

Segue uma comparação entre fotodetectores de infravermelho baseados em QWs e em QDs. Na seção seguinte, uma descrição do dispositivo híbrido que será estudado.

5.1 QDIPs representam um avanço em relação a QWIPs?

Os pontos quânticos surgiram com a promessa de vencer certos desafios na operação de fotodetectores baseados em QWs, mas também trouxeram outros desafios. Embora a pergunta não tenha uma resposta definitiva, vamos apreciar em que aspectos da operação de fotodetectores se divisa uma vantagem ou desvantagem [6] [7] [33].

- Incidência Normal

Uma das desvantagens da absorção intrabanda em QWs é a regra de seleção para o ângulo de incidência da radiação, mencionada na seção 3.5. Essa regra surge dos cálculos de transição intrabanda e tem sido verificada experimentalmente desde a primeira demonstração, por West e Eglash, em 1985 [37], da absorção por transição intrabanda em QWs. Os cálculos demonstram que o acoplamento para a transição intrabanda em um QW simétrico só acontece com radiação de campo elétrico perpendicular à interface do poço [29] [30]. Como consequência direta, a probabilidade de absorção de fótons torna-se proporcional

ao quadrado do seno do ângulo entre o campo elétrico da radiação e a interface do poço [8]. Isso implica, para fotodetectores, na necessidade de se fazer com que a radiação incida obliquamente sobre a sua superfície, ou de se criar um artifício (como na grade de difração) para que a incidência normal sobre o dispositivo se torne oblíqua antes de chegar à interface do QW.

Esse seria um obstáculo imediatamente vencido com o advento dos QDIPs, pois QDs são inerentemente sensíveis à radiação incidindo de qualquer direção, já que a existência de níveis discretos de energia em todas as três dimensões elimina as limitações impostas pela regra de seleção da heteroestrutura bidimensional. As técnicas de crescimento epitaxial levaram certo tempo, no entanto, a se tornarem capazes de produzir QDs com dimensões propícias à absorção de luz perpendicularmente incidente. Para tal, as dimensões do QD no plano de interface não podem ser muito maiores que sua dimensão na direção de crescimento.

- Seletividade

Maior definição dos níveis de energia e maior localização espacial são notáveis nos estados eletrônicos de QDs em comparação a QWs, o que leva a uma maior precisão das ressonâncias de absorção, e por sua vez a picos de fotocorrente mais estreitos, permitindo ao QDIP detectar com maior seletividade um certo comprimento de onda.

Também há maior controle sobre o comprimento de onda detectado, porque além da tensão estrutural, da composição dos materiais e do acoplamento entre as heteroestruturas, a engenharia de QDIPs conta com parâmetros extras para ajustar a diferença de energia entre estados confinados, *i. e.*, o tamanho e formato do QD.

- Multi-seletividade

Como no caso de outras tecnologias fotodetectoras, QWIPs e QDIPs são em geral sensíveis a mais de uma frequência do infravermelho. A combinação de módulos de QDs de tamanhos diferentes pode ser usada para lograr dispositivos multicolor.

- Eficiência de conversão

A dinâmica dos portadores de carga em heteroestruturas zero-dimensionais difere substancialmente da sua dinâmica em materiais *bulk* semicondutores ou em QWs. Em particular, se interações de primeira ordem com fônons permitem a um elétron emitido um rápido relaxamento a estados confinados de um QW, em QDs, por sua vez, o espaçamento energético entre níveis intrabanda, tipicamente maior do que a máxima energia dos fônons, escasseia o espalhamento elétron-fônon, contribuindo para um maior tempo de vida dos elétrons emitidos.

Essa é, teoricamente, uma grande vantagem para os QDIPs, pois a eficiência de conversão de um fotodetector, ou seja, a relação entre o número de fotoelétrons coletados na camada de contato e o número de fótons com energia de pico incidentes no dispositivo, é diretamente proporcional ao tempo de vida dos fotoelétrons emitidos. Maiores detalhes sobre essa relação encontram-se sob o título *Photoconductive Gain and Quantum Efficiency*, na ref. [6].

Há que se observar, porém, que o acoplamento de um QW ao QD criaria, como veremos na seção 6.3 (Figura 28), estados energeticamente próximos à banda de condução e pouco espaçados entre si. Não podemos afirmar portanto que no dispositivo híbrido também haverá maior eficiência de conversão.

- Corrente de escuro

Em QDIPs, espera-se que a corrente de escuro seja menor do que em QWIPs por causa do confinamento tridimensional da função de onda. O espaçamento energético entre níveis intrabanda, pelo caminho inverso ao do efeito descrito no item acima, escasseia as chances de um elétron, por excitação térmica, alcançar um nível de energia mais alto dentro do QD, pois lhe faltam os degraus intermediários de que ele dispõe no QW. Haveria portanto menos corrente de escuro seja por tunelamento termicamente assistido ou por emissão termiônica.

- Temperatura de operação

Maior eficiência de conversão e menor corrente de escuro contribuem para um melhor desempenho a temperaturas mais elevadas. Um outro fator é o

alargamento das sub-bandas dos QWs com a elevação da temperatura, que implica em uma perda de seletividade nos QWIPs. Os estados quantizados dos QDs, com energias bem definidas, por outro lado, garantem picos de largura bem estável contra o aumento da temperatura de operação dos QDIPs.

- Complexidade das técnicas de crescimento

Embora previstas na teoria, tem sido um grande desafio verificar na prática muitas das vantagens descritas acima para QDIPs. Durante algum tempo, QDIPs apresentaram um desempenho escassamente comparável ao de QWIPs. A discrepância entre vantagens previstas e realizadas é em grande parte devida a um domínio insuficiente dos mecanismos de crescimento epitaxial de QDs. Um dos obstáculos é a sua não-uniformidade. As flutuações aleatórias do tamanho, da composição material e da dopagem, além da distribuição espacial não-homogênea, levam a um alargamento dos picos de absorção em estratos de QDs. Tampouco se conseguiu uma ótima densidade superficial, o que prejudica a eficiência quântica do dispositivo. O sucesso já verificado na obtenção de picos mais estreitos é atribuído ao acoplamento dos estados eletrônicos de QDs vizinhos, efeito que poderia ainda ser aumentado, uma vez se consiga crescer uma maior densidade superficial de pontos (para maior acoplamento lateral), com uma distribuição espacial mais homogênea (para maior acoplamento vertical). E como foi visto na seção 2.6, outro obstáculo são as falhas na estrutura dos QDs, que causam vazamento de elétrons, aumentando a corrente de escuro. Sinalizamos aqui, portanto, que o aprimoramento de técnicas de crescimento epitaxial de QDs é fundamental para se obter o desempenho esperado em QDIPs.

5.2 O dispositivo

A estrutura escolhida para investigação faz parte de um conjunto de fotodetectores realizados no Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio (LabSem), em uma linha de desenvolvimento de QDIPs crescidos por auto-organização em substratos de InP. Os QDIPs mais amplamente estudados são baseados em pontos quânticos de InAs crescidos sobre substratos de GaAs, pela facilidade em se alcançar o comprimento de onda das telecomunicações usando

uma tecnologia mais madura e mais barata. No entanto, para integração com componentes óticos rápidos, que usam substratos de InP, também é interessante desenvolver QDIPs sobre esse substrato. Nesse caso, QDs de InAs são crescidos sobre uma camada de InGaAs (ou de InGaAlAs) com parâmetro de rede casado ao do substrato de InP. Os elétrons desse sistema têm menor massa efetiva, portanto maior mobilidade e melhores propriedades de tunelamento, o que pode ser vantajoso para o transporte eletrônico.

As amostras foram crescidas por epitaxia em fase vapor de metal-orgânicos (MOVPE, do inglês *metalorganic vapour phase epitaxy*), técnica descrita por Lopes [22] e Penelo [20]. Sobre um substrato semi-isolante de InP foi crescida uma camada de adesão de 150 nm de InP, seguida de uma camada de contato de InGaAs, de espessura de 500 nm, dopada com silício (doador) a 10^{18} cm^{-3} e parâmetro de rede casado com o InP para evitar tensão estrutural nas interfaces. Sobre essa camada de contato, foram crescidos 10 períodos da seguinte sequência de camadas:

- 99 nm de InGaAlAs (16% de alumínio)
- QW de 10 nm de InGaAs
- 3 nm de InGaAlAs (16% de alumínio)
- QDs de InAs
- de 16 nm de InP

Sobre o último período, foi crescida uma camada de 60 nm de InGaAlAs, e sobre esta uma camada de contato de 250 nm de espessura de InGaAs, com a mesma composição e dopagem que a primeira camada de contato. A camada de 3 nm de InGaAlAs entre o QW e o QD foi introduzida na estrutura porque QDs de InAs apresentam maior densidade planar quando crescidos sobre esse quaternário do que quando crescidos sobre InGaAs. A composição do quaternário foi projetada de modo que seu parâmetro de rede case com o do substrato de InP e sua concentração de alumínio proporcione QDs com máxima densidade planar. Em termos de diagrama de banda, a presença dessa camada de InGaAlAs significa uma barreira de potencial entre o poço e o ponto quânticos (Figura 17).

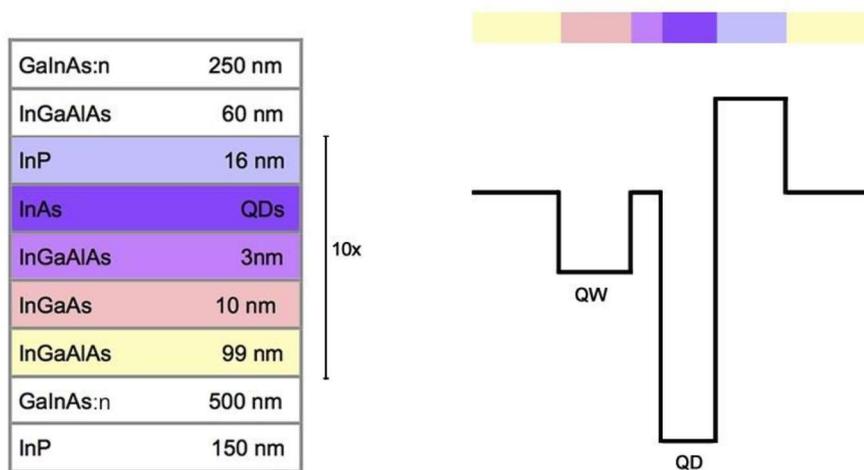


Figura 17: Esquema da estrutura epitaxial do dispositivo ao lado do diagrama de potencial da banda de condução de um período. O código de cores indica a sucessão de camadas em um período.

A camada de InGaAs entre camadas de InGaAlAs funciona como poço quântico. A composição do ternário no QW é a mesma que nas camadas de contato, exceto que não está dopado.

O descasamento dos parâmetros de rede do InGaAlAs e o InAs é o que torna possível o aparecimento de QDs auto-organizados no crescimento epitaxial. Para assegurar a solidez da estrutura cristalina que se está criando, uma camada de recobrimento feita de InP é crescida sobre os QDs. Em termos de diagrama de banda, sua presença significa, para elétrons confinados no poço, uma barreira mais elevada que a barreira de quaternário (Figura 17).

De forma a evitar o efeito acumulativo da tensão estrutural presente nas interfaces dos QDs, e assim manter a densidade planar e a altura média dos QDs inalteradas ao longo do crescimento de 10 períodos, fez-se espessa (99 nm) a camada de quaternário entre a camada de recobrimento e o QW, e com uma camada também espessa (60 nm) de InGaAlAs cobriu-se a camada de recobrimento do último período.

O cálculo de *offset* das interfaces não tensionadas foram feitos de acordo com Vurgaftman, Meyer e Ram-Mohan [38], enquanto a tensão entre os QDs de InAs e as barreiras de InGaAlAs e InP foi incluída usando o modelo descrito por Chuang [39].

Com a estrutura descrita acima, foram crescidas três amostras para medidas de fotocorrente, sendo que o InAs foi depositado sem dopagem, dopado com um elétron por QD e dopado com dois elétrons por QD (Tabela 1). Para medidas de absorção, foram crescidas três amostras equivalentes a essas, exceto que, em vez de 10, o período foi repetido 20 vezes.

AMOSTRAS	fotocorrente	absorção
sem dopagem	1068	1071
pouco dopada	1069	1072
muito dopada	1070	1073

Tabela 1: De seis amostras, três foram crescidas com 10 períodos (para medidas de fotocorrente) e três foram crescidas com 20 períodos (para medidas de absorção). A Tabela mostra também quais as amostras tiveram seus QDs crescidos sem dopagem, dopados com 1 ou com 2 elétrons.

O desenvolvimento no LabSem de fotodetectores em substratos de InP foi acompanhado por vários procedimentos de caracterização. Desses procedimentos, há registros de que, por microscopia de força atômica, avaliou-se em $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ a densidade planar e em 7 nm a altura média dos QDs. Por microscopia de eletrônica transmissão, identificaram-se QDs com formato de lente e simetria cilíndrica, avaliou-se em 50 nm o seu diâmetro médio, e confirmou-se a altura média em 7 nm.

Para as medidas de fotocorrente, é necessário realizar o processamento da amostra. Por litografia ótica e corrosão, obtêm-se das amostras mesas e vales micrometricamente construídos e metalizados, de tal forma que os dispositivos possam ser eletricamente conectados [22] [20]. Na Figura 18, vê-se uma das máscaras usadas no processamento, as dimensões do dispositivo fotodetector e o porta-amostra usado. A área da janela por onde entra a radiação ($120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$) é usada no cálculo da densidade de corrente.

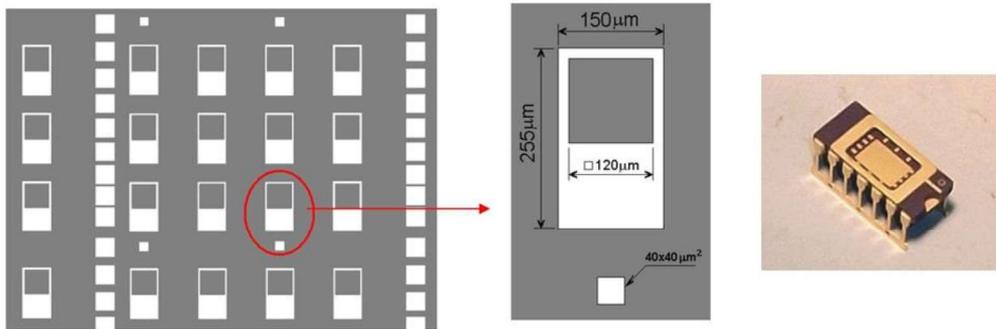


Figura 18: À esquerda, a máscara usada para litografia ótica na fase final do processamento das amostras 1068, 1069 e 1070. No centro, detalhe com as dimensões. À direita, o porta-amostra, ao qual se adere a amostra e através do qual, com a ajuda de uma microssolda, cria-se um par de contatos elétricos para cada unidade fotodetectora.

5.3 A simulação computacional

Os níveis de energia e as funções de onda para um elétron no potencial elétrico formado por um QD acoplado a um QW, como na estrutura do QDIP em estudo, foram calculados resolvendo-se a equação de Schroedinger independente do tempo em três dimensões e usando-se a aproximação de massa efetiva. Na criação do código de simulação usado nesta investigação, adotou-se como modelo o método descrito por Lee *et al.* [40]. Convém destacar que a simulação foi feita para uma amostra à temperatura de zero K e na ausência de campo elétrico externo.

O algoritmo da simulação reconstrói, com simetria cilíndrica e de modo aproximado, o volume em torno de um ponto quântico, modelado em formato de lente (Figura 19), de acordo com o que foi observado por microscopia eletrônica de transmissão. O modelo inclui uma camada de 2 nm de InAs, chamada *wetting layer*. Ela se forma durante o crescimento dos QDs, antes que ilhas se auto-organizem como resultado da tensão estrutural na interface do InAs com o InGaAlAs (Cf. seção 1.2).

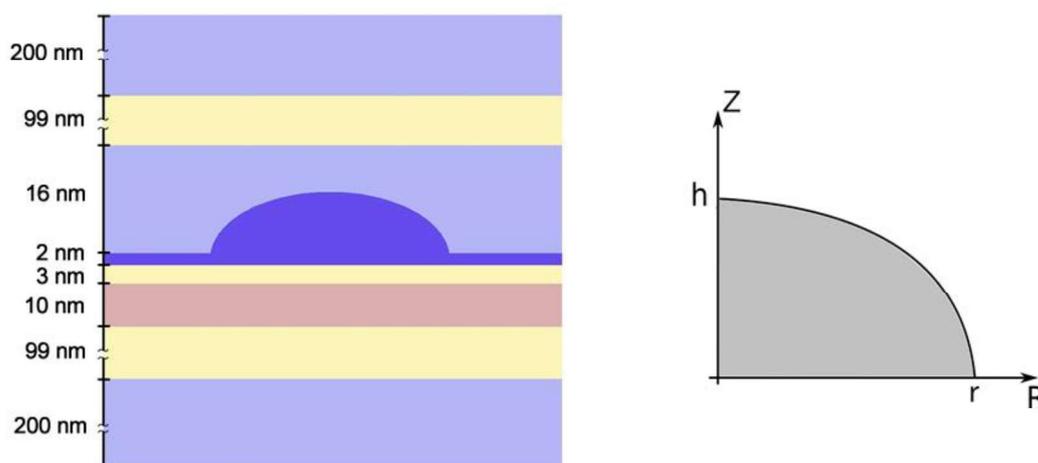


Figura 19: À esquerda, corte transversal da estrutura tridimensional construída pelo algoritmo da simulação, para cálculo dos níveis de energia, funções de onda e forças de oscilador. O código de cores está coerente com o da Figura 17. À direita, o setor de elipse que, ao girar em torno do eixo z , simula a geometria espacial do QD, sendo que h se torna sua altura e r , seu raio.

A solução da equação de Schroedinger tem como resultado três auto-valores para cada estado, que são os número quânticos n , l e m . Para coordenadas cilíndricas, esses números correspondem respectivamente ao número quântico radial, à quantização em z e ao momento angular. Depois de chegar a esses resultados, a simulação faz a ordenação dos estados, diagonalizando a matriz que é solução da equação de Schroedinger. Na ordenação, a simetria cilíndrica implica que o número quântico m relativo ao momento angular mantém-se, enquanto os outros dois números quânticos desaparecem e dão origem ao número de ordenação E , que coloca em ordem os níveis de energia. É ele que aparece no resultado final, ao lado do momento angular m . Neste estudo, um estado eletrônico está representado pela notação ϵ ou pela notação (E, m) .

Em seguida, a rotina computacional realiza os cálculos da força de oscilador. Para transições entre dois estados com momento angular diferente, ela simula o acoplamento desses estados com radiação de campo elétrico perpendicular ao eixo z . E para transições entre dois estados de mesmo momento angular, ela simula seu acoplamento com radiação de campo elétrico paralelo ao eixo z . Essa discriminação é justificada pela regra de seleção para QDs descrita na seção 3.5 e cuja condição de validade é atendida neste caso.

5.4 Os métodos de caracterização

Como mencionado na seção 3.2, a técnica de espectroscopia amplamente adotada para caracterizar fotodetectores de infravermelho, a espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR), usa uma fonte do tipo corpo negro e um interferômetro (em vez de um monocromador) antes de o feixe chegar à amostra e aplica, através de um algoritmo numérico, a transformada de Fourier ao interferograma medido em um detector, obtendo o espectro [22] [20].

Para as medidas de absorção, as amostras foram preparadas no formato *guia de onda*, com chanfros de 45° nas extremidades, através de polimento com nanopartículas de alumina [23]. O espectrômetro usado foi um THERMO NICOLET 8700. As medidas foram feitas com as amostras à temperatura de 77 K, usando um criostato JANIS VPF-100 a vácuo, resfriado por nitrogênio líquido, e à temperatura ambiente.

Para medir espectros de fotocorrente, as amostras foram processadas e metalizadas, instaladas em porta-amostras e nelas foram feitos contatos elétricos com fios de ouro, usando um microssoldador. As medidas de fotocorrente foram realizadas no Laboratório de Novos Semicondutores da Universidade de São Paulo, com as amostras em temperaturas entre 10K e 40K. Usou-se um espectrômetro VARIAN 660-IR e um criostato JANIS CCS-150 a vácuo, resfriado por um compressor de He.

As curvas que descrevem a intensidade da corrente de escuro em função do *bias* aplicado foram feitas com um medidor de parâmetros em semicondutores HP 4145B e um criostato ARS DMX-20 a vácuo, resfriado por um compressor de He.